

Effiziente blaue OLED Emitter durch reverse Interkombination in aromatischen Carbonylverbindungen?

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Christian Torres Ziegenbein
aus Bogotá / Kolumbien

Düsseldorf, Dezember 2018

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

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

Berichterstatter:

- | | |
|----|----------------------------|
| 1. | Prof. Dr. Peter Gilch |
| 2. | Prof. Dr. Rainer Weinkauff |

Tag der mündlichen Prüfung: 05.11.2018

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater / Chef Prof. Dr. Peter Gilch für seine Betreuung, seine Zeit und seine Geduld bedanken. Mit ihm als meinem Betreuer konnte ich mich während meiner Promotionszeit als Wissenschaftler weiterentwickeln und mein Wissen vertiefen. Darüber hinaus stellte er mir immer alle nötigen Mitteln dafür bereit.

Diese Arbeit wäre ohne die Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Andrew Monkman an der *Durham University* (England) nicht möglich gewesen. Ein großes Dankeschön an Dr. Przemyslaw Data für die Erstellung des Kontakts zwischen der Gruppe von Prof. Monkman und der Gruppe von Prof. Gilch. Dr. Fernando Dias ermöglichte die Zusammenarbeit mit Dr. Roberto Nobuyasu. Mit der Hilfe von Dr. Nobuyasu war es möglich mittels der iCCD Kamera die ersten Nachweise eines Triplett-Triplett-Energietransfers zu erlangen.

Meine Masterstudenten Maria Glöß und Kristoffer Thom spielten ebenfalls eine sehr große Rolle bei der Erstellung dieser Arbeit. Ihre Untersuchungen mit den stationären Spektroskopiemethoden bilden die Basis dieser Arbeit. Ich bedanke mich bei Dr. Ralf Kühnemuth für seine Zeit und seine Arbeit bei der Untersuchung der aromatischen Carbonyle mittels der TCSPC. Ein großes Dankeschön an Anna Reiffers für die Untersuchung der Emission der Sensibilisatoren.

Zuletzt will ich mich bei meiner Mutter und meiner Freundin, Annika Graband, bedanken für die unzähligen Stunden, die sie beim Lesen meiner Arbeit verbracht haben.

Abschließend möchte ich meiner Arbeitsgruppe, den von mir betreuten Studenten und alle anderen Menschen, die mich während meiner Promotionsarbeit begleitet haben, danken. Es war eine coole Zeit.

Zusammenfassung

OLEDs (*organic light emitting diodes*) sind Festkörper-Lichtquellen. Aufgrund ihrer Energieeffizienz und hoher Emissionsintensität werden sie in Mobiltelefon- und anderen Bildschirmen verwendet. Obwohl verschiedene Methoden für die Erzeugung von hoch-effizienten OLEDs entwickelt worden sind, funktionieren diese nur für grün- und rot-emittierenden OLEDs. Infolgedessen ist für die Industrie die Entwicklung von effizienten blau-emittierenden OLEDs interessant.

In einer OLED werden durch das Anlegen einer Spannung Elektronen und Löcher injiziert. Nach dem Transport der Ladungsträger in die Emissionsschicht des OLEDs bilden sie Exzitonen, die einen Singulett- (25 %) und einen Triplett-Charakter (75 %) aufweisen. Zurzeit werden in der Industrie für die Erzeugung des blauen Lichts nur die Exzitonen mit einem Singulett-Charakter verwendet.

In dieser Arbeit wird eine neuartige Methode zur Ausnutzung der Exzitonen mit einem Singulett- und einem Triplett-Charakter dargestellt, die zur Emission von blauem Licht führt. Für diese Methode werden Moleküle benötigt, die eine schnelle reverse Interkombination von einem oberen Triplett-Zustand in den tiefsten angeregten Singulett-Zustand aufweisen. Diese reverse Interkombination muss schnell sein, sodass die Exzitonen mit einem Triplett-Charakter möglichst quantitativ in Exzitonen mit einem Singulett-Charakter umgewandelt werden können. Aromatische Carbonyle zeigen unter bestimmten Bedingungen ein Gleichgewicht zwischen einem oberen Triplett-Zustand und den tiefsten angeregten Singulett-Zustand. Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Konfiguration der Zustände und der kleinen Singulett-Triplett Energielücke, weisen die Carbonyle die erwünschte schnelle reverse Interkombination auf. Diese Methode wurde in dieser Arbeit in einer Lösung mit optischer Anregung untersucht. Diese Bedingungen erlauben zeitaufgelöste Untersuchungen. Bei der Durchführung der Messungen übernimmt der Triplett-Zustand der Sensibilisatoren die Rolle der Exzitonen mit einem Triplett-Charakter in einer OLED.

In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal gezeigt, dass einfache aromatische Carbonyle zur Ausnutzung aller Exzitonen verwendet werden können. Eine zusätzliche Fluoreszenz-Komponente, die die Folge eines Energietransfers zwischen dem Sensibilisator und einem Carbonyl ist, wurde mittels stationären und zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden detektiert. Die Ergebnisse aus der Blitzlichtphotolyse und der kinetischen Modellierung gaben weitere Unterstützung auf den Energietransfer zwischen dem Triplett-Zustand des Sensibilisators und dem oberen Triplett-Zustand des aromatischen Carbonyls. Außerdem unterstützt die Marcus-Theorie den Ener-

gie transfer zwischen den beiden Zuständen.

Abstract

OLEDs (organic light emitting diodes) are solid-state lighting devices. Because of their power efficiency and emission intensity they are mainly used in cellphones and other displays. Different approaches have been conceived for the development of highly efficient photo emitting OLEDs, however they only work for green and red emitting OLEDs. Therefore the biggest challenge for the industry is the development of efficient blue OLEDs.

By applying voltage in an OLED, electrons and holes are injected. Electrons and holes are transported to the emission layer of the OLED where excitons are formed. These excitons show singlet-(25%) and triplet-character (75%). Currently the industry is only using the excitons with singlet-character for the emission of blue light.

In this thesis a novel method for the harvesting of the excitons with a singlet- and triplet-character is proposed, which leads to the emission of blue light. For this method molecules are needed which show a fast reverse intersystem crossing from an upper triplet-state into the lowest excited singlet-state. This should be so fast that the excitons with a triplet-character can be quantitatively transformed in excitons with a singlet-character. Under certain conditions aromatic carbonyls exhibit an equilibrium between the emitting singlet-state and an upper triplet-state. Because of different electronic configurations of the states and a small energy gap between them may show a fast reverse intersystem crossing. In this thesis the behavior was studied in solution and with optical excitation. These conditions allow for time resolved studies. In these experiments the triplet state of a sensitizer take the role of triplet excitons in an OLED.

In this thesis, it was shown for the first time that simple aromatic carbonyls can act as triplet harvesters. An additional fluorescence-component was observed as result of the energy-transfer between the triplet-state of the sensitizer and the upper triplet-state of the aromatic carbonyl. This fluorescence was measured by steady state and time-resolved spectroscopic methods. Flash photolysis data and kinetic modelling lend further support to the mechanism. The upper triplet state being the acceptor of the transfer is in line with considerations based at the Marcus theory.

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acridon
Ac-Me	2-Methyl-Acridon
BBO	β -Barium-Borat-Kristall
CT	<i>Charge transfer</i>
DAS	<i>Decay Associated Spectra</i>
DCB	1,4-Dichlorbenzol
EML	Emissionsschicht
ETL	Elektrontransportschicht
FB	Fluorbenzol
FC	Franck-Condon
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
GB	Grundzustandsausbleichen
HBL	Lochblockschicht
HIL	Lochinjektionsschicht
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
+/-I	Induktiver Effekt
IC	Innere Konversion
iCCD	<i>gated intensified charge-coupled device</i>
ISC	Interkombination
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCD	liquid crystal display
LED	Leuchtdiode

LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
+/-M	Mesomerer Effekt
MCP	<i>Microchannel Plate</i>
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NMA	n-Methylacridone
NOPA	Nichtlinearer Optisch Parametrischer Verstärker
OD	Optische Dichte
OLED	Organische Leuchtdiode
PM	Photomultiplier
rISC	reverse Interkombination
SE	Stimulierte Emission
SOC	Spin-Bahn-Kopplung
TADF	<i>Thermally activated delayed fluorescence</i>
TCSPC	<i>Time-correlated single photon counting</i>
TICT	<i>Twisted intramolecular charge transfer</i>
TTA	Triplett-Triplett-Annihilation
Tx	Thioxanthon
Tx-NH₂	2-Amino-Thioxanthon
Tx-Me	2-Methyl-Thioxanthon
Tx-OMe	2-Methoxy-Thioxanthon

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Zusammenfassung	III
Abstract	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Übersicht zu OLEDs	1
1.1.1 Spin-Statistik der Rekombination von Löchern und Elektronen in OLEDs	5
1.2 Ansätze für die Ausnutzung von Exzitonen mit einem Triplettcharakter in OLEDs	6
1.2.1 Phosphoreszenzemitter	6
1.2.2 Thermally activated delayed fluorescence (TADF)	7
1.2.3 rISC aus oberen Triplets	8
1.3 Vision	9
1.4 Aromatische Carbonyle	10
1.5 Sensibilisator	10
1.6 Fragestellung	11
2 Theoretische Grundlagen	13
2.1 Photophysik eines Chromophors	13
2.1.1 Absorption und Emission	14
2.1.2 Nicht-strahlende Prozesse zwischen elektronischen Zuständen .	19
2.2 Theorie des Energietransfers	20
2.2.1 Dexter Energietransfer	22
2.2.1.1 Triplett-Triplett-Energietransfer	23
2.2.2 Förster Resonanzenergietransfer	23
2.2.3 Triplett-Triplett-Annihilation	27
2.2.4 Diffusionslimitierte Prozesse	30
3 Photophysikalische Vorarbeiten zu Thioxanthon und Acridon	33
3.1 Thioxanthon	33

3.2	Acridon	35
3.3	Derivate	35
4	Materialien und Methoden	39
4.1	Verwendete Chemikalien	39
4.2	Probenvorbereitung	39
4.2.1	Sauerstoffbefreiung der Proben	39
4.3	Stationäre Spektroskopie	40
4.3.1	UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	40
4.3.2	Fluoreszenzspektroskopie	41
4.4	Zeitaufgelöste Spektroskopie	43
4.4.1	Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	43
4.4.2	Blitzlichtphotolyse	48
4.4.3	Fluoreszenzspektroskopie	51
4.4.3.1	Time-correlated single photon counting (TCSPC) . .	51
4.4.3.2	Fluoreszenzspektroskopie mit einer gepulsten iCCD Kamera	52
4.5	Auswerteverfahren	56
4.5.1	Globale Datenanalyse	56
4.5.2	Fluoreszenzquantenausbeute	58
5	Energietransfer zwischen Sensibilisatoren und Carbonylen	59
5.1	Photophysikalische Eigenschaften von Thioxanthon, Acridon und ih- ren Derivaten	59
5.1.1	Stationäre Messungen	61
5.1.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen	63
5.1.3	Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	69
5.1.4	Blitzlichtphotolyse	76
5.2	Photophysikalische Eigenschaften von 1,4 Dichlorbenzol und Fluor- benzol	80
5.2.1	Stationäre Messungen	81
5.2.2	Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	83
5.2.3	Blitzlichtphotolyse	84
5.3	Energietransfer vom Sensibilator zum aromatischen Carbonyl	86
5.3.1	Korrektur der Fluoreszenzspektren auf innere Filtereffekte . .	86
5.3.2	Bestimmung der Effizienz des Energietransfers mittels stati- onären Emissionsspektren	89
5.3.3	Stationäre Fluoreszenzmessungen	90
5.3.4	Förster Resonanzenergietransfer zwischen aromatischen Car- bonylen und Sensibilisatoren?	94
5.3.5	Singulett-Dexter-Energietransfer zwischen aromatischen Car- bonylen und Sensibilisatoren?	96

5.3.6	Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen mit der iCCD Kamera	97
5.3.7	Blitzlichtphotolyse	102
6	Diskussion	107
6.1	Einfluss der Substituenten auf die aromatischen Carbonyle	107
6.1.1	0-0 Übergangsenergie und Fluoreszenzquantenausbeute	107
6.1.2	Emissionsmaxima der Derivate	108
6.1.3	-NH ₂ funktionalisierte aromatische Carbonyle	109
6.2	Sensibilisatoren	109
6.3	Energietransfer	110
6.3.1	Kinetische Modellierung der Effizienz des Triplett-Triplett-Energietransfers	112
6.4	Transiente Absorption	115
6.5	Kinetisches Schema	117
6.6	Triplett-Triplett-Energietransfer und die Marcus-Theorie	119
6.7	Resümee und Ausblick	122
	Literaturverzeichnis	125
	Abbildungsverzeichnis	136
	Tabellenverzeichnis	140
	Anhang zum verwendeten Manuskript	143
	Eigenständigkeitserklärung	145

1 Einleitung

1.1 Übersicht zu OLEDs

Die Erzeugung von Licht kann in zwei Hauptgruppen unterteilt werden (Abbildung 1.1). Zu der ersten Gruppe der Lichtquellen gehören die schwarzen Strahler (*Black body*).¹ Diese senden eine elektromagnetische Strahlung aus, deren spektrale Breite und Intensität von der Temperatur des Strahlers abhängig ist. Zu dieser Gruppe gehören die beliebten Glühlampen und die Halogenlampen. Die Erzeugung von Licht erfolgt durch das Fließen von elektrischem Strom durch ein dünnes leitendes Material. Infolgedessen glüht das Material und emittiert elektromagnetische Strahlung.^{2,3}

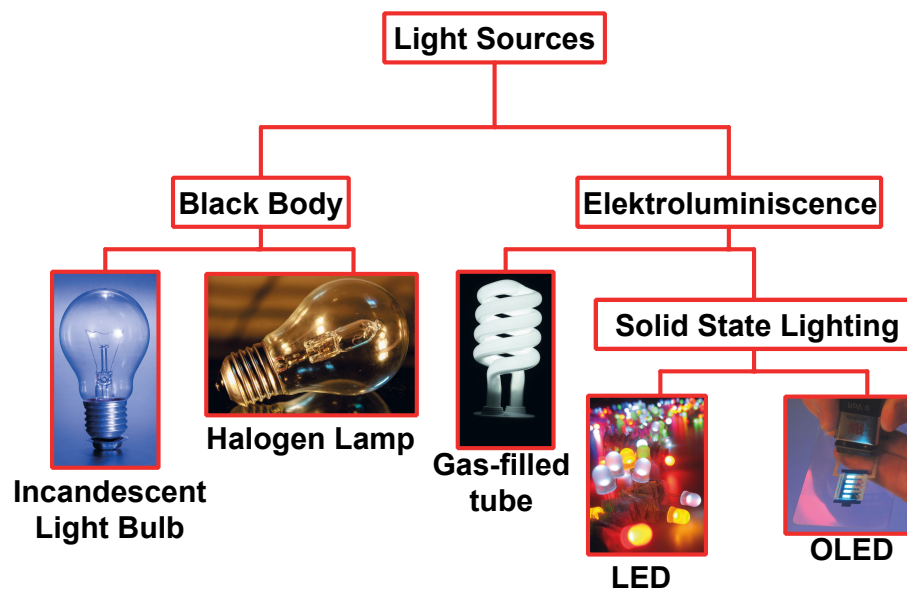


Abbildung 1.1: Darstellung verschiedener Lichtquellen. Die Unterteilung erfolgt durch die Art der Lichterzeugung. Die Fotos wurden aus den Referenzen [4–8] entnommen.

Des Weiteren kann Licht mittels Elektrolumineszenz erzeugt werden. Bei diesem Prozess entsteht das Licht durch den Übergang von Elektronen von hohen Energiezuständen in niedrige Energiezustände innerhalb eines Moleküls, Atoms oder Festkörpers nach dessen Anregung durch das Anlegen eines elektrischen Feldes.¹ Zu dieser Gruppen gehören die Gasentladungslampen und Festkörper-Lichtquellen (*solid-state lighting*), u.a..

Die Gasentladungslampen bestehen im Prinzip aus einer Kathode, einer Anode und einem Glasrohr mit einem Gas. Durch das Anlegen einer Spannung findet im Glasrohr zwischen der Kathode und der Anode eine Beschleunigung der Elektronen statt. Durch die Kollision der Elektronen mit einem Gasatom wird dieses in einen höheren Energiezustand versetzt. Unter Relaxation des angeregten Gases werden Photonen emittiert und ein Lichtbogen wird erzeugt.

Zu den Festkörper Lichtquellen gehören die Leuchtdioden⁹ (*light emitting diodes* LEDs) und die organischen Leuchtdioden (*organic light emitting diodes* OLEDs).^{1,10} Ein Vorteil der Festkörper-Lichtquellen ist der niedrige Energieverbrauch.^{11,12} Außerdem sind Festkörper-Lichtquellen meistens langlebig und sie besitzen eine hohe Resistenz gegen Vibrationen und Stöße.¹ Ein weiterer Vorteil ist das einstellbare Spektrum, das durch die Kombination von mehreren Dioden möglich ist.¹ Dies ist es möglich, da eine Diode Licht mit einem definierten Spektralbereich emittiert. Festkörper-Lichtquellen sind außerdem klein, wodurch neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnet werden.¹¹

Heutzutage werden OLEDs hauptsächlich für Bildschirme verwendet. Obwohl Bildschirme weniger als ein Jahrhundert im Einsatz sind, zeigen sie eine erstaunliche Entwicklung. Die ersten Bildschirme waren Röhrenmodelle und basierten auf der Kathodenstrahlröhre. Durch die Erhitzung einer Kathode findet eine Emission von Elektronen statt. Diese werden beschleunigt und mittels Ablenkungsspulen magnetisch abgelenkt. Ein Bild auf dem Bildschirm entsteht durch die Ablenkung des erzeugten Elektronenstrahls von links nach rechts und von oben nach unten. Die Farben werden durch die Elektrolumineszenz von Fluoreszenzfarbstoffe erzeugt, die sich in dem Kathodenstrahlröhrenbildschirm befinden.¹³ Diese Art von Bildschirmen wurde aufgrund der Bildverzerrung, des Gewichts und der benötigten Abstellfläche von den Flachbildschirmen verdrängt. Die *liquid crystal displays* (LCDs), die Flachbildschirme sind, bestehen aus vielen Pixel mit jeweils drei sub-Pixeln. Ein sub-Pixel ist aus zwei Polarisatoren, deren Polarisationsrichtung senkrecht zueinander steht, einer Flüssigkeitskristallschicht mit zwei Elektroden und einem roten bzw. grünen bzw. blauen Farbfilter aufgebaut. Das Licht kann z.B. von mehreren Kaltkathodenröhren erzeugt und von dem ersten Polarisator polarsiert werden. Anschließend wird die Polarisierung des Lichts in Abhängigkeit der angelegten Spannung gedreht. Der zweite Polarisator lässt in Abhängigkeit der Polarisierung des Lichts dieses durch. Findet keine Drehung der Polarisierung statt, kann das Licht durch den zweiten Polarisator vollständig transmittieren. Nach dem zweiten Polarisator befindet sich ein Farbfilter. Die Farbe entsteht durch die Transmission des Lichtes durch den Farbfilter. Die geschickte elektronische Ansteuerung aller Sub-Pixeln lässt die Entstehung des Bild auf dem Bildschirm zu.¹⁴ Die LCDs sind im Vergleich zu Kathodenstrahlröhrenbildschirmen platzsparend und energieeffizienter. Obwohl LCDs weiter hergestellt und verwendet werden, wurden LCDs zu LED Bildschirmen weiter entwickelt.

LED Bildschirme verwenden im Unterschied zu LCDs LEDs als Lichtquelle, da

diese energieeffizienter sind und ihre Farben brillanter sind. LEDs besitzen allerdings große Nachteile. Sie benötigen reine einzelne Kristalle, die teuer und aufwändig in ihrer Herstellung sind.¹⁵ Des Weiteren sind Metalle wie Indium oder Selen für eine LED ein wichtiger Bestandteil.¹⁶ Die Ressourcen dieser Metalle sind auf der Erde begrenzt und ihr Recycling ist teuer und aufwändig.¹⁷ Im Gegensatz hierzu basieren die OLED-Schichten (Abbildung 1.2), mit Ausnahme von der Kathode und der Anode, auf Kohlenwasserstoffverbindungen, deren Ressourcen nahezu unendlich sind. Ihre Anwendung in der Bildschirmindustrie ist interessant, da die Bildschirme keine Hintergrundbeleuchtung mehr benötigen. Somit zeigen die Bildschirme einen besseren Farbkontrast. Allerdings ist die Lebensdauer von OLEDs vergleichsweise kurz.¹

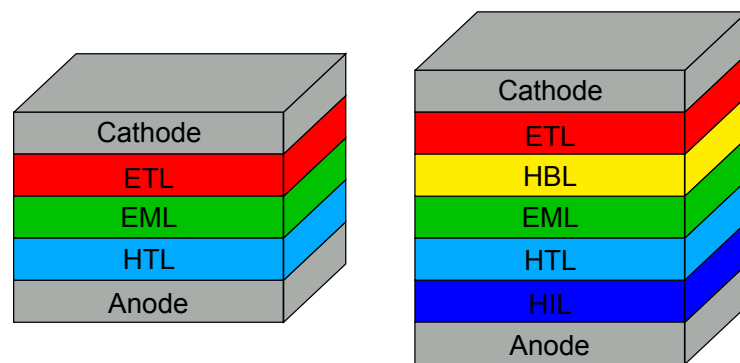


Abbildung 1.2: "Anatomie" des OLED. Links: Eine fünfschichtige OLED. Sie besteht aus einer Kathode, einer Anode, einer Elektronentransportschicht (ETL), einer Lochtransportschicht (HTL) und einer Emissionsschicht (EML). Rechts: Eine mehrschichtige OLED besitzt zusätzlich zu den Schichten einer fünfschichtigen OLED eine Lochblockschicht (HBL) und eine Lochinjektionsschicht (HIL).

Heutzutage bieten OLEDs eine breite Auswahl an Anwendungsmöglichkeiten. Sie werden z.B. von der Firma LG als Lichtquellen hergestellt, da sich ihr Spektralbereich durch Kombination unterschiedlicher OLEDs leicht einstellen lässt und ihre Flexibilität lässt die Entwicklung von neuen Designs zu.¹⁸ Des Weiteren besitzen OLED-Bildschirme in Smartphones und Fernsehern eine hohe Bedeutung für Firmen wie Samsung und Apple.^{19–21} Laut einer Studie, die von "The Insight Partners" durchgeführt wurde, soll der globale OLED-Markt im Jahr 2025 einen Wert von 38,96 Milliarden Dollar besitzen.²² Außerdem wird zwischen 2015 und 2025 ein Marktwachstum von im Durchschnitt 12 % erwartet.²²

Die wichtigsten Schichten eines OLEDs werden in der Abbildung 1.2 dargestellt. Stark vereinfacht besteht ein OLED aus einer Kathode, einer Anode, einer Elektronentransportschicht, einer Lochtransportschicht und einer Emissionsschicht.^{1,10,23} Eine detaillierte Erklärung des Prozesses, der zur Lichterzeugung führt, findet sich in

”Organic light-emitting devices: a survey” von J. Shinar *et. al.*²⁴ und ”Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials” von H. Yersin *et. al.*²⁵.

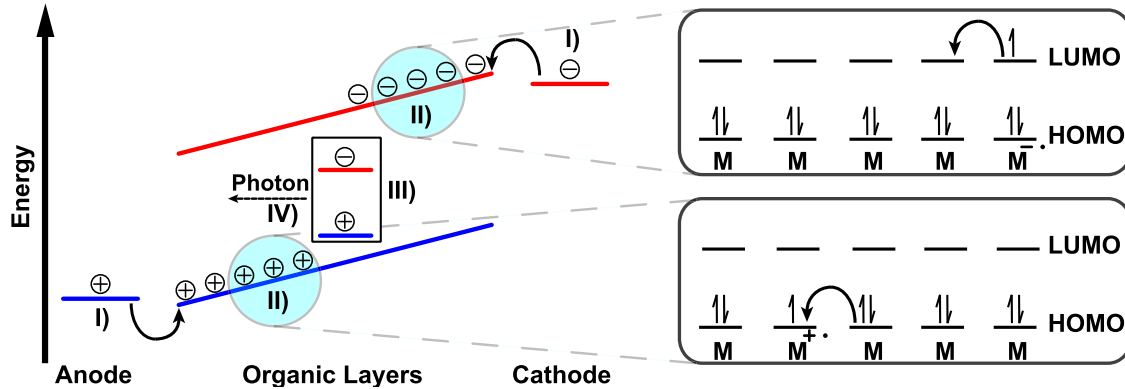


Abbildung 1.3: Links: Schritte des Transports der Ladungsträger innerhalb einer OLED. I) Injektion von Elektronen durch die Kathode bzw. von Löchern durch die Anode. II) Bewegung der Elektronen und Löcher zueinander. III) Exziton Bildung. IV) Emission von Licht nach Relaxation des Moleküls. Rechts: Transport der Elektronen und Löcher durch den Transfer der Elektronen von Molekül zu Molekül. Der Elektronentransport erfolgt durch chemische Reduktion der Moleküle. Der Lochtransport erfolgt durch Oxidation des Moleküls. Die Abbildung basiert auf den Abbildungen in Ref [16].

Die Erzeugung von Licht aus einem OLED kann in vier Schritten erklärt werden (Abbildung 1.3 links). **I:** Durch das Anlegen einer Spannung werden an der Kathode Elektronen in die Elektronentransportschicht injiziert. An der Anode werden hingegen Elektronen aus der Lochtransportschicht entnommen. Wird ein neutrales Molekül bzw. ein neutrales Atom in einer Matrix betrachtet, wird ein fehlendes Elektron in dem positiv geladenen Molekül bzw. Atom formell als ein Loch beschrieben. Man spricht hierbei von einer Lochinjektion durch die Anode. In der Molekülorbitaltheorie besetzen die Elektronen das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) der Moleküle in der ELT. Bei den Molekülen in der HTL fehlt ein Elektron in dem HOMO (*highest occupied molecular orbital*). **II:** Die Bewegung von Elektronen und Löchern erfolgt unter dem Einfluss des äußeren elektrischen Feldes und ihrer Coulomb-Wechselwirkung. Allerdings ist der Ladungstransfer noch nicht vollständig verstanden.^{26,27} Die Mehrheit der Systeme kann durch nacheinander folgende Redoxreaktionen erklärt werden. Das ”hopping” Modell stellt ein nachfolgendes Springen eines Elektrons von einem LUMO zum LUMO des benachbarten Moleküls dar. Analog springt ein Loch vom HOMO zum HOMO des benachbarten Moleküls. (Abbildung 1.3 rechts). **III:** Die Elektronen und Löcher rekombinieren in der EML und Exzitonen entstehen. Eine ausführliche Erläuterung der Spin-Statistik der Exzitonen wird in Abschnitt 1.1.1 gegeben. **IV:** Es findet in der EML eine Emission von Photonen aufgrund der Relaxation der angeregten Moleküle statt.¹⁶

1.1.1 Spin-Statistik der Rekombination von Löchern und Elektronen in OLEDs

Die Emission von Licht bei LEDs und OLEDs findet durch die Rekombination eines Elektrons und eines Lochs statt. Allerdings unterscheidet sich die Art der Exzitonen bei einer OLED und einer LED. Bei einer OLED handelt es sich um Frenkel Exzitonen. Dieses Exziton ist an einem Atom bzw. einem Molekül lokalisiert. Im Gegensatz zu einer OLED handelt es sich bei den LEDs um Wannier Exzitonen. Das Elektron und das Loch sind voneinander räumlich getrennt. Da im Rahmen dieser Arbeit mit organischen Molekülen gearbeitet wird, wird in diesem Abschnitt die Spin-Statistik der Frenkel Exzitonen dargestellt. Eine ausführliche Erklärung über die Wannier Exzitonen kann im Buch "Luminescence Spectroscopy of Semiconductors" von Ivan Pelant und Jan Valenta nachgeschlagen werden.²⁸

Durch die Rekombination eines Elektrons mit einem Loch in der EML entsteht ein Exziton. Das Exziton, das ein lokalisiertes Elektron-Loch-Paar ist, besitzt ein ungepaartes Elektron in dem LUMO und ein ungepaartes Elektron in dem HOMO desselben Moleküls. Infolgedessen kann der Spin der Elektronen parallel bzw. antiparallel zueinander stehen.

Ist der Spin der Elektronen antiparallel, ist der Gesamtspin (S) im Exziton gleich $S = 0$. Das heißt, dass das Exziton sich in einem Singulett-Zustand befindet. Die Anzahl der entarteten Zustände lässt sich über

$$\# \text{ Zustände} = 2 \cdot S + 1 \quad (1.1)$$

berechnen.³ Da der Gesamtspin des Singulett-Zustands 0 ist, weist ein Exziton mit antiparallem Spin keine Entartung auf. Bei einem Exziton, das einen Triplettcharakter besitzt, steht der Spin der Elektronen parallel. Das bedeutet, dass der Gesamtspin im Exziton gleich 1 ist. Daraus folgt eine dreifache Entartung des Triplett-Zustands.

Die Spin-Statistik zeigt, dass im Durchschnitt 25% der Exzitonen einen Singulettcharakter und 75% der Exzitonen einen Triplettcharakter haben. Bei der Entwicklung der ersten OLEDs wurden nur die Exzitonen mit einem Singulettcharakter genutzt.²⁹⁻³¹ Da die maximale Ausnutzung aller Exzitonen auf 25% beschränkt ist, wurden verschiedene Methoden zur 100%-igen Ausnutzung der Exzitonen entwickelt.

1.2 Ansätze für die Ausnutzung von Exzitonen mit einem Triplettcharakter in OLEDs

In diesem Abschnitt werden drei verschiedene Ansätze (Abbildung 1.4) dargestellt, die sowohl die Singulett- als auch die Triplett-Exzitonen für die Emission von Licht aus der EML nutzen.^{25,32–35}

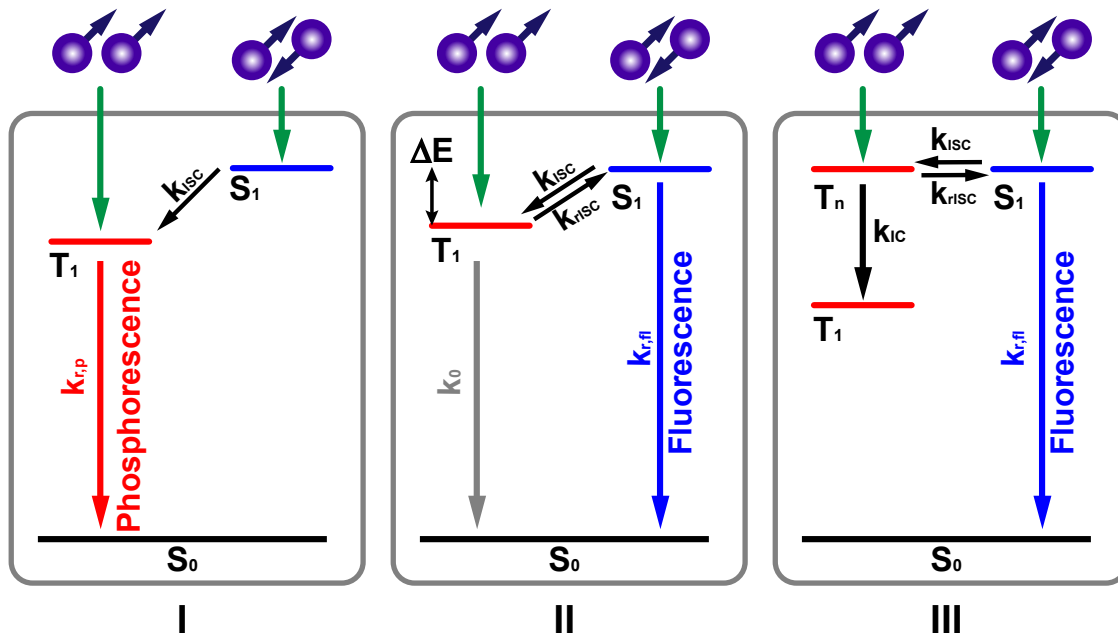


Abbildung 1.4: Darstellung der unterschiedlichen Wege zur Ausnutzung der Exzitonen mit Triplett-Charakter und Singulett-Charakter. Unter Verwendung von effizienten Phosphoreszenzemittern (I), TADF-Emittern (II) oder Molekülen mit isoenergetischen S_1 und T_n Zuständen (III), können die Exzitonen mit Triplett- und Singulett-Charakter verwendet werden.

1.2.1 Phosphoreszenzemitter

Unter der Anwendung von Phosphoreszenzemittern (Abbildung 1.4, links) können 100% der Exzitonen ausgenutzt werden.^{25,36} Die Emitter sind organometallische Verbindungen, die aus einem schweren Übergangsmetall (z.B. Ir, Pt)^{16,21} und koordinierenden Liganden bestehen. Die Letzteren sind organische Verbindungen, deren Austausch die Einstellung der Emissionswellenlänge des Emitters ermöglichen.^{34,37,38}

Ein Übergang zwischen einem Singulett- und einem Triplett-Zustand ist ein spinverbotener Prozess. Dieser kann in strahlende und nicht-strahlende Prozesse unterteilt werden. Die Phosphoreszenz ist ein strahlender spinverbotener Prozess, da

dieser unter Emission eines Photons aus einem Triplett-Zustand in einen Singulett-Zustand stattfindet. Übergänge von einem angeregten Singulett-Zustand in einen angeregten Triplett-Zustand bzw. die Übergänge von einem angeregten Triplett-Zustand in den Grundzustand (S_0) sind nur durch eine Spin-Bahn-Kopplung (SOC) möglich (siehe Abschnitt 2.1.2). Infolgedessen hängt die Ratenkonstante eines ($S \leftrightarrow T$) Übergangs von der Stärke der SOC ab. Da die Spin-Bahn-Kopplung proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl der Atome ist, werden diese spinverbotene Übergänge ebenfalls mit steigender Zahl beschleunigt.³⁹ Moleküle mit Heteroatomen wie z.B. Stickstoff oder Sauerstoff besitzen eine ausreichend starke SOC, die zu einer schnellen Interkombination (ISC) zwischen einem angeregten Singulett- und einem Triplett-Zustand führt. Die Stärke der SOC reicht allerdings nicht zu einem Übergang des Moleküls unter der Emission von Photonen von dem Triplett-Zustand aus, bevor das Molekül durch nicht strahlende Prozesse in den Grundzustand zurückkehrt. In diesem Fall ist die strahlende Ratenkonstante der Phosphoreszenz $k_{r,p}$ im Vergleich zur Ratenkonstante der nicht strahlenden Prozesse k_{nr} klein und die Phosphoreszenzquantenausbeute sehr klein. Unter Anwendung von schweren Übergangsmetallen (z.B. Ir, Pt), die eine große Kernladungszahl besitzen, wird die SOC sehr stark. Infolgedessen ist $k_{r,p}$ größer als bzw. in der Größenordnung von k_{nr} und die Emission von Photonen aus dem Triplett-Zustand erfolgt.³⁹ Des Weiteren können aufgrund der starken SOC alle Singulett-Exzitonen in Triplett-Exzitonen umgewandelt werden.

Der Vorteil des Phosphoreszenzemitters ist seine hohe Effizienz, da alle Exzitonen ausgenutzt werden. Allerdings werden Übergangsmetalle benötigt, die selten, teuer und aufwendig zu recyceln sind (siehe Abschnitt 1.1). Außerdem ist die Phosphoreszenz im Vergleich zur Fluoreszenz sehr langlebig und Löschprozesse können eintreten.⁴⁰ Diese Emittoren werden hauptsächlich für grüne und rote OLEDs verwendet.⁴¹

1.2.2 Thermally activated delayed fluorescence (TADF)

Thermally activated delayed fluorescence (Abbildung 1.4, Mitte) ist ein weiterer Ansatz zur Ausnutzung aller Exzitonen. Bei dieser Methode soll ein Übergang der Moleküle, die sich im den Triplett-Zustand (T_1) befinden, mittels der reversen Interkombination (rISC) in den Singulett-Zustand (S_1) stattfinden. Da der T_1 -Zustand energetisch tiefer als der S_1 -Zustand liegt, soll die rISC mit Hilfe von thermischer Energie erfolgen.^{42–44}

Das Design eines TADF-Moleküls erfordert, dass das Molekül einen kleinen Energieunterschied zwischen dem Triplett- und dem Singulett-Zustand aufweist. Gleichzeitig muss die Fluoreszenzausbeute des Moleküls hoch sein. Außerdem muss der Energieverlust durch nicht-strahlende Prozesse gering sein. Somit wird die Umwandlung der Exzitonen mit einem Triplettcharakter in Exzitonen mit einem Singulettcharakter vor der Rückkehr des Triplett-Zustands des TADF-Moleküls in den

Grundzustand maximiert.⁴⁵

Ein geringer Energieunterschied wird durch eine räumliche Trennung des Elektron-Loch-Paares erzielt. Unter Anwendung von Molekülen, die aus kovalent-verknüpften Elektrondonoreinheiten und -akzeptoreinheiten bestehen, können solche Trennungen erfolgen. Durch die relative Verdrehung der Donor- und der Akzeptorgruppe bzw. durch den steigenden Abstand zwischen den Gruppen kann der Energieunterschied weiter verringert werden.^{46,47} Als Folge der räumlichen Trennung weisen der Triplett- und der Singulett-Zustand einen starken *Charge Transfer* Charakter auf.⁴⁵

Eine räumliche Trennung bedeutet allerdings eine geringe Überlappung zwischen den Orbitalen des S_1 - und Grundzustands. Infolgedessen ist die Oszillatorstärke klein und die strahlende Ratenkonstante gering.⁴⁵ Aufgrund dessen wird beim Design von TADF-Molekülen ein Kompromiss zwischen einer kleinen Energieunterschied und einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute gesucht.⁴⁵

1.2.3 rISC aus oberen Triplets

Die dritte Methode zur Ausnutzung aller Exzitonen basiert auf einem schnellen Übergang zwischen einem oberen Triplett-Zustand T_n und dem tiefsten angeregten Singulett-Zustand S_1 durch reverse Interkombination (Abbildung 1.4, rechts). Anschließend erfolgt die Fluoreszenz aus dem S_1 Zustand.

Im Unterschied zum TADF-Ansatz soll die adiabatische Energie des T_n -Zustands größer als bzw. isoenergetisch zu der adiabatischen Energie des S_1 -Zustands sein. Die Ratenkonstante der reversen Interkombination soll möglichst hoch sein, so dass alle Exzitonen mit einem Triplett-Charakter in Exzitonen mit einem Singulett-Charakter umgewandelt werden können. Die innere Konversion (k_{IC}) zwischen dem T_n und T_1 soll im Vergleich zur k_{rISC} des T_n - S_1 Übergangs klein sein und der S_1 -Zustand soll eine große strahlende Ratenkonstante ($k_{r,fl}$) aufweisen.

Seit 1969 ist bekannt, dass Übergänge aus einem T_n -Zustand in einen S_n - bzw. S_1 -Zustand durch die rISC stattfinden können.⁴⁸ Bei diesen Experimenten wurde das Molekül mit UV Licht angeregt und nachfolgend mit Vis Licht in einem oberen Triplett-Zustand angeregt. Als Nachweis der rISC diente die Fluoreszenz des Moleküls.^{48,49} Ungefähr 10 Jahre später wurde gezielt Fluoreszenz durch den Energietransfer aus dem Triplett-Zustand des Sensibilisators (Acetone⁵⁰ bzw. Acetophenonen^{50,51}) in den Triplett-Zustand des Akzeptors (9,10-Dibromoantracene) erzeugt. In den 1990^{er} Jahren wurden weitere Moleküle untersucht, deren Fluoreszenz aus der Anregung des Moleküls im T_n -Zustand erfolgte.^{52,53} In den letzten Jahren wurde an Molekülen geforscht, die eine schnelle rISC aufwiesen. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse soll eine neue Generation an OLEDs entstehen.^{54,55}

Im Vergleich zum TADF-Ansatz benötigt diese Methode keine räumliche Trennung der Orbitale des Moleküls. Somit können die verwendeten Moleküle gleichzeitig eine hohe $k_{r,fl}$ und eine hohe k_{rISC} besitzen. Zudem sind die Moleküle einfach zu synthetisieren und infolgedessen kostengünstig.

1.3 Vision

Die Untersuchung und Entwicklung der letzten Methode (Abschnitt 1.2.3) mittels aromatischer Carbonyle ist der Schwerpunkt dieser Arbeit. Diese zeigen in bestimmten Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen dem tiefsten angeregten Singulett- und einem oberen Triplet-Zustand. Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen

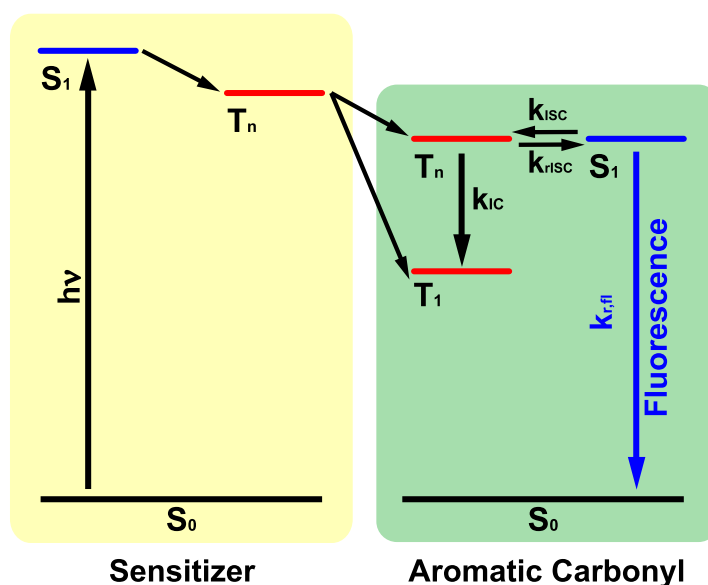


Abbildung 1.5: Darstellung des Energietransfers zwischen einem Sensibilisator und einem aromatischen Carbonyl mit isoenergetischen S_1 und T_n Zuständen. Nach Anregung des Sensibilisators findet ein Übergang in den Triplet-Zustand des Sensibilisators statt. Anschließend erfolgt ein Energietransfer in einen T_n bzw. T_1 . Würde Energie in den oberen Triplet übertragen werden, kann durch Gleichgewichtseinstellung die Energie in den S_1 -Zustand übertragen werden. Aus dem S_1 -Zustand kann das Molekül durch Relaxation in den Grundzustand zurück gelangen.

Konfiguration der Zustände und der kleinen Singulett-Triplett Energielücke, weisen die Carbonyle eine schnelle reverse Interkombination auf. Da eine direkte Photoanregung eines Carbonyls in seinen höheren Triplet-Zustand nicht möglich ist, wird ein Sensibilisator benötigt. Dieser ist für den Transfer der Energie in den oberen Triplet-Zustand des aromatischen Carbonyls zuständig (Abbildung 1.5). Die Bedingungen, die ein Sensibilisator erfüllen soll, finden sich im Abschnitt 5.2. Die Fluoreszenz, die nach dem Energietransfer aus dem Triplet-Zustand des Sensibilisators in den Triplet-Zustand der aromatischen Carbonyle auftreten soll, wird unter mittels der stationären und zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie verfolgt und quantifiziert werden.

1.4 Aromatische Carbonyle

Die aromatischen Carbonyle bestehen aus einem Aromat und einer Carbonylgruppe. Zu der Stoffklasse der Aromaten gehören alle Moleküle, deren Ringsystem $4n + 2\pi$ delokalisierte Elektronen (Hückel-Regel) enthält. Aufgrund der Delokalisierung der Elektronen sind Einzel- und Doppelbindungen in einem konjugierten Doppelbindung-Ringsystem nicht von einander unterscheidbar. Wird im Ringsystem eines Moleküls ein Kohlenstoffatom durch ein anderes Atom ersetzt, handelt sich um einen heterocyclischen Aromat. Die Anzahl an π Elektronen muss allerdings in Einklang mit der Hückel-Regel stehen.

Eine Carbonylgruppe ist aus einem Sauerstoffatom und einem Kohlenstoffatom zusammengesetzt. Beide sind durch eine Doppelbindung miteinander verbunden. Während ein p-Orbital des Sauerstoffs zur π -Bindung beiträgt, bilden die weiteren p-Orbitale das n-Orbital. Diese p-Orbitale sind senkrecht zur π -Bindung orientiert und sie weisen keinen Beitrag zur π -Bindung auf. Soll eine Interkombination zwischen einem Singulett- und einem Triplett-Zustand stattfinden, wird diese durch die Änderung der elektronischen Konfiguration ($\pi\pi^* \leftrightarrow n\pi^*$) begünstigt (siehe Abschnitt 2.1.2).

In Rahmen dieser Arbeit werden Thioxanthon, Acridon und weitere Derivate verwendet. Eine ausführliche Erklärung über die bekannte Photophysik von Thioxanthon und Acridon findet sich im Kapitel 3.

1.5 Sensibilisator

IUPAC definiert die Sensibilisatoren als Moleküle, die durch Übergabe von Energie an ein weiteres Molekül, eine photochemische oder photophysikalische Veränderung verursachen.⁵⁶ Sensibilisatoren haben eine große Bedeutung für die Industrie. Sie werden vor allem als Photosensibilisatoren für die Polymerization verschiedener Kunststoffe eingesetzt.^{57,58}

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Sensibilisatoren für den Energietransfer aus seinem Triplett-Zustand des in den oberen Triplett-Zustand der Xanthere verwendet. Der Transfer kann allerdings nur stattfinden, wenn die adiabatische Energie des Triplett-Zustands vom Sensibilisator mindestens isoenergetisch mit dem oberen Triplett-Zustand des Xanthers ist. Um sicherzustellen, dass die Fluoreszenz als Folge des Energietransfers erzeugt wird, muss das Anregungslicht hauptsächlich bzw. ausschließlich vom Sensibilisator absorbiert werden. Aufgrund dessen sollte ein Sensibilisator mit einem möglichst hohen Absorptionskoeffizienten ausgewählt werden.

1.6 Fragestellung

Die vorliegende Promotionsarbeit soll die Fluoreszenz als Folge des Energietransfers vom Sensibilisator an das aromatische Carbonyl nachweisen. Als aromatische Carbonyle werden Thioxanthon, Acridon und Derivate verwendet. Der Nachweis der zusätzlichen Fluoreszenz erfolgt mittels der stationären und der zeitaufgelösten Fluoreszenz. Da der Energietransfer auch in den unteren Triplett-Zustand erfolgen kann, wird zusätzlich die Blitzlichtphotolyse verwendet. Für die Quantifizierung der zusätzlichen Fluoreszenz werden neue Auswertungsverfahren entwickelt. Durch die Anwendung von Derivaten in dieser Arbeit soll außerdem die Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich zu den nicht-funktionalisierten Carbonylen gesteigert werden. Diese Steigerung bedeutet eine Zunahme des emittierten Lichts nach dem Energietransfer, was ein Hauptziel für die Herstellung von marktfähigen OLEDs ist.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Photophysik eines Chromophors

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten photophysikalischen Prozesse, die in einem Molekül nach Anregung mittels UV- und Vis-Licht stattfinden können und für diese Arbeit relevant sind, kurz dargestellt.⁵⁹ Eine ausführliche Beschreibung dieser Prozesse kann in mehreren Büchern nachgeschlagen werden.^{39,59,60} Des Weiteren wurden diese Prozesse ausführlich in der Promotionsarbeit von Dr. Villnow zusammengefasst.⁶¹

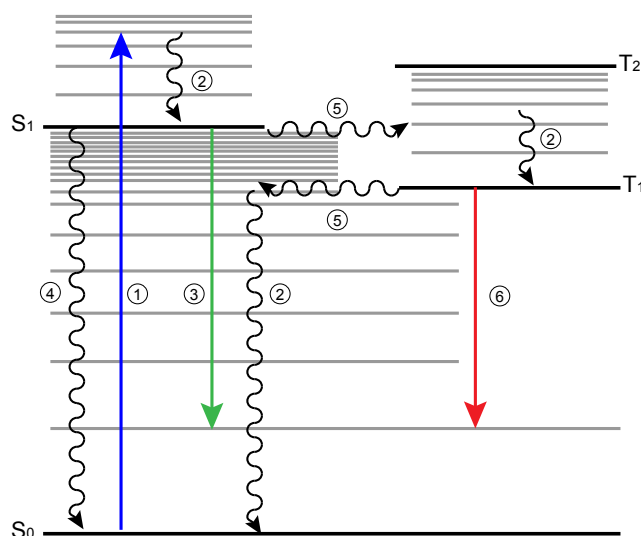


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm eines organischen Moleküls. Der elektronische Grundzustand (S_0) und die angeregten elektronischen Zustände (Singulett S_1 , Triplett T_2 und T_1) sind als horizontale schwarze Linien eingezeichnet. Die grauen Linien stellen die Schwingungszustände dar. ① Absorption des Moleküls von einem Photon. ② Schwingungsrelaxation innerhalb eines angeregten Zustands. ③ Emission eines Photons aus dem S_1 Zustand (Fluoreszenz). ④ Innere Konversion (IC) aus dem S_1 Zustand in den S_0 Zustand. ⑤ Interkombination (ISC) aus dem S_1 Zustand in den T_1 Zustand bzw. aus dem T_1 Zustand in den S_0 Zustand. ⑥ Emission eines Photons aus dem T_1 Zustand (Phosphoreszenz).

Das Jablonski-Diagramm⁶² (Abbildung 2.1) gibt eine gute Übersicht über die wichtigsten photophysikalischen Prozesse. Diese Prozesse können in strahlende (gerade Pfeile) und nicht-strahlende Prozesse (gewellte Pfeile) unterschieden werden. Moleküle, die mittels strahlender Prozesse in ihren Grundzustand zurückkehren, geben ihre Energie in Form von Photonen ab. Gelangen die Moleküle durch nicht-strahlende Prozesse in ihren Grundzustand zurück, wird die elektronische Energie des höheren angeregten Zustands in Schwingungsenergie des tieferen angeregten Zustands umgewandelt. Die typischen Ratenkonstanten der verschiedenen Prozesse, die für die Relaxation eines angeregten Moleküls verantwortlich sind, werden in der Tabelle 2.1 dargestellt.⁵⁹

Tabelle 2.1: Typische Ratenkonstanten photophysikalischer Prozesse³.

Prozess	Bezeichnung	Ratenkonstante / s ⁻¹
IC (S _n → S ₀)	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
Schwingungsrelaxation	k_{sr}	10 ¹² - 10 ¹³
Fluoreszenz	$k_{r,fl}$	10 ⁶ - 10 ⁹
Phosphoreszenz	$k_{r,p}$	10 ⁻¹ - 10 ⁶

Das in Abbildung 2.1 gezeigte Jablonski-Diagramm⁶² gilt für die Mehrheit der angeregten Moleküle. Allerdings bilden manche aromatischen Carbonyle in bestimmten Lösungsmitteln⁶³ eine Ausnahme. In diesem Fall sind der obere Triplett-Zustand (T₂) und der Singulett-Zustand (S₁) nahezu isoenergetisch. Aufgrund des unterschiedlichen Orbitalcharakters der Zustände und seiner isoenergetischen Lage (El-Sayed Regel⁵⁹ siehe Abschnitt 2.1.2) findet ein schneller Übergang zwischen beiden Zuständen statt. Außerdem weisen die Carbonyle einen großen Energieunterschied zwischen dem oberen und dem unteren Triplett-Zustand auf (Energienückengesetz siehe Abschnitt 2.1.2), sodass der T₂-Zustand ungewöhnlich langlebig ist. Infolgedessen findet ein Gleichgewicht zwischen dem Singulett- und dem oberen Triplett-Zustand statt, das mehrere Nanosekunden anhält. Dieses Gleichgewicht ist der Grundgedanke für die Ausnutzung von Exzitonen mit einem Triplettcharakter in OLEDs. In den folgenden Abschnitten werden die photophysikalischen Prozesse, die zur Rückkehr des angeregten Moleküls in den Grundzustand führen, genauer erklärt.

2.1.1 Absorption und Emission

Die Absorption von Licht basiert auf der Wechselwirkung der Elektronen des bestrahlten Moleküls mit dem oszillierenden elektrischen Feld des Lichtes. Hierbei wird das Molekül von seinem elektronischen Grundzustand in einen angeregten

elektronischen Zustand versetzt. Die Absorption erfolgt allerdings nur unter der Resonanzbedingung, die besagt, dass die Frequenz des eintreffenden Photons der Frequenz des Übergangs gleichen soll. Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit den Elektronen von Molekülen wird meist unter Verwendung des Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}_{fa}$ beschrieben.

Die Stärke eines elektronischen Übergangs vom Anfangszustand (a) in einen energetisch höheren Endzustand (f) lässt sich mittels der Oszillatorstärke f_{fa} beschreiben. Der Ausdruck für die Oszillatorstärke mit einer klar definierten Übergangsfrequenz ν_{fa} lässt sich unter Einbeziehung des Betragquadrats des Übergangsdipolmoments $|\vec{\mu}_{fa}|^2$, der Masse eines Elektrons m_e und der Ladung des Elektrons e_0 bestimmen

$$f_{fa} = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m_e \cdot \nu_{fa}}{3 \cdot h \cdot e_0^2} |\vec{\mu}_{fa}|^2. \quad (2.1)$$

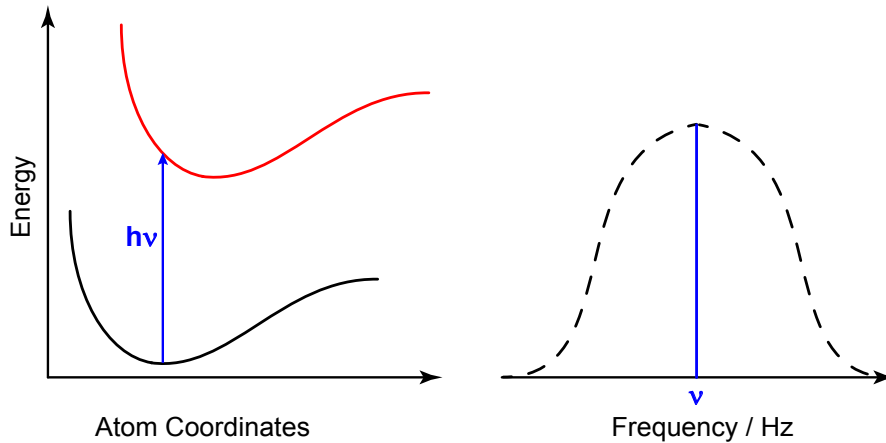


Abbildung 2.2: Klassisches Franck-Condon Prinzip. Links: Vertikaler Übergang von einem energetisch tiefen (schwarz) in einen energetisch hohen Zustand (rot) durch die Absorption eines Photons mit der Energie ($h\nu$). Rechts: Über das klassische FC-Prinzip lässt sich genähert die Lage des Maximums der betreffenden Absorptionsbande (gestrichelte Linie) festlegen.

Beim klassischen Franck-Condon-Prinzip^{3,59} erfolgt aus der elektronischen Anregung des Moleküls eine Umordnung der Elektronen bzw. Umverteilung der Elektronendichte. Die Atomkerne, die sich in dieser Näherung vor der Anregung auf einer Gleichgewichtslage befanden und keinen Impuls aufwiesen, bleiben nach der Anregung aufgrund ihrer vergleichsweise höheren Masse vorerst statisch. Infolgedessen findet in dieser genäherten Betrachtung ein vertikaler Übergang der Elektronen bezüglich der Kernkoordinaten zwischen den Potentialkurven der beteiligten Zustände statt (Abbildung 2.2 links). Anhand des klassischen Franck-Condon-Prinzips können Vorhersagen über das Absorptionsmaximum eines Moleküls ge-

macht werden (Abbildung 2.2 rechts). Das klassische Franck-Condon-Prinzip macht allerdings keine Aussage über die Absorptionsbande des Moleküls. Eine genauere Analyse der Absorption kann mittels einer quantenchemischen Betrachtung des Prinzips gemacht werden.

Bei der Betrachtung der "Aufteilung" der Übergangswahrscheinlichkeit eines elektronischen Niveaus soll ihre Verteilung über mehrere Schwingungsniveaus berücksichtigt werden. Mittels der Franck-Condon-Faktoren kann diese Verteilung bestimmt werden. Anhand der Faktoren werden Vorhersagen über die Form und die Lage der Absorptionsbanden gemacht. Die Stärke eines Übergangs zwischen zwei Schwingungsniveaus von zwei verschiedenen elektronischen Zuständen hängt von der Überlappung der Schwingungswellenfunktionen ab (Abbildung 2.3). Durch die Bildung des Quadrats vom Überlappungsintegral werden die Franck-Condon-Faktoren errechnet.

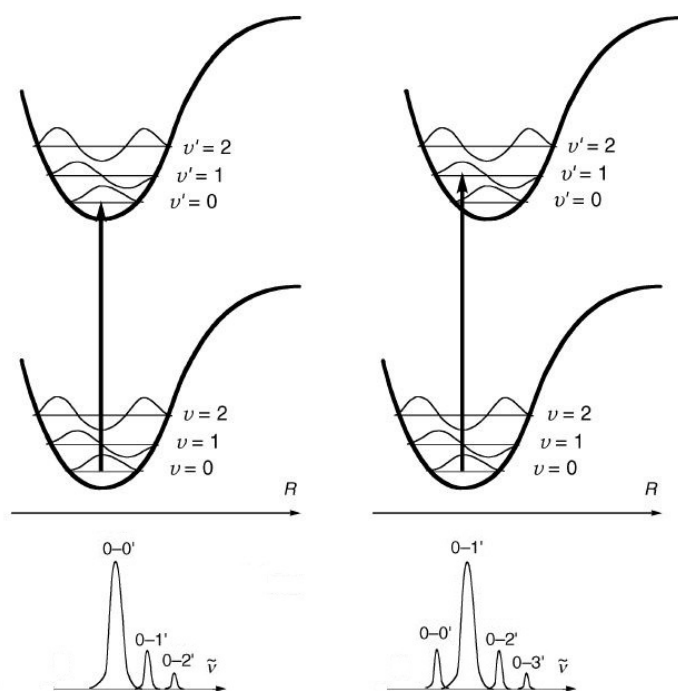


Abbildung 2.3: Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Oben: Potentialkurven des Grundzustands und eines angeregten elektronischen Zustands. Unten: Diagramm mit den relativen Signalstärken der Übergänge. Aufgrund einer Verschiebung der Potentialkurven entlang der Ortskoordinate R findet eine Änderung der Stärke bei den Übergängen der Schwingungsniveaus ν von unterschiedlichen elektronischen Zuständen statt. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis des Verlages aus Ref. [59] entnommen. Das untere Diagramm wurde auf die richtige energetische Abfolge der Übergänge korrigiert.

Im Gegensatz zur Absorption erfolgt die Fluoreszenz unter spontaner Abgabe von Photonen. Da die Schwingungsrelaxation und in der Regel die innere Konversion von

höheren Singulett-Zuständen in den tieferen angeregten Singulett-Zustand mehrere Größenordnungen schneller als die strahlenden Prozesse ist (siehe Tabelle 2.1), findet die Fluoreszenz hauptsächlich aus dem Schwingungsgrundzustand des tiefsten angeregten Singulett-Zustands statt (Kasha's Regel).^{64,65} Von Kasha's Regel gibt es allerdings Ausnahmen.^{66,67} Ein Beispiel dafür sind Moleküle, deren Fluoreszenz aus dem $S_2 \rightarrow S_1$ Übergang erfolgt.^{59,66,67}

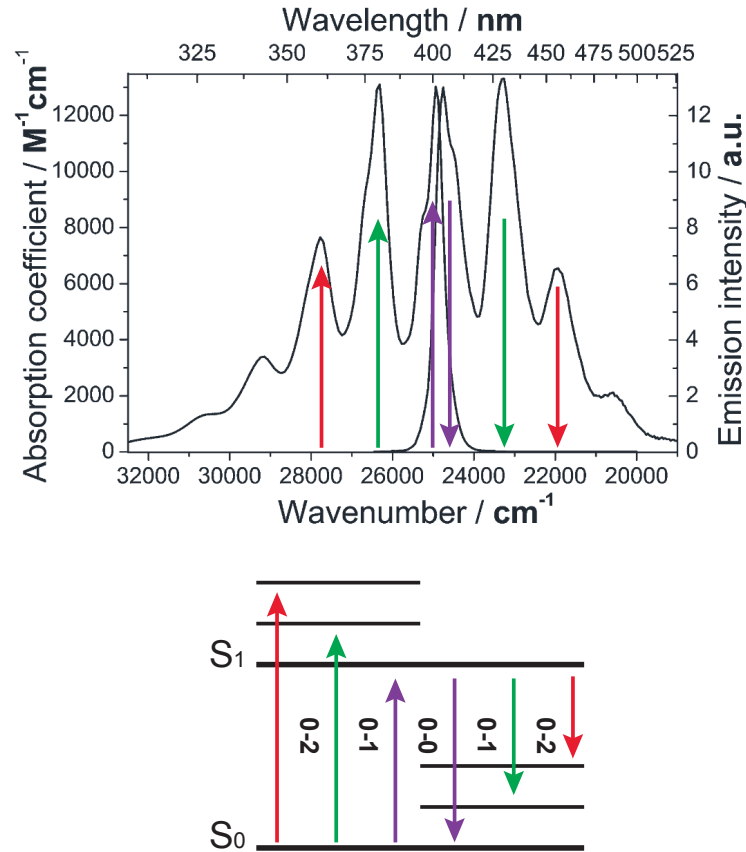


Abbildung 2.4: Bild-Spiegelbildverhalten der Absorption (oben, links) und der Fluoreszenz (oben, rechts). Die Pfeile stellen die Übergänge zwischen den Schwingungsniveaus unterschiedlichen elektronischen Zustände dar. Die Abbildung ist an Ref. [65] angelehnt. Das Absorptions- und das Fluoreszenzspektrum wurden mit Erlaubnis des Verlages aus Ref. [68] entnommen.

Befinden sich die Moleküle bereits in dem tiefsten angeregten Singulett-Zustand, findet unter Emission von Photonen der Übergang der Moleküle in verschiedene Schwingungsniveaus des S_0 -Zustands statt. Aufgrund eines Energieverlusts durch Schwingungsrelaxationen weisen die emittierten Photonen eine niedrigere Frequenz (Energie) als die Frequenz der absorbierten Photonen auf. Dies führt zu einer Rotverschiebung des Fluoreszenzmaximums im Vergleich zum Absorptionsmaximum.

Diese Verschiebung wird *Stokes-Shift* genannt. Bei der Emission von Photonen gilt wieder das Franck-Condon-Prinzip. Hierbei findet der Elektronenübergang zwischen dem S_1 Schwingungsgrundzustand und einem höheren Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands S_0 statt (Abbildung 2.4). Die Stärke der Übergänge ist von den Überlappungsintegralen abhängig. Somit erfolgen die Übergänge aus dem S_1 Schwingungsgrundzustand in die höheren Schwingungsniveaus des S_0 Zustands in umgekehrter energetischer Reihenfolge mit den gleichen relativen Signalhöhen wie bei der Absorption. Das Bild-Spiegelbildverhalten der Absorption und der Fluoreszenz kann in Abbildung 2.4 beobachtet werden. Hierfür wurden das Absorption- und des Fluoreszenzmaximum gleichgesetzt.

Ein Molekül kann außerdem unter Emission von Photonen durch Phosphoreszenz in den Grundzustand zurückkehren. Anders als bei der Fluoreszenz findet dabei der Übergang aus dem tiefsten Triplett-Zustand statt. Er erfolgt allerdings über Spin-Umkehr. Aufgrund des Spin-Verbots ist die Ratenkonstante klein (siehe Tabelle 2.1). Fluoreszenz kann außerdem durch Triplett-Triplett-Annihilation stattfinden (siehe Abschnitt 2.2.3).

Die Strickler-Berg-Analyse ermöglicht unter Einbeziehung des Absorptionsspektrums und des Emissionsspektrums eine Abschätzung der strahlenden Ratenkonstante $k_{r,fl}$.⁶⁹ Die Gleichung der Strickler-Berg-Analyse lautet

$$k_{r,fl} = \frac{8\pi \ln(10)c}{N_A} \cdot n^2 \cdot \left(\overline{\tilde{\nu}_f^{-3}}\right)^{-1} \cdot \int \frac{\epsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}. \quad (2.2)$$

Die Fluoreszenz wird unter Anwendung des Faktors

$$\left(\overline{\tilde{\nu}_f^{-3}}\right)^{-1} = \frac{\int F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int \tilde{\nu}^{-3} F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}} \quad (2.3)$$

berücksichtigt. Diese beinhaltet das Integral über den gesamten Bereich der Fluoreszenzbande. Der Faktor $\int \frac{\epsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$ wird durch die Integration über den gesamten Spektralbereich der Absorptionsbande bestimmt. Zu allerletzt setzt sich bei der Gleichung 2.2 ein Proportionalitätsfaktor aus der Avogadro-Konstante N_A der Lichtgeschwindigkeit c und dem Brechungsindex zu Quadrat n^2 zusammen.

Die Abschätzung der Fluoreszenzlebensdauer eines Moleküls kann aus dem Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_{fl} (siehe Abschnitt 4.5.2) und der strahlenden Ratenkonstante bestimmt werden.

$$\tau_{fl} = \frac{\phi_{fl}}{k_{r,fl}} \quad (2.4)$$

2.1.2 Nicht-strahlende Prozesse zwischen elektronischen Zuständen

Nicht-strahlende Prozesse spielen bei der Deaktivierung eines angeregten Moleküls eine große Rolle. Hierbei wird die elektronische Energie in Schwingungsenergie umgewandelt. Nach dem strahlungslosen Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen, findet eine Verteilung der Schwingungsenergie über mehrere Schwingungsmoden des energieniedrigeren Zustands und eine Abgabe der überschüssigen Energie an das Lösungsmittel statt.⁵⁹ Die Ratenkonstante eines Prozesses befolgt in der Regel das Energielückengesetz.⁵⁹ Das Gesetz (eher Regel) nimmt eine exponentielle Abnahme der Ratenkonstante des nicht-strahlenden Prozesses mit zunehmendem Energieunterschied zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen an. Dieses Gesetz ist das Ergebnis zweier gegenseitiger Effekte. Während die Schwingungszustandsdichte mit steigendem Energieunterschied zunimmt, weisen die FC-Faktoren zwischen dem Schwingungsgrundzustand des energetisch höheren elektronischen Zustands und dem isoenergetischen Schwingungszustand des energetisch niedrigeren elektronischen Zustands eine noch stärkere Abnahme auf. Infolgedessen nimmt die Ratenkonstante des nicht-strahlenden Prozesses mit steigendem Energieunterschied zwischen den zwei beteiligten Zuständen meist ab.^{59,70–72}

Als innere Konversion (IC) werden alle nicht-strahlenden Übergänge zwischen elektronischen Zuständen bezeichnet, bei denen der Gesamtspin der Elektronen erhalten bleibt. Dieser Prozess findet durch eine Wechselwirkung zwischen Elektronen- und der Kernbewegung statt. Diese ist als vibronische Kopplung bekannt.⁷³ Hierbei werden die elektronischen Wellenfunktionen durch den Impuls der Atomkerne in einem Molekül beeinflusst. Folglich findet eine Verzerrung der Dichteverteilung der Elektronen statt. Ähnelt die Elektronendichteverteilung des energetisch höheren Zustands dem energetisch niedrigeren Zustand ist der Übergang schnell.⁷³

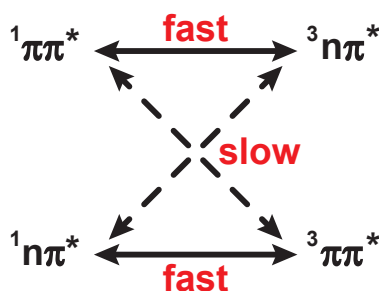


Abbildung 2.5: Illustration der El-Sayed Regel. Durchgestrichene Pfeile sind "verbotene" Übergänge.

Im Gegensatz zur inneren Konversion findet bei der Interkombination (ISC) eine Änderung des Spins der Elektronen statt. Ein Übergang zwischen zwei Zuständen mit unterschiedlicher Multiplizität kann nur aufgrund magnetischen Interaktionen

stattfinden. Elektronen besitzen dank ihrem Spindrehimpuls ein intrinsisches magnetische Moment. Aufgrund der Bewegung der Elektronen um den Atomkern, werden diese von den Elektronen als bewegte Ladung wahrgenommen. Infolgedessen entsteht ein magnetisches Feld, das mit dem intrinsischen magnetischen Moment interagiert. Dieses Phänomen wird als Spin-Bahn-Kopplung (SOC) bezeichnet.

Mostafa El-Sayed stellte einen Zusammenhang zwischen den Ratenkonstanten der ISC Übergänge und der Änderung der Drehimpulsquantenzahl des Moleküls (*El-Sayed-Regeln*, Abbildung 2.5) her.⁷⁴ Durch die Änderung der Drehimpulsquantenzahl soll die Änderung der Spinquantenzahl kompensiert werden. In einem organischen Molekül bedeutet der Wechsel der Drehimpulsquantenzahl eine Veränderung des Orbitalcharakters des Moleküls ($\pi\pi^* \leftrightarrow n\pi^*$). Während die Ratenkonstante bei (verbotenen) ISC-Übergängen, wo der Orbitalcharakter unverändert bleibt ($\pi\pi^* \leftrightarrow \pi\pi^*$ oder $n\pi^* \leftrightarrow n\pi^*$), klein ist, ist diese bei (erlaubten) ISC-Übergängen, wo eine Veränderung des Orbitalcharakters stattfindet, mehrere Größenordnungen größer.

2.2 Theorie des Energietransfers

Der Prozess des Energietransfers erfolgt durch die Übergabe von elektronischer Energie zwischen einem angeregten Donor (D) und einem Akzeptor (A), der sich im Grundzustand befindet. Wie andere nicht-strahlende Prozesse kann auch die Ratenkonstante des Energietransfers k_{TET} nach Fermis Goldener Regel berechnet werden⁷⁵

$$k_{TET} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |H_{DA}|^2 \cdot FC \cdot \rho_f \quad (2.5)$$

wobei H_{DA} das Matrixelement für die elektronische Kopplung zwischen dem Donor und dem Akzeptor, FC der Franck-Condon-Faktor und die Zustandsdichte des finalen Zustands ρ_f sind. In diesem Abschnitt wird die Berechnung der Franck-Condon gewichteten-Zustände behandelt. Beim Hochtemperatur-Limit kann die Marcus Theorie zur Berechnung der thermisch gemittelten Franck-Condon gewichteten-Zustände $\langle FC \cdot \rho_f \rangle_T$ angewendet werden.⁷⁵ Hierbei muss beachtet werden, dass die Marcus Theorie für die Berechnung von $\langle FC \cdot \rho_f \rangle_T$ für den Elektrontransfer entwickelt wurde. Der Energie- und Elektronentransfer kann jedoch ähnlich behandelt werden, da beide Prozesse als nicht strahlende Prozesse betrachtet werden können.

$$k_{TET} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |H_{DA}|^2 \cdot \sqrt{\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot k_b \cdot T \cdot \lambda_R}} \cdot e^{-\frac{(\lambda_R + \Delta G^0)^2}{4 \cdot k_B \cdot T \lambda_R}} \quad (2.6)$$

Die Reorganisationsenergie λ_R beschreibt die nötige freie Enthalpieänderung, um das System von der Gleichgewichtsgeometrie des initialen Zustands zur Geometrie des finalen Zustands zu bringen, ohne dabei den Zustand zu wechseln. Der Betrag

der Reorganisationsenergie entspricht der Differenz zwischen der freien Energie der Potentialkurve des initialen Zustands bei der Gleichgewichtsgeometrie des finalen Zustands und der freien Energie des initialen Zustands bei seiner Gleichgewichtsgeometrie (siehe Abbildung 2.6). ΔG^0 ist die Differenz der freien Enthalpien des initialen und finalen Zustands bei der zugehörigen Gleichgewichtsgeometrie. Die Gleichung 2.6 wurde unter drei Bedingungen hergeleitet:⁷⁵

I) Es gilt die *Fermis Goldene Regel*.

II) Beim Hochtemperatur-Limit gilt $k_B T \gg \frac{(\hbar\omega)^2}{\lambda_R}$. Die effektive Schwingungsfrequenz der Zustände entlang der Reaktionskoordinate wird mit ω definiert.

III) Die Potentialkurven der beiden Zustände sind entlang der Reaktionskoordinate verschoben (Abbildung 2.6). Dabei werden alle Atomkoordinaten eines Moleküls als eine einzelne Reaktionskoordinate zusammengefasst.

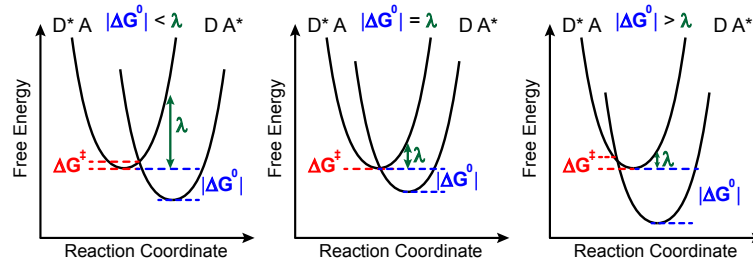


Abbildung 2.6: Darstellung der Marcus-Theorie. Bei jedem Bild ist die Potentialkurve mit dem angeregten Donor D^* und dem Akzeptor im Grundzustand A entlang der Reaktionskoordinate zu der Potentialkurve mit dem Donor D im Grundzustand und dem Akzeptor im angeregten Zustand A^* verschoben. Links und Rechts: Die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 ist ungleich die Reorganisationsenergie λ . Infolgedessen gibt es eine Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ und k_{TET} liegt unter seinem Maximalwert. Mitte: Hier ist $\Delta G^0 = \lambda$, daraus folgt $\Delta G^\ddagger = 0$ und k_{TET} erreicht seinen Maximalwert.

$\Delta G^\ddagger$ ist die Aktivierungsenergie für den Energietransferprozess. Sie kann über die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 und λ_R berechnet werden (Gleichung 2.7).

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2.7)$$

Durch Auftragung des Logarithmus der Ratenkonstante gegen die freie Reaktionsenthalpie (Abbildung 2.7) kann beobachtet werden, dass der Energietransfer am schnellsten ist, wenn $\Delta G^\ddagger = 0$ ist. Dies ist der Fall, wenn der Betrag von ΔG^0 dem Betrag von λ entspricht.^{76,77} Ist der Betrag von ΔG^0 kleiner bzw. größer als λ , nimmt die Ratenkonstante ab (siehe Abbildung 2.7).

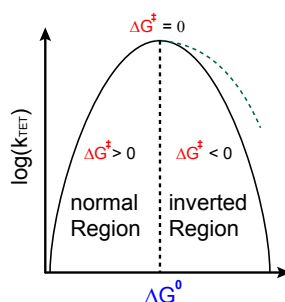


Abbildung 2.7: Darstellung des Logarithmus von k_{TET} gegen die freie Reaktionsenthalpie. Der Verlauf lässt sich in eine normale und eine invertierte Region unterteilen. Die grüne gestrichelte Linie zeigt die Abweichung des Verlaufs von $\log(k_{TET})$ aufgrund der Übergänge über hochfrequente Schwingungen.

2.2.1 Dexter Energietransfer

Der Dexter Energietransfer beschreibt einen Elektron- und Lochtransfer.⁷⁸ Zur besseren Veranschaulichung dieses Energietransfers wird angenommen, dass der angeregte Donor ein freies Elektron in seinem LUMO besitzt. Gleichzeitig weist der Akzeptor ein Elektronenpaar in seinem HOMO auf. Während des Übergangs von dem ungepaarten Elektron aus dem Donor in das LUMO des Akzeptors findet der Übergang eines gepaarten Elektrons vom Akzeptor in das HOMO des Donors statt (siehe Abbildung 2.8). Beim Dexter Energietransfer kann sowohl ein Singulett-Singulett als auch ein Triplett-Triplett-Energietransfer erfolgen, da der Spin der transferierten Elektronen unverändert bleibt.

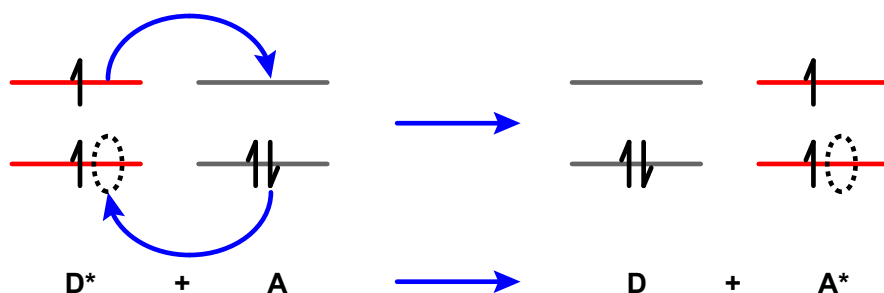


Abbildung 2.8: Darstellung des Energietransfers zwischen dem Donor in einem Triplett-Zustand (D^*) und dem Akzeptor im Grundzustand (A). Nach dem Transfer befindet sich der Donor in seinem Grundzustand (D) und der Akzeptor in einem angeregten Triplett-Zustand (A^*).

Da der Dexter Energietransfer über einen Elektronenaustausch erfolgt, ist eine Überlappung der beteiligten Orbitalpaare notwendig. Daher kann der Dexter Energietransfer nur bei sehr kleinen Abständen stattfinden.^{59,65}

Im Rahmen dieser Arbeit ist der Triplett-Triplett-Energietransfer von großer Bedeutung. Der Transfer erfolgt über den Dexter-Mechanismus.

2.2.1.1 Triplett-Triplett-Energietransfer

Triplett-Triplett-Energietransfer (TET) findet in der Chemie in photosensibilisierten Prozessen^{79–81} sowie in der Biologie⁸² statt. Insgesamt betrachtet ist der Triplett-Triplett-Energietransfer ein spin-erlaubter Prozess, da der Gesamtspin des Anfangszustands $^3(^3D^*^1A)$ bis zum Endzustand $^3(^1D^3A^*)$ erhalten wird.

Der Ausdruck für den Energieunterschied des Energietransfers ΔE_{TET} lautet

$$\Delta E_{TET} = \Delta E_T^D - \Delta E_T^A, \quad (2.8)$$

wobei ΔE_T^D die adiabatische Energie des Übergangs aus dem Grundzustand in den Triplett-Zustand des Donors ist

$$\Delta E_T^D = E(^3D \rightarrow ^1D) \quad (2.9)$$

und ΔE_T^A die adiabatische Energie des Übergangs aus Grundzustand in den Triplett-Zustand des Akzeptors ist.

$$\Delta E_T^A = E(^3A \rightarrow ^1A) \quad (2.10)$$

Liegt die adiabatische Energie des Triplets vom Donor höher als die adiabatische des Triplets des Akzeptors, ist $\Delta E_{TET} > 0$ und es handelt sich um einen exothermischen Fall. Die beobachtete Rantenkonstante des exothermischen Transfers ist nahezu diffusionslimitiert.⁸³ Ist die Energie des Donors ($\sim 0,02 - 0,03$ eV) kleiner als die Energie des Akzeptors, handelt es sich um einen endothermischen Fall ($\Delta E_{TET} < 0$).^{84,85} In diesem Fall ist ein Energietransfer ebenfalls möglich. Die Rantenkonstante des Energietransfers ist allerdings kleiner, da die Energie ausgeglichen werden muss. Der Ausgleich kann mittels der thermischen Energie erfolgen.⁸⁶

2.2.2 Förster Resonanzenergietransfer

Da ein Energietransfer zwischen einem Sensibilisator und einem aromatischen Carbonyl über den Förster Resonanzenergietransfer (FRET) ebenfalls möglich ist, wird dieser in diesem Abschnitt dieser behandelt. Der Förster Resonanzenergietransfer (FRET) findet zwischen einem Donor im angeregten Singulett-Zustand und einem Akzeptor im Grundzustand statt. Der Akzeptor wird von seinem Grundzustand in

einen angeregten Singulett-Zustand überführt und der Donor zerfällt von seinem angeregten Singulett-Zustand in seinen elektronischen Grundzustand (siehe Abbildung 2.9 links).^{59,65,87} Der Energietransfer erfolgt ohne die Emission eines Photons aus dem Donor und dessen Reabsorption durch den Akzeptor oder durch einen Umtausch von Elektronen (wie beim Dexter Energietransfer) zwischen dem Akzeptor und dem Donor, sondern durch Coulombwechselwirkungen der Übergangsdipolmomente des Donors und des Akzeptors. Induziert der schwingende Übergangsdipol des Donors die Oszillation des Übergangsdipols des Akzeptors, findet ein Dipol-Dipol Energietransfer statt.

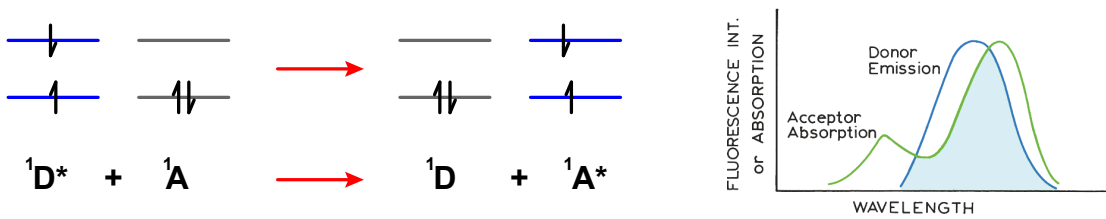


Abbildung 2.9: Links: Schematische Darstellung des Energietransfers zwischen dem Donor in einem angeregten Singulett-Zustand ($^1\text{D}^*$) und dem Akzeptor im Grundzustand (^1A). Nach dem Transfer befindet sich der Donor in seinem Grundzustand (^1D) und der Akzeptor in einem angeregten Singulett-Zustand ($^1\text{A}^*$). Rechts: Darstellung eines Absorptionsspektrums vom Akzeptor und eines Emissionsspektrums vom Donor. Mit Erlaubnis des Verlages aus Ref. [65] entnommen.

Theodor Förster war der Erste, der experimentelle Daten in Zusammenhang mit dem Fermis Goldenen Regel Ausdruck (Gleichung 2.5) für FRET brachte. Der Ausdruck für die Ratenkonstante des Transfers zwischen dem Akzeptor und dem Donor lautet

$$k_{FRET}(r) = \frac{\Phi_{fl}^D \kappa^2}{\tau_{fl}^D r^6} \cdot \frac{9 \ln(10)}{128 \pi^5 n^4} \cdot J(\lambda). \quad (2.11)$$

Die FRET Ratenkonstante $k_{FRET}(r)$ ist von der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl}^D und der Fluoreszenzlebensdauer des Donors τ_{fl}^D , dem Orientierungsfaktor κ^2 , dem Abstand zwischen dem Donor und dem Akzeptor r , dem Brechungsindex n des Mediums und dem Überlappungsintegral J abhängig.

Das Überlappungsintegral stellt das Ausmaß der spektralen Überlappung zwischen dem Emissionsspektrum des Donors ($F^D(\lambda)$) und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors $\epsilon^A(\lambda)$ dar (siehe Abbildung 2.9 rechts). $J(\lambda)$ lässt sich als

$$J(\lambda) = \int_0^\infty F^D(\lambda) \epsilon^A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \quad (2.12)$$

beschreiben.

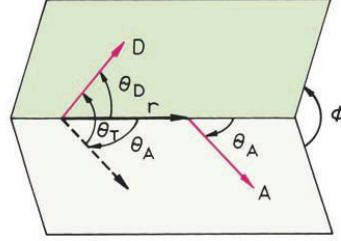


Abbildung 2.10: Darstellung des Orientierungsfaktors und dessen Abhängigkeit von den Dipolen des Akzeptors und Donors. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis des Verlages aus Ref. [65] entnommen und bearbeitet.

Der Orientierungsfaktor κ^2 beschreibt die relative Orientierung der Übergangsdipole des Donors und Akzeptors im Raum. Der Orientierungsfaktor wird definiert als

$$\kappa^2 = (\cos\theta^T - 3\cos\theta^D\cos\theta^A)^2 = (\sin\theta^D\sin\theta^A\cos\Phi - 2\cos\theta^D\cos\theta^A)^2, \quad (2.13)$$

wobei θ^T der Winkel zwischen dem Übergangsdipol des Donors und dem Übergangsdipol des Akzeptors ist. θ^A und θ^D sind die Winkel zwischen dem Dipol des Akzeptors (θ^A) bzw. des Donors (θ^D) und dem Vektor $\vec{r}$, der den Donor und den Akzeptor miteinander verbindet. Φ beschreibt den Winkel zwischen den Ebenen, die aus dem Vektor r und der Richtung des Dipols vom Donor bzw. Akzeptor gebildet werden (siehe Abbildung 2.10).

Die Gleichung 2.11 kann mit dem Förster-Radius (R_0) vereinfacht werden. Daraus folgt

$$k_{FRET}(r) = \frac{1}{\tau_{fl}^D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6. \quad (2.14)$$

Der Förster-Radius (R_0) wird definiert als der Abstand, bei dem die Effizienz des Förster Resonanzenergietransfers 50% beträgt. Die typischen Werte für den Förster-Radius liegen zwischen 50 und 100 Å.⁸⁸ Der Ausdruck für den Förster-Radius lautet

$$R_0^6 = \frac{\Phi_{fl}^D \kappa^2 9 \ln(10)}{128\pi^5 n^4} \cdot J(\lambda). \quad (2.15)$$

Die FRET-Effizienz η_{FRET} kann als Verhältnis von k_{FRET} zu der Summe von k_{FRET} und weiteren strahlenden k_r und nicht strahlenden Prozessen k_{nr} betrachtet

werden. Unter bekanntem Förster-Radius und Donor-Akzeptor Abstand lässt sich ebenfalls η_{FRET} vorhergesagt werden.

$$\eta_{FRET} = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET} + k_r + k_{nr}} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (2.16)$$

Bis zum diesem Punkt wurde eine FRET beschrieben, in der das Donor-Akzeptor-Paar eine definierte Abstand aufweisen. Der Energietransfer kann allerdings auch in einer Lösung stattfinden, in der der Akzeptor nicht mit dem Donor durch einen Linker verbunden ist. In diesem Fall weisen die die Abstände zwischen dem Akzeptor und dem Donor eine größere Verteilung auf. Unter Anwendung folgender Gleichung lässt sich η_{FRET} ebenfalls berechnen

$$\eta_{FRET} = 1 - \frac{F^{DA}}{F^D}, \quad (2.17)$$

wobei F^D die relative Fluoreszenzintensität des Donors in Abwesenheit des Akzeptors und F^{DA} in Anwesenheit dieses ist. Diese Definition gilt sowohl bei miteinander verlinkten Donor-Akzeptor-Paaren als auch Donor-Akzeptor-Paare, bei denen beide Moleküle nicht miteinander verbunden sind. Im letzteren Fall lässt sich das Verhältnis der beiden Intensitäten mit der Akzeptorkonzentration $[A]$ und der kritischen Konzentration A_0 mittels folgender Gleichung berechnen

$$\frac{F^{DA}}{F^D} = 1 - \sqrt{\pi} \cdot \frac{[A]}{A_0} \cdot e^{\left(\frac{[A]}{A_0}\right)^2} \cdot \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{[A]}{A_0}} e^{-x^2} dx\right). \quad (2.18)$$

Die kritische Konzentration gibt die Stoffmenge des Akzeptors pro Volumen an, die für einen Energietransfer mit einer Effizienz von 76% benötigt ist. Der Ausdruck für die kritische Konzentration lautet

$$A_0 = \frac{3}{2\pi^{\frac{3}{2}} N_A R_0^3}. \quad (2.19)$$

Hierfür werden der Förster-Radius (R_0 , siehe Gleichung 2.15) und die Avogadro-Konstante (N_A) benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Effizienz eines möglichen Förster Resonanzenergietransfers abgeschätzt werden. Die Abschätzung erfolgt mittels der Gleichungen 2.17 und 2.18.

2.2.3 Triplett-Triplett-Annihilation

Bei der Untersuchung der aromatischen Carbonyle mittels der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie ist eine Photoemission als Folge der Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) möglich. Diese ist z.B. bei Tx bereits bekannt.⁸⁹ Die (TTA) ist ein bimolekularer Löschprozess, der aufgrund der langen Lebensdauer von den angeregten Triplett-Zuständen auftreten kann. Befindet sich ein Molekül bereits in seinem tiefsten angeregten Triplett-Zustand, zerfällt dieses ohne äußere Einwirkungen in seinen Grundzustand (k_0). Die Lebensdauer des Triplett-Zustands kann allerdings durch Selbstlöschung (Gleichung 2.21) oder TTA (Gleichungen 2.22 und 2.23) verkürzt werden.



Wechselwirkt ein Molekül in seinem Triplett-Zustand mit einem weiteren Molekül in seinem Grundzustand, kann die beobachtete Ratenkonstante (k_1) mit der Gleichung 2.24 beschrieben werden. $[M]_0$ ist die Konzentration des Moleküls vor seiner Anregung und k_q ist die Selbstlöschungsratekonstante.

$$k_1 = k_0 + k_q \cdot [M]_0 \quad (2.24)$$

Durch die Wechselwirkung zweier Moleküle im Triplett-Zustand kann ein Molekül in seinen S_1 -Zustand angeregt werden. Gleichzeitig zerfällt das zweite Molekül in seinen Grundzustand. Der Zerfall des Moleküls in den S_1 -Zustand kann entweder durch die Emission eines Photons (Fluoreszenz $h\nu_2$) erfolgen oder es kann durch ISC in seinen Triplett-Zustand zurückkehren (Abbildung 2.11).

Findet TTA beim Zerfall des T_1 -Zustands statt, wird die Veränderung der Konzentration der angeregten Moleküle in einer bestimmten Zeit mit der folgenden Gleichung beschrieben.⁹⁰

$$\frac{d[{}^3M^*]}{dt} = -k_1[{}^3M^*] - \underbrace{\frac{1}{2} \cdot \check{k}_{TTA}}_{k_{TTA}} \cdot [{}^3M^*]^2 \quad (2.25)$$

$[{}^3M^*]$ ist die Konzentration des Triplets und $\check{k}_{TTA}$ eine Ratenkonstante zweiter Ordnung für den Zerfall des Moleküls durch TTA. Der Faktor $\frac{1}{2}$ wird in der Gleichung

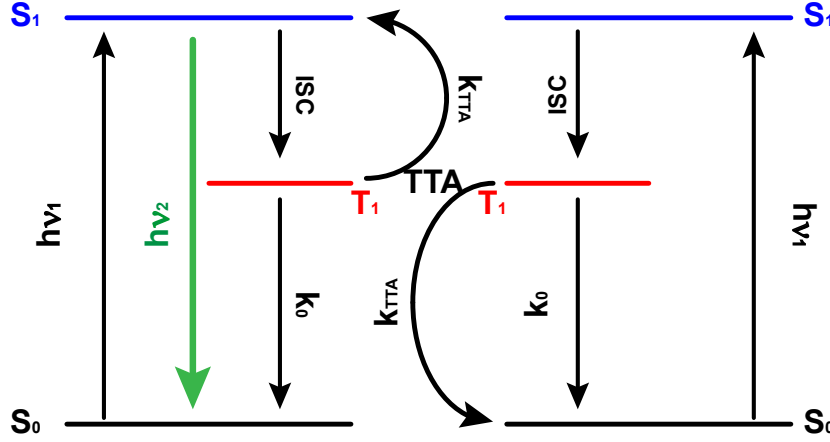


Abbildung 2.11: TTA-Prozesses zwischen zwei Molekülen in ihrem Triplett-Zustand. Nach der Photoanregung der Moleküle ($h\nu_1$) und Relaxation durch ISC in dem T_1 -Zustand können sich zwei Moleküle miteinander treffen. Während ein Molekül in den S_1 -Zustand angehoben wird, zerfällt das zweite in den Grundzustand. Das Molekül in dem S_1 -Zustand emittiert nun ein Photon ($h\nu_2$).

chung eingeführt, da nach der TTA die Mehrheit der Moleküle, die sich in dem angeregten Singulett-Zustand befinden, wieder in den angeregten Triplett-Zustand zurückkehren. Folglich wird durch die TTA nur ein Molekül bei diesem Prozess "verbraucht".⁹¹ Zur Vereinfachung der Lösung der Kinetik der TTA wurde $\frac{1}{2} \cdot k_{TTA}$ mit k_{TTA} gekürzt. Die analytische Lösung des konkurrierenden Zerfalls erster und zweiter Ordnung lautet⁹⁰

$$[{}^3M^*] = [{}^3M^*]_0 \frac{1 - \beta}{e^{k_1 \cdot t} - \beta}, \quad (2.26)$$

wobei $[{}^3M^*]_0$ die Anfangskonzentration des Moleküls im Triplett-Zustand ist und der Parameter β den Zerfall beschreibt, der mittels des TTAs stattfindet. β wird unter Anwendung von folgender Gleichung berechnet⁹⁰

$$\beta = \frac{k_{TTA}[{}^3M^*]_0}{k_1 + k_{TTA}[{}^3M^*]_0}. \quad (2.27)$$

Wird die Änderung der Konzentration des angeregten Moleküls in seinem Triplett-Zustand mit der Zeit mittels der Blitzlichtphotolyse nachverfolgt, wird die Differenzabsorption (ΔA) des Triplett-Zustands gemessen. Es gilt

$$\Delta A = [{}^3M^*] \cdot \Delta \epsilon_T \cdot d \cdot \Phi_T, \quad (2.28)$$

wobei $\Delta \epsilon_T$ der Differenzabsorptionskoeffizient des Triplett-Zustands des Moleküls,

d die Weglänge des Lichts und Φ_T die Triplettquantenausbeute des Moleküls sind. Durch das Einsetzen der Gleichung 2.28 in der Gleichung 2.22 ergibt sich⁹¹

$$\frac{\Delta A}{dt} = -k_1 \cdot \Delta A - \underbrace{\frac{\frac{1}{2} \cdot \check{k}_{TTA}}{\Delta \epsilon_T \cdot d \cdot \Phi_T}}_{\check{k}_{TTA}} \cdot \Delta A^2. \quad (2.29)$$

Die Lösung der Differentialgleichung mit ΔA_0 als Anfangsdifferenzabsorption ist⁹¹

$$\Delta A(t) = \frac{k_1}{e^{k_1 t} \cdot (\check{k}_{TTA} + \frac{k_1}{\Delta A_0}) - \check{k}_{TTA}}. \quad (2.30)$$

Die Triplett-Triplett-Annihilation wird in dieser Arbeit über ein zeitaufgelöstes Fluoreszenzsignal $I_{fl,TTA}$ beobachtet. Durch Integration kann dieses in ein zeitunabhängiges Fluoreszenzsignal $N_{fl,TTA}$ umgerechnet werden.^{90,92}

$$N_{fl,TTA} = \int_0^\infty I_{fl,TTA} dt = \int_0^\infty \Phi_{fl} \cdot k_{TTA} \cdot [^3M^*]^2 dt. \quad (2.31)$$

Hierbei wird die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} in die Gleichung eingeführt, da der Anteil an Molekülen, die sich nach der TTA in dem Singulett-Zustand befinden, fluoreszieren werden. Durch das Einsetzen der Gleichungen 2.26 und 2.27 in die Gleichung 2.31 kann die genaue Beziehung zwischen $N_{fl,TTA}$ und der Konzentration der angeregten Moleküle $[^3M^*]$ in ihrem Triplett-Zustand erstellt werden. Da die Konzentration der angeregten Moleküle proportional zur Anregungsenergie (Laserenergie) ist, kann mit der Gleichung 2.31 ebenfalls die genaue Beziehung zwischen der Anregungsenergie und $N_{fl,TTA}$ erstellt werden. Die Auswertungen erfolgen hierbei häufig unter Verwendung zweier Grenzfälle.⁹² Die Grenzfälle in der TTA sind I) hohe ($k_1 \ll k_{TTA} \cdot [^3M^*]_0$) und II) schwache Triplett-Triplett-Annihilation ($k_1 \gg k_{TTA} \cdot [^3M^*]_0$). Da im Rahmen dieser Arbeit, eine schwache Triplett-Triplett-Annihilation von Belang ist, wird nur diese in diesem Abschnitt erläutert.

Wenn $k_1 \gg k_{TTA} \cdot [^3M^*]_0$ ist, kann der zweite Term aus der Gleichung 2.25 vernachlässigt werden. In diesem Fall lautet die Lösung der Gleichung

$$[^3M^*] = [^3M^*]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (2.32)$$

bzw. in der Blitzlichtphotolyse gilt es

$$[\Delta A] = [\Delta A]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}. \quad (2.33)$$

Die Gleichungen stellen den monoexponentiellen Zerfall des Triplett-Zustands als Funktion der Zeit dar. Das Verhalten der Fluoreszenzintensität als Funktion der Zeit erfolgt in diesem Grenzfall durch das Einsetzen der Gleichung 2.32 in die Gleichung

2.31⁹²

$$N_{fl,TTA} = \int_0^\infty \Phi_{fl} \cdot k_{TTA} \cdot [^3M^*]_0^2 \cdot e^{-2k_1 \cdot t} dt. \quad (2.34)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Fluoreszenzintensität aus der TTA mit $2k_1$ abnimmt. Durch die Integration der Gleichung wird die quantitative Beziehung der Konzentration des Moleküls (Anregungsenergie) mit $N_{fl,TTA}$ erstellt.⁹²

$$N_{fl,TTA} = \frac{\Phi_{fl} \cdot k_{TTA} \cdot [^3M^*]_0^2}{2 \cdot k_1}. \quad (2.35)$$

Das Ergebnis des Integrals im Grenzfall einer schwachen TTA zeigt einen quadratischen Zusammenhang zwischen $N_{fl,TTA}$ und der Konzentration der angeregten Moleküle bzw. mit der Anregungsenergie (Laserenergie).⁹²

2.2.4 Diffusionslimitierte Prozesse

In einer Lösung sind diffusionlimitierte Prozesse solche, die nur von der Geschwindigkeit der Diffusion der Moleküle abhängig sind.⁹³ Diese Prozesse weisen eine Kinetik zweiter Ordnung auf und ihre Differentialgleichung lautet

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -k_{diff}[M^*][P], \quad (2.36)$$

wobei $[M^*]$ die Konzentration des angeregten Moleküls ist und $[P]$ die Konzentration des Partners. Da die Konzentration der angeregten Moleküle ($[M^*]$) im Vergleich zur Konzentration des Partners viel kleiner ist, kann dieser Prozess als Prozess pseudoerster Ordnung betrachtet werden. Daraus folgt

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -\tilde{k}_{diff}[M^*]. \quad (2.37)$$

Die Lösung der Gleichung ergibt

$$[M^*](t) = [M^*]_0 \cdot e^{\tilde{k}_{diff} \cdot t}, \quad (2.38)$$

wobei $\tilde{k}_{diff}$ von der Konzentration des Partners ($\tilde{k}_{diff} = k_{diff} \cdot [P]$) abhängt.

Die Diffusionsratenkonstante ist vom Lösungsmittel abhängig und lässt sich mit folgender Gleichung berechnen

$$k_{diff} = \frac{8 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta}. \quad (2.39)$$

Hier ist R die Gaskonstante und η die Viskosität des Lösungsmittels bei der Tem-

peratur T .

3 Photophysikalische Vorarbeiten zu Thioxanthon und Acridon

In diesem Abschnitt werden die bekannten photophysikalischen Parameter von Thioxanthon und Acridon behandelt. Thioxanthon wurde bereits ausführlich von Dr. Villnow in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gilch untersucht.⁶¹ Im Gegensatz dazu ist wenig von der Photophysik des Acridons bekannt. In diesem Abschnitt wird eine kurze Zusammenfassung der Vorarbeiten zu Thioxanthon und Acridon mit den wichtigsten photophysikalischen Parametern, die für diese Arbeit notwendig sind, gegeben. Eine vollständige Zusammenfassung der Vorarbeiten zu Thioxanthon kann in Ref. [61] nachgeschlagen werden.

3.1 Thioxanthon

Thioxanthon wurde im Laufe der Jahre in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gilch auf seine photophysikalischen Eigenschaften ausführlich charakterisiert. Thioxanthon ist ein aromatisches Carbonyl und das Schwefelanalogon von Xanthon. Thioxanthon Derivate sind in der Photochemie besonders interessant. Die Derivate 2- und 4-Isopropylthioxanthon werden in der Industrie als Photoinitiatoren angewendet.⁹⁴

Über einen Zeitraum von 40 Jahren wurde festgestellt, dass **I:** Thioxanthon's Fluoreszenzquantenausbeute stark vom Lösungsmittel abhängig ist,^{95,96} **II:** Thioxanthon eine positive Solvatochromie aufweist, **III:** der Stokes-Shift zwischen dem Absorptionsmaximum und dem Emissionsmaximum mit steigender Polarität zunimmt⁹⁷ und **IV:** ein Derivat von Thioxanthon eine nahezu isoenergetische Lage des oberen Triplett-Zustands und des unteren angeregten Singulett-Zustands in protischen Lösungsmitteln aufweist.⁸⁹

Aufgrund von jeder neuen Beobachtung wurde ein neues kinetisches Modell entwickelt.^{95,98,99} Villnow *et. al* untersuchten Thioxanthon in unterschiedlichen Lösungsmitteln und stellten ein weiteres Modell für Thioxanthon in Cyclohexan¹⁰⁰ und Thioxanthon in verschiedenen protischen Lösungsmitteln⁶³ auf. Im Gegensatz zu den früheren Modellen erklärt das neue Modell die oben genannten Phänomene. Bei diesem Modell weist Tx in protischen Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen auf.⁶³ Dieses Modell wurde von quantenchemischen Berechnungen unterstützt.¹⁰¹ Da im Rahmen dieser Arbeit Thioxanthon ausschließlich in Methanol untersucht wurde, wird hier das entsprechende kinetische Modell erklärt (Abbildung

3.1).

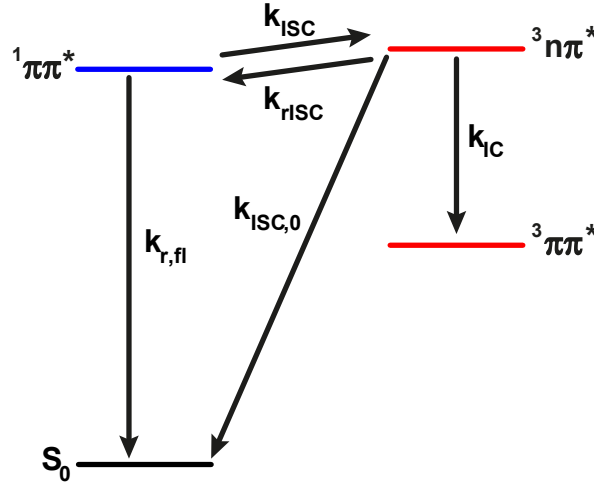


Abbildung 3.1: Kinetisches Schema des Thioxanthons in protischen Lösungsmitteln.

Die drei energietiefsten angeregten Zustände von Thioxanthon in Methanol sind der $^1\pi\pi^*$ Singulett-Zustand mit einer adiabatischen Energie von 3,04 eV (experimentell)⁶³, der $^3n\pi^*$ Triplett-Zustand mit einer isoenergetischen adiabatischen Energie von 3,05 eV (experimentell)⁶³ und der unterste $^3\pi\pi^*$ Triplett-Zustand mit einer adiabatischen Energie von 2,66 eV (QC-Berechnungen).¹⁰¹ Durch die Anregung Thioxanthons wird es in den $^1\pi\pi^*$ -Zustand überführt. Anschließend findet mit einer Zeitkonstante von ~ 10 ps eine Gleichgewichtseinstellung mit dem $^3n\pi^*$ -Zustand statt.⁶³ Die Ratenkonstanten der einzelnen Übergänge (Interkombination und reverse Interkombination) betragen $k_{ISC} = 6,39 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1}$ und $k_{rISC} = 1,2 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1}$.⁶³ Anschließend erfolgt die Entvölkerung beider Zustände durch drei Kanäle. **I:** Durch Fluoreszenz aus dem Singulett-Zustand. Die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt $\Phi_{fl} = 0,12$ und die strahlende Ratenkonstante k_{rad} liegt bei $7,7 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$.⁶³ **II:** Durch die ISC aus dem oberem Triplett-Zustand ($^3n\pi^*$) in den elektronischen Grundzustand. Die Ratenkonstante beträgt $k_{ISC,0} = 3,3 \cdot 10^8 \text{s}^{-1}$.⁶³ **III:** IC zwischen dem $^3n\pi^*$ - und dem $^3\pi\pi^*$ -Zustand. Die Ratenkonstante von dem Übergang liegt bei $k_{IC,0} = 6,9 \cdot 10^8 \text{s}^{-1}$.¹⁶³ und die Triplettquantenausbeute des $^3\pi\pi^*$ -Zustands beträgt $\Phi_T 0,6$. Aus dem unterem Triplett-Zustand erfolgt der Übergang in den elektronischen Grundzustand. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Acridon ebenfalls untersucht. Dieses Molekül wurde ausgewählt, da es ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand aufweisen sollte. Weiterhin besitzt dieses Molekül eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich zu Thioxanthon.

3.2 Acridon

Acridon besitzt im Unterschied zu Thioxanthon eine 4-Pyron Einheit als zentralen Ring. Acridon hat verschiedene potentielle Anwendungsmöglichkeiten. Es kann in der Molekularbiologie als Marker für Neuropeptide¹⁰² verwendet werden. Es könnte in der Medizin als Antiseptikum¹⁰³ und als Wirkstoff gegen Malaria^{104–106} eingesetzt werden. Außerdem könnte Acridon zur Behandlung von Krebserkrankungen¹⁰⁷ verwendet werden.

Im Gegensatz zu Thioxanthon wurde Acridon hinsichtlich seiner Photophysik wenig charakterisiert. Siegmund *et. al.* postulierten ein ähnliches kinetisches Modell wie für Tx (siehe Abschnitt 3.1).^{108,109} Dieses Modell wurde von Rai-Constapel *et. al* im Jahr 2016 mittels quantenchemischer Berechnungen bestätigt.¹¹⁰ Sowohl in Acetonitril als auch in Methanol besitzt Acridons energietiefster Singulett-Zustand einen $^1\pi\pi^*$ Charakter. Die adiabatische Energie des Zustands beträgt 3,30 eV in Acetonitril und 3,22 eV in Methanol. Der $^3n\pi^*$ Triplett-Zustand besitzt eine adiabatische Energie von 3,30 eV in Acetonitril und 3,56 eV in Methanol. Die adiabatische Energie des $^3\pi\pi^*$ Triplett-Zustands liegt bei 2,68 eV in Acetonitril und 2,53 eV in Methanol. Des Weiteren zeigt Acridon ein ähnliches Verhalten wie Thioxanthon. Aus experimentellen Ergebnissen folgerten Siegmund *et. al.*, dass der obere Triplett-Zustand ($^3n\pi^*$) ein Desaktivierungsweg des Singulett-Zustands ist. Rai-Constapel *et. al* erweiterten diese Aussage und postulierten ein mögliches Gleichgewicht zwischen dem Singulett- und dem oberen Triplett-Zustand, das sich innerhalb von wenigen ps einstellen soll. Rai-Constapel *et. al* berechneten eine Zeitkonstante von ~ 18 ps¹¹⁰ in Acetonitril. Ähnlich zu Thioxanthon erfolgt die Entvölkerung der Zustände durch die Fluoreszenz, die ISC aus dem oberen Triplett-Zustand in den Grundzustand und die IC aus dem oberen in den unteren Triplett-Zustand. Im Gegensatz zu Thioxanthon liegt der $^3n\pi^*$ -Zustand energetisch höher als der $^1\pi\pi^*$ -Zustand. Infolgedessen liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Singulett-Zustands. Daraus folgt eine geringe Entvölkerung des oberen Triplett-Zustands durch IC in den unteren Triplett-Zustand.

3.3 Derivate

In den Abschnitten 3.1 und 3.2 wurde das Gleichgewicht zwischen dem Singulett- und dem oberen Triplett-Zustand erwähnt. Dieses Gleichgewicht hängt allerdings stark von der Auswahl des Lösungsmittels ab. Bei der Anwendung eines aromatischen Carbonyls in einem OLED findet durch die Änderung der umgebenden Moleküle (z.B Lösungsmittel, Feststoffmatrix) eine Änderung der energetischen Lagen der Zustände des Carbonyls statt. Daraus folgt ein möglicher Verlust des Gleichgewichts zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand und folglich ein Verlust einer schnellen reversen Interkombination. Diese schnelle reverse Interkombination kann allerdings durch die gezielte Funktionalisierung des aromatischen Car-

bonyls wiederhergestellt werden. Es wäre außerdem mittels geeigneten funktionellen Gruppen eine Verschiebung des Gleichgewichts auf der Seite des tiefsten angeregten Singulett-Zustands möglich. Durch diese Verschiebung könnte z.B. die Fluoreszenzquantenausbeute des Derivats im Vergleich zum nicht funktionalisierten Carbonyl gesteigert werden.

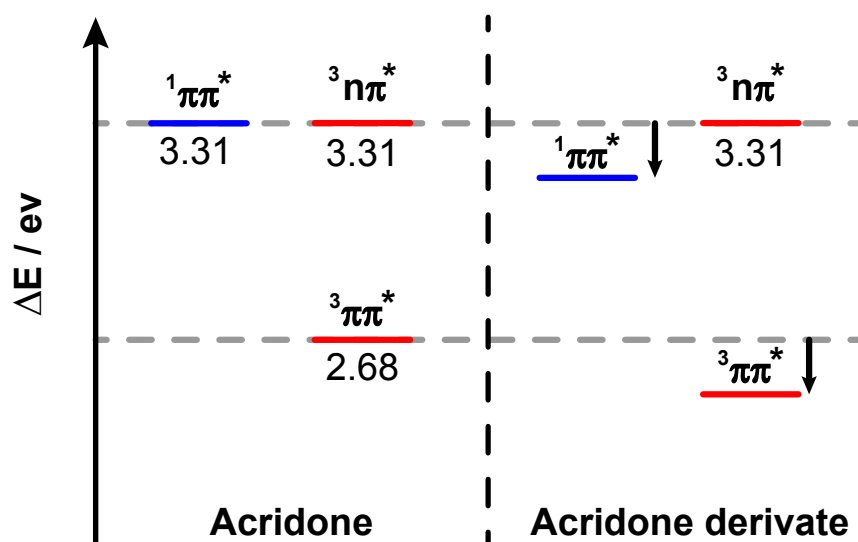


Abbildung 3.2: Zustandsdiagramm von Acridon und einem Acridon-Derivat in Acetonitril. Die Energieveränderung der Zustände soll die Auswirkungen der Substituion an einem aromatischen Carbonyl darstellen. Die Energien und die elektronische Konfiguration der Zustände (links) wurden aus Ref. [110] entnommen.

Im den quantenchemischen Berechnungen wurde festgestellt, dass sowohl der Singulett-Zustand als auch der untere Triplett-Zustand $\pi\pi^*$ -Zustände sind. Der obere Triplett-Zustand besitzt im Gegensatz dazu eine $n\pi^*$ -Konfiguration (Abbildung 3.2). Zur Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des Singulett-Zustands muss die Energie des $\pi\pi^*$ -Zustands abgesenkt werden. Gleichzeitig soll die Energie des $n\pi^*$ -Zustands nicht verändert werden. Die Absenkung des Energieunterschieds zwischen dem π - und dem π^* -Molekülorbital kann entweder durch die Absenkung der Energie des π^* -Molekülorbitals oder durch die Anhebung der Energie des π -Molekülorbitals erfolgen. Eine Absenkung der Energie des π^* -Molekülorbitals würde allerdings als Folge haben, dass der $n\pi^*$ -Zustand seine Energie absinkt. Folglich muss zur Absenkung der Energie des $\pi\pi^*$ -Zustands die Energie des π -Molekülorbitals angehoben werden.

Die Grenzorbitale von Acridon, die von Rai-Constapel *et. al* berechnet worden sind,¹¹⁰ zeigen, dass das π -Molekülorbital des aromatischen Carbonyls an den Ringpositionen 2 und 7 eine hohe Elektronendichte aufweist. Gleichzeitig weisen das n - und das π^* -Orbital Knoten an diesen Positionen auf (Abbildung 3.3). Eine gezielte

Destabilisierung des π -Orbitals ist durch eine zusätzliche Elektronendichte am Ring, die durch die Substituenten eingebracht wird, möglich. Infolgedessen sollen an diesen Positionen Substituenten mit einem positiven mesomeren Effekt (+M)¹¹¹ wie z.B. Alkohol- (-OH), Ether- (-OR) und Aminogruppen (-NH₂) und bzw. oder mit einem positiven induktiven Effekt (+I)¹¹¹ wie z.B. Alkylreste angebracht werden. Da das n_0 und das π^* Orbital an diesen Stellen Knotenpunkten besitzen, bleiben diese unbeeinflusst. Aufgrund dessen wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere monosubstituierte Thioxanthane und Acridone untersucht. Diese wurden an ihrer 2. Position substituiert, wobei die funktionelle Gruppe mindestens einen der oben benannten Effekte aufwies.

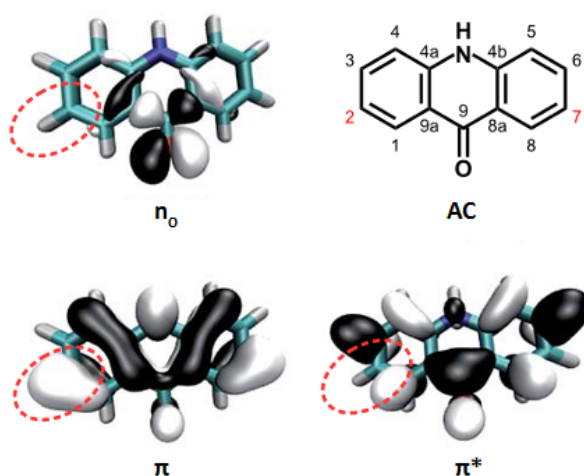


Abbildung 3.3: Relevante Molekülorbitale von Acridon. Die geeignete Position für die Substitution wurde mit einem roten Kreis markiert. Die Abbildungen wurden mit Erlaubnis des Verlages vom Ref. [110] entnommen und von Kristoffer Thom bearbeitet.

4 Materialien und Methoden

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Chemikalien sowie die vor den Messungen notwendigen Arbeitsschritte erläutert. Des Weiteren werden die stationären und zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden und die hiermit verbundenen experimentellen Details erläutert.

4.1 Verwendete Chemikalien

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Chemikalien 2-Amino-Thioxanthon (Tx -NH₂), 2-Methyl-Thioxanthon (Tx-Me), 2-Methoxy-Thioxanthon (Tx-OMe) und 2-Methyl-Acridon (Ac-Me) wurden von Patrick Siegfeld und Dr. Torsten Lechner am Lehrstuhl für Organische Chemie (HHU) in der Arbeitsgruppe von Klaus Schaper synthetisiert. Informationen über die Synthesevorschriften, Ausbeuten, Reinheit befinden sich unter der Referenz [112].

4.2 Probenvorbereitung

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden gelöst und untersucht. Sie wurden, sofern nicht anders angegeben, in Quarzglasküvetten (QS) der Firma *Hellma Analytics* gemessen deren Schichtdicke 1 cm betrug. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

4.2.1 Sauerstoffbefreiung der Proben

In Untersuchungen, bei denen das Quenchen der angeregten Zustände der Moleküle mittels Sauerstoff unerwünscht war, wurden die Lösungen mit Argon, Stickstoff oder Lachgas bei 1 bar für 30 bis 60 Minuten gespült. Das verwendete Gas wurde zuvor durch zwei Gaswaschflaschen geleitet, die mit dem verwendeten Lösungsmittel gefüllt waren. Mittels des Lösungsmittels in den Gaswaschflaschen wurden Konzentrationsänderungen in der Probe minimiert, die durch das Verdampfen des Lösungsmittels verursacht werden. Während des Verlaufs der Messungen wurden die Lösungen weiter gespült.

Tabelle 4.1: Übersicht der kommerziell erhältlichen Substanzen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Substanz	Reinheit	Hersteller
Thioxanthon	97%	Sigma Aldrich
Acridon	>98%	TCI
2-Amino-Acridon	>98%	Sigma Aldrich
2-Methoxy-Acridon	n/a	Sigma Aldrich
N-Methyl-Acridon	n/a	Sigma Aldrich
2-Chloropyrimidin	95%	Sigma Aldrich
1,4-Dichlorbenzol	99%	TCI
Fluorbenzol	99 %	Sigma Aldrich
Desoxythymidin	99 %	Sigma Aldrich
Coumarin 102	n/a	Radiant Dyes Laser
1,L-Tyrosin	$\geq 99\%$	Sigma Aldrich
Desoxythymidin	$\geq 99\%$	Sigma Aldrich
Acetonitril	HPLC Gradientenqualität	Fischer Scientific
Ethanol	$\geq 99,8\%$	Sigma Aldrich
Methanol	HPLC Gradientenqualität	VWR, Merck
Argon	N50	Air Liquide
Stickstoff	N50	Air Liquide
N ₂ O	N25	Air Liquide

4.3 Stationäre Spektroskopie

4.3.1 UV/Vis-Absorptionspektroskopie

Bei der Absorptionsspektroskopie werden die Proben mit monochromatischer Strahlung im ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis) Wellenlängenbereich bestrahlt und die transmittierte Strahlungsintensität gemessen. Findet eine Absorption der Photonen durch die Moleküle statt, wird die Intensität des transmittierten Lichts abgeschwächt. Die Absorption ergibt sich aus dem Logarithmus des Verhältnisses der Intensität I_0 und der Intensität I_T (Gleichung 4.1). I_0 ist die Intensität des Messstrahles nach der Transmission durch das Lösungsmittel (Referenz). I_T ist die Intensität des Messstrahles nach der Transmission durch die zu untersuchende Probe. Bei der Absorption gilt das Lambert-Beersche Gesetz. Die Absorption eines Moleküls bei einer bestimmten Wellenlänge ist von der Schichtdicke der Küvette d , der Konzentration c und dem Absorptionskoeffizient $\epsilon(\lambda)$ der Probe abhängig. Befinden sich mehrere Komponenten in einer Probe, ist die Absorption eine Summe der Absorptionen von den einzelnen Komponenten.¹¹³

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I_T} = d \cdot \sum_i \epsilon_i(\lambda) \cdot c_i \quad (4.1)$$

Für die Aufnahme der Absorptionsspektren wurden der Spektrometer Cary 4000 der Firma *Agilent Technologies* und das Spektrometer Lambda 19 der Firma *Perkin Elmer* verwendet. Die Messungen erfolgten mit einem Bandpass von 1 nm in 1 nm Schritten und einer Vorschubgeschwindigkeit von $240 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$.

4.3.2 Fluoreszenzspektroskopie

In der Fluoreszenzspektroskopie werden die emittierte Photonen aus dem angeregten Singulett-Zustand eines Moleküls gemessen. Die Fluoreszenzspektroskopie lässt sich in zwei Untersuchungsarten unterscheiden. Bei der Emissions-Fluoreszenzspektroskopie wird ein Molekül mit monochromatischem Licht angeregt und dessen Emission wird in einem definierten spektralen Bereich detektiert. Die erhaltenen Emissionsspektren geben Information über die strahlenden Zerfälle aus den Singulett-Zuständen. Die zweite Untersuchungsart ist die Anregungs-Fluoreszenzspektroskopie. Hierbei wird die Intensität der Emission eines Moleküls bei einer voreingestellten Wellenlänge detektiert während die Anregungswellenlänge verändert wird. Im Gegensatz zu den Emissionsspektren geben die Anregungsspektren Informationen über die Wellenlängen, die nach der Anregung des Moleküls zur Emission von Photonen führt. Aufgrund von Kasha's Regel (siehe Abschnitt 2.1.1) sind bei der Mehrheit der Fälle Absorptions- und Anregungsspektrum ähnlich.^{64,114}

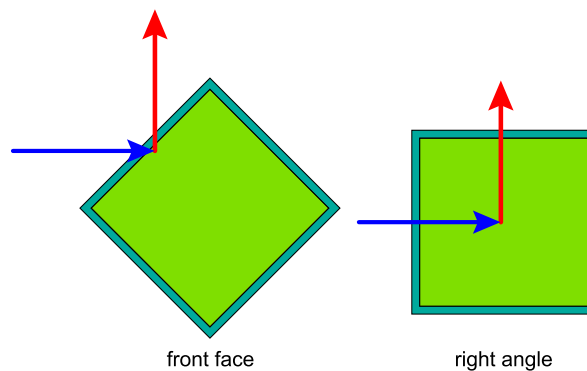


Abbildung 4.1: Darstellung der unterschiedlichen Geometrien, die im Rahmen dieser Arbeit bei der Fluoreszenzspektroskopie verwendet wurden. Die blauen Pfeile stellen die Propagationsrichtung des Anregungslichtes dar. Die roten Pfeile zeigen die rotverschobene Emission. Die Spitze des roten Pfeils deutet auf die Richtung hin, in der sich der Detektor befindet.

Bei der Fluoreszenzspektroskopie kann die Detektion der emittierten Photonen

unter verschiedenen Geometrien erfolgen (Abbildung 4.1). In Rahmen dieser Arbeit wurde die Emission bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie in einer *front face* Geometrie detektiert. Bei der stationären Fluoreszenzspektroskopie wurde die Emission in einer rechtwinkligen (*right angle*) Geometrie detektiert .

Die *front face* Geometrie wird vor allem bei Proben mit einer hohen optischen Dichte ($A_{\lambda_{exc}}$) bei der Anregungswellenlänge angewendet. Da die Intensität des Anregungslichts mit dem Faktor ($10^{-A_{\lambda_{exc}}}$) abnimmt, ist die Eindringtiefe des Lichts in der Probe bei hohen optischen Dichten gering. Die Emission, die als Folge der Anregung des Moleküls auftritt, erfolgt im Wesentlichen aus dem Bereich, der durch die Eindringtiefe gegeben ist. Folglich findet bei der *front face* Geometrie die Fluoreszenz unmittelbar nach dem Eintritt des Lichtes in der Probe statt.

Bei der *right angle* Geometrie wird das emittierte Licht senkrecht zum Anregungslicht detektiert. Aufgrund der Absorption der zu untersuchenden Moleküle treten bei Lösungen innere Filtereffekte auf. Diese können in primäre und sekundäre innere Filtereffekte unterteilt werden. Beim Durchdringen der Probe bis zum Detektionsort nimmt die Intensität des Anregungslichts ab (primärer innerer Filtereffekt). Findet eine starke Überlappung zwischen Absorption und Fluoreszenzspektrum statt, werden die emittierten Photonen durch die nicht angeregten Moleküle der Probe absorbiert. Hierbei handelt es sich um einen sekundären inneren Filtereffekt. Ist die optische Dichte einer Probe kleiner 0,05 bei einem Zentimeter Schichtdicke können die inneren Filtereffekte vernachlässigt werden und eine Korrektur ist nicht notwendig. Die Korrektur der inneren Filtereffekte wird in Abschnitt 5.3.1 behandelt.

Unabhängig von der verwendeten Geometrie bei der Fluoreszenzspektroskopie ist eine Lösungsmittelkorrektur notwendig. Aufgrund der Anregung des Lösungsmittels in der Probe weisen Fluoreszenzspektren eine Raman-Bande auf. Zur Entfernung der Bande wird ein Spektrum des reinen Lösungsmittels (I_{LM}) aufgenommen und vom Fluoreszenzspektrum (I_{fl}) mit einem geeigneten Skalierungsfaktor (f) abgezogen. Beide Spektren müssen unter identischen Bedingungen aufgenommen werden.

$$I_{fl,k}(\lambda) = I_{fl}(\lambda) - I_{LM}(\lambda) \cdot f \quad (4.2)$$

Der Skalierungsfaktor berücksichtigt, dass in Gegenwart des gelösten Stoffes weniger Licht zur Raman-Streuung beiträgt. Die Gleichung des Faktors lautet

$$f = 10^{-\frac{A_{\lambda_{exc}}}{p}} \quad (4.3)$$

Durch die Teilung der Absorption mit der Variable p , wird die optische Dichte der Probe bei der Anregungswellenlänge bis zum Detektionsort berechnet. Werden die Emissionsspektren unter Anwendung der *right angle* Geometrie aufgenommen, kann zum Beispiel angenommen werden, dass die Detektion der Emission aus der Mitte

der Küvette stattfindet. Infolgedessen wird $A_{\lambda_{exc}}$, die auf die Dicke der Küvette bezogen ist, mit $p = 2$ geteilt. Diese Gleichung zeigt, wie der Beitrag der Raman-Streuung des Lösungsmittels mit steigender Absorption der Probe abnimmt.

Des Weiteren müssen die Fluoreszenzspektren auf die Intensitätsschwankungen der Anregungsquelle und die spektrale Empfindlichkeit der optischen Komponenten und des Detektors in dem verwendeten Fluoreszenzspektrometer korrigiert werden. Zur Normierung der Intensitätsschwankungen wird während der Detektion der Fluoreszenz die Intensität der Anregungsquelle mittels eines weiteren Detektors erfasst. Die Korrektur der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur erfolgt durch wellenlängenabhängigen Korrekturfaktoren. Somit gilt

$$I_{fl}(\lambda) = \frac{\text{Fluoreszenz}(\lambda) \cdot \text{Faktor}(\lambda)}{\text{Intensität der Anregungsquelle}}. \quad (4.4)$$

Die stationären Fluoreszenzspektren in einer *right angle* Geometrie wurden an einem FluoroMax-3 *Horiba Scientific* aufgezeichnet. Die Messungen erfolgten mit einer Integrationszeit von 0,1 s in 1 nm-Schritten. Die Fluoreszenzspektren, wurden mit einem Bandpass von 1 nm aufgezeichnet. Die Messungen von Thioxanthon und Thioxanthon-Derivate erfolgten mit einem Bandpass von 2 nm aufgrund der geringeren Signalstärke.

Die Korrektur der Fluoreszenz erfolgte automatisch auf die Intensitätsschwankungen der Anregungslampe und auf die spektrale Sensitivität durch das Spektrometer. Die Spektren wurden außerdem auf ihr Lösungsmittel und ihre inneren Filtereffekte korrigiert. Das letztere wird im Abschnitt 5.3.1 ausführlich dargestellt. Alle Emissionspektren, die auf einer Wellenzahlachse dargestellt wurden, wurden mit der zweiten Potenz der Detektionswellenlänge multipliziert.⁶⁵

4.4 Zeitaufgelöste Spektroskopie

4.4.1 Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Bei der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie wird das Anrege/Abfrage- (*pump/probe*) Verfahren verwendet. Dafür werden zwei Laserimpulse benötigt. Der erste Impuls (*pump*) wird zur Anregung der zu untersuchenden Moleküle genutzt. Der zweite Impuls (*probe*) dient zur Abfrage der angeregten Moleküle. Eine zeitliche Verzögerung zwischen der Anregung der Probe und der Abfrage erfolgt durch die Veränderung der Wegstrecke von einem der Impulse. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wegstrecke des Anregungsimpulses verändert. Eine detaillierte Beschreibung des Femtosekunden-UV/Vis-Spektrometers kann in Laimgruber *et. al.*¹¹⁴ sowie in den Referenzen [63, 115, 116] nachgeschlagen werden. Der Aufbau des Femtosekunden-UV/Vis-Spektrometers wird in Abbildung 4.2 dargestellt.

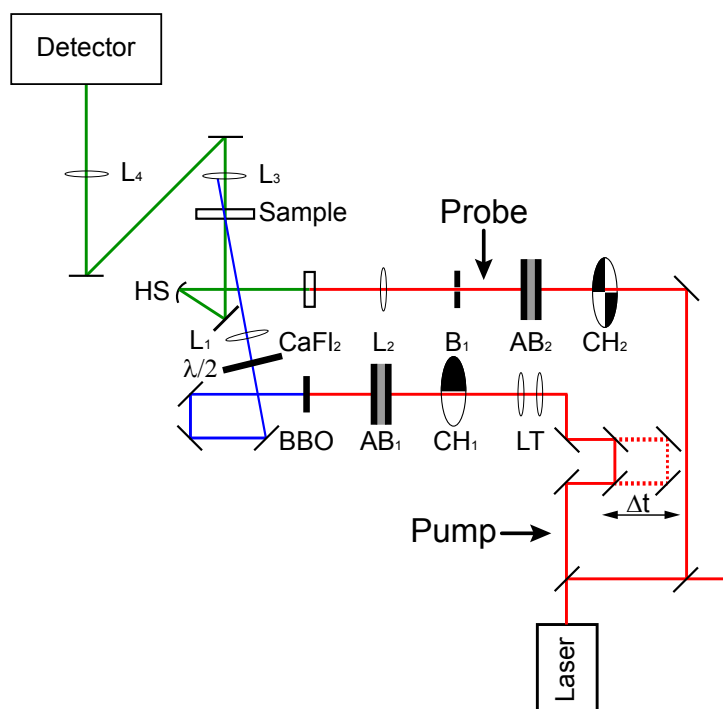


Abbildung 4.2: Darstellung des Femtosekunden-UV/Vis-Spektrometers. Beginnend am Laser wird ein Laserimpuls durch Strahlenteiler in einen Anregungsimpuls (Pump) und einen Abfrageimpuls (Probe) geteilt. Im Strahlengang des Anregungsimpulses befinden sich das Linsenteleskop (LT), der Chopper (CH₁), der Abschwächer (AB₁), ein Beta Barium Borat-Kristall (BBO), eine Lambda-Halbe-Platte ($\lambda/2$) und die Linse (L₁). Im Strahlengang des Abfrageimpulses sind der Chopper (CH₂), der Abschwächer (AB₂), eine Blende (B), die Linse (L₂), die Calciumfluorid-Platte (CaF₂) und der der Hohlspiegel eingezeichnet. Nach der Probe wird der Abfrageimpuls von den Linsen (L₃) und (L₄) im Detektor kollimiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Laserimpulse von einem Libra-Laser/Verstärker-System der Firma *Coherent* erzeugt. Die Laserimpulse besitzen eine Zentralwellenlänge von 800 nm. Die spektrale Breite des emittierten Impulses beträgt ungefähr 12 nm. Die Dauer des Impulses ist ca. 100 fs lang. Die Wiederholrate des Lasers beträgt 1 kHz und hat eine Impulsenergie von ca. 3,4 mJ. Der Laserimpuls wird mittels zweier Strahlenteiler in den Anrege- und den Abfrageimpuls aufgeteilt.

Für die Untersuchung eines Moleküls muss die Frequenz des Anregungsimpulses mit der Frequenz der Absorption des Moleküls übereinstimmen. Eine Veränderung der Frequenz des Anregungsimpulses kann unter Anwendung von zwei Methoden erfolgen. Die Frequenz des Anregungsimpulses kann unter Anwendung von β -Barium-Borat-Kristallen (BBO) verdoppelt (400 nm) bzw. eine Summenfrequenz (266 nm) der Frequenzen von den Wellenlängen 800 nm und 400 nm gebildet werden.^{117–119} Wellenlängen zwischen 490-750 nm können unter Anwendung eines nichtlinearen

optisch parametrischen Verstärkers (**NOPA**) TOPAS-White der Firma *Light Conversion* erzeugt werden.^{120,121} Die Impulse können anschließend unter Anwendung eines BBOs frequenzverdoppelt werden (245-375 nm). In dieser Arbeit erfolgten alle Messungen bei einer Wellenlänge von 400 nm. Aufgrund dessen wird in Abbildung 4.2 nicht der Strahlengang mit dem NOPA dargestellt.

Die oben genannte zeitliche Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls erfolgt über eine optische Verzögerungsstrecke des Anregungsimpulses. Diese Strecke befindet sich direkt nach der ersten Teilung des Laserimpulses und ist bis zu 1 m lang. Nach der Verzögerung des Anregungsimpulses wird der Impuls durch ein Linsenteleskop (LT) auf unter 5 mm verkleinert. Das Teleskop besteht aus zwei Linsen mit einer Brennweite (f) von +750 mm und $f = -150$ mm. Der Impuls wird durch ein geeignetes BBO-Kristall bzw. geeignete BBO-Kristalle frequenzvervielfacht. Da nur ein Teil des Lichtes frequenzvervielfacht werden kann, wird das nicht konvergierte Licht durch drei dichroitische Spiegel entfernt. Anschließend wird der Impuls durch eine Linse (L_1 $f = +200$ mm) in der Probe fokussiert.

Die Leistung des Anregungsimpulses wird über einen einstellbaren Abschwächer (AB_1) reguliert. Der Abschwächer besteht aus einem Drahtgitterpolarisator und einer drehbaren Halbwellenplatte ($\lambda/2$ Platte). Er befindet sich zwischen dem Linsenteleskop und den BBOs. Eine weitere $\lambda/2$ Platte befindet sich zwischen den Kristallen und der fokussierenden Linse (L_1). Diese Platte dient der Einstellung des *magischen* Winkels ($54,7^\circ$) zwischen Polarisation des Anrege- und Abfrageimpulses.^{65,122,123} Dieser Winkel ermöglicht eine Unterdrückung der Signaländerungen verursacht durch die Rotationsdiffusion. Ein rotierender Chopper (Ch_1 , 250 Hz), der sich zwischen dem Abschwächer und dem Linsenteleskop befindet, lässt während einer Messung zwei Impulse zum Probenort hindurch und blockt zwei Impulse ab. Dies erfolgt alternierend.

Aus einem monochromatischen Abfrageimpuls soll ein Abfrageimpuls mit einem breiten spektralen Bereich erzeugt werden. Die spektrale Breite des Impulses entspricht dem Spektralbereich des Differenzspektrums. Die Eigenschaften des breitbandigen Superkontinuums (*Weißlicht*) können durch verschiedene Einstellmöglichkeiten verändert werden. Unter Anwendung eines Abschwächers (AB_2) wird die Energie des eintreffenden Impulses auf ca. 1 μ J eingestellt. Mit einer Blende (B_1) wird die Form und die Größe in der Fokalebene angepasst. Der eintreffende Impuls wird mittels einer Linse L_2 , mit einer Brennweite von 150 mm kurz vor das hintere Ende einer konzentrisch rotierenden 5 mm dicken CaF_2 Platte fokussiert. Nach der richtigen Einstellung der Parameter entsteht ein stabiles Superkontinuum. Im Rahmen dieser Arbeit lag der stabile Spektralbereich zwischen ~ 315 nm und ~ 780 nm. Der Abfrageimpuls wird über einen sphärischen aluminiumbeschichteten Hohlspiegel (HS) mit einer Brennweite von 200 mm und einem planen Spiegel in der Probe fokussiert. Ein rotierender Chopper (CH_2 , 500 Hz), der sich vor dem Abschwächer AB_2 befindet, blockiert jeden zweiten Impuls.

Durch einen schmalen Winkel zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls kommt

es zu einer großen räumlichen Überlagerung der Strahlenwege der beiden Impulse am Probenort. Gleichzeitig können die Anteile des Anregimpulses, welche nicht von der Probe absorbiert werden, blockiert werden. Der transmittierte Abfrageimpuls wird über eine Linse (L_3) kollimiert. Die Fokussierung des Impulses auf der Öffnungsspalte des Detektors erfolgt durch eine weitere Linse (L_4). Beide Linsen sind Sonderanfertigungen der Firma *Lens-optics*. Die achromatischen Linsen bestehen aus einer Calciumfluorid- und einer Quarzlinse. Der eintreffende Abfrageimpuls wird durch das Gitter (*HORIBA Jobin Yvon* 100 Linien) gebeugt und von der Diodenzelle (*Hamamatsu* S3902-512Q, 512 Pixel, 0,5 mm Höhe) detektiert. Aufgrund des breiten Spektralbereichs des Abfrageimpulses wird das kurzwellige Licht (von ~ 315 nm bis ~ 400 nm) durch die Beugung zweiter Ordnung von den Photodioden, die für die Detektion des langwelligen Lichts (von ~ 630 nm bis ~ 800 nm) zuständig sind, ebenfalls detektiert. Infolgedessen befindet sich vor diesen Photodioden der Diodenzelle ein 400 nm Langpassfilter.

Die Differenzabsorption $\Delta A(\lambda)$ wird mittels vier verschiedene Spuren berechnet. Die Detektion der vier Signale erfolgt abwechselnd bei jedem Zeitschritt und bei jedem Scan. Die Signale werden durch verschiedene Einstellungen der zwei Chopper innerhalb von vier Laserimpulsen generiert.

I: Anrege- und Abfrageimpuls werden von beiden Chopperrn abgeblockt. Der Detektor nimmt ein Dunkelsignal ($I(\lambda)_{\text{dark}}$) auf.

II: Der Abfrageimpuls wird vom Chopper (CH_2) abgeblockt. Der Anregungsimpuls wird von der Probe absorbiert. Streulichtbeiträge des Anregungsimpulses ($I(\lambda)_{\text{pump}}$) werden erfasst.

III: Der Anregungsimpuls wird vom Chopper (CH_1) abgeblockt. Der Abfrageimpuls wird von der Probe im Grundzustand absorbiert. Das transmittierende Licht ($I(\lambda)_{\text{probe}}$), das nicht von der Probe absorbiert wurde, wird registriert.

IV: Beide Impulse gelangen in die Probe. Nach der Anregung der Probe wird der Anteil des nicht absorbierten Abfrageimpulses ($I(\lambda)_{\text{pump-probe}}$) detektiert.

Die Berechnung der Differenzabsorption erfolgt über folgende Gleichung.

$$\Delta A(\lambda) = -\log \left(\frac{I(\lambda)_{\text{pump-probe}} - I(\lambda)_{\text{pump}}}{I(\lambda)_{\text{probe}} - I(\lambda)_{\text{dark}}} \right). \quad (4.5)$$

Die Signale $I(\lambda)_{\text{pump-probe}}$ und $I(\lambda)_{\text{probe}}$ dienen zur Berechnung der transienten Absorption. Durch die Subtraktion von $I(\lambda)_{\text{dark}}$ zu $I(\lambda)_{\text{probe}}$ wird das Dunkelsignal des Detektors berücksichtigt. Die Beiträge des Streulichtes, die durch den Anregungsimpuls generiert wurden, werden durch Subtraktion von $I(\lambda)_{\text{pump}}$ von $I(\lambda)_{\text{pump-probe}}$ berücksichtigt.

Elektromagnetische Wellen mit unterschiedlichen Frequenzen weisen beim Durchlaufen von Materie unterschiedliche Geschwindigkeiten (Gruppengeschwindigkeit) auf. Infolgedessen findet bei einem Impuls mit einem breiten Spektralbereich eine

zeitliche Trennung der Frequenzkomponenten statt. Diese zeitliche Trennung ist als Gruppengeschwindigkeitsdispersion bekannt.¹¹⁸ Da in der fs-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie die Abfrageimpulse einen breiten Spektralbereich aufweisen, tritt eine zeitliche Verzerrung der Zeitnullpunkte auf. Um diese Verzerrung entgegenzuwirken werden so wenige optische Komponente wie möglich verwendet. Des Weiteren wird zur Korrektur der auftretenden Verzerrung des Impulses eine Messung mit reinem Lösungsmittel durchgeführt. Diese Messung beruht auf dem optischen Kerr-Effekt.^{124,125} Bei dieser Messung wird ein Polarisator zwischen den Linsen L_3 und L_4 eingebracht. Der Polarisator wurde so eingestellt, dass er den Abfrageimpuls auslöscht. Die Veränderung der Polarisation des Lichts findet mittels der Anregungsimpulse statt. Für die Zeit, in der der Anregungsimpuls mit dem Lösungsmittel wechselwirkt, wird das Lösungsmittel doppelbrechend. Gelangen die Anregungs- und Abfrageimpulse zum gleichen Zeitpunkt in das Lösungsmittel, wird das Licht des Abfrageimpulses aufgrund der Doppelbrechung elliptisch polarisiert. Folglich wird das Licht nicht mehr komplett vom Polarisator gelöscht und es kann zu diesem Zeitpunkt detektiert werden. Durch die Messung der Eintreffzeitpunkte bei jeder Wellenlänge des Abfrageimpulses wird der Zeitpunkt Null ermittelt und die zeitliche Verzerrung kann korrigiert werden. Außerdem wird zur Entfernung von Artefakten am Zeitnullpunkt (z.B. Raman-Bande) eine Lösungsmittelmessung durchgeführt. Das Spektrum wird mit einem Skalierungsfaktor multipliziert und von dem Spektrum der Probe subtrahiert. Der geeignete Skalierungsfaktor $f(\lambda_{\text{exc}}) = \frac{1-10^{-A_{\lambda_{\text{exc}}}}}{2.3 \cdot A_{\lambda_{\text{exc}}}}$ wurde aus der Arbeit von Lorenc *et. al.* entnommen.¹²⁶

Die Messungen an der Femtosekunden-UV/Vis-Apparatur wurden in einem Zeitbereich zwischen -0,5 ps und 3,3 ns mit 139 Zeitschritten durchgeführt. In dem Zeitbereich von -0,5 ps bis 1 ps sind die Zeitschritte linear. Ab 1 ps wurden die Zeitschritte logarithmisch gewählt. Die Energie des Anregungsimpulses betrug bei jeder Messung $\sim 1 \mu\text{J}$. Für jeden Zeitschritt wurden 2000 einzelne Differenzabsorptionsspektren gemittelt.

Die zu untersuchende Lösung befindet sich in einem Probenkreislauf. Das Probengefäß wurde mittels eines Teflonschlauchs mit der periplastischen Pumpe *REGLO Analog MS-2/6* der Firma *Ismatec* verbunden. Für den Betrieb der Pumpe wurde der Schlauch *TYGON 2765-175* der Firma *Ismatec* verwendet. Die Lösung wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von $\sim 40 \text{ mL/min}$ in die sonderangefertigte Quarzglas-Durchflussküvette (0,5 mm optische Dicke) der Firma *Hellma Analytics* gepumpt. Diese Fließgeschwindigkeit der Probe wurde so gewählt, dass die Lösung am Anregungs-/Abfrageort pro Einzelmessung vollständig ausgetauscht wird. Die Lösung wurde schließlich von der Küvette in das Probengefäß mittels eines weiteren Teflonschlauchs weitergeleitet. Die Messungen wurden mit einem ausreichenden Probenvolumen ($\sim 25 \text{ mL}$) durchgeführt, um die Konzentration an photoreagierten Molekülen gering zu halten.

4.4.2 Blitzlichtphotolyse

Die Blitzlichtphotolyse (*flashphotolysis*) ist eine komplementäre Methode zur Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie. Während die fs-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie einen Zeitbereich von Femtosekunden bis zu mehreren Nanosekunden abdeckt, können bei der Blitzlichtphotolyse photophysikalische Prozesse in einem Zeitbereich von Nanosekunden bis zu mehreren Sekunden nachverfolgt werden. Somit dient diese Methode zur Erweiterung des Zeitbereichs bei der Untersuchung angeregter Moleküle. Ein gutes Beispiel dafür kann in Ref [127] nachgeschlagen werden. Der Hauptunterschied beider Methoden liegt allerdings in der Art wie ein Messschritt aufgenommen wird. Bei der Blitzlichtphotolyse wird die Änderung der Absorption in einem bestimmten Wellenlängenbereich als eine Zeitspur aufgenommen.

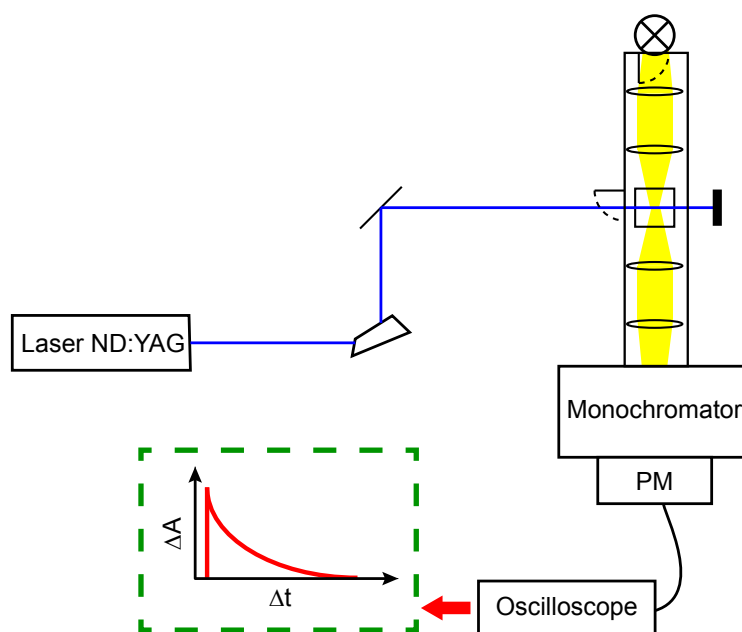


Abbildung 4.3: Darstellung der Blitzlichtphotolyse-Spektrometer und einer gemessenen Zeitspur.

Bei der Blitzlichtphotolyse werden ein Nanosekundenlaserimpuls und eine *continuous wave* Xenon-Lampe zur Untersuchung der Probe verwendet. Der Laserimpuls wird zur Anregung der Probe genutzt. Analog zur Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie soll die Frequenz des Impulses mit der Frequenz der Absorption der Probe übereinstimmen. Die Abfrage des angeregten Moleküls erfolgt durch eine Xenon-Lampe. Die Detektion der Änderungen erfolgt mittels eines Photomultipliers (PM) und dessen Aufzeichnung durch ein Oszilloskop, das für einen Wellenlängenbereich die Signaländerungen als Zeitspuren aufzeichnet. Abbildung 4.3 stellt den Aufbau der Blitzlichtphotolyse dar.

Die Laserimpulse wurden von einem optisch gepumpten-Nanosekunden Nd:YAG-Laser (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser, Splitlight 600) der Firma *Innolas* erzeugt. Die Zentralwellenlänge der Impulse ist 1064 nm und die Impulsdauer betrug 7 ns. In diesen Experimenten wurde der Laser mit einer Wiederholrate von 1 Hz getrieben. Zur Veränderung der Wellenlänge des Lasers werden Kaliumtitanylphosphat (KTP) und Kaliumdideuteriumphosphat (KD*P) angewendet. Mittels eines KTP-Kristalls wird im ersten Schritt die Frequenz der Zentralwellenlänge (532 nm) verdoppelt. Anschließend kann die verdoppelte Frequenz mit einem KD*P-Kristall erneut verdoppelt (266 nm) werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Erzeugung der Summenfrequenz (355 nm) aus den Frequenzen der Wellenlängen 1064 nm und 532 nm. Durch die Anwendung eines dichroitischen Spiegels und eines Prismas wird verhindert, dass die nicht gewünschten Wellenlängen im Laserstrahl den Probenort erlangen. Der Durchmesser des Laserstrahls betrug 8 mm. Die Leistung des Anregungsimpulses wurde durch die Änderung an der Spannung der Flashlampe des Lasers eingestellt.

Das Abfragelicht wurde von einer Xenon-Lampe (*Hamamatsu* L2273, 150 W) erzeugt. Die Lampe besitzt einen Spektralbereich von 185 nm bis zu 2000 nm. Werden die Messungen in einer Zeitskala von wenigen ns bis ca. 400 μ s durchgeführt, wird die Lampe gepulst betrieben. Die Abfrage erfolgt rechtwinklig zur Anregung.

Das Abfragelicht aus der Xenon-Lampe wird durch die erste Linse kollimiert und durch die zweite Linse in der Probe fokussiert. Anschließend wird das transmittierte Licht durch die dritte Linse nochmals kollimiert und schließlich durch die vierte Linse auf dem Monochromator mit einem Gitter von 1200 Linien/mm fokussiert. Der Impuls wird durch einen 5 Dynoden Photomultiplier (*Hamamatsu* 1P28) detektiert. Das Signal wird mittels des Oszilloskops (*Agilent*, Infiniium) erfasst.

Zur Erzeugung einer Signaländerung $\Delta A(\lambda)$ wurden im Rahmen dieser Arbeit drei verschiedene Signale benötigt. Diese Signale werden als Zeitspuren mit einer bestimmten Anzahl an Punkten aufgenommen. Jeder Punkt repräsentiert ein Zeitpunkt vor bzw. nach dem Anregungsimpuls. # 1: Nach der Transmission des Abfragelichts durch die Probe wird es von der Photodiode als Signal I_0 erfasst. Dieses Signal gibt der Apparatur den Offset an, der benötigt wird, um spätere Signaländerungen erfassen zu können. Dieser Offset hängt von der Absorption der Probe, der Sensitivität der Optik und des Detektors, der Intensität der Lampe bei einem bestimmten Wellenlängenbereich und der Beschleunigungsspannung, die für die Verstärkung der Signale angewendet wird, ab. # 2: Das Vorgehen zur Detektion des Signals I_B verläuft Analog zur Detektion des Signals I_0 . I_B und I_0 unterscheiden sich an der Anzahl der detektierten Punkte. Das Signal I_B weist im Vergleich zu I_0 eine höhere Anzahl an Punkten auf. # 3: Die Probe wird mittels des Lasers angeregt und das transmittierte Licht (I_A) als Zeitverlauf erfasst. Die Anzahl an erfassten Punkte innerhalb des Zeitverlaufs gleicht der Anzahl der Punkte, die bei der Detektion von I_B aufgenommen wurden.

Die Berechnung der Absorption erfolgt mit folgender Gleichung.

$$\Delta A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)} \right), \quad (4.6)$$

wobei $I_t(\lambda)$ das transmittierte Licht ist. Da $I_t(\lambda)$ nicht bekannt ist, wird diese Gleichung so geändert, dass $\Delta A(\lambda)$ unter Anwendung der drei Signale, die oben beschrieben wurden, bestimmt werden kann. Die transmittierte Intensität des Lichts kann ebenfalls als die Differenz von $I_0(\lambda)$ und das absorbierte Licht $I_a(\lambda)$ des angeregten Moleküls berechnet werden. Somit gilt folgende Formel

$$\Delta A(\lambda) = \log \left(\frac{I_0(\lambda)}{I_0(\lambda) - I_a(\lambda)} \right) = -\log \left(1 - \frac{I_a(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right). \quad (4.7)$$

$I_a(\lambda)$ ist die Differenz der Intensität des Signals I_A und des Signals I_B . Daraus folgt:

$$\Delta A(\lambda) = -\log \left(1 - \frac{I_A(\lambda) - I_B(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right). \quad (4.8)$$

Wird bei der Blitzlichtphotolyse ein Photomultiplier als Detektor verwendet, spielt dessen Linearität eine große Rolle. Die Linearität wird definiert als ein konstantes Verhältnis der Anzahl einfallender Photonen zur Anzahl der von der Anode gesammelten Elektronen. Der Verlust der Linearität eines Photomultipliers erfolgt durch die Aufnahme von einer zu hohen Anzahl an Photonen, die zu einer Übersättigung der Dynoden in dem Photomultiplier führt. Werden die Signale I_A und/oder I_B außerhalb der besagten Linearität aufgenommen, weisen die gemessenen Zeitspuren eine niedrigere Anfangsintensität auf und die Lebensdauer des Zerfalls von der Zeitspur wird scheinbar länger. Zur Vermeidung dieses Effekts soll $\Delta A(\lambda)$ vorzugsweise kleiner als 10 mOD sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System LKS.60 der Firma *Applied Photophysics* zur Aufnahme der Signaländerungen verwendet. Für die Berechnung der Zeitverläufe wurden zuerst 10 Einzelmessungen der Probe im Grundzustand gemessen. Anschließend wurden 10 Einzelmessungen der Probe im angeregten Zustand durchgeführt. Die spektrale Auflösung betrug 4,9 nm. Die Probe befand sich in einem Kreislauf mit einer Quarzdurchflussküvette und wurde vor und während der Untersuchung mit N_2O oder N_2 bei einem Druck von 1 bar gespült.

4.4.3 Fluoreszenzspektroskopie

4.4.3.1 Time-correlated single photon counting (TCSPC)

Die zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (*time-correlated single photoncounting*, TCSPC) beruht auf der wiederholten Aufnahme von einem einzelnen Photon nach Anregung eines Moleküls.^{65,128} Durch elektronische Steuerung wird eine Stoppuhr nach Detektion des Photons der angeregten Probe gestartet. Diese wird anschließend durch das Aussenden eines neuen Laserimpulses gestoppt. Da sowohl der Zeitunterschied zwischen Detektion und erneute Aussendung eines neuen Laserimpulses als auch die Repetitionsrate des Lasers bekannt ist, kann die Verzögerungszeit zwischen Anregung und Detektion berechnet werden. Diese Verzögerungszeit wird einem Zeitintervall zugeordnet. Durch die Wiederholung dieses Messverfahrens bilden die Verzögerungszeiten der gemessenen Photonen ein Histogramm. Unter der Bedingung, dass die Wahrscheinlichkeit der Detektion eines Photons klein ist, stellt das Histogramm die Lebensdauer des strahlenden Prozesses des Moleküls dar (Abbildung 4.4). Zur Sicherstellung, dass einzelne Photonen gemessen werden, soll im Durchschnitt ein Photon nach 20 bis 100 Anregungsimpulsen aufgenommen werden. Da nach der Detektion eines Photons der Detektor und die Elektronik eine Totzeit besitzen, würde die Emission von mehreren Photonen pro Impuls zu einer Überrepräsentation der Photonen mit kürzeren Verzögerungszeiten im Histogramm führen. Werden mehrere Photonen pro Anregungsimpuls emittiert, so muss die Leistung der Anregungsimpulse verringert bzw. die Probe verdünnt werden.

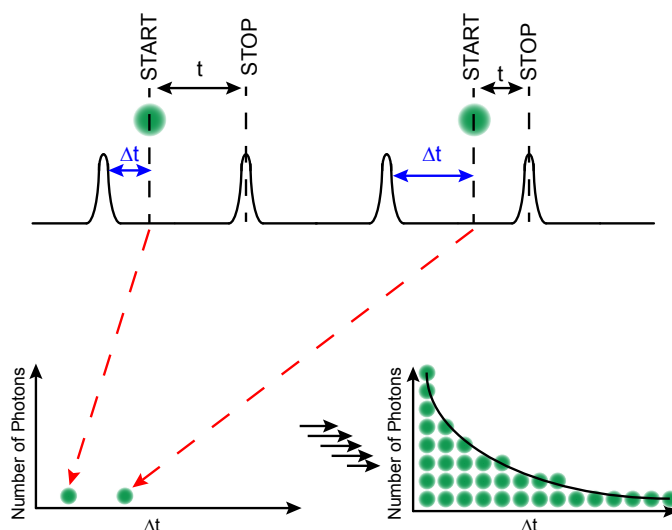


Abbildung 4.4: Darstellung des Start-Stop Messverfahrens vom TCSPC. Nach Anregung der Probe wird die Zeit bis zur Detektion eines Photons gemessen. Die gemessene Fluoreszenzlebensdauer wird einem Zeitintervall zugeordnet. Durch die wiederholte Messung eines Photons und seiner Zuordnung entsteht ein Histogramm, das die Fluoreszenzlebensdauer repräsentiert.

Die TCSPC Messungen wurden von Dr. Ralf Kühnemuth in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Klaus Seidel an der Heinrich-Heine-Universität durchgeführt. Die Messungen erfolgten an dem FluoTime 300 der Firma (*PicoQuant*). Die Anregung der Proben erfolgte durch einen Pikosekunden-Weißlichtlaser (SuperK Extreme, *NKT Photonics*). Der Emissionsbereich wurde mittels SuperK Extend-UV der Firma *NKT Photonics* auf 350 nm - 450 nm konvertiert.

Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einer Wiederholrate der Anregung von 5,6 MHz. Die Messungen wurden so lange durchgeführt bis das häufigste detektierte Zeitintervall mindestens 10000 Counts aufwies. Die optische Dichte einer Probe lag stets unter 0,1 pro cm.

4.4.3.2 Fluoreszenzspektroskopie mit einer gegatete iCCD Kamera

Obwohl TCSPC eine hervorragende Methode zur zeitaufgelösten Detektion von Photonen ist, ist diese für Messungen von Molekülen deren Fluoreszenzlebensdauer länger als 20 ns ist, nicht so gut geeignet. Bei den zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen muss der Kehrwert der Wiederholrate der Anregungsquelle größer als die Fluoreszenzlebensdauer des Moleküls sein. TCSCP-Messungen von Molekülen mit einer Fluoreszenzlebensdauer größer als 20 ns werden langsam und ineffizient, da die Wartezeiten bis zur Detektion eines Photons und die Wiederholraten des Lasers lang werden.⁶⁵ Die gegatete iCCD Kamera (*gated intensified charge-coupled device*) ist, im Rahmen dieser Arbeit, der geeignete Detektor für die Untersuchung der Fluoreszenz der aromatischen Carbonyle und deren Fluoreszenz nach dem Energietransfer durch den Sensibilisator. iCCD Kameras bieten für die Detektion von Photonen einen breiten Zeitbereich von Nanosekunden bis Millisekunden. Mittels iCCD Kameras kann außerdem sowohl Fluoreszenz mit einer hohen Intensität als auch Fluoreszenz mit einer sehr geringen Intensität detektiert werden.¹²⁹ Des Weiteren können aufgrund des Messprinzips von dieser Methode beide Arten von Fluoreszenz, die aus einer Probe emittiert werden, detektiert werden ohne den Detektor zu übersättigen.

Wird eine gegatete iCCD Kamera als Detektor angewendet, ist der Aufbau des Spektrometers relativ einfach. Allgemein gesehen wird ein gepulstes Laser als Anregungsquelle benötigt. Nach Veränderung der Zentralwellenlänge auf einer geeigneten Wellenlänge wird nun der Laserstrahl bis zum Probenort gelenkt und die Probe wird angeregt. Nach der Anregung der Probe wird nun die Emission mit einer Linse aufgesammelt und fokussiert. Das emittierte Licht wird durch ein Gitter gebeugt und anschließend mit der Kamera detektiert. Da im Rahmen dieser Arbeit zwei Spektrometer mit gegateten iCCD Kameras angewendet wurden, sind die experimentellen Details der Apparaturen am Ende des Abschnitts erläutert.

Eine gegatete iCCD Kamera besteht aus einer Photokathode, einem Bildverstärker MCP (*microchannel Plate*), einem Phosphorbildschirm (Phosphor Screen), Glasfaserkabel und einem zweidimensionalen CCD-Chip (Abbildung 4.5). Nach Anregung der Probe durch einen Laserimpuls werden die Photonen, die von der Kamera er-

fasst werden, durch eine Photokathode in Elektronen umgewandelt. Anschließend werden die Elektronen in dem MCP vervielfacht. Die MCPs können als eine Matrix aus kleinen linearen Kanälen betrachtet werden. Infolge einer kleinen Neigung der Kanäle entlang der Richtung der eintreffenden Elektronen, findet ein Zusammenstoß der Elektronen mit den Kanalwänden statt. Eine angelegte Spannung an der MCP setzt nach dem Zusammenstoß der Elektronen weitere Photoelektronen frei. Die Elektronen werden beschleunigt und erzeugen durch weitere Zusammenstöße kaskadenartig mehrere Photoelektronen. Somit wird ein Elektron, in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung, in mehrere Tausende vervielfacht. Die Elektronen werden anschließend durch einen Phosphor Bildschirm wieder in Photonen umgewandelt. Diese werden vom den Glasfaserkabeln weitergeleitet und von dem CCD-Chip detektiert.¹³⁰

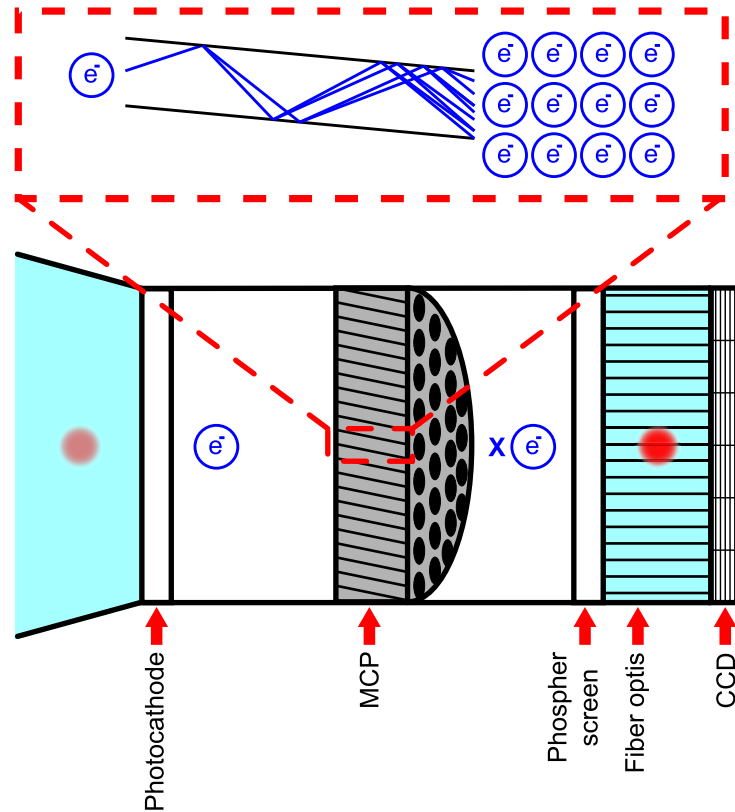


Abbildung 4.5: Darstellung des allgemeinen Aufbaus einer iCCD Kamera und deren Prinzip zur Verstärkung eines Signals. Die Abbildung basiert auf den Abbildungen in Ref [131].

Die zeitaufgelösten Messungen mittels der iCCD Kamera beruhen auf der Detektion von Photonen in definierten Zeitintervallen (Gatezeit) bei definierten Verzögerungszeiten nach der Anregung der Probe. Nach der Einstellung einer Verzögerungszeit (t_{D1}) und einem Zeitintervall (Δt_1) können Photonen detektiert werden.

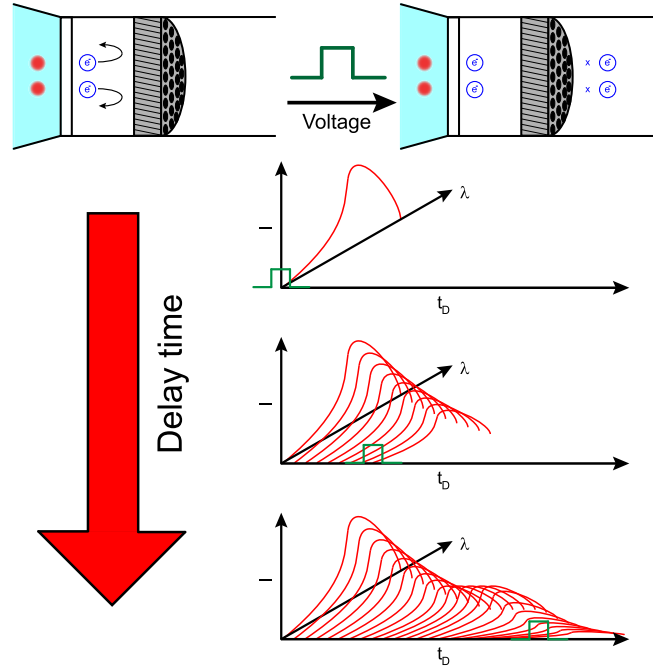


Abbildung 4.6: Oben. Gateprinzip. Elektronen gelangen nur durch das Anlegen einer Inversionsspannung an den MCP und die Elektronen werden verstärkt. Unten: Durch Aneinanderreihung der gegateten Spektren kann der Zerfall bzw. die Entstehung eines Prozesses verfolgt werden. Die Abbildung basiert auf den Abbildungen in Ref [131].

Anschließend wird die nächste Verzögerungszeit (t_{D2}) mit einem Zeitintervall (Δt_2) gemessen. Der ganze Prozess kann durch die Nacheinanderstellung von allen einzelnen aufgenommenen Spektren mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten rekonstruiert werden (Abbildung 4.6). Die Möglichkeit das Zeitintervall zu verändern ist der größte Vorteil des Detektors. Durch seine Veränderung wird es möglich sowohl sehr starke als auch sehr schwache Signale zeitaufgelöst zu detektieren. Die Zeitintervalle werden in der Regel aufgrund des exponentiellen Zerfalls der Fluoreszenzintensität erhöht. Da im Rahmen dieser Arbeit kleine Veränderungen der Anzahl der emittierten Photonen pro Zeitintervall eine große Rolle spielen, wurden in dieser Arbeit die Verzögerungszeiten so ausgewählt, dass sie der Summe der vorherigen Verzögerungszeit und des vorherigen Zeitintervalls ($t_{Dn} = t_{D(n-1)} + \Delta t_{n-1}$) entsprechen. Hierbei muss bemerkt werden, dass die aufgenommene Fluoreszenz auf dem zugehörigen Zeitintervall normiert werden muss. Ist nur der zeitliche Verlauf der Emissionsintensität als Funktion der Zeit interessant, werden die normierten Spektren spektralintegriert.

Für die Aufnahme eines Zeitintervalls von einem Prozess fungiert ein MCP als ein Shutter. Soll das Eintreten der Elektronen in den MCP verhindert werden, wird an der MPC eine höhere Spannung als an die Photokathode angelegt. Findet ei-

ne Inversion der Spannungsverhältnisse zwischen der Kathode und dem MCP statt, werden die Elektronen in Richtung des MCPs beschleunigt.¹³⁰ Somit werden für dieses Zeitintervall Photonen aufgenommen. Da der Laser und die Kamera miteinander elektronisch gekoppelt sind, kann eine Verzögerungszeit zwischen der Anregung der Probe und der Aufnahme der Emission eingestellt und variiert werden. Durch die Möglichkeit die Zeitintervalle, die Beschleunigungsspannung des MCPs und die Anzahl an aufsummierten Spektren (Akkumulationen) zu verändern, können sowohl Prozesse, die eine hohe Anzahl an Photonen, als auch Prozesse, die eine geringe Anzahl an Photonen emittieren, nacheinander erfasst werden. Da die Veränderung der Messparameter zu einer Veränderung der Anzahl der aufgenommenen Photonen führt, wurden in dieser Arbeit die Spektren bzw. die Zeitverläufe von gleichen Proben, die mit unterschiedlichen Messparametern untersucht wurden, aufeinander skaliert. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

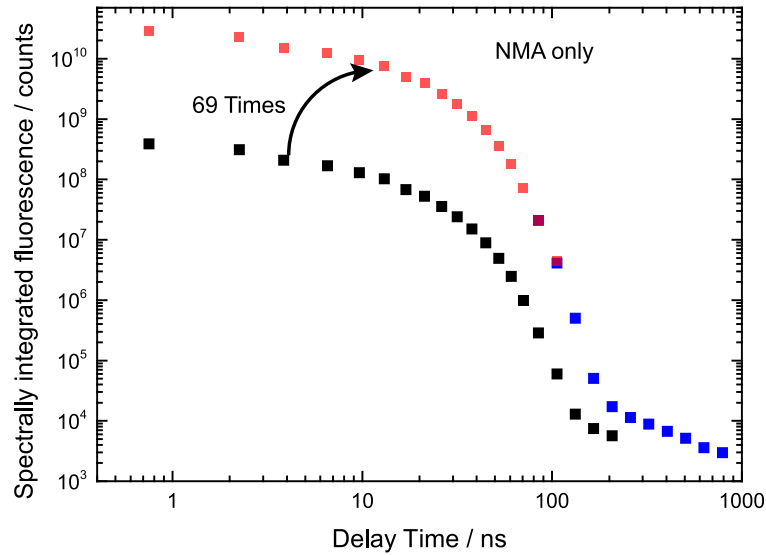


Abbildung 4.7: Darstellung der Intensitätsverschiebung aufgrund unterschiedlicher Messparameter. Die frühere Emission (schwarze Vierecke) wurde bei einer geringen Beschleunigungsspannung des MCPs und einer geringen Anzahl der aufsummierten Spektren aufgenommen. Die langlebige Emission (blaue Vierecke) wurde bei einer hohen Beschleunigungsspannung des MCPs und einer hohen Anzahl der aufsummierten Spektren aufgenommen. Die multiplizierte frühere Emission wird mit den roten Vierecken dargestellt.

In Abbildung 4.7 sind drei Zeitverläufe dargestellt. Bei dem schwarzen Zeitverlauf wurden die Emissionspektren mit einer niedrigen Verstärkung und mit einer kleinen Anzahl an Akkumulationen erzeugt. Bei dem blauen Zeitverlauf hingegen wurde eine hohe Verstärkung und eine hohe Anzahl an Akkumulationen angewendet. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den beiden Zeitverläufen zu erzeugen wurde bei einer Verzögerungszeit von ~ 85 ns der schwarze Zeitverlauf auf den blauen Zeitverlauf skaliert (siehe roter Zeitverlauf). Durch die Skalierung kann erkannt werden, dass die

Anzahl an Photonen bei der nächsten Verzögerungszeit (~ 106 ns) ebenfalls mit dem blauen Zeitverlauf übereinstimmt, infolgedessen werden diese beiden Zeitverläufe vereint.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die prompte Fluoreszenz eines aromatischen Carbonyls und dessen Fluoreszenz nach dem Energietransfer mittels der Kamera detektiert werden. Die Messungen fanden unter Anwendung von zwei Spektrometern statt.

Die zeitaufgelösten Messungen mittels einer iCCD Kamera für Tx und Tx-DCB wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Andrew Monkman (Durham University) von Roberto Nobuyasu durchgeführt. Die Anregung der Proben erfolgte durch einen optisch gepumpten-Picosekunden Nd:YAG Laser (*Eskpla*, SL312). Die Halbwertsbreite des Laserimpulses beträgt 150 ps und seine Repetitionstrate ist 10 Hz. Die Anregung der Probe erfolgte durch die Erzeugung der 4. Harmonischen des Lasers ($\lambda = 266$ nm) aus der Zentralwellenlänge 1064 nm mit einem Impulsdurchmesser von 2 mm. Die Probe befand sich in einem Kreislaufsystem einer 1×1 cm Durchflussquarzküvette (QS). Die Fluoreszenz wurde in einer Front Face Geometrie detektiert. Das emittierte Licht wurde vom Monochromator Triax 190 der Firma *Horiba* spektral aufgespalten. Anschließend wurde das Licht von 4 Picos iCCD (*Standford Computer Optics*) detektiert. Alle Messungen erfolgten unter Sauerstoffausschluss.

Die zeitaufgelösten Messungen mittels einer iCCD Kamera für NMA, NMA-DCB und NMA-FB wurden in Deutschland in Kooperation mit Kristoffer Thom durchgeführt. Die Anregung der Proben erfolgte durch einen optisch gepumpten-Nanosekunden Nd:YAG Laser der Firma *Innolas* (Splitlight 600). Die Lebensdauer des Laserimpulses beträgt ~ 7 ns und seine Repetitionstrate ist 10 Hz. Die Anregung der Probe erfolgte durch die Erzeugung der 4. Harmonischen des Lasers ($\lambda = 266$ nm) aus der Zentralwellenlänge 1064 nm. Der Impulsdurchmesser am Probenort betrug 0,5 mm. Die Probe befand sich in einem Kreislaufsystem einer 1×1 cm Durchflussquarzküvette (QS). Deren Fluoreszenz wurde in einer Front Face Geometrie detektiert. Das emittierte Licht wurde vom Monochromator Acton SP-300i der Firma *Princeton Instruments* spektral aufgespalten. Anschließend wurde das Licht von der PI-MAX2 Kamera (*Princeton Instruments*) detektiert. Alle Messungen erfolgten unter Sauerstoffausschluss.

4.5 Auswerteverfahren

4.5.1 Globale Datenanalyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine globale multiexponentielle Anpassungsfunktion zur Beschreibung von zeitaufgelösten Daten angewendet.^{132,133} Wird eine Zeitspur mittels einer multiexponentiellen Anpassungsfunktion ausgewertet, wird angenommen, dass jeder einzelne kinetische Teilschritt der Zeitspur mit einer exponentiellen Funktion beschrieben werden kann. Um diese Annahme zu erfüllen müssen

die Teilschritte eine Kinetik erster bzw. pseudo-erster Ordnung aufweisen. Werden die Daten mittels einer globalen Analyse ausgewertet, werden mehrere Zeitspuren simultan mit der multiexponentiellen Funktion angepasst. Diese simultane Auswertung führt zu einer Erhöhung der Datenpunkte, die von dieser Anpassungsfunktion berücksichtigt werden müssen, und infolgedessen steigt die Genauigkeit der bestimmten Zeitkonstanten der exponentiellen Funktionen.

Die Daten einer zeitaufgelösten Messung kann als eine Matrix (M) betrachtet werden, die aus w gemessenen Wellenlängen (Spektralbereich) und z gemessenen Zeitschritten (Zeitbereich) besteht. Da es sich um eine multiexponentielle Funktion handelt, werden die Daten mit einer Summe von einer Anzahl m an exponentielle Funktionen beschrieben. Die exponentiellen Funktionen werden aufgrund der endlichen Zeitauflösung der Apparatur mit der Antwortfunktion der Apparatur IRF (*instrumental response function*) gefaltet. Somit lautet die Anpassungsfunktion der Datenmatrix (M_{wz})

$$M_{wz} = IRF \otimes \sum_m \Delta A_{mw} e^{-\frac{t_z}{\tau_m}}. \quad (4.9)$$

ΔA_{mw} ist die Amplitude der Exponentialfunktion m bei der Wellenlänge w und τ_m ist die Zeitkonstante der Funktion m .

Die Amplitudenspektren (DAS, *decay associated spectra*) werden durch die Auftragung der Amplituden ΔA_{mw} der gleichen Exponentialfunktion gegen die Wellenlänge erstellt. Die DAS beschreiben (in der Regel) nicht die Spektren einer Spezies, sondern die Änderung des Signals mit der Zeitkonstante τ_m . Positive Amplituden entsprechen Signalabnahmen und negative Amplituden weisen auf Signalzunahmen hin. Ebenfalls wird bei der globalen Datenanalyse ein DAS einer Exponentialfunktion mit einer hohen festgesetzten Zeitkonstante erzeugt. Dieses DAS wird als Offsetspektrum bezeichnet. Die Amplituden aus dem Offsetspektrum entsprechen die Signalen beim Zeitpunkt $t \rightarrow \infty$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die globale Datenanalyse für die Auswertung der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie verwendet. Außerdem wurden die Blitzlichtphotolyse-Messungen der aromatischen Carbonyle ebenfalls mit dieser Methode ausgewertet.

Die Anpassung der Daten erfolgte unter Anwendung des Programmpakets (Z20), das in IDL geschrieben wurde. Dieses Programmpaket wurde unter Leitung von Prof. Dr. W Zinth an der LMU München entwickelt. Bei der Anpassung der Daten werden alternierend die Amplitudenspektren über eine lineare Regression¹³⁴ und die Zeitkonstante über einen Levenberg-Marquardt-Algorithmus¹³⁵ genährt bis das Abstandsquadrat zwischen der Anpassungsfunktion und den Datenpunkten minimal wird. Die Anzahl der Exponentialfunktionen wurde so ausgewählt, dass so wenige Funktionen wie möglich verwendet wurden. Die festgesetzte Zeitkonstante für die

Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie betrug 10^8 ps und für die Blitzlichtphotolyse 10^8 μ s.

4.5.2 Fluoreszenzquantenausbeute

Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} ist das Verhältnis der Anzahl emittierter Photonen pro Anzahl absorbierter Photonen. Die Bestimmung erfolgt durch den Vergleich zwischen dem Fluoreszenzspektrum der zu untersuchenden Probe und eines Referenzmoleküls, das eine bekannte Fluoreszenzquantenausbeute besitzt. Des Weiteren werden beide Messungen unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird unter Anwendung der Gleichung 4.10 berechnet.⁶⁵

$$\Phi_{fl} = \Phi_{fl}^R \cdot \frac{\int I_S(\lambda) d\lambda}{\int I_R(\lambda) d\lambda} \cdot \frac{1 - 10^{-A^R}}{1 - 10^{-A^S}} \cdot \frac{n_S^2}{n_R^2} \quad (4.10)$$

Φ_{fl}^R ist die Fluoreszenzquantenausbeute der Referenz, I die Intensität der Fluoreszenzsignale und n der Brechungsindex des Lösungsmittels.

5 Energietransfer zwischen Sensibilisatoren und Carbonylen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Daten dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit erhoben wurden sind. Für eine bessere Übersicht wurde dieses Kapitel in drei Hauptabschnitte unterteilt. Im ersten Teil werden die relevanten spektroskopischen und kinetischen Daten von Thioxanthon, Acridon und Derivate in Methanol dargestellt. Anschließend werden die experimentellen Daten von den verwendeten Sensibilisatoren gezeigt. Im letzten Teil werden die ausgewählten aromatischen Carbonyle in Anwesenheit der Sensibilisatoren untersucht.

5.1 Photophysikalische Eigenschaften von Thioxanthon, Acridon und ihren Derivaten

Die Aufklärung der Photophysik von Thioxanthon war in den vergangenen Jahren ein zentrales Forschungsthema in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gilch.^{63,100,115} Unter Anwendung von verschiedenen zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden wurde bei Thioxanthon in protischen Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen dem oberen Triplett-Zustand^{61,63} und dem tiefsten angeregten Singulett-Zustand nachgewiesen. Diese Ergebnisse wurden durch quantenchemische Berechnungen unterstützt.¹⁰¹ Methanol wurde als Lösungsmittel ausgewählt, da Thioxanthon in Methanol das gewünschte Gleichgewicht sowie eine gute Löslichkeit aufwies. Aufgrund dessen ist Thioxanthon das zentrale Studienobjekt dieser Promotionsarbeit. Tx ist allerdings aufgrund seiner niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute für die Anwendung als Emitter in OLED ungeeignet. Infolgedessen wurde auch Acridon ausgesucht, das eine ähnliche Photophysik wie Thioxanthon haben soll¹¹⁰ und eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute aufweist.¹³⁶ Da die aromatischen Carbonyle in einem OLED in der Lage sein sollen die Exzitonen mit unterschiedlichen elektronischen Charakteren ausnutzen zu können, ist ein Gleichgewicht zwischen dem tiefsten angeregten Singulett- und dem oberen Triplett-Zustand notwendig. Unter der Erwartung, dass die Fluoreszenzquantenausbeute der aromatischen Carbonyle weiter gesteigert werden kann, wurden Thioxanthon und Acridon mit einer Methyl- bzw. Amino- bzw. Methoxy-Gruppe an ihrer 2. Ringposition funktionalisiert. Wie bereits im Abschnitt 3.3 erwähnt wurde, soll durch die Funktionalisierung des Carbonyls die adiabatische Energie des $\pi\pi^*$ -Zustands verringert werden. Gleichzeitig soll die Energie des $n\pi^*$ -

5.1 Photophysikalische Eigenschaften von Thioxanthon, Acridon und ihren Derivaten

Zustands unverändert bleiben. NMA wurde ausgewählt, da seine Fluoreszenzquantenausbeute in Methanol 1 betragen soll.¹⁰⁸ In Abbildung 5.1 sind die Strukturformeln der Substanzen dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Jede Substanz wurde in einer unterschiedlichen Farbe dargestellt. Mit Hilfe der Farben soll für den Leser die Zuordnung zwischen den aromatischen Carbonylen und den dazugehörigen Ergebnissen leichter gemacht werden.

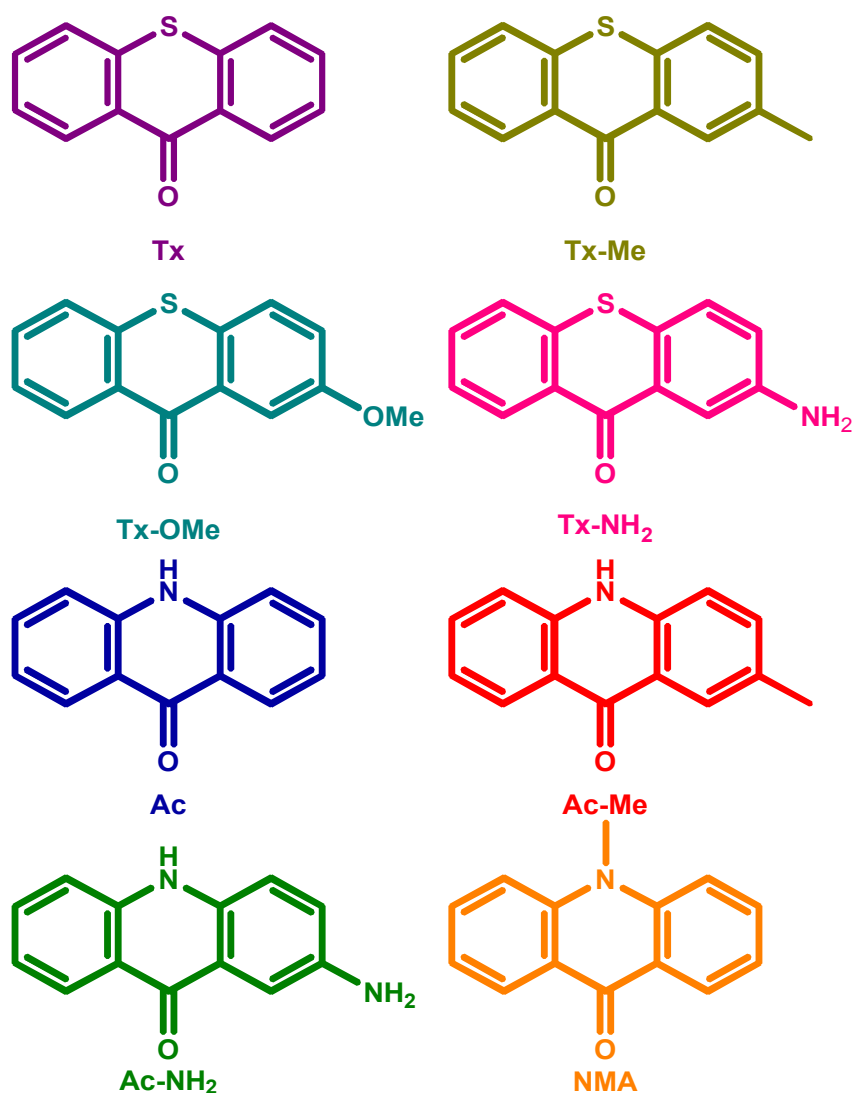


Abbildung 5.1: Strukturformeln von Thioxanthon, Acridon und deren Derivate.

5.1.1 Stationäre Messungen

Für die Auswahl eines geeigneten aromatischen Carbonyls, das als OLED Emmitter verwendet werden soll, wurden im ersten Schritt die stationären Absorptions- und Emissionsspektren von Thioxanthon und Acridon sowie deren Derivate in Methanol aufgenommen. Die Abbildungen 5.2 (Thioxanthon und Derivate) und 5.3 (Acridon und Derivate) stellen eine Übersicht der Spektren dar.

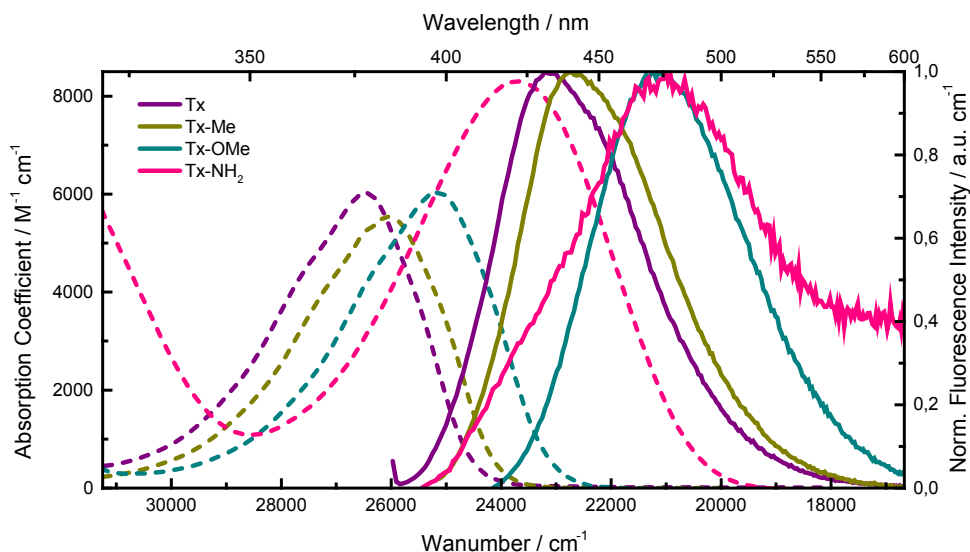


Abbildung 5.2: Stationäre Absorptions- (gestrichelt) und normierte Emissionsspektren (durchgezogen) von Thioxanthon und seinen Derivaten in Methanol. Die linke Achse zeigt die Absorptionskoeffizienten der Absorptionsspektren von Thioxanthon und seinen Derivaten. Die rechte Achse stellt die Maxima der normierten Emissionsspektren mit 1 und die Minima mit 0 dar. Die Spektren wurden von Kristoffer Thom aufgenommen.¹³⁷

Beide Abbildungen zeigen die niederenergetischste Absorptionsbande von Tx, Ac und deren Derivaten. Bei Thioxanthon und Derivaten (Abbildung 5.2) liegen deren Absorptionsmaxima zwischen 378 nm (Tx) und 422 nm (Tx-NH₂) (Tabelle 5.1). In den Spektren von Acridon und Derivaten (Abbildung 5.3) ist eine Schwingungsprogression zu erkennen. Einzige Ausnahme ist Ac-NH₂. Die Maxima der Absorptionsbanden der Acridone liegen zwischen 380 nm (Ac) und 426 nm (Ac-NH₂) (Tabelle 5.1). Die Absorptionsspektren der Derivate zeigen im Vergleich zu den unsubstituierten Carbonyle eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima. Die NH₂ funktionalisierten Carbonyle weisen die ausgeprägteste Verschiebung auf. Die Absorptionskoeffizienten von Thioxanthon und Derivaten liegen zwischen 5500 M⁻¹ cm⁻¹ und 8300 M⁻¹ cm⁻¹ und von Acridon und Derivate zwischen 5900 M⁻¹ cm⁻¹ und 9700 M⁻¹ cm⁻¹ (Tabelle 5.1).

Die Fluoreszenzspektren von Thioxanthon und Derivaten (Abbildung 5.2) zeigen ihre Fluoreszenzmaxima in einem Spektralbereich zwischen 432 nm (Tx) und

5.1 Photophysikalische Eigenschaften von Thioxanthon, Acridon und ihren Derivaten

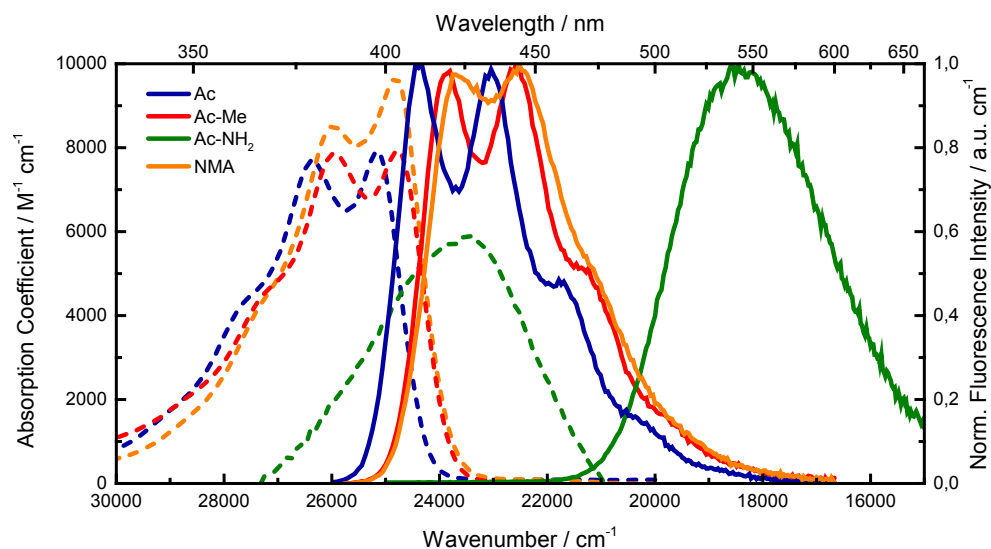


Abbildung 5.3: Stationäre Absorptions- (gestrichelt) und normierte Emissionsspektren (durchgezogen) von Acridon und seinen Derivaten in Methanol. Die linke Achse zeigt die Absorptionskoeffizienten der Absorptionsspektren von Acridon und seinen Derivaten. Die rechte Achse stellt die Maxima der normierten Emissionsspektren mit 1 und die Minima mit 0 dar. Die Spektren wurden von Kristoffer Thom aufgenommen.¹³⁷

478 nm (Tx-NH₂). Die Maxima von Acridon und Derivate liegen zwischen 410 nm (Ac) und 534 nm (Ac-NH₂) (Abbildung 5.3). Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Carbonyle weisen ein Bild-Spiegelbildverhalten auf. Dieses Verhalten kann insbesondere an den ausgeprägten Progressionsbanden der Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Acridon und Derivaten erkannt werden. Des Weiteren zeigen die Thioxanthere im Vergleich zu den Acridonen einen größeren Stokes-Shift. Die einzige Ausnahme ist Ac-NH₂. Dieser Derivat weist mit 5024 cm⁻¹ die größte Verschiebung auf.

In der Tabelle 5.1 wurden die oben genannten Werte zusammengefasst. Mittels der Spektren in den Abbildungen 5.2 und 5.3 wurde außerdem die 0-0 Übergangsenergie berechnet. Hierfür wurden die Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\tilde{\nu})$ durch die dazugehörigen Wellenzahl ($\tilde{\nu}$) und die Emissionsspektren $F_D(\tilde{\nu})$ durch die dritte Potenz der dazugehörigen Wellenzahl ($\tilde{\nu}^3$) geteilt.⁶⁰ Anschließend wurden die niederenergetischsten Absorptionsbanden und Fluoreszenzspektren auf 1 normiert. In einer graphischen Darstellung repräsentiert der Kreuzungspunkt der Absorptionsbande und des Fluoreszenzspektrums des gleichen Moleküls die 0-0 Übergangsenergie. Diese liegt bei allen Substanzen zwischen 2,80 eV und 3,06 eV. Wobei die NH₂ funktionalisierten Carbonyle, die niedrigsten 0-0 Übergangsenergien zeigten. Des Weiteren wurde die Fluoreszenzquantenausbeute der Carbonyle in Luft bestimmt. Diese ist für Thioxanthon 0,12 und für Acridon 0,43. Die Derivate der aromatischen Carbonyle weisen, mit der Ausnahme der NH₂ Derivate, einen höheren Wert auf. Weiterhin beträgt

NMAs Fluoreszenzquantenausbeute 0,62. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit dem bereits publizierten Wert von 1.¹⁰⁸ Da diese Substanzen als OLED Emmitter verwendet werden sollen, wurden die Substanzen Ac, Ac-Me, NMA ausgewählt. Diese zeigten die höchsten Quantenausbeuten und wurden mit zeitaufgelösten spektroskopischen Methoden weiter untersucht. Tx in Methanol wurde ebenfalls weiter untersucht. Aufgrund des im Abschnitt 3.1 bereits nachgewiesenen Gleichgewichts ist Thioxanthon das zentrale Studienobjekt dieser Arbeit.

Tabelle 5.1: Übersicht der relevanten spektroskopischen Eigenschaften von Thioxanthon, Acridon und deren Derivate in Methanol. In der Tabelle wurden die Absorptions- ($\lambda_{Abs,max}$) und Emissionsmaxima $\lambda_{fl,max}$, die Absorptionskoeffizienten der Absorptionsmaxima (ϵ_{max}), des Stokes-Shifts ($\Delta\tilde{\nu}$) zwischen den Absorptions- und Emissionsmaxima, die 0-0 Übergangsenergien (ΔE_{00}) und die Fluoreszenzquantenausbeuten (Φ_{fl}) der Carbonyle eingetragen. Die Werte von Thioxanthon entstammen aus Ref. [61]. Weitere Werte wurden von Kristoffer Thom gemessen.

Substanz	$\lambda_{Abs,max}$ nm	ϵ_{max} $M^{-1}cm^{-1}$	$\lambda_{fl,max}$ nm	$\Delta\tilde{\nu}$ cm^{-1}	ΔE_{00} eV	Φ_{fl}
Tx	378	6032	431	3430	3,06	0,12
Tx-Me	383	5544	440	3356	3,02	0,27
Tx-OMe	397	6031	473	4092	2,88	0,13
Tx-NH ₂	422	8302	477	2276	2,80	0,04
Ac	380	7688	410	2147	3,06	0,43
	397	7889	434			
Ac-Me	385	7863	420	2179	3,01	0,51
	404	7912	443			
Ac-NH ₂	426	5895	542	5024	2,62	
NMA	385	8519	422	2291	3,01	0,62
	403	9668	444			

5.1.2 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen

Im vorherigen Abschnitt wurden die aromatischen Carbonyle ausgewählt, deren Eigenschaften für OLED Emmitter interessant sind. In diesem Abschnitt wird die Fluoreszenz der ausgewählten Carbonyle mittels zeitaufgelösten Methoden weiter untersucht und mit den stationären Daten verglichen. Dies wird unter der Anwendung der Strickler-Berg-Analyse erfolgen (siehe Abschnitt 2.1.1). Weiterhin wird aufgrund der hohen Triplettquantenausbeute von Thioxanthon auch die Emission von Photonen, die durch TTA verursacht werden kann, mittels der iCCD Kamera untersucht.

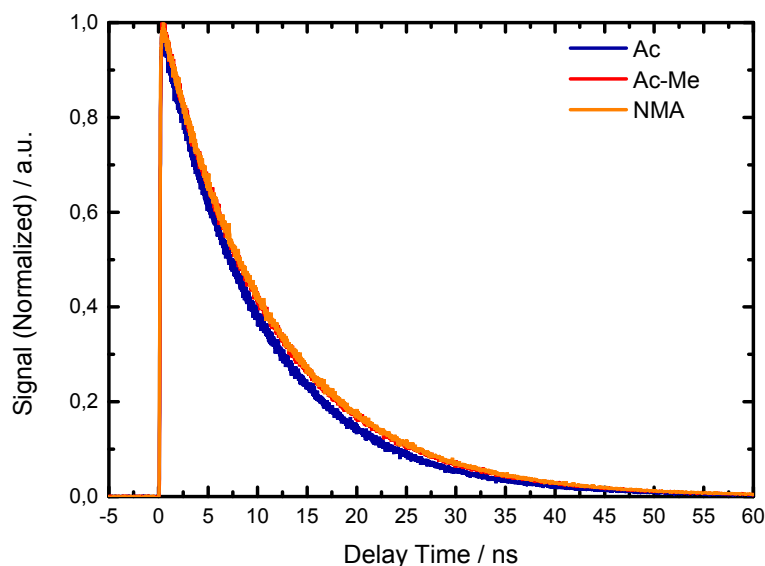


Abbildung 5.4: Zeitlicher Verlauf der TCSPC-Messungen von Acridon (blau), Ac-Me (rot) und NMA (orange). Alle Verläufe wurden auf das Maximum normiert. Acridon wurde bei 380 nm angeregt und dessen Emission bei 420 nm detektiert. Ac-Me und NMA wurden bei 385 nm angeregt und die Emission wurde bei 430 nm (Ac-Me) bzw. 435 nm (NMA) aufgenommen. Die Messungen wurden von Dr. Ralf Kühnemuth durchgeführt.

Für die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer von Ac, Ac-Me und NMA wurden diese Substanzen mittels TCSPC untersucht. In der Abbildung 5.4 sind die Zeitverläufe der Fluoreszenz der Carbonyle dargestellt. Hierbei wurde das Maximum der Zeitverläufe auf 1 normiert. Diese zeigen einen ähnlichen monoexponentiellen Zerfall. Während bei Ac ein etwas schnellerer Zerfall erkannt werden kann, überlappen sich die Zeitverläufe von NMA und Ac-Me. Mittels einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion konnte der Zerfall der Fluoreszenz der aromatischen Carbonyle gut beschrieben werden. Hierbei wurde eine Fluoreszenzlebensdauer für Ac von $\tau_{fl} = 10,2$ ns, für Ac-Me von $\tau_{fl} = 11$ ns und für NMA von $\tau_{fl} = 11,2$ ns bestimmt. Unter Anwendung der Gleichung 2.4 wurde Φ_{fl}^{SB} berechnet. Die berechneten Werte befinden sich in der Tabelle 5.2. Die strahlenden Ratenkonstanten ($k_{r,fl}^{SB}$) von Ac, Ac-Me und NMA (Tabelle 5.2) wurden mittels der Strickler-Berg-Analyse (Gleichungen 2.2, 2.3) unter Anwendung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren aus der Abbildung 5.3 bestimmt. Die strahlende Ratenkonstante von Acridon liegt bei $\sim 4,47 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Diese steigt durch die Funktionalisierung des Moleküls. Die Acridone weisen einen ähnlichen Wert zu Thioxanthon auf. Dieser liegt bei $\sim 4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.⁶¹ Weiterhin zeigen die theoretisch bestimmten Φ_{fl}^{SB} eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Φ_{fl} . Die größte Abweichung liegt allerdings bei NMA mit $\Phi_{fl}^{SB} = 0,54$ zu $\Phi_{fl} = 0,64$. Nichtsdestotrotz belegen die NMA Werte, dass deren Fluoreszenzquantenausbeute ungleich 1^{108} sein muss.

Die Fluoreszenz von Thioxanthon in Methanol wurde mittels der iCCD Kamera

Tabelle 5.2: Übersicht der gemessenen Fluoreszenzlebensdauer τ_{fl} , der strahlenden Ratenkonstante $k_{r,fl}^{SB}$, der mittels Strickler-Berg-Analyse berechneten Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl}^{SB} und der gemessenen Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{fl} in Luft von Thioxanthon, Acridon, Ac-Me und NMA. Die Thioxanthon Werte wurden aus Ref. [61] entnommen. Die Weiteren wurden mittels der Messungen von Kristoffer Thom und Dr. Ralf Kühnemuth (TCSCP) bestimmt.

Substanz	τ_{fl} / ns	$k_{r,fl}^{SB}$ / s ⁻¹	Φ_{fl}^{SB}	Φ_{fl}
Tx	2,4	$4 \cdot 10^7$	0,096	0,12
Ac	10,2	$4,47 \cdot 10^7$	0,46	0,43
Ac-Me	11	$4,60 \cdot 10^7$	0,51	0,51
NMA	11,2	$4,80 \cdot 10^7$	0,54	0,62

untersucht. Hierbei wurde eine sauerstoffbefreite $\sim 1,1$ mM Tx Lösung bei 266 nm mit einer Laserpulsenergie von 22 μ J angeregt.

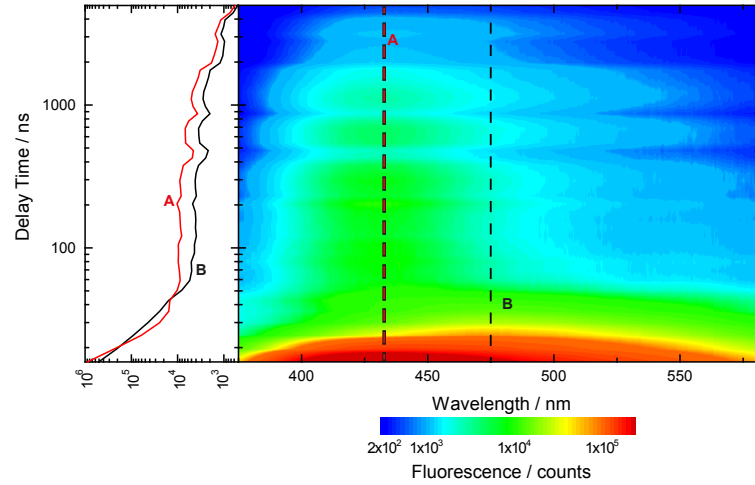


Abbildung 5.5: Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment mittels einer iCCD Kamera an Tx in Methanol. Die Anregung fand bei 266 nm statt. Die Emissionsspektren von Tx, die auf ihrer Integrationszeit normiert worden sind, werden als Funktion der Wellenlänge und Verzögerungszeit in der Konturdarstellung (rechts) gezeigt. Links sind die Zeitverläufe bei 432 nm (schwarz) und 475 nm (rot) dargestellt. Die Messungen wurden in Kooperation mit Roberto Nobuyasu in der Arbeitsgruppe von Dr. Andrew Monkman aufgenommen.

Die Konturdarstellung (Abbildung 5.5, rechts) zeigt am Anfang der Verzögerungszeitachse (~ 15 ns) ein Intensitätsmaximum (dunkel rot) bei 432 nm. Anschließend findet eine Veränderung der Emissionsbande (~ 25 ns) statt. Hierbei kommt es zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximum bei 475 nm. Bei einer Verzögerungszeit von ~ 40 ns weist das Emissionsspektrum wieder ein Maximum bei 432 nm auf. Dieses Maximum bleibt bis ~ 5000 ns erhalten. Bei den Zeitverläufen (Abbildung 5.5,

links) kann ebenfalls erkannt werden, dass bei einer Verzögerungszeit von ~ 15 ns das Fluoreszenzmaximum von Tx (432 nm) die höhere Intensität aufweist. Bei einer Verzögerungszeit von ~ 25 ns zeigt die Wellenlänge 475 nm eine höhere Intensität. Eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse findet nochmals bei einer Verzögerungszeit von ~ 40 ns statt. Ab dieser Verzögerungszeit weist die Wellenlänge 432 nm die höchste Fluoreszenzintensität auf. Die Veränderung der Intensitätsverhältnisse bzw. die Verschiebung des Emissionsmaximums deutet auf das Vorhandensein eines Excimers hin, das sich aus dem Singulett-Zustand von Tx bildet.^{55,138} Die kurzzeitige Verschiebung des Fluoreszenzmaximums ist eine Folge der unterschiedlichen Lebensdauer des Singulett-Zustands des Monomers und des Excimers. Nach der Anregung vom Tx zerfällt das Monomer mit seiner charakteristischen Fluoreszenzlebensdauer in den Grundzustand und den Triplett-Zustand. Da das Excimer eine längere Fluoreszenzlebensdauer aufweist, zeigen die Fluoreszenzspektren nun eine Verschiebung des Maximums. Nach dem Zerfall des Excimers ist wieder das Fluoreszenzspektrum des Monomers zu erkennen. Diese langlebige Fluoreszenz des Thioxanthon ist die Folge der TTA.

Zur Bestätigung der Vermutung, dass ein Excimer gebildet wird, wurde Thioxanthon in Methanol bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Die Konzentrationen der Thioxanthon-Lösungen betrugen ~ 1 mM und $\sim 0,2$ mM. Die Lösungen wurden sauerstoffbefreit und bei 266 nm mit einer Laserpulsenergie von 22 μ J angeregt. In Abbildung 5.6 sind die Fluoreszenzspektren von Tx bei einer Verzögerungszeit von 26,15 ns dargestellt.

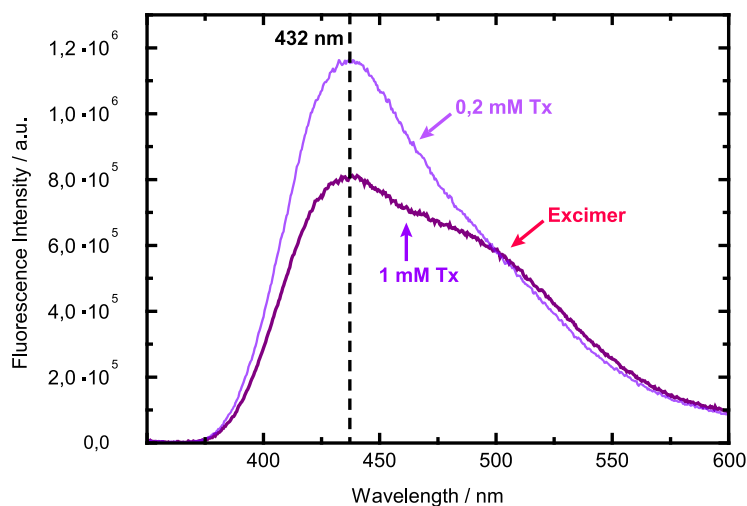


Abbildung 5.6: Darstellung der Fluoreszenzspektren vom Thioxanthon in Methanol in Abhängigkeit der Konzentration bei einer Verzögerungszeit von $\sim 26,15$ ns. Die Konzentration der Proben haben bei ~ 1 mM und $\sim 0,2$ mM und wurden bei 266 nm mit einer Laserpulsenergie von 22 μ J angeregt. Die Messungen wurden in Kooperation mit Roberto Nobuyasu in der Arbeitsgruppe von Dr. Andrew Monkman aufgenommen.

Beide Spektren zeigen in Abbildung 5.6 bei einer Verzögerungszeit von $\sim 26,15$ ns ein Fluoreszenzmaximum bei 432 nm. Während das Fluoreszenzspektrum von Tx bei $\sim 0,2$ mM keine Abweichung von den stationären Fluoreszenzspektren aufweist, zeigt das Fluoreszenzspektrum von Tx bei 1 mM eine starke Abweichung. Das Spektrum weist eine weitere schwache Bande bei ~ 480 nm auf. Da die Entstehung von Excimeren von der Konzentration der Monomere in der Lösung abhängt,¹³⁹ ist das Vorhandensein einer ausgeprägten Fluoreszenzbande bei ~ 480 nm ein Indiz für die Bildung eines Excimers.

Obwohl das Auftreten von TTA bei Thioxanthon von Wöll *et.al.*⁸⁹ bereits nachgewiesen wurde, soll die Fluoreszenz, die als Folge der TTA auftritt, mittels der iCCD Kamera bestätigt werden. Hierfür wurde Thioxanthon bei einer Konzentration von ~ 1 mM mit einer Laserpulsenergie von 11 μ J (hell lila) und 22 μ J (dunkel lila) untersucht (Abbildung 5.7).

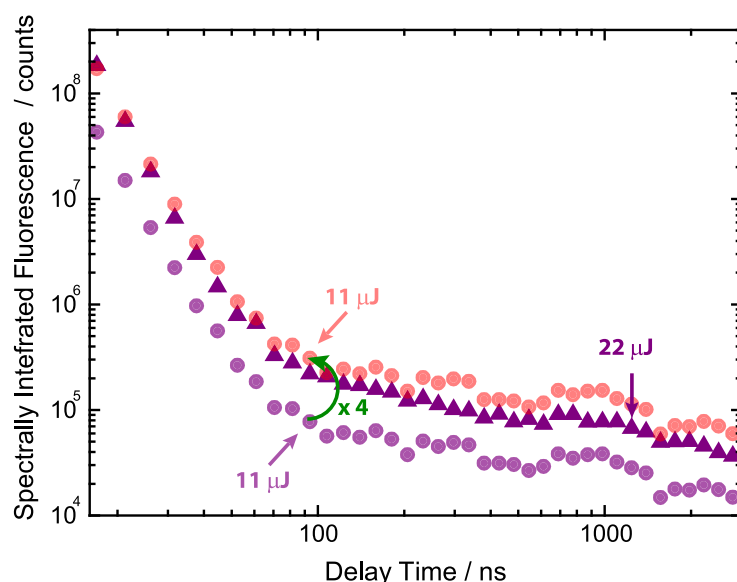


Abbildung 5.7: Zeitverläufe der Fluoreszenz von Tx als Funktion der Verzögerungszeit. Die Punkte stellen die spektralintegrierte Fluoreszenz von Thioxanthon dar. Die Probe wurde mit einer Laserpulsenergie von 11 μ J (hell lila) und 22 μ J (dunkel lila) gemessen. Der rote Zeitverlauf wurde aus der Multiplikation von dem hell lila Verlauf mit dem Faktor $(\frac{22\mu J}{11\mu J})^2 = 4$ berechnet. Die Messungen wurden in Kooperation mit Roberto Nobuyasu in der Arbeitsgruppe von Dr. Andrew Monkman aufgenommen.

Die Fluoreszenz von Tx wurde spektralintegriert und als Funktion der Verzögerungszeit in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Zeitverläufe zeigen bis einer Verzögerungszeit von ~ 100 ns einen starken Zerfall der Intensität der Fluoreszenz. Anschließend nimmt die Emission langsamer ab. Da die Fluoreszenzlebensdauer von Tx in Methanol $\sim 2,4$ ns lang ist, deutet dieses langlebige Signal auf eine Emission durch TTA hin. Da bei der TTA die Emissionsintensität proportional zum Qua-

drat der Anzahl der angeregten Moleküle ist, ist das Signal ebenfalls proportional zum Quadrat der Anregungsenergie (siehe Abschnitt 2.2.3).^{90,92} Infolgedessen wurde zur Bestätigung der TTA der Zeitverlauf (11 μ J) mit der zweiten Potenz des Verhältnisses ($(\frac{22\mu\text{J}}{11\mu\text{J}})^2 = 4$) multipliziert (hell roter Zeitverlauf). Beide Zeitverläufe (hell rot und dunkel lila) zeigen eine gute Überlappung der spektralintegrierten Fluoreszenz bei den früheren Verzögerungszeiten und eine schlechtere Überlappung der spektralintegrierten Fluoreszenz bei den späteren. Da die (prompte) Fluoreszenz proportional zu der Anzahl der angeregten Moleküle ist, sollte die Emission (hell roter Zeitverlauf) bei den früheren Verzögerungszeiten keine gute Überlappung mit der Emission der 22 μ J Messung aufweisen. Die Emission der 11 μ J Messung sollte hingegen um einen Faktor 2 höher als der Emission der 22 μ J Messung liegen. Am Tag der Durchführung der Untersuchung wurde eine ausgeprägte Schwankung der Energie des Lasers beobachtet. Diese Veränderung fand im Laufe der Zeit statt, so dass sich die Pulsenergien am Anfang der Messung stark von den Pulsenergien am Ende der Messung unterscheiden konnten. Infolgedessen ist die Annahme, dass die Messungen mit den Pulsenergien von 22 μ J und 11 μ J durchgeführt wurden, nur bedingt richtig. Da während der Messungen die Energie des Lasers nicht mitprotokolliert werden konnte, konnten die Signale nicht auf ihre Signalhöhe normiert werden. Eine Wiederholung dieser Ergebnisse waren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da diese hier gezeigten zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen von Tx in Durham innerhalb einer begrenzten Zeit durchgeführt werden konnten. Nichtsdestotrotz sollen in der Zukunft weitere Untersuchungen zur Aufklärung der Emission in Abhängigkeit der Anregungsenergie durchgeführt werden.

Durch die Untersuchung des zeitlichen Verhaltens der langlebigen emittierenden Komponente kann ebenfalls das Vorhandensein von TTA überprüft werden. Hierfür wurde eine weitere 1.1 mM Thioxanthon Lösung sauerstoffbefreit und bei 266 nm mit einer Laserpulsenergie von $\sim 22 \mu\text{J}$ angeregt. Die spektralintegrierte Fluoreszenz wurde in Abbildung 5.8 als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt.

Das langlebige Signal des Zeitverlaufs wurde unter Anwendung einer monoexponentiellen Funktion angepasst und eine Zeitkonstante (τ_{TTA}) von 1574 ns bestimmt. Aus der kinetischen Behandlung der TTA (siehe Abschnitt 2.2.3) folgen zwei Grenzfälle: (I) Hohe Triplett-Konzentration und starke TTA. Unter diesen Bedingungen erfolgt der Zerfall der Fluoreszenz bei einer Kinetik zweiter Ordnung. (II) Geringe Triplett-Konzentration und schwache TTA. In diesem Fall kann den Zerfall der Fluoreszenz mit der Gleichung 2.34 beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Bedingungen so ausgewählt, dass bei allen Untersuchungen mittels der iCCD Kamera die aromatischen Carbonyle keine bzw. eine schwache TTA aufweisen sollten. Aufgrund dessen gilt Gleichung 2.34 für die Beschreibung des Zerfalls der Fluoreszenz und $\tau_{TTA} = 0,5 \tau_T$. Unter Anwendung der Ratenkonstanten, die im Abschnitt 5.1.4 dargestellt werden, wurde eine τ_T von 4500 ns bestimmt. Folglich wurde für τ_{TTA} eine Zeitkonstante von 2250 ns berechnet. Dieses Ergebnis stimmt im Rahmen des Fehlers mit τ_{TTA} (1957 ns) recht gut überein. Somit bestätigt diese

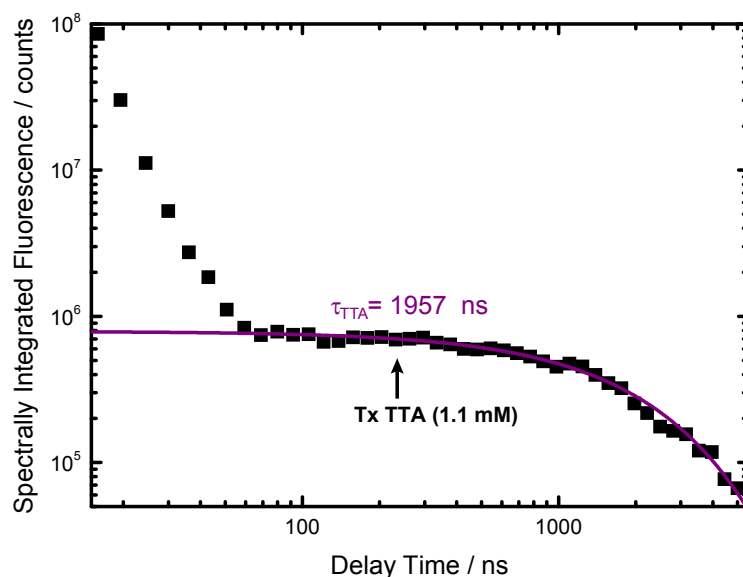


Abbildung 5.8: Zeitverlauf der Fluoreszenz von Tx als Funktion der Verzögerungszeit. Die Punkte stellen die spektralintegrierte Fluoreszenz von Thioxanthon dar. Die Probe wurde mit einer Laserpulsenergie von 22 μJ (schwarz) gemessen. Die lila Linie repräsentiert die monoexponentielle Anpassung der langlebigen TTA. Die Messungen wurden in Kooperation mit Roberto Nobuyasu in der Arbeitsgruppe von Dr. Andrew Monkman aufgenommen.

Erkenntnis die Annahme, dass das langlebige Signal durch die TTA verursacht wird. Die TTA soll infolgedessen bei der Untersuchung von Tx und weiteren aromatischen Carbonylen in Anwesenheit von den Sensibilisatoren in Betracht gezogen werden.

5.1.3 Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Unter Anwendung der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie wurde gezeigt, dass Thioxanthon in Methanol nach seiner Photoanregung ein Gleichgewicht zwischen dem $^1\pi\pi^*$ - und dem $^3n\pi^*$ -Zustand aufweist.⁶³ Rai-Constapel postulierten für Acridon in Methanol, Acetonitril und weiteren Lösungsmitteln mittels quantenchemischer Berechnungen ebenfalls ein Gleichgewicht zwischen dem oberen Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand.¹¹⁰ In diesem Abschnitt soll das Gleichgewicht für Acridon in Acetonitril nachgewiesen werden. Dafür wird Acridon mittels der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht.

In der Abbildung 5.9 ist die Konturdarstellung der Femtosekunden transienten Absorptionsspektren von Acridon in Acetonitril dargestellt. Bei der Konturdarstellung sind zwei negativen Banden (blau) bei 395 nm und 420 nm zu erkennen. Die spektrale Lage der negativen Bande bei ~ 395 nm stimmt mit der Absorption (Abs) von Acridon im Grundzustand und der Fluoreszenzbande (fl) von Acridon überein.

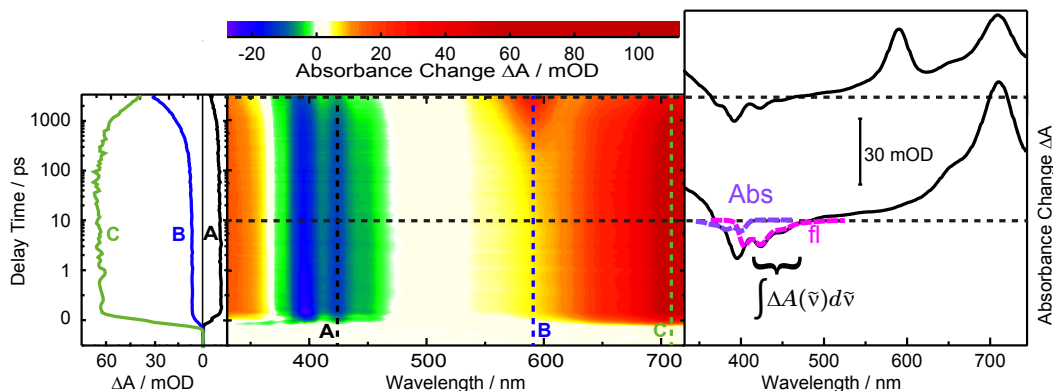


Abbildung 5.9: Femtosekunden transientes Absorptionsexperiment an Acridon (1,9 mM) in Acetonitril. Die Probe wurde bei λ_{exc} 400 nm mit einer Durchschnittsleistung von ~ 1 mW angeregt. Die Konturdarstellung zeigt die Differenzabsorption (ΔA) als eine Funktion der Wellenlänge und der Verzögerungszeit. Die Zeitachse ist bis 1 ps linear dargestellt und anschließend logarithmisch aufgetragen. Die Zeitverläufe der Detektionswellenlängen 420 nm (A), 590 nm (B) und 710 nm (C) sind links dargestellt. Rechts sind die transienten Differenzabsorptionsspektren bei 10 ps und 3300 ps Verzögerungszeit aufgetragen. Das Absorptions- (Abs) und das Fluoreszenzspektrum (fl) von Ac in Acetonitril wurden an seiner Y-Achse gespiegelt und mit Differenzabsorptionsspektrum bei 10 ps verglichen. Die geschweifte Klammer stellt den Integrationsbereich der Differenzspektren zur Bestimmung des Gleichgewichts des Singulett- und Triplett-Zustands dar.

Somit handelt es sich hier um eine Mischung des GBs (Grundzustandsausbleichen) und der SE (stimulierte Emission) des Moleküls. Die negative Bande bei 420 nm kann ebenfalls zu der SE von Acridon zugeordnet werden, da die Fluoreszenz von Acridon bei dieser Wellenlänge ebenfalls ein Maximum aufweist. Die Zeitverläufe der reinen Acridonlösung weisen bis ~ 400 ps kaum eine Veränderung auf. Anschließend zeigt der Zeitverlauf (C) einen Zerfall und die Zeitverläufe (A) und (B) zeigen einen Anstieg (Abbildung 5.9, links).

Mittels einer globalen multiexponentiellen Anpassung wurden die transienten Absorptionsspektren von AC ausgewertet.^{63,115,116,133} Hierbei waren für die Beschreibung der Daten vier Zerfallszeiten und ein Offset nötig. In Abbildung 5.10 sind die Amplitudenspektren der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsmessung von Ac in Acetonitril dargestellt.

Die Zerfallszeiten für Ac in Acetonitril sind $\tau_1 = 0,01$ ps, $\tau_2 = 0,3$ ps, $\tau_3 = 7$ ps und $\tau_4 = 10000$ ps. Die Zeitkonstante τ_1 kann nicht eindeutig zugeordnet werden, da diese entweder Artefakten, die durch die Subtraktion des Lösungsmittelbeitrags¹²⁶ von den transienten Absorptionsspektren entstanden sind, oder die dielektrische Relaxation des Lösungsmittels¹⁴⁰ beschreibt. Da die Zeitkonstante unter der Zeitauflösung des Spektrometers ($\sim 0,2$ ps) liegt, ist ein aussagekräftiger Vergleich mit den Zeitkonstanten der dielektrischen Relaxation von Acetonitril in Ref. [140] nicht möglich. Da

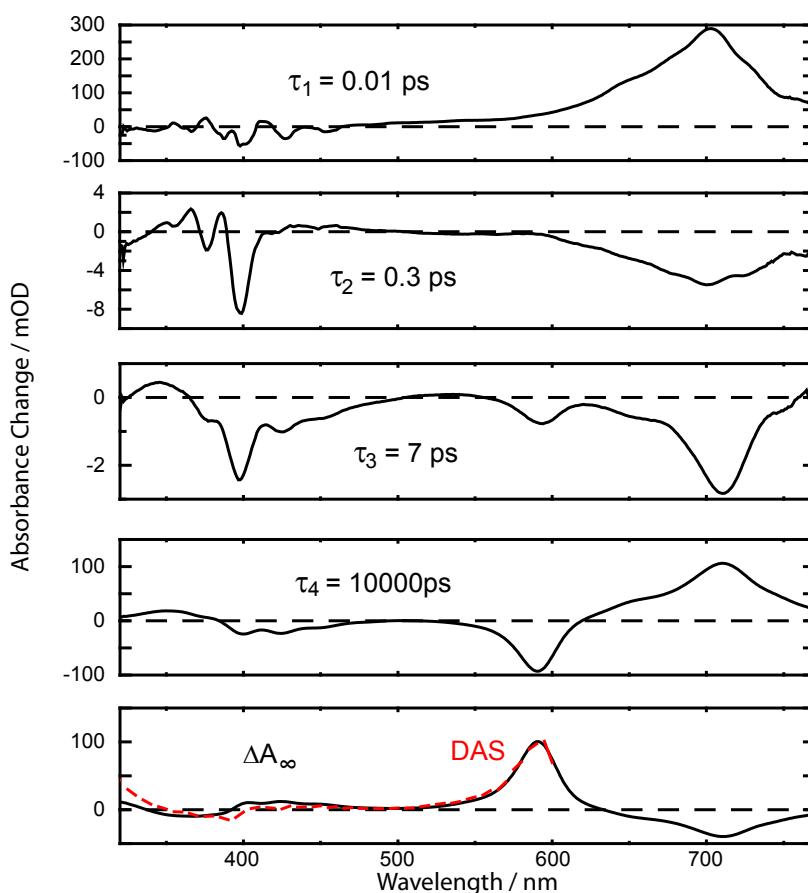


Abbildung 5.10: Amplitudenspektren der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsmessung von Ac in Acetonitril. Das Amplitudenspektrum (rot gestrichelt) des Triplet-Zustands von Ac in Acetonitril wurde mit dem Offsetspektrum verglichen .

das Offsetspektrum das Absorptionsspektrum des verbliebenen angeregten Zustandes darstellen soll, wurde dieses mit dem Amplitudenspektrum des Triplet-Zustandes von Acridon in Acetonitril verglichen. Aus diesem Vergleich kann erkannt werden, dass das Offsetspektrum eine gute Übereinstimmung mit der charakteristischen Bande des Triplet-Zustandes bei ~ 570 nm aufweist. Die Zeitkonstante τ_4 mit 10000 ps kann dem Zerfall des angeregten Singulett-Zustands zugeordnet werden. Das dazugehörige Amplitudenspektrum zeigt einen Zerfall der Absorptionsbande (~ 710 nm) und des GBs und der SE (~ 400 nm). Gleichzeitig entsteht die Absorptionsbande (~ 590 nm) des unteren Triplet-Zustandes. Die Zuordnung der Zerfallszeiten τ_2 und τ_3 ist komplizierter. Mit der Zerfallszeit τ_2 können die spektralen Veränderungen beschrieben werden, die durch die dielektrische Relaxation auftreten können. Die hier ermittelte Zeit zeigt im Rahmen des Fehlers eine gute Übereinstimmung mit einem bekannten Wert für Acetonitril.¹⁴⁰ Zuletzt könnte τ_3 zur Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem Singulett-Zustand und dem oberen Triplet-Zustand oder

5.1 Photophysikalische Eigenschaften von Thioxanthon, Acridon und ihren Derivaten

zur spektralen Veränderungen, die durch Schwingungsrelaxation auftreten können, zugeordnet werden. Da das Ziel der Untersuchung von Ac in Acetonitril die Entstehung eines möglichen Gleichgewichts zwischen dem Singulett-Zustand und dem oberen Triplett-Zustand ist, wurde die genaue Zuordnung von τ_1 , τ_2 und τ_3 nicht weiter verfolgt.

Die Bestimmung der Populationsverhältnisse zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand erfolgte analog zu Tx in MeOH.⁶³ Hierbei wurden die Differenzabsorptionsspektren, die eine Funktion der Wellenzahl und der Zeit sind, spektral integriert. Der Spektralbereich wurde so ausgewählt, dass nur die SE von Acridon integriert wurde (siehe Abbildung 5.9). Die Differenzabsorptionsspektren wurden außerdem mit $\tilde{\nu}$ geteilt. Somit wurde die Frequenzabhängigkeit der SE berücksichtigt. Die Gleichung des Integrals lautet

$$I(t) = \int_{\tilde{\nu}_{min}}^{\tilde{\nu}_{max}} \frac{\Delta A(t, \tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}. \quad (5.1)$$

Die Integrale sind in Abbildung 5.11 als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt.

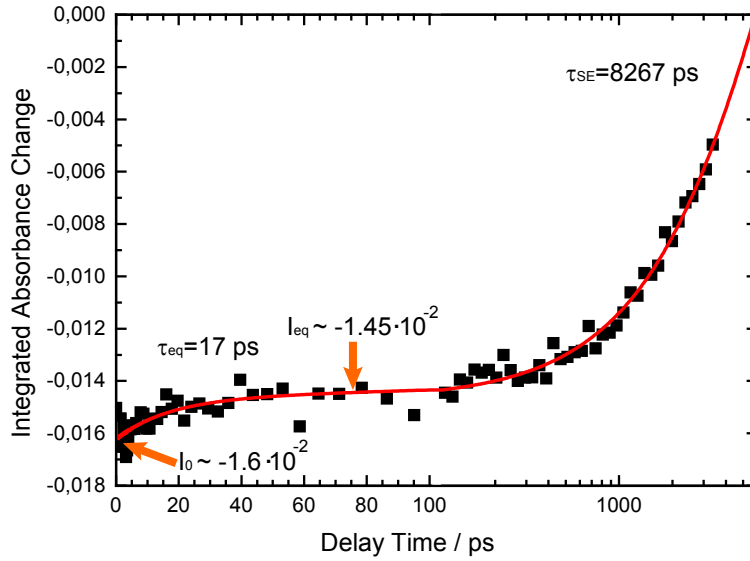


Abbildung 5.11: Darstellung der integrierten Differenzabsorptionsspektren als Funktion der Zeit. Der Integrationsbereich lag zwischen 21739 cm^{-1} und 24390 cm^{-1} . Die Verzögerungszeitachse ist zwischen 0 und 100 ps linear und ab 100 ps logarithmisch dargestellt. Die Integrale wurden mittels einer biexponentiellen Funktion, die mit der Apparatenfunktion gefaltet wurde, angepasst (rote Line). In der Abbildung sind außerdem die Zeitkonstante der Einstellung des Gleichgewichts τ_{eq} und der SE τ_{SE} , sowie das Integral bei $t=0$ (I_0) und bei der Einstellung des Gleichgewichts angegeben.

In Abbildung 5.11 kann bei den früheren Verzögerungszeiten eine Abnahme der spektralintegrierten Absorptionsänderung erkannt werden. Anschließend zeigt die

spektralintegrierte Absorptionsänderung das typische Verhalten des Zerfalls von einem langlebigen (Singulett-)Zustand (~ 10000 ps). Durch die Anpassung der Daten mit einer biexponentiellen Funktion wurden zwei Zeitkonstanten erhalten. Diese liegen bei 17 ps (τ_{eq}) und 8267 ps (τ_{SE}). Durch den Vergleich von τ_{SE} mit τ_4 kann festgestellt werden, dass beide den Zerfall des Singulett-Zustands beschreiben. τ_{eq} beschreibt die Zeitkonstante für die Einstellung des Gleichgewichts. Die frühere Abnahme der integrierten Absorptionsänderung der SE findet durch die potentielle Entvölkerung des Singulett-Zustands und die Besetzung des strahlungslosen oberen Triplett-Zustands statt. Die Verhältnisse der Population zwischen den beiden Zuständen nach der Gleichgewichtseinstellung können mittels des Integrals am Zeitpunkt null (I_0) und des Integrals nach der Einstellung des Gleichgewichts (I_{eq}) bestimmt werden. Die Gleichung für die Berechnung der Verhältnisse lautet

$$K = \frac{I_0 - I_{eq}}{I_{eq}} = \frac{[^3n\pi^*]}{[^1\pi\pi^*]}, \quad (5.2)$$

wobei K die Gleichgewichtskonstante ist. Während $I_0 - I_{eq}$ die Population des oberen Triplett-Zustands beschreibt, beschreibt I_{eq} die Population des Singulett-Zustands. Durch das Einsetzen von I_0 und I_{eq} wurde eine Gleichgewichtskonstante von 0.1 bestimmt. Das bedeutet, dass nach der Einstellung des Gleichgewichts der Singulett-Zustand zu 10 und der Triplett-Zustand zu 1 besetzt wird. Diese Ergebnisse zeigen, dass das Gleichgewicht von Ac in Acetonitril auf der Seite des Singulett-Zustands ist. Folglich muss der Singulett-Zustand energetisch niedriger als der Triplett-Zustand liegen. Die Energiedifferenz (ΔE) zwischen beiden Zuständen erfolgte mittels folgender Gleichung

$$K = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (5.3)$$

wo k_B die Boltzmannkonstante und T die Raumtemperatur ist. Hierbei muss bemerkt werden, dass der Entropiebeitrag vernachlässigt wurde. Unter Anwendung der oben gezeigten Gleichung wurde für Ac in Acetonitril eine Energiedifferenz von 0.058 eV bestimmt. Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit den quantenmechanischen Vorhersagen aus Ref. [110] (~ 0 eV bis $\sim 0,1$ eV).

Anschließend wurde Acridon in Anwesenheit von 1-Methylnaphthalin (1-MN) mit Hilfe der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht. 1-MN ist ein Triplettenergieakzeptor^{141,142}, der bereits für die Bestätigung des Gleichgewichts der Zustände von Tx in MeOH und TFE verwendet wurde.^{63,143} Bei diesen Untersuchungen wurde eine Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer durch die Zugabe von 1-MN beobachtet. Da die adiabatische Energie des Singulett-Zustands von 1-MN größer als die adiabatische Energie des Singulett-Zustands von Tx ist, konnte ein Singulett-Singulett-Energietransfer ausgeschlossen werden. Infolgedessen konnte die Lebensdauerabnahme des Singulett-Zustands nur durch Löschen des

5.1 Photophysikalische Eigenschaften von Thioxanthon, Acridon und ihren Derivaten

Triplett-Zustands von Tx erklärt werden. Aufgrund des Gleichgewichts zwischen beiden Zuständen hat die Entvölkerung des Triplett-Zustands die Entvölkerung des Singulett-Zustands zur Folge. Des Weiteren wies das Offsetspektrum von Tx in Methanol das charakteristische Triplettabsorptionsspektrum von 1-MN auf.^{63,144,145}

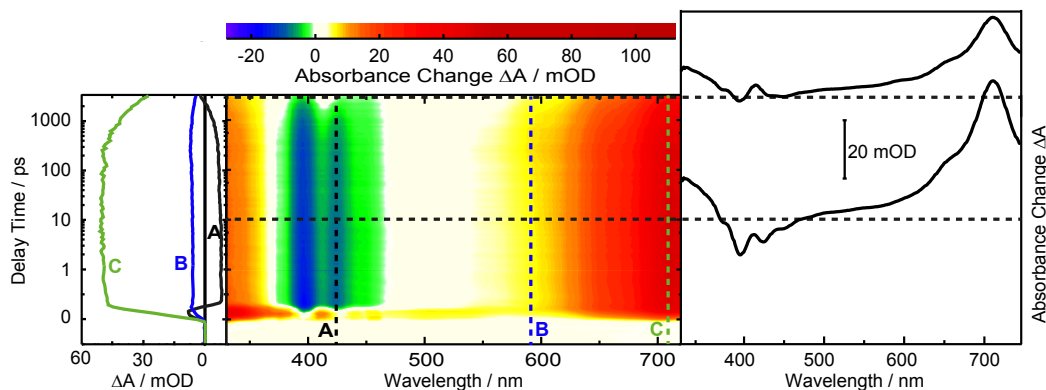


Abbildung 5.12: Femtosekunden transientes Absorptionsexperiment an Acridon (1,9 mM) und 1-MN (0.5 M) in Acetonitril. Die Probe wurde bei λ_{exc} 400 nm mit einer Durchschnittsleistung von ~ 1 mW angeregt. Die Konturdarstellung zeigt die Differenzabsorption (ΔA) als eine Funktion der Wellenlänge und der Verzögerungszeit. Die Zeitachse ist bis 1 ps linear dargestellt und anschließend logarithmisch aufgetragen. Die Zeitverläufe der Detektionswellenlängen 420 nm (A), 590 nm (B) und 710 nm (C) sind links dargestellt. Rechts sind die transienten Differenzabsorptionsspektren bei 10 ps und 3300 ps Verzögerungszeit aufgetragen.

Die Abbildung 5.12 zeigt eine große Ähnlichkeit mit der Abbildung 5.9. In der Konturdarstellung sind ebenfalls zwei negative Banden und eine stark positive Bande zu erkennen. Im Gegensatz zu der reinen Acridon Probe zeigen die Zeitverläufe C und B (Abbildung 5.12, links) einen klaren Zerfall des angeregten Zustands in den Grundzustand auf. Das transiente Differenzabsorptionsspektrum weist außerdem bei 3300 ps keine Absorptionsbande des unteren Triplett-Zustands von Ac in Acetonitril (~ 600 nm) auf. Hingegen zeigt dieses Differenzabsorptionsspektrum eine Bande bei ~ 420 nm. Diese Bande konnte der Absorption des Triplett-Zustands von 1-MN zugeordnet werden.^{144,145}

Die Daten der Ac, 1-MN Lösung wurden mittels einer globalen multiexponentiellen Anpassungsfunktion untersucht. In diesem Fall wurden fünf Zerfallszeiten und ein Offset zur Beschreibung dieser Daten benötigt. Da die Interpretation der Zeitkonstanten aufgrund mehrerer Faktoren schwierig ist, werden in dieser Arbeit die Zeitkonstante des Zerfalls des Singulett-Zustands, das DAS der gleichen Zeitkonstante und das Offsetspektrum behandelt. Die dazugehörigen Amplitudenspektren sind in Abbildung 5.13 dargestellt.

Das Amplitudenspektrum, das die Zerfallszeit $\tau = 3100$ ns beschreibt, zeigt eine positive Bande bei ~ 720 nm und eine ausgeprägte negative Bande bei ~ 400 nm.

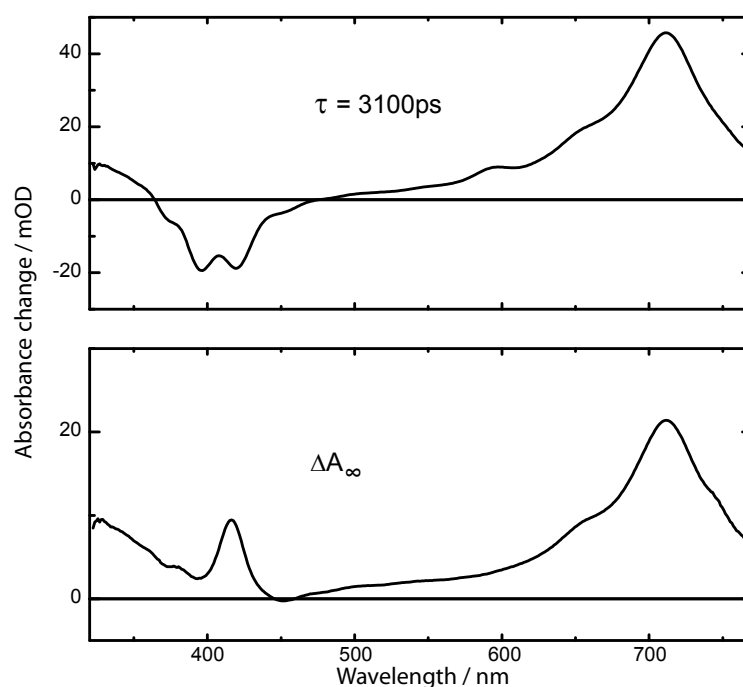


Abbildung 5.13: Amplitudenspektren der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsmessung von Ac in Anwesenheit von 1-MN in Acetonitril.

Eine negative Bande bei ~ 570 nm ist bei diesem Amplitudenspektrum nicht zu erkennen. Das Offsetspektrum weist eine ausgeprägte Bande bei ~ 420 nm auf. Hier ist ebenfalls keine Absorptionsbande des Triplett-Zustands von Acridon in Acetonitril zu erkennen. Infolgedessen kann angenommen werden, dass der Triplett-Triplett-Energietransfer zwischen Ac und 1-MN stattgefunden hat. Weiterhin bestätigt die Verkürzung der Zerfallszeit des Singulett-Zustands die Annahme, dass der obere Triplett-Zustand und der Singulett-Zustand im Gleichgewicht sind.

Villnow *et. al.* zeigten bei der Untersuchung von Tx in Methanol mittels der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie, dass die langlebige Zeitkonstante (2650 ps) durch die Zugabe von 1-MN auf 140 ps verkürzt wird.⁶³ Die hier dargestellten Daten weisen auf eine Verkürzung der langlebigen Zeitkonstante von 10000 ps auf 3100 ps hin. Somit ist die Verkürzung bei Ac im Vergleich zu Tx kleiner. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die langlebige Zeitkonstante bereits zur Lebensdauer des Singulett-Zustands zugeordnet und dieser Zustand weist ein Gleichgewicht mit einem oberen Triplett-Zustand auf. Folglich deutet die geringe Abnahme der Zeitkonstante auf einen niedrigen Einfluss des Triplett-Zustands durch seine Löschung mit 1-MN auf dem Singulett-Zustand hin. Diese Beobachtung konnte durch die unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten erklärt werden. Da sich das Gleichgewicht von Acridon in Acetonitril auf der Seite des Singulett-Zustands befindet, ist der Einfluss der Löschung des oberen Triplett-Zustands auf der Lebensdauer des Singulett-

Zustands gering. Es ist auch möglich, dass das Löschen des Triplett-Zustands von Ac durch 1-MN langsamer verläuft als für Tx in MeOH. Die Einzelheiten des Energietransfers wurden in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt, da sich diese außerhalb des Rahmens dieser Arbeit befinden. Nichtsdestotrotz zeigen diese Ergebnisse ebenfalls, dass ein Gleichgewicht zwischen dem Singulett-Zustand und dem Triplett-Zustand von Ac in Acetonitril besteht.

5.1.4 Blitzlichtphotolyse

In diesem Abschnitt soll mittels der Blitzlichtphotolyse eine Charakterisierung des unteren Triplett-Zustands durchgeführt werden. Im Gegensatz zu Thioxanthon gibt es bei Ac-Me und NMA keine publizierte Information über dessen energietiefsten Triplett-Zustand in Methanol. Interessant für diese Arbeit sind die Triplettquantenausbeute (Φ_T), die intrinsische Zerfallskonstante (k_0^{ArC}) des Zustands und die Ratenkonstante der Selbstlöschung (k_q^{ArC}) des Zustands. Für die Bestimmung der Triplettquantenausbeute von Ac-Me (0,021 mM) und NMA (0,023 mM) wurden die Lösungen sauerstoffbefreit und bei einer Wellenlänge von 266 nm mit einer Laserpulsenergie von ~ 3 mJ angeregt. Die Messungen erfolgten in einem Spektralbereich zwischen 275 nm und 600 nm mit einem Wellenlängenmessintervall von 5 nm. Hierbei wurde jeder Zeitverlauf 10-mal gemessen.

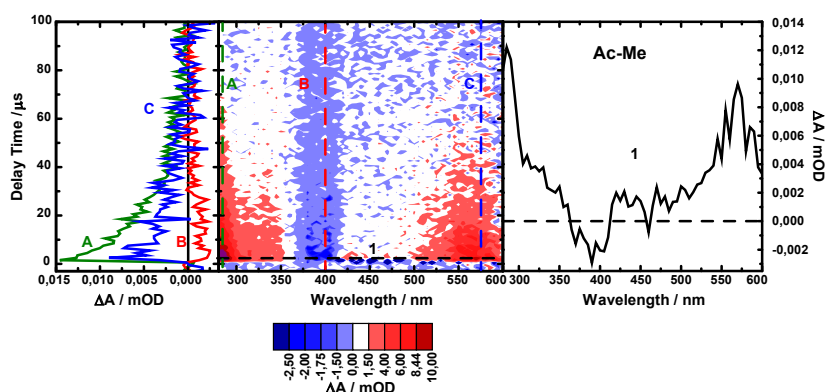


Abbildung 5.14: Blitzlichtphotolyse-Experiment von Ac-Me (0,021 mM) gelöst in Methanol. Die Anregung fand bei 266 nm statt. Die Differenzabsorption ΔA wird als eine Funktion der Wellenlänge und der Verzögerungszeit in der Konturdarstellung (mitte) gezeigt. Die Zeitachse ist linear dargestellt. Während in der Konturdarstellung die blaue Farbe auf negative Absorptionsänderungen hinweist, deutet die rote Farbe auf positive Änderungen. Die Zeitverläufe bei 280 nm (A), 400 nm (B) und 575 nm (C) werden links dargestellt. Rechts sind die transienten Differenzabsorptionsspektren bei 2,5 μ s Verzögerungszeit eingetragen.

Die Konturdarstellungen in den Abbildungen 5.15 und 5.14 zeigen die transienten Absorptionen von Ac-Me und NMA. Bei beiden Messungen kann bei ~ 400 nm eine

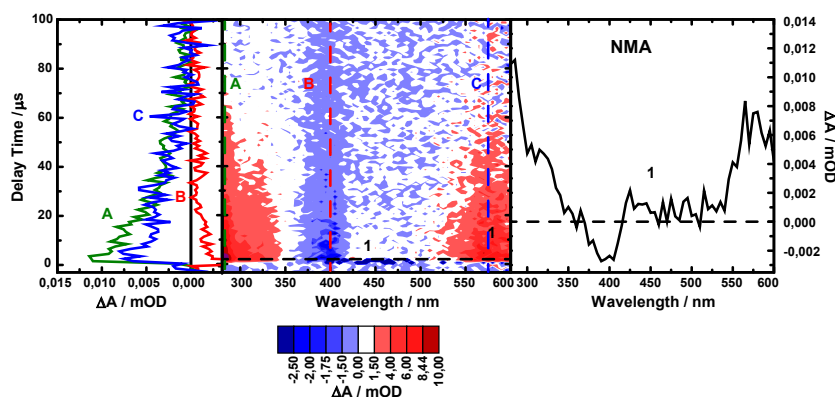


Abbildung 5.15: Blitzlichtphotolyse-Experiment von NMA (0,023 mM) gelöst in Methanol. Die Anregung fand bei 266 nm statt. Die Differenzabsorption ΔA wird als eine Funktion der Wellenlänge und der Verzögerungszeit in der Konturdarstellung (mitte) gezeigt. Die Zeitachse ist linear dargestellt. Die Zeitverläufe bei 280 nm (A), 400 nm (B) und 575 nm (C) werden links dargestellt. Rechts sind die transienten Differenzabsorptionsspektren bei 2,5 μ s Verzögerungszeit eingetragen.

negative Absorptionsänderung erkannt werden. Da die Fluoreszenz von den aromatischen Carbonylen in dem gemessenen Zeitbereich nicht mehr vorhanden sein kann, können die negativen Absorptionsänderungen dem GB zugeordnet werden. Weiterhin zeigen die transienten Absorptionsspektren zwei Maxima bei 280 nm und 575 nm. Die Zeitverläufe bei den Wellenlängen 280 nm und 575 nm zeigen einen monoexponentiellen Zerfall. Gleichzeitig findet bei dem Zeitverlauf bei 400 nm ein monoexponentieller Anstieg statt. Alle Zeitverläufe weisen bei einer Verzögerungszeit von 100 μ s keine Absorption mehr auf.

Für die Berechnung der Triplettquantenausbeute werden im ersten Schritt die Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta\epsilon(\lambda)$ bestimmt. Hierfür werden die Amplitudenspektren der Carbonyle benötigt, die das Absorptionsspektrum des unteren Triplett-Zustands der Carbonyle darstellen. Die Spektren wurden mittels einer globalen monoexponentiellen Anpassung erlangt.^{61,132,133,146}

Die Amplitudenspektren (DAS) von Ac-Me und NMA sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Das Ac-Me Amplitudenspektrum weist zwei Maxima bei 280 nm und 570 nm sowie eine GB bei 405 nm auf. Analog zu Ac-Me zeigt NMA drei Maxima bei 280 nm, 565 nm und 575 nm und dessen GB-Beitrag liegt bei 405 nm. Das spektrale Muster von Ac-Me und NMA stimmt mit dem Amplitudenspektrum von Tx in Methanol überein.⁶¹ Für die Berechnung der Triplettquantenausbeute wurde im ersten Schritt der Skalierungsfaktor bestimmt, der eine Überführung der Differenzabsorption ΔA in Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta\epsilon_{max}$ ermöglicht.¹¹⁵ Dafür wurde das Grundzustandsspektrum von Ac-Me (Abbildung 5.16, rot geschichtet) bzw. NMA (Abbildung 5.16, orange geschichtet) invertiert und vertikal verschoben, sodass die Basislinie des Absorptionsspektrums der jeweiligen Substanz sich mit dem

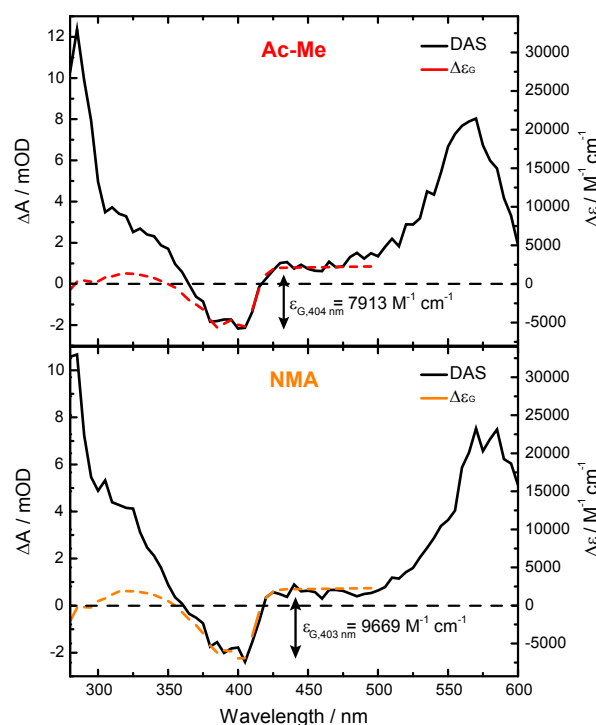


Abbildung 5.16: Decay associated spectra (DAS, durchgehend) von Ac-Me (oben) und NMA (unten). Die DAS-Spektren (rechte Achse) wurden mittels den Absorptionskoeffizienten der Moleküle (gestrichelt) in $\Delta\epsilon$ -Spektren umgewandelt.

flachen Bereich der transienten Absorption überlagert. Der flache Bereich liegt in beiden Fällen zwischen 425 nm und 500 nm. Anschließend wurden die Spektren bis zur Übereinstimmung der DAS mit dem GB von Ac-Me bzw. NMA skaliert. Da die Absorptionskoeffizienten der Absorptionsspektren im Grundzustand bekannt sind, können diese als Maßstab für die Bestimmung der Differenzabsorptionskoeffizienten angewendet werden. Daraus folgt für Ac-Me ein $\Delta\epsilon_{570 \text{ nm}}$ von $21700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und für NMA ein $\Delta\epsilon_{575 \text{ nm}}$ von $21700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Diese Differenzabsorptionskoeffizienten sind mit $\Delta\epsilon_{600 \text{ nm}}$ von Tx vergleichbar (siehe Tabelle 5.3). Mittels der Gleichung

$$\Phi_T = \frac{\Delta A_{t=0}}{\Delta\epsilon} \frac{\Delta\epsilon^R}{\Delta A_{t=0}^R} \Phi_T^R \quad (5.4)$$

wurde die Triplettquantenausbeute (Φ_T) bestimmt. Hierbei werden die Differenzabsorptionskoeffizienten einer Referenz ($\Delta\epsilon^R$) und der zu untersuchenden Substanz ($\Delta\epsilon$) benötigt. Des Weiteren werden in der Gleichung die Triplettquantenausbeute Φ_T^R der Referenz, sowie die Amplituden der gemessenen Zeitverläufe nach der Anregung der Probe $\Delta A_{t=0}$ und Referenz $\Delta A_{t=0}^R$ einbezogen. Grundbedingung für die Bestimmung von Φ_T ist die gleiche Absorption der Probe und Referenz bei der

Anregungswellenlänge und gleiche Messbedingungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Thioxanthon als Referenz für die Bestimmung der Triplettquantenausbeute von Ac-Me und NMA verwendet. Die relevanten Daten von Tx sowie der gemessenen $\Delta A_{t=0}^R$ und $\Delta A_{t=0}$ befinden sich in Tabelle 5.3. Unter Anwendung der Gleichung 5.4 wurde eine Φ_T für Ac-Me von 0,13 und für NMA von 0,17 bestimmt. Diese Werte sind im Vergleich zu Tx deutlich geringer. Diese sind im Einklang mit den im Abschnitt 5.1.2 bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten, da die Summe von Φ_T und Φ_{fl} nicht größer 1 sein kann.

Die intrinsische Zerfallskonstante (k_0^{ArC}) sowie der Ratenkonstante der Selbstlöschung (k_q^{ArC}) von Tx, Ac-Me und NMA wurde ebenfalls bestimmt. Hierfür wurden mehrere Lösungen der jeweiligen Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Alle Lösungen wurden sauerstoffbefreit und bei 266 nm angeregt. Die Abfragewellenlänge für Tx lag bei 600 nm und für Ac-Me und NMA bei 575 nm. Die Lebensdauer der Zeitverläufe wurde mittels einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion bestimmt. Der Kehrwert der Lebensdauer lässt sich mittels der Gleichung

$$\tau_T^{ArC} = k_0^{ArC} + k_q^{ArC} \cdot c_{ArC} \quad (5.5)$$

beschreiben, wobei τ_T^{ArC} die Lebensdauer des Triplett-Zustands und c_{ArC} die Konzentration der Substanz sind. Durch die Eintragung der Kehrwerte von τ_T^{ArC} als Funktion der Konzentration der Substanz und die Durchführung einer linearen Regression können k_0^{ArC} und k_q^{ArC} bestimmt werden. k_0^{ArC} wurde aus dem y-Achsenabschnitt abgelesen und k_q^{ArC} entspricht der Steigung der Gerade. k_0^{ArC} und k_q^{ArC} aller Substanzen können in der Tabelle 5.3 nachgeschlagen werden.

Tabelle 5.3: Übersicht der spektroskopischen und kinetischen Eigenschaften des energie tiefsten Triplett-Zustands von Thioxanthon, Ac-Me und NMA. In der Tabelle wurde die intrinsische Zerfallskonstante (k_0^{ArC}) des Triplett-Zustands bei unendlicher Verdünnung des Moleküls, die Ratenkonstante der Selbstlöschung (k_q^{ArC}) des Triplett-Zustands, das Maximum des Differenzabsorptionspektrums (λ_{max}), dessen Differenzabsorptionskoeffizient ($\Delta\epsilon_{max}$) und die bestimmte Triplettquantenausbeute (Φ_T) eingetragen. λ_{max} und Φ_T von Tx wurde aus Ref. [61] und $\Delta\epsilon_{max}$ von Tx aus Ref. [136] entnommen.

Substanz	k_0^{ArC} / s ⁻¹	k_q^{ArC} / M ⁻¹ s ⁻¹	λ_{max} / nm	$\Delta\epsilon_{max}$ / M ⁻¹ cm ⁻¹	$\Delta A_{t=0}$ / mOD	Φ_T
Tx	$4,0 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^8$	600	26000	34	0,60
Ac-Me	$3,1 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^8$	570	21700	06	0,13
NMA	$4,0 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^8$	575	21700	08	0,17

Die intrinsischen Zerfallskonstanten (k_0^{ArC}) für Tx, Ac-Me und NMA liegen zwischen $3,1 \cdot 10^4$ s⁻¹ und $4 \cdot 10^4$ s⁻¹ und die Ratenkonstanten der Selbstlöschung zwischen $0,8 \cdot 10^8$ s⁻¹ und $1,7 \cdot 10^8$ s⁻¹. Des Weiteren stimmt die hier bestimmte k_0^{ArC} von Tx mit dem bereits publizierten Wert überein.¹⁴⁷

5.2 Photophysikalische Eigenschaften von 1,4 Dichlorbenzol und Fluorbenzol

Bei der Auswahl des Sensibilisators mussten verschiedene Parameter betrachtet werden. Die Auswahl wurde durch den Umstand erschwert, dass mehrere Parameter in einem anderen Lösungsmittel bzw. in einer anderen Phase bestimmt wurden. Wie im Abschnitt 3 bereits erwähnt liegt die adiabatische Energie des oberen Triplett-Zustands von Tx in Methanol bei $\sim 3,2 \text{ eV}^{101}$ und von Ac in Methanol bei $\sim 3,56 \text{ eV}^{110}$. Da der Energietransfer zwischen dem Triplett-Zustand des Sensibilisators und dem oberen Triplett-Zustand des aromatischen Carbonyls erfolgen soll, muss die adiabatische Energie des Triplett-Zustands des Sensibilisators gleich bzw. größer als die adiabatische Energie des oberen Triplett-Zustands des aromatischen Carbonyls sein. Außerdem soll die Triplettquantenausbeute des Sensibilisators ~ 1 sein, sodass alle angeregten Moleküle zum Energietransfer beitragen können. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen wurden mit Hilfe von Ref. [136] 1,4 Dichlorbenzol (DCB) und Fluorbenzol (FB) ausgewählt (Abbildung 5.17).

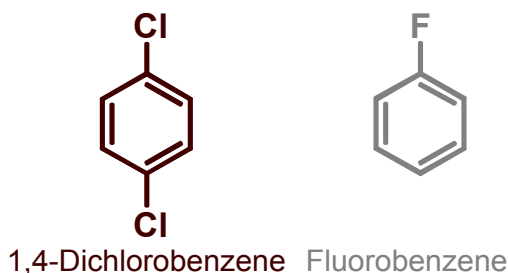


Abbildung 5.17: Strukturformeln von 1,4-Dichlorbenzol (DCB) und Fluorbenzol (FB).

In der Abbildung 5.17 sind die Strukturformeln von DCB und FB dargestellt. Analog zu den aromatischen Carbonylen wurden sie farblich erkenntlich gemacht. Aus der Literatur ist bekannt, dass die adiabatische Energie des Triplett-Zustands von DCB als Feststoff bei $3,47 \text{ eV}^{148}$ liegt. Die adiabatische Energie von FB in Chloroform liegt bei $3,65 \text{ eV}^{149}$. Somit liegt die adiabatische Energie des DCB Triplett-Zustands, ohne Berücksichtigung der Energieveränderung durch die Änderung des chemischen Umfelds und der Phase, über der adiabatischen Energie des oberen Triplett-Zustands von Tx und tiefer als die adiabatische Energie von Acridon und Derivate. Des Weiteren liegt die adiabatische Energie von FB über der adiabatischen Energie der aromatischen Carbonyle, die in dieser Arbeit untersucht wurden. In diesem Fall wurde ebenfalls die Veränderung des Lösungsmittels nicht in Betracht gezogen worden. DCB ist als Sensibilisator für Tx interessant, da seine Triplettquantenausbeute in Methanol $\sim 0,95^{150}$ beträgt. Hingegen liegt die Triplettquantenausbeute von FB in Cyclohexan bei $\sim 0,80^{151}$. Des Weiteren ist die Fluo-

reszenzquantenausbeute von FB in Ethanol $\sim 0,11$.¹⁵² Unter der Annahme, dass die Fluoreszenzquantenausbeute in Methanol einen ähnlichen Wert besitzt, kann sie zu einem unerwünschten Förster Resonanzenergietransfer führen. Da im Rahmen dieser Arbeit keine andere Substanz gefunden wurde, die eine hohe adiabatische Energie des unteren Triplett-Zustands und gleichzeitig eine große Triplettquantenausbeute aufweist, wurde FB trotz der Möglichkeit von unerwünschtem FRET in den Experimenten verwendet.

5.2.1 Stationäre Messungen

Im ersten Schritt werden die Sensibilisatoren mittels stationärer Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

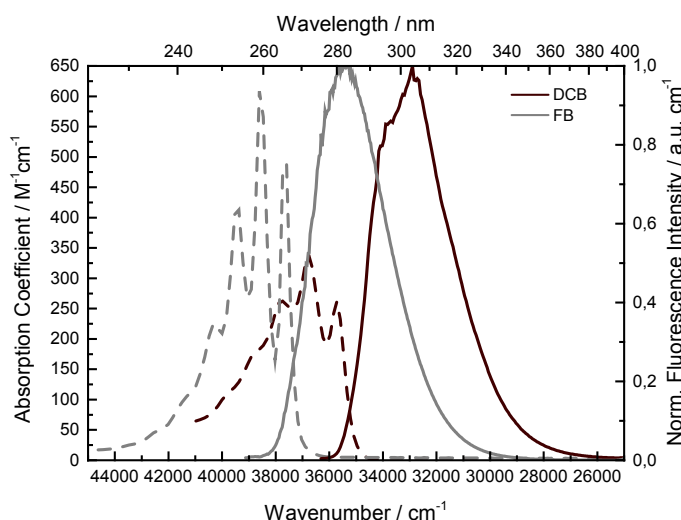


Abbildung 5.18: Stationäre Absorptions- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) von DCB und FB in Methanol. Die linke Achse stellt die Absorptionskoeffizienten von DCB und FB und die rechte Achse die normierte Fluoreszenzintensität dar. Die Absorptionsspektren wurden von Kristoffer Thom und die Fluoreszenzspektren von Anna Reiffers aufgenommen.

Abbildung 5.18 stellt die Absorptions- (gestrichelt) und Emissionsspektren (durchgezogen) der Sensibilisatoren dar. Die Absorptionsspektren zeigen ausgeprägte Progressionsbanden. Das DCB Absorptionsmaximum befindet sich bei 272 nm und dessen Absorptionskoeffizient $\epsilon_{272\text{nm}}$ beträgt $338 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Das Absorptionsmaximum von FB liegt bei 259 nm mit einem Absorptionskoeffizient $\epsilon_{259\text{nm}}$ von $608 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Die Absorptionsspektren beider Sensibilisatoren weisen ihre zweitstärksten Absorptionsbanden bei 266 nm auf. Der Absorptionskoeffizient $\epsilon_{266\text{nm}}$ von DCB beträgt $262 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und von FB $488 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Für die Messung der Emissionsspektren wurden die Sensibilisatoren bei einer Wellenlänge von 266 nm angeregt. Für eine bessere

5.2 Photophysikalische Eigenschaften von 1,4 Dichlorbenzol und Fluorbenzol

Vergleichbarkeit wurden Fluoreszenzmaxima auf 1 normiert. Das DCB Emissionsmaximum liegt bei 304 nm und das FB Emissionsmaximum bei 281 nm. Die Spektren zeigen gegenüber den Absorptionsspektren kein Bild-Spiegelbild-Verhalten. Da die spektrale Auflösung der Apparatur ≤ 5 nm ist, können die fehlenden Progressionsbanden bei den Emissionsspektren nicht damit begründet werden.

Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute von DCB in Methanol wurde Thymidin in Wasser als Referenz verwendet. Die Fluoreszenzquantenausbeute von Thymidin beträgt $\Phi_{fl}^R = 10^{-4}$.¹⁵³ Die Fluoreszenzquantenausbeute von FB wurde mittels Tyrosin ($\Phi_{fl}^R = 0,14$) bestimmt.¹⁵⁴ Es wurde für DCB eine Fluoreszenzquantenausbeute (Φ_{fl}) von $4,4 \cdot 10^{-4}$ und für FB eine Ausbeute (Φ_{fl}) von 0,17 ermittelt. Da die Summe der Fluoreszenz- und Triplettquantenausbeute nicht größer 1 sein kann, ist die DCB Fluoreszenzquantenausbeute in Methanol im Einklang mit der publizierten Triplettquantenausbeute ($\Phi_T = 0,95$)¹⁵⁰. Des Weiteren weisen die Fluoreszenzquantenausbeuten von FB in Methanol einen ähnlichen Wert wie FB ($\Phi_{fl} = 0,11$)¹⁵² in Ethanol auf. Diese Daten deuten allerdings auf eine maximale FB Triplettquantenausbeute von 0,83 hin. Es wurde außerdem, unter Anwendung der gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren und Strickler-Berg-Analyse, die strahlende Ratenkonstante der Sensibilisatoren bestimmt. Anschließend wurde die theoretische Fluoreszenzlebensdauer τ^{SB} der Sensibilisatoren mittels der Gleichung 2.4 berechnet. Aus den stationären Spektren wurde eine strahlende Ratenkonstante für DCB von $6,1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ und für FB von $5,5 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Für DCB wurde eine Fluoreszenzlebensdauer von 720 ps und für FB eine Fluoreszenzlebensdauer von 30 ns berechnet.

Tabelle 5.4: Übersicht der relevanten spektroskopischen und photophysikalischen Eigenschaften von DCB und FB. In der Tabelle wurden die Absorptions- ($\lambda_{\text{Abs,max}}$) und Emissionsmaxima ($\lambda_{\text{fl,max}}$), Absorptionskoeffizienten ($\epsilon(\lambda_{\text{Abs,max}})$) der Absorptionsmaxima, die Fluoreszenzquantenausbeuten (Φ_{fl}), die strahlenden Ratenkonstanten ($k_{r,fl}^{SB}$) und die Fluoreszenzlebensdauern (τ_{SB}) eingetragen. τ^{SB} wurde mittels der Strickler-Berg-Analyse berechnet. Die Fluoreszenzmessungen wurden von Anna Reiffers in Zusammenarbeit mit Maria Glöß (DCB) und Kristoffer Thom (FB) durchgeführt.

Substanz	$\lambda_{\text{Abs,max}}$ / nm	$\epsilon(\lambda_{\text{Abs,max}})$ / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{fl,max}}$ / nm	Φ_{fl}	$k_{r,fl}^{SB}$ / s^{-1}	τ^{SB} / s
DCB	265	262	304	0,0044	$6,1 \cdot 10^6$	$720 \cdot 10^{-12}$
	272	338				
	280	261				
FB	254	412	281	0,17	$5,5 \cdot 10^6$	$30 \cdot 10^{-9}$
	259	608				
	266	488				

5.2.2 Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

DCB wurde weiterhin mittels Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie untersucht. Unter Anwendung dieser Methode soll die Lebensdauer des unteren Singulett-Zustands ermittelt werden. Dafür wurde DCB bei einer Wellenlänge von 266 nm angeregt. Die Abfrage der angeregten Moleküle erfolgt in einem spektroskopischen Bereich zwischen 320 und 750 nm. In der Abbildung 5.19 ist die Konturdarstellung (mitte) der transienten Absorptionsspektren als Funktion der Wellenlänge und Verzögerungszeit aufgetragen. Auf der linken Seite der Konturdarstellung werden drei Zeitverläufe bei 340 nm (A), 555 nm (B) und 645 nm (C) gezeigt. Auf der rechten Seite sind die transienten Absorptionsspektren bei einer Verzögerungszeit von 1 ps, 100 ps und ~ 3000 ps aufgetragen. Des Weiteren zeigen die Farben der Konturdarstellung nur positive Absorptionsänderungen.

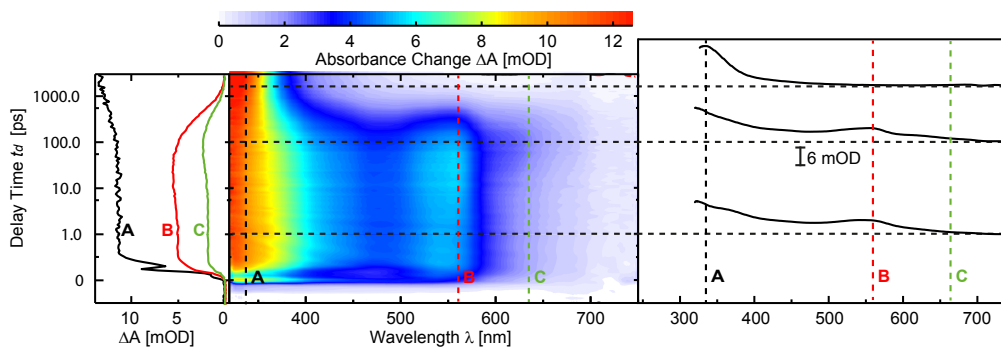


Abbildung 5.19: Transientes Absorptionsexperiment an DCB (55 mM) in Methanol. Die Anregung fand bei 266 nm statt. Die Differenzabsorption (ΔA) wird als Funktion der Wellenlänge und Verzögerungszeit in der Konturdarstellung (mitte) gezeigt. Die Zeitachse ist bis 1 ps linear dargestellt und anschließend logarithmisch aufgetragen. Die Zeitverläufe bei ausgewählten Detektionswellenlängen werden links gezeigt. Rechts befinden sich die Differenzabsorptionsspektren bei ausgewählten Verzögerungszeiten. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis des Verlages aus Ref. [55] entnommen.

Die Konturdarstellung in Abbildung 5.19 stellt die transienten Absorptionsspektren des angeregten DCBs dar. Seine charakteristische Absorption liegt zwischen ~ 320 nm (Detektionsgrenze des verwendeten Spektrometers) und ~ 650 nm. Aufgrund der spektralen Lage des Absorptions- und Fluoreszenzmaximums können keine negativen Absorptionsänderungen erkannt werden, die auf GB oder SE hinweisen. Die transienten Spektren zeigen nach Anregung von DCB 2 Maxima. Diese befinden sich bei 340 nm und 555 nm. Die Zeitverläufe zeigen bis 100 ps kaum eine Veränderung. Nach 100 ps verändert sich diese stark. Im Fall der Zeitverläufe (B) und (C) findet ein Abfall der Absorption statt. Zeitgleich erfolgt zeigen bei (A) ein Anstieg der Absorption. Die transienten Spektren (rechts) bei einer Verzögerungszeit von 1 ps und 100 ps ebenfalls keine Veränderung der Banden. Das transiente Spek-

trum bei 3000 ps zeigt hingegen eine starke Veränderung, die auf den Zerfall eines Zustands und Entstehung eines neuen hinweist.

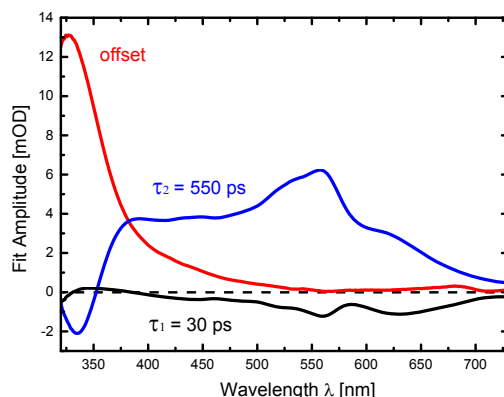


Abbildung 5.20: Amplitudenspektren der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsmessung von DCB in Methanol. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis des Verlages aus Ref.[55] entnommen.

Die gemessenen Daten wurden mittels einer globalen multiexponentiellen Anpassung ausgewertet.^{63,115,116,133} Die Daten konnten mit zwei Zerfallszeiten und einem Offsetspektrum beschrieben werden. Die Zerfallszeiten für DCB in Methanol sind $\tau_1 = 30$ ps und $\tau_2 = 550$ ps. Das Offsetspektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem publizierten Tripletttspektrum¹⁵⁰ des Sensibilisators. Mit der Zeitkonstante τ_1 sind die kleinen spektralen Veränderungen (Siehe Abbildung 5.19) beschrieben, die durch dielektrische oder Schwingungsrelaxation auftreten können. Die zweite Zeitkonstante beschreibt den Zerfall der Absorptionsbande bei 555 nm und die Entstehung einer neuen Bande bei 340 nm. Aus dem Vergleich von τ_2 (550 ps) mit τ_{fl}^{SB} (720 ps) (siehe Tabelle 5.4) wird erkannt, dass diese Zeitkonstante den Zerfall des Singulett-Zustands beschreibt.

5.2.3 Blitzlichtphotolyse

Eine Charakterisierung der Triplett-Zustände der Sensibilisatoren ist im Rahmen dieser Arbeit von hoher Bedeutung, da über diesen Zustand der Energietransfer erfolgen soll. Die zu untersuchenden Lösungen wurden sauerstoffbefreit. Des Weiteren wurden die Sensibilisatoren bei einer Wellenlänge von 266 nm angeregt.

In der Konturdarstellung von DCB (Abbildung 5.21, oben) befindet sich eine ausgeprägte Absorptionsbande in einem Spektralbereich zwischen 240 nm bis 400 nm, das Maximum befindet sich bei 295 nm. Der Zeitverlauf bei 295 nm zeigt einen monoexponentiellen Zerfall. Das Offsetspektrum von DCB aus der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie weist eine gute Überlappung mit dem transienten Absorptionsspektrum aus der Blitzlichtphotolyse auf. Dies unterstützt die Aussage

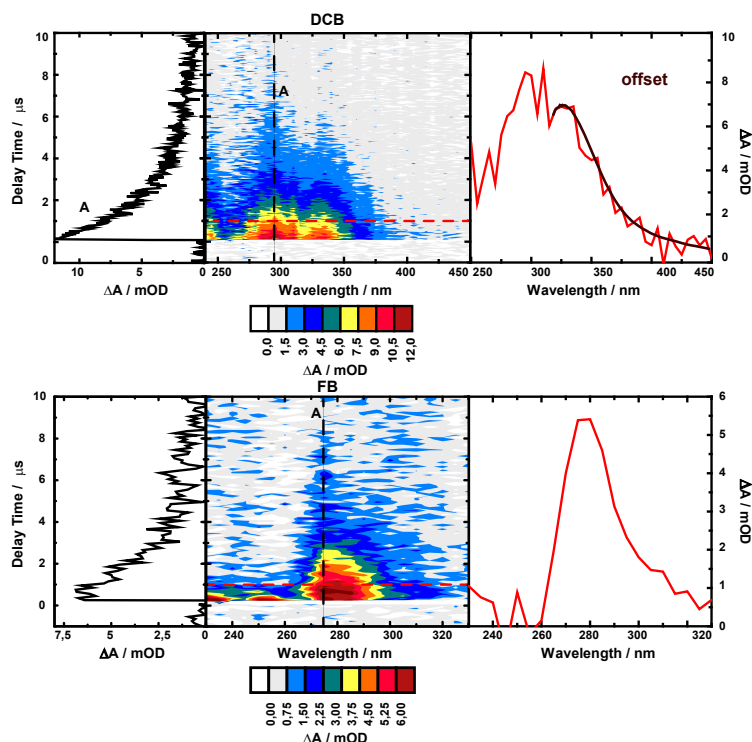


Abbildung 5.21: Blitzlichtphotolyse Experiment von DCB (2,6 mM, oben) und FB (1,5 mM, unten) gelöst in Methanol. Die Anregung fand bei 266 nm statt. Die Differenzabsorption ΔA wird als eine Funktion der Wellenlänge und der Verzögerungszeit in der Konturdarstellung (mitte) gezeigt. Die Zeitachse ist linear dargestellt. Die Farben in der Konturdarstellung deuten auf positive Absorptionsveränderungen hin. Die Zeitverläufe bei 295 nm (DCB) und 275 nm (FB) werden links dargestellt. Rechts werden die transienten Differenzabsorptionsspektren bei 1 μ s Verzögerungszeit eingetragen. Des Weiteren wurde das Offsetspektrum der fs-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie mit dem transienten Absorptionsspektrum vom DCB überlagert. Das hier gezeigte Offsetspektrum wurde auf dem transienten Absorptionsspektrum skaliert.

ge einer Entstehung des unteren Triplett-Zustands nach dem Zerfall des Singulett-Zustands von DCB (siehe Abschnitt 5.2.2). Hierbei bleibt der Triplett-Zustand nach seiner Entstehung bis in den Mikrosekunden-Bereich bestehen.

In der unteren Konturdarstellung kann die Absorptionsbande von FB zwischen 260 nm und 320 nm erkannt werden. Das Maximum der Bande liegt bei 275 nm. Der Zeitverlauf bei 275 nm zeigt ebenfalls einen monoexponentiellen Zerfall.

DCB und FB wurden außerdem auf ihr Selbstlöschungsverhalten untersucht. Analog zu den aromatischen Carbonylen (siehe Abschnitt 5.1.4) wurden die Sensibilisatoren auf ihr Selbstlöschungsverhalten untersucht. Dafür wurden die Lösungen von DCB in einem Konzentrationsbereich zwischen 3 mM und 24 mM und von FB zwischen 0,4 mM und 1,5 mM mit der Blitzlichtphotolyse untersucht. Nach der

Anpassung der Zeitverläufe der jeweiligen Lösungen mit Hilfe einer monoexponentiellen Funktion konnte keine Veränderung der Zeitkonstante erkannt werden. Die intrinsische Lebensdauer wurde von DCB beträgt $k_0^{sens} = 4,7 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ und von FB $k_0^{sens} = 4,3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Das fehlende Selbstlöschungsverhalten für DCB deckt sich mit dem Befund von Alfassi *et. al.*¹⁵⁰. In der Tabelle 5.5 wurden die intrinsischen Zerfallskonstanten (k_0^{sens}), die Maxima der transienten Absorptionsspektren (λ_{max}) und die Triplettquantenausbeuten (Φ_T) eingetragen. Φ_T konnte aufgrund des fehlenden ausgeprägten GB-Beitrags in der Blitzlichtphotolyse nicht bestimmt werden. Aufgrund dessen wurde die Triplettquantenausbeute aus der Literatur übernommen.

Tabelle 5.5: Übersicht der spektroskopischen und kinetischen Eigenschaften des energietiefsten Triplet von DCB und FB. In der Tabelle wurden die intrinsischen Zerfallskonstanten (k_0^{sens}) des Triplet-Zustands bei unendlicher Verdünnung des Moleküls, die Maxima der Differenzabsorptionsspektren (λ_{max}) und die Triplettquantenausbeuten (Φ_T) eingetragen.

Substanz	$k_0^{sens} / \text{s}^{-1}$	$\lambda_{max} / \text{nm}$	Φ_T
DCB	$4,7 \cdot 10^5$	295	0,95 ¹⁵⁰
FB	$4,3 \cdot 10^5$	275	0,8 (Cyclohexan) ¹⁵¹

5.3 Energietransfer vom Sensibilator zum aromatischen Carbonyl

Basierend auf der Untersuchung der aromatischen Carbonyle wurden solche ausgewählt, die für eine spätere Anwendung in der OLED Industrie interessant sind. Die Ausnahme bildet Thioxanthon, das ausgewählt wurde, da die Photophysik von Thioxanthon in der Gruppe von Prof. Dr. Gilch bereits ausführlich charakterisiert wurde.^{63,100,115} Die Charakterisierung der Sensibilisatoren vervollständigte und bestätigte die bereits publizierten Angaben.^{150–152}

5.3.1 Korrektur der Fluoreszenzspektren auf innere Filtereffekte

Bei der Korrektur der Fluoreszenzspektren, die unter einer *right angle* Geometrie aufgenommen wurden, müssen der primäre innere Filtereffekt und der sekundäre innere Filtereffekt berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 4.3.2). Diese Effekte führen zu einem nicht-linearen Zusammenhang zwischen der Konzentration der Substanz in der Lösung und der Anzahl der detektierten Photonen. Die korrekte Bestimmung der Effizienz des Energietransfers erfordert allerdings die Erstellung eines Zusammenhangs zwischen Absorption (Konzentration) und Emissionsignal. Infolgedessen wurde eine Kalibrierkurve erstellt. Die Kalibrierkurven sind allerdings hoch spezifisch, da sie nur für den verwendeten Spektrometer und mit dem eingestellten

Bandpass für den Anregungsstrahl und die Emission gelten. Aufgrund dessen wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Kalibrierkurven erstellt. Die erste wurde für Thioxanthon aufgenommen und die zweite für weitere aromatische Carbonyle, die infolge der höheren Fluoreszenzquantenausbeute (siehe Tabelle 5.2) einen schmalen Bandpass benötigten.

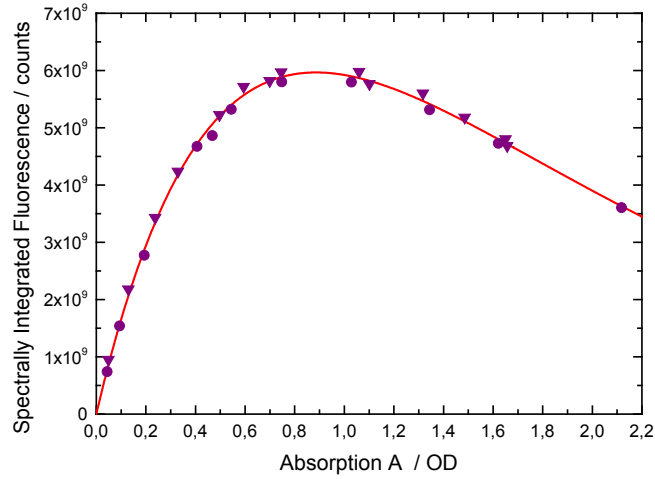


Abbildung 5.22: Spektralintegrierte Fluoreszenz von Thioxanthon in Methanol als Funktion der Absorption von Thioxanthon. Die Proben wurden mit einer Wellenlänge von 280 nm angeregt und die Bandpässe am Spektrometer betrugen 2 nm. Die unterschiedlichen Symbole weisen auf die Messergebnisse aus zwei verschiedenen Tagen hin. Die rote Kurve ist die Kalibrierkurve. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis des Verlages aus Ref. [55] entnommen und überarbeitet.

Für die Erzeugung der Kalibrierkurve wird das Emissionsspektrum über seinen gesamten Spektralbereich integriert ($\int I_{fl,obs}(A)d\lambda$) und dessen Wert als Funktion der Absorption der gelösten Probe aufgetragen. Die spektralintegrierte Emission von Thioxanthon in Methanol (Abbildung 5.22) nimmt bis $\sim 0,8$ OD mit steigender Absorption zu. Bei einer Absorption von $\sim 0,8$ OD liegt das Maximum der spektralintegrierten Emission. Anschließend nimmt die spektralintegrierte Emission mit zunehmender Absorption ab.

Für die Anpassung der Messdaten wurde die Gleichung¹⁵⁵

$$\int I_{fl,obs}(A)d\lambda = s \cdot \left(10^{-\frac{A}{d} \cdot (x_m - \frac{\Delta x}{2})} - 10^{-\frac{A}{d} \cdot (x_m + \frac{\Delta x}{2})} \right) \quad (5.6)$$

angewendet. Hierbei ist $\int I_{fl,obs}(A)d\lambda$ eine Funktion eines Skalierungsfaktors s , der Absorption A bei der Anregungswellenlänge, der Küvettschichtdicke d , des Detektionsorts x_m und des Detektionsbereichs Δx . Für eine bessere Veranschaulichung der angegebenen Parameter werden diese in Abbildung 5.23 dargestellt. Wird die Fluoreszenz einer Probe mit einer *right angle* Anordnung untersucht, wird immer

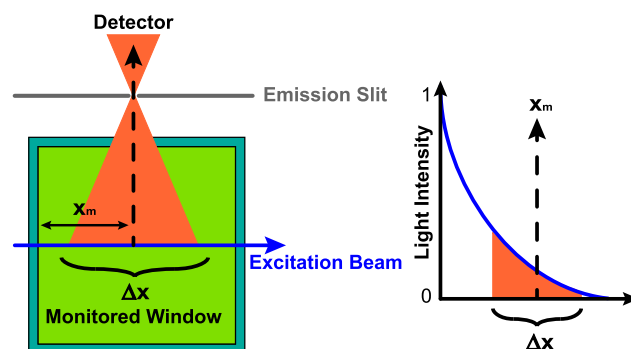


Abbildung 5.23: Links: Schematische Darstellung der Strahlengeometrie bei einer *right-angle* Anordnung. Rechts: Abnahme der Anregungslichtintensität als Funktion des Strahlenwegs.

eine Abnahme der Intensität des Anregungslichts stattfinden. Die Anregungsintensität nimmt aufgrund der Absorption des Lichts durch die Probe mit dem Faktor $10^{-\frac{A}{d} \cdot x_m}$ bis zum Detektionsort x_m ab (siehe Abbildung 5.23 rechts). Da die Detektion der Fluoreszenz nicht ausschließlich aus dem Detektionsort x_m erfolgt, muss ebenfalls innerhalb des Detektionsbereichs ($x_m \pm \frac{\Delta x}{2}$) die Anregungsintensität berücksichtigt werden, die zu den detektierten Photonen beiträgt. Außerdem werden in dieser Formell mit dem Skalierungsfaktor verschiedene instrumentelle Parameter berücksichtigt. In der Tabelle 5.6 befinden sich die relevanten Daten, die durch die Anpassung der integrierten Tx Emissionsspektren mit der Gleichung 5.6 erhalten wurden. Für die Erstellung der zweiten Kalibrierkurve, wurde Acridon in Methanol bei $\lambda = 266$ nm angeregt und mit einem Bandpass von 1 nm gemessen.

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der Werte, die nach der Anpassung der Emissionsspektren für die Gleichung 5.6 erhalten wurden. Die Küvettenstichtdicke bei den Messungen betrug $d = 1$ cm.

Substanz	s	x_m / cm	$\Delta x / \text{cm}$
Thioxanthon	$3,07 \cdot 10^{10}$	0,50	0,26
Acridon	$1,15 \cdot 10^{11}$	0,49	0,16

Aus der Tabelle 5.6 geht hervor, dass die Detektion der Emission von Thioxanthon bzw. Acridon aus der Mitte der Küvette ($\sim 0,5$ cm) erfolgt. Des Weiteren ist der Detektionsbereich für Thioxanthon im Vergleich zum Detektionsbereich von Acridon kleiner. Dies ist im Einklang mit dem Bandpass, die für die unterschiedlichen Kalibrierkurven ausgewählt wurde.

Die Emissionsspektren der Carbonyle, die in Anwesenheit von den Sensibilisatoren aufgenommen wurden, wurden auf die inneren Filtereffekte korrigiert, die durch die Absorption der Sensibilisatoren hervorgerufen wurden. Somit lautet die vollständige

Korrektur der Spektren $(I_{fl,obs}(\lambda))^{55}$

$$I_{fl,k,N}(\lambda) = \frac{I_{fl,obs}(\lambda)}{s \cdot \left(10^{-\frac{A_{Ges}}{d} \cdot (x_m - \frac{\Delta x}{2})} - 10^{-\frac{A_{Ges}}{d} \cdot (x_m + \frac{\Delta x}{2})}\right)} \cdot \frac{A_{Ges}}{A^{ArC}} = I_{fl,k}(\lambda) \cdot \frac{A_{Ges}}{A^{ArC}}. \quad (5.7)$$

Hierbei werden die Spektren mit dem Kehrwert des rechten Teils der Gleichung 5.6 korrigiert ($I_{fl,k}(\lambda)$) und mit dem Verhältnis der Absorption des aromatischen Carbonyls (A^{ArC}) und der Gesamtaborption des Sensibilisators und dem aromatischen Carbonyl (A_{Ges}) normiert. Mit der Multiplikation des Verhältnisses wird der Anteil an Photonen berücksichtigt, der nicht vom Carbonyl absorbiert wird. Infolgedessen würde der Anstieg der Intensität der Spektren $I_{fl,k,N}(\lambda)$ auf einen Energietransfer hinweisen, der auf den Sensibilisator zurückzuführen wäre.

5.3.2 Bestimmung der Effizienz des Energietransfers mittels stationären Emissionsspektren

Für die Bestimmung der Effizienz des Energietransfers $\eta_{TET,stat}$ in der stationären Fluoreszenzspektroskopie muss die Fluoreszenzquantenausbeute eines aromatischen Carbonyls in Anwesenheit des Sensibilisators ($\phi_{fl}^{ArC,Sens}$) definiert werden. Die Gleichung lautet⁵⁵

$$\phi_{fl}^{ArC,Sens} = \frac{A^{ArC}}{A_{Ges}} \cdot \phi_{fl}^{ArC} + \eta_{TET,stat} \cdot \frac{A^{sens}}{A_{Ges}} \cdot \phi_{fl}^{ArC}. \quad (5.8)$$

$\phi_{fl}^{ArC,Sens}$ ist die Summe der Fluoreszenz des aromatischen Carbonyls, die nach der direkten Absorption des Anregungslichts vom Carbonyl ($\frac{A^{ArC}}{A_{Ges}}$) emittiert wurde, und der Fluoreszenz des aromatischen Carbonyls, die nach der Absorption des Anregungslichts vom Sensibilisator ($\frac{A^{sens}}{A_{Ges}}$) und dem anschließenden Transfer der Energie zum Carbonyl mit der Effizienz ($\eta_{TET,stat}$) emittiert wurde. Da die Gesamtaborption die Summe der Absorption der einzelnen Substanzen ist, kann die Gleichung 5.8 folgendermaßen dargestellt werden.

$$\phi_{fl}^{ArC,Sens} = \frac{A^{ArC}}{A^{ArC} + A^{sens}} \cdot \phi_{fl}^{ArC} + \eta_{TET,stat} \cdot \frac{A^{sens}}{A^{ArC} + A^{sens}} \cdot \phi_{fl}^{ArC}. \quad (5.9)$$

Mit der Division der Gleichung 5.9 mit ϕ_{fl}^{ArC} ergibt sich die Gleichung⁵⁵

$$\frac{\phi_{fl}^{ArC,Sens}}{\phi_{fl}^{ArC}} = \frac{A^{ArC}}{A^{ArC} + A^{sens}} + \eta_{TET,stat} \cdot \frac{A^{sens}}{A^{ArC} + A^{sens}}. \quad (5.10)$$

Durch die Auftragung der Verhältnisse von $\frac{\phi_{fl}^{ArC,Sens}}{\phi_{fl}^{ArC}}$ als Funktion der Absorption des Sensibilisators kann die Effizienz des Energietransfers $\eta_{TET,stat}$ bestimmt werden. Dies erfolgt unter der Bedingung, dass die Konzentration vom Carbonyl konstant gehalten wird. Experimentell wird $\phi_{fl}^{ArC,Sens}$ mit der Gleichung

$$\phi_{fl}^{ArC,Sens} = \phi_{fl}^{ArC} \cdot \frac{\int I_{fl,k}^{ArC,Sens}}{\int I_{fl,k}^{ArC}} \quad (5.11)$$

bestimmt. Hierbei ist die Fluoreszenzquantenausbeute des aromatischen Carbonyls in Anwesenheit des Sensibilisators ($\phi_{fl}^{ArC,Sens}$) das Produkt der Fluoreszenzquantenausbeute des reinen aromatischen Carbonyls (ϕ_{fl}^{ArC}) und des Verhältnisses der korrigierten spektralintegrierten Fluoreszenz des aromatischen Carbonyls in Anwesenheit des Sensibilisators ($\int I_{fl,k}^{ArC,Sens}$) und der korrigierten spektralintegrierten Fluoreszenz des reinen aromatischen Carbonyls ($\int I_{fl,k}^{ArC}$) (siehe Gleichung 5.6). Durch die Ersetzung des Verhältnisses $\frac{\phi_{fl}^{ArC,Sens}}{\phi_{fl}^{ArC}}$ mit dem Verhältniss $\frac{\int I_{fl,k}^{ArC,Sens}}{\int I_{fl,k}^{ArC}}$ (siehe Gleichung 5.11) in der Gleichung 5.10 ergibt sich

$$\frac{\int I_{fl,k}^{ArC,Sens}}{\int I_{fl,k}^{ArC}} = \frac{A^{ArC}}{A^{ArC} + A^{sens}} + \eta_{TET,stat} \cdot \frac{A^{sens}}{A^{ArC} + A^{sens}}. \quad (5.12)$$

Diese Gleichung zur Bestimmung von $\eta_{TET,stat}$ beruht auf der Annahme, dass die Effizienz des Energietransfers nicht von der Konzentration des Sensibilisators abhängt. Da die Lebensdauer des Triplett-Zustands der Sensibilisatoren kein Selbstlöschungsverhalten aufwies, ist diese Gleichung gültig.

5.3.3 Stationäre Fluoreszenzmessungen

Für die Untersuchung der aromatischen Carbonyle in Anwesenheit eines Sensibilisators mittels der stationären Fluoreszenzspektroskopie wurden die Lösungen von Sauerstoff befreit. Infolgedessen konnten unerwünschte Löschprozesse des Triplett-Zustands verhindert werden. Die Emissionsspektren, die in diesem Abschnitt gezeigt werden, wurden unter Anwendung der Gleichung 5.7 korrigiert. Des Weiteren wurde für die Bestimmung der Energieeffizienz das Verhältnis der Fluoreszenzquantenausbeuten ($\frac{\phi_{fl}^{ArC,Sens}}{\phi_{fl}^{ArC}}$) bzw. der Integralen der korrigierten Fluoreszenzspektren ($\frac{\int I_{fl,k}^{ArC,Sens}}{\int I_{fl,k}^{ArC}}$) (siehe Abschnitt 5.3.1) als Funktion der Absorption des Sensibilisators dargestellt. Die Effizienz des Energietransfers ($\eta_{TET,stat}$) wurde anschließend mit der Gleichung 5.12 bestimmt. Thioxanthon und DCB wurden bei dieser Arbeit als Erstes untersucht. Die Konzentration von Thioxanthon wurde bei diesem Experiment auf 0,1 mM festgesetzt und die Konzentration von DCB wurde variiert. In diesem

Experiment lagen die DCB Konzentrationen zwischen 1,7 mM und 3,7 mM. Die Substanzen wurden bei $\lambda = 280$ nm angeregt.

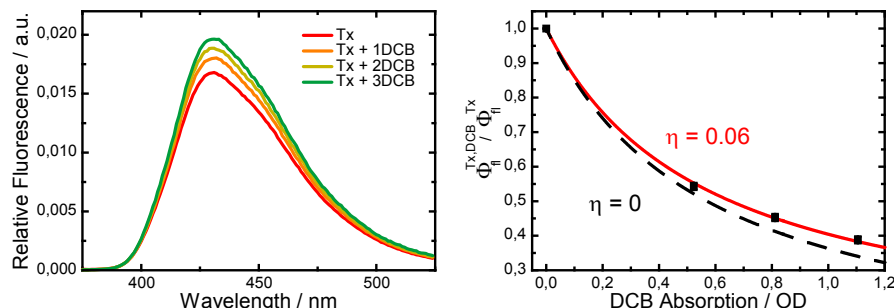


Abbildung 5.24: Links: Korrigierte Fluoreszenzspektren von Thioxanthon vor und nach Zugabe von DCB. Alle Spektren wurden unter Anwendung der Gleichung 5.7 korrigiert. Rechts: Relative Quantenausbeute von Tx als Funktion der Absorption von DCB. Die Symbole repräsentieren die berechneten Verhältnisse der Quantenausbeuten und die rote Linie die Kurve, die mittels 5.11 angepasst wurde. Zum Vergleich wurde die Abnahme des Fluoreszenzverhältnisses ohne den Energietransfer (gestrichelte Kurve) simuliert. Die Messungen wurden von Maria Glöß durchgeführt. Die Abbildung wurde mit Erlaubnis des Verlages aus Ref. [55] entnommen und überarbeitet.

Die korrigierten Spektren (links) von Tx zeigen eine Zunahme der Fluoreszenz mit der Erhöhung der Konzentration von DCB. Diese Zunahme beweist, dass durch den Energietransfer zwischen einem Sensibilisator und einem aromatischen Carbonyl Fluoreszenz stattfinden kann. Weiterhin wurden die Verhältnisse der Fluoreszenzquantenausbeuten als Funktion der DCB Absorption (rechts) dargestellt. Unter Anwendung der Gleichung 5.11 wurde eine Energietransfereffizienz ($\eta_{TET,stat}$) von 0,06 bestimmt.

Analog zu der Mischung von Thioxanthon und DCB wurde die Fluoreszenz von NMA in Anwesenheit von DCB untersucht und die Lösung bei einer Wellenlänge von 266 nm angeregt. Die Konzentration von NMA wurde auf 0,03 mM festgesetzt und die Konzentration von DCB wurde zwischen 0,97 mM und 4,98 mM variiert.

In Abbildung 5.25 (links) nimmt die Fluoreszenz der NMA Spektren mit der DCB-Konzentration zu. Aus der Anpassung der Verhältnisse der Fluoreszenzquantenausbeuten als Funktion der DCB-Absorption (rechts) wurde eine Effizienz von 0,06 erhalten. Obwohl NMA-DCB die gleiche Effizienz des Energietransfers wie Tx-DCB aufweist, ist die Zunahme der Fluoreszenz bei den Emissionspektren von NMA-DCB im Vergleich zu Tx-DCB geringer. Da Acridon und seine Derivate eine höhere Fluoreszenzquantenausbeute als Thioxanthon aufweisen, wurde der Bandpass des Fluoreszenzspektrometers von 2 nm auf 1 nm geändert, infolgedessen sind die beobachteten Zunahmen nicht miteinander vergleichbar.

Für die Untersuchung des Einflusses des Sensibilisators auf die Effizienz des Energietransfers wurde NMA in Anwesenheit von FB ebenfalls gemessen. Wie bereits

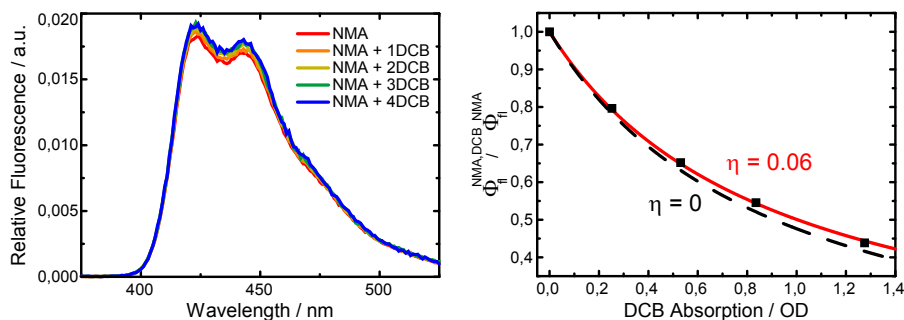


Abbildung 5.25: Links: Korrigierte Fluoreszenzspektren von NMA vor und nach Zugabe von DCB. Alle Spektren wurden unter Anwendung der Gleichung 5.7 korrigiert. Rechts: Relative Quantenausbeute von NMA als Funktion der Absorption von DCB. Die Symbole repräsentieren die berechneten Verhältnisse der Quantenausbeuten und die rote Linie die Kurve, die mittels 5.11 angepasst wurde. Zum Vergleich wurde die Abnahme des Fluoreszenzverhältnisses ohne den Energietransfer (gestrichelte Kurve) simuliert. Die Messungen wurden von Kristoffer Thom durchgeführt.

in Abschnitt 5.2 kommentiert wurde, liegt die adiabatische Energie des unteren Triplett-Zustands höher als die von DCB.

Durch die Einstellung einer ähnlichen NMA Konzentration wurde eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Diese lag bei 0,035 mM. Die Konzentration von FB wurde zwischen 1,2 mM und 3,2 mM verändert. Die Probe wurde ebenfalls bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm angeregt.

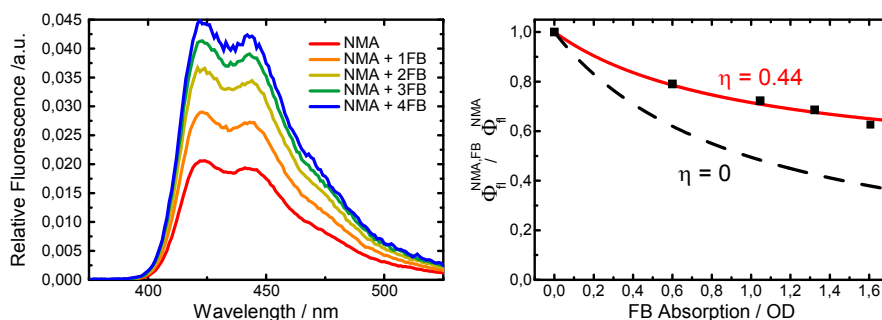


Abbildung 5.26: Links: Fluoreszenzspektren von NMA vor und nach Zugabe von FB. Alle Spektren wurden unter Anwendung der Gleichung 5.7 korrigiert. Rechts: Relative Quantenausbeute von NMA als Funktion der Absorption von FB. Die Symbole repräsentieren die berechneten Verhältnisse der Quantenausbeuten und die rote Linie die Kurve, die mittels 5.11 angepasst wurde. Zum Vergleich wurde die Abnahme des Fluoreszenzverhältnisses ohne den Energietransfer (gestrichelte Kurve) simuliert. Die Messungen wurden von Kristoffer Thom durchgeführt.

Die korrigierten Fluoreszenzspektren zeigen in dieser Abbildung (5.26) ebenfalls einen Anstieg der Fluoreszenzintensität. Die Zunahme der Fluoreszenz von NMA-

FB in dieser Abbildung zeigt eine stärkere Zunahme der Fluoreszenz im Vergleich zu NMA-DCB (5.25). Infolgedessen deutet diese Beobachtung auf eine höhere Effizienz des Energietransfers hin. Sie wurde von der bestimmten Effizienz ($\eta_{TET,stat} = 0,44$) bestätigt.

Abschließend wurde die Effizienz des Energietransfers zwischen Acridon bzw. Ac-Me mit FB ermittelt. Dafür wurde Acridon bei einer Konzentration von 0,065 mM und Ac-Me von 0,025 mM gemessen. Die Anregungswellenlänge beider Experimente lag bei 266 nm. FB wurde in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,138 mM und 0,521 mM bei Acridon und zwischen 1,12 mM und 3,29 mM bei Ac-Me variiert.

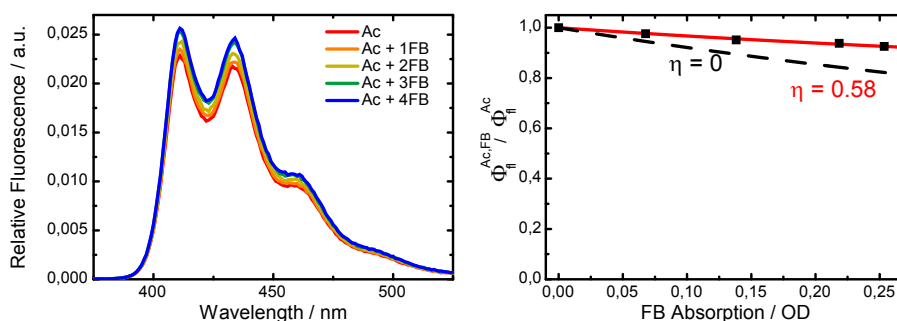


Abbildung 5.27: Links: Fluoreszenzspektren von Acridon vor und nach Zugabe von FB. Alle Spektren wurden unter Anwendung der Gleichung 5.7 korrigiert. Rechts: Relative Quantenausbeute von Acridon als Funktion der Absorption von FB. Die Symbole repräsentieren die berechneten Verhältnisse der Quantenausbeuten und die rote Linie die Kurve, die mittels 5.11 angepasst wurde. Zum Vergleich wurde die Abnahme des Fluoreszenzverhältnisses ohne den Energietransfer (gestrichelte Kurve) simuliert. Die Messungen wurden von Kristoffer Thom durchgeführt.

Die Spektren der Abbildungen 5.27 und 5.28 (links) zeigen ebenfalls einen Anstieg in der Fluoreszenz nach deren Korrektur. Diese ist für Acridon weniger ausgeprägt. Dies hängt allerdings von der niedrigen FB Konzentration ab, die bei deren Untersuchung eingesetzt wurde. Bei diesen Messungen wurde eine Effizienz des Energietransfers ($\eta_{TET,stat}$) von 0,58 bei Acridon bzw. 0,38 bei Ac-Me bestimmt. Da die Effizienz von Acridon und FB im Gegensatz zu Ac-Me, FB oder NMA, FB in einem kleineren Absorptionsbereich (Konzentrationsbereich) bestimmt wurde, ist diese stärker fehlerbehaftet.

Die in diesem Abschnitt gezeigten Spektren zeigen einen Energietransfer zwischen dem Sensibilisator und dem aromatischen Carbonyl. Die berechnete Effizienz bestätigt diese Beobachtung. Des Weiteren wurde bei NMA eine deutliche Steigerung der Effizienz durch den Umtausch von DCB mit FB nachgewiesen. Da die Effizienz, die mittels der stationären Fluoreszenzspektroskopie ermittelt werden kann, nur ein Beweis für den Transfer der Energie zwischen zwei Zuständen ist, müssen mehrere Arten des Energietransfers in Betracht gezogen werden.

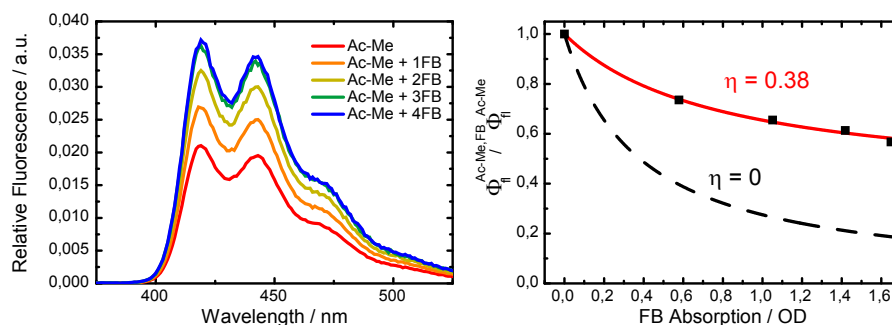


Abbildung 5.28: Links: Fluoreszenzspektren von Ac-Me vor und nach Zugabe von FB. Alle Spektren wurden unter Anwendung der Gleichung 5.7 korrigiert. Rechts: Relative Quantenausbeute von Ac-Me als Funktion der Absorption von FB. Die Symbole repräsentieren die berechneten Verhältnisse der Quantenausbeuten und die rote Linie die Kurve, die mittels 5.11 angepasst wurde. Zum Vergleich wurde die Abnahme des Fluoreszenzverhältnisses ohne den Energietransfer (gestrichelte Kurve) simuliert. Die Messungen wurden von Kristoffer Thom durchgeführt.

5.3.4 Förster Resonanzenergietransfer zwischen aromatischen Carbonylen und Sensibilisatoren?

Für die Einschätzung eines möglichen FRETs sind die Absorptionskoeffizienten $\epsilon^A(\lambda)$ des Energieakzeptors (des aromatischen Carbonyls) und das Emissionsspektrum ($F^D(\lambda)$) des Energiedonors (des Sensibilisators) notwendig. Exemplarisch wurde in Abbildung 5.29 das Fluoreszenzspektrum von DCB, das mit λ^3 multipliziert wurde, und die Absorptionskoeffizienten von Tx, die mit λ multipliziert wurde, aufgetragen. Das Maximum des Absorptions- und Emissionsspektrum wurde in dieser Abbildung auf 1 und das Minimum der Spektren auf 0 normiert. Das Überlappungsintegral wurde hell lila dargestellt.

Die Berechnung der Überlappungsintegrale erfolgte unter Anwendung der Gleichung 2.12 (siehe Abschnitt 2.2.2). Es muss allerdings beachtet werden, dass die Fluoreszenz auf ihr Integral normiert werden muss. Die berechneten Daten für das Überlappungsintegral, den Förster-Radius, die kritische Konzentration und die FRET Effizienz für Tx und NMA mit DCB bzw. Ac, Ac-Me, NMA mit FB wurden in Tabelle 5.7 eingetragen. Die FRET Effizienz wurde für eine hohe Konzentration des aromatischen Carbonyls berechnet.

Alle Überlappungsintegrale der aromatischen Carbonyle mit den Sensibilisatoren befinden sich in einer Größenordnung von $10^{-24} \text{m}^6 \text{mol}^{-1}$. Aus dem Vergleich von NMA in Anwesenheit von DCB und NMA in Anwesenheit von FB wird festgestellt, dass das Überlappungsintegral von NMA-FB einen Faktor ~ 2 höher liegt als das von NMA-DCB. Die Förster-Radien der aromatischen Carbonyle in Anwesenheit von FB sind ebenfalls einen Faktor ~ 2 größer als der Radius der aromatischen Carbonyle in Anwesenheit von DCB. Während die Radien der aromatischen Carbonyle in Anwe-

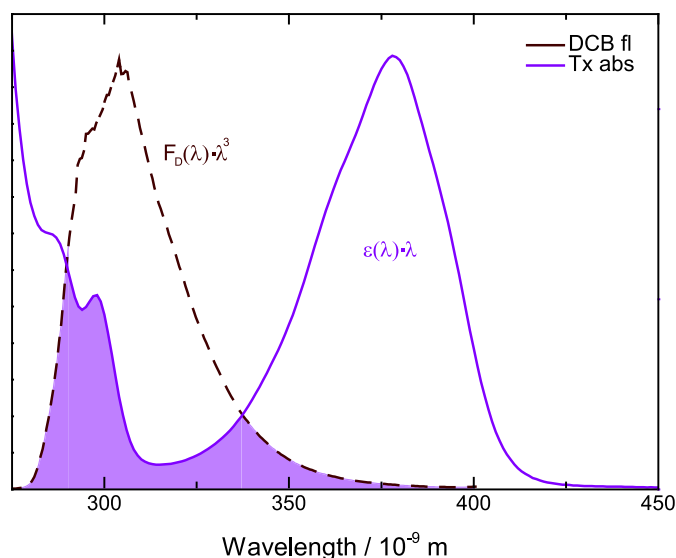


Abbildung 5.29: Überlappungsbereich des flächennormierten DCB Emissionsspektrums und der Thioxanthon Absorptionskoeffizienten. Das Fluoreszenzspektrum wurde hier mit λ^3 multipliziert und die Absorptionskoeffizienten mit λ multipliziert. Zur Veranschaulichung wurden die Maxima von $F^D(\lambda) \cdot \lambda^3$ und $\epsilon^A(\lambda) \cdot \lambda$ gleichgestellt. Die überlappende Fläche wurde hell lila dargestellt.

senheit von DCB bei ~ 1 nm liegen, liegen die Radien der aromatischen Carbonyle in Anwesenheit von FB bei ~ 2 nm. Typische Donor-Akzeptor Paare weisen Förster-Radien zwischen ~ 5 nm und ~ 10 nm auf.⁵⁹ In einem System bei dem Donor und Akzeptor miteinander gebunden sind, hängt die Effizienz des Energietransfers von der sechsten Potenz des Radius ab. Infolgedessen wirken sich kleine Veränderung bei der Größe des Radius stark auf die Effizienz des Transfers aus. Sind der Donor und der Akzeptor nicht miteinander in einer Lösung gebunden, hängt die Effizienz des Energietransfers vom Verhältnis der kritischen Konzentration zur Konzentration des Akzeptors in der Lösung ab (siehe Gleichung 2.18). Für einen effizienten Förster Resonanzenergietransfer werden in einer Lösung, in der die Donor-Akzeptor-Paare nicht miteinander gebunden sind, hohe Konzentrationen benötigt. Dies gilt selbst bei typischen Donor-Akzeptor-Paaren. Die benötigte Konzentration steigt mit der Abnahme des Förster-Radius zu. Die kritischen Konzentrationen der aromatischen Carbonyle in Anwesenheit von DCB liegen bei $\sim 0,40$ M und von FB bei $\sim 0,05$ M. Aufgrund dessen wurde die FRET Effizienz mit der höchsten angewendeten Konzentration der aromatischen Carbonyle, die bei den iCCD Messungen verwendet wurden, berechnet. Die FRET Effizienz für die aromatischen Carbonylen liegt um $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ und für FB um $3 \cdot 10^{-2}$.

Obwohl für η_{FRET} mit einer 1,1 mM Konzentration des aromatischen Carbonyls bestimmt wurde, ist die Effizienz eines möglichen FRETs im Vergleich zur Effizi-

Tabelle 5.7: Übersicht der berechneten Werte für FRET von Tx bzw. NMA mit DCB und Ac bzw. Ac-Me bzw. NMA mit FB. Der Überlappungsintegral wurde aus den dazugehörigen Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzspektren bestimmt. Der Förster-Radius wurde mittels der Gleichung (2.15), die kritische Konzentration mittels der Gleichung (2.19) und die FRET Effizienz mittels der Gleichungen (2.17) und (2.18) ermittelt.

Substanz	$J / \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$	R_0 / nm	$[A_0] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\eta_{FRET} (1,1 \text{ mMol})$
DCB				
Tx	$1,16 \cdot 10^{-24}$	0,98	0,48	$0,41 \cdot 10^{-2}$
NMA	$1,66 \cdot 10^{-24}$	1,04	0,40	$0,49 \cdot 10^{-2}$
FB				
Ac	$1,74 \cdot 10^{-24}$	1,95	0,06	$3,19 \cdot 10^{-2}$
Ac-Me	$2,71 \cdot 10^{-24}$	2,10	0,05	$3,96 \cdot 10^{-2}$
NMA	$3,04 \cdot 10^{-24}$	2,14	0,05	$4,18 \cdot 10^{-2}$

enz des Energietransfers $\eta_{TET,stat}$ klein. Da die Konzentrationen der aromatischen Carbonyle, die bei der stationären Fluoreszenzspektroskopie verwendet wurden, fast zwei Größenordnungen kleiner sind, ist eine kleinere FRET-Effizienz zu erwarten. Infolgedessen kann der Beitrag von η_{FRET} bei $\eta_{TET,stat}$ vernachlässigt werden. Nichtsdestotrotz muss beachtet werden, dass FB, aufgrund seiner höheren Fluoreszenzquantenausbeute, im Vergleich zu DCB beim gleichen aromatischen Carbonyl und bei der gleichen Konzentration eine höhere η_{FRET} aufweist.

5.3.5 Singulett-Dexter-Energietransfer zwischen aromatischen Carbonylen und Sensibilisatoren?

In diesem Abschnitt soll ein möglicher Dexter-Energietransfer vom angeregten Singulett-Zustand des Sensibilisators in den Singulett-Zustand des aromatischen Carbonyls betrachtet werden. Da der Dexter-Energietransfer ein kurzweitreichiger Energietransferprozess ist, findet er hier hauptsächlich durch diffusives Zusammentreffen der beteiligten Moleküle statt. Für die Bestimmung der Diffusionszeit (τ_{diff}^{ArC}) eines aromatischen Carbonyls bis zur Löschung eines angeregten Sensibilisators gilt

$$\tau_{diff}^{ArC} = (k_{diff} \cdot c_{ArC})^{-1}. \quad (5.13)$$

k_{diff} ist die Diffusionsratenkonstante des Lösungsmittels und $[c_{ArC}]$ ist die Konzentration des aromatischen Carbonyls. Methanol besitzt bei 293,15 K eine k_{diff} von $1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Durch das Einsetzen der verwendeten Konzentrationen von Tx (0,1 mM) und NMA (0,035 mM) im Abschnitt 5.3.3 wird eine τ_{diff}^{Tx} von 909 ns und eine τ_D^{NMA} von 2,3 μs berechnet. Eine Näherung zur Bestimmung der Effizienz des Singulett-Dexter-Energietransfers ($\eta_{Dexter}^{ArC,Sens}$) erfolgt aus dem Verhältnis der Fluoreszenzlebensdauer (τ_{fl}^{Sens}) des Sensibilisators und der Diffusionszeit des Carbonyls

τ_{diff}^{ArC} . Diese Näherung ist nur gültig, wenn $\frac{1}{\tau_{fl}^{Sens}} \gg \frac{1}{\tau_{diff}^{ArC}}$ ist.

$$\eta_{Dexter}^{ArC,Sens} = \frac{\tau_{fl}^{Sens}}{\tau_{diff}^{ArC}}. \quad (5.14)$$

Unter Anwendung dieser Gleichung wird der mögliche Anteil an Energie bestimmt, der nach der Zeit τ_{diff}^{ArC} vom Sensibilisator an den Carbonyl übertragbar ist. Es wurde für Tx, DCB eine Effizienz von $7,9 \cdot 10^{-4}$, NMA, DCB von $2,7 \cdot 10^{-4}$ und NMA, FB von $1,2 \cdot 10^{-2}$ berechnet. Ein Vergleich zwischen $\eta_{TET,stat}$ und $\eta_{Dexter}^{ArC,Sens}$ bei den Carbonylen in Anwesenheit von DCB zeigt, dass der Dexter-Energietransfer zwischen den Singulett-Zuständen des Sensibilisators des Carbonyls keine Rolle beim gesamten Energietransfer spielt. Die berechnete $\eta_{Dexter}^{ArC,Sens}$ für NMA-FB zeigt hingegen, dass ein nennenswerter Dexter-Energietransfer durchaus möglich ist. Nichtsdestotrotz soll beachtet werden, dass diese Effizienz beim Vergleich zu $\eta_{TET,stat}$ (0,44) klein ist.

5.3.6 Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen mit der iCCD Kamera

In diesem Abschnitt werden zeitaufgelöst die Fluoreszenz von Thioxanthon und NMA in An- und Abwesenheit der Sensibilisatoren gemessen. Es wurde bereits in dem Abschnitt 5.1.2 Thioxanthon mittels der iCCD Kamera untersucht. Deren Emissionsspektren zeigten die Bildung eines Excimers, die eine Lebensdauer von ~ 10 ns aufwies. Weiterhin wurde bei Thioxanthon festgestellt, dass infolge der Triplett-Triplett-Annihilation Photonen in einem Zeitbereich von ~ 100 ns bis zu mehreren Mikrosekunden emittiert wurden. Analog zu der reinen Thioxanthon Messung mittels der iCCD Kamera wurde Thioxanthon in Anwesenheit von DCB bei 266 nm angeregt und die Pulsenergie des Lasers betrug 22 μ J. Die Konzentration von Tx in Anwesenheit von DCB wurde zwischen 0,55 mM und 1,1 mM variiert. Die Konzentration von DCB betrug ~ 100 mM. Aufgrund der hohen Intensität der prompten Fluoreszenz von Tx im Vergleich zu der Intensität der Emission ab einer Verzögerungszeit von ~ 15 ns wurden bei den späteren Verzögerungszeiten die Verstärkung der MCP und die Anzahl der Akkumulationen erhöht. Infolgedessen wurde die Anzahl an erfassten Photonen bei vergleichbaren Verzögerungszeiten erhöht. Aufgrund dessen wurden die prompte Fluoreszenz von Thioxanthon bzw. Thioxanthon mit DCB mit dem Faktor ~ 100 multipliziert.

In Abbildung 5.30 sind die spektralintegrierten Fluoreszenzen (375 nm $\rightarrow$ 575 nm) von Tx (schwarz) und Tx in Anwesenheit von DCB (lila) dargestellt. Der Zeitverlauf des Thioxanthons zeigt den Zerfall der prompten Fluoreszenz und eine langlebige Emission. Letztere ist die der TTA von Tx (siehe Abschnitt 5.1.2). Die Zeitverläufe von Tx mit DCB zeigen im Vergleich zu Tx eine zusätzliche Komponente in einem Zeitbereich zwischen ~ 30 ns und ~ 1000 ns. Diese zusätzliche Kompo-

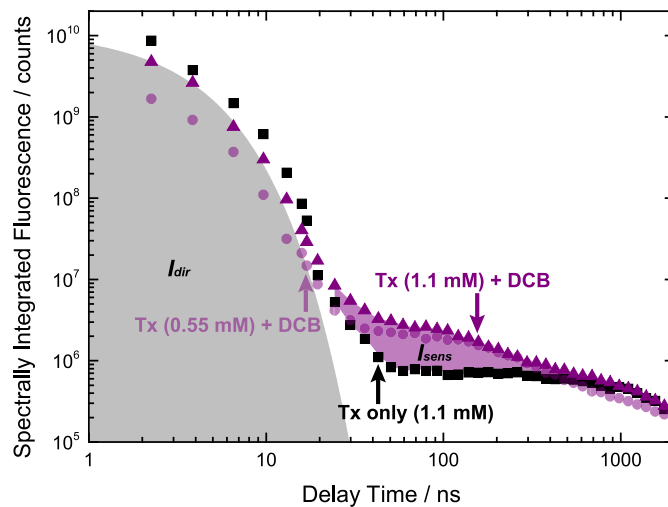


Abbildung 5.30: Spektralintegrierte Fluoreszenz von Thioxanthon (schwarz) und Thioxanthon in Anwesenheit von DCB (lila) als Funktion der Verzögerungszeit. Das Integral I_{dir} (graue Fläche) repräsentiert die Anzahl der emittierten Photonen der Fluoreszenz mit der Lebensdauer τ_{fl} von 2,4 ns. I_{sens} (lila Fläche) stellt die Anzahl der Photonen dar, die durch Energietransfer aus dem Singulett-Zustand emittiert wurde. Die Integralen I_{dir} und I_{sens} , die für die Bestimmung von η_{TET} verwendet wurden, gehören zu der Messung 1,1 mM Thioxanthon in Anwesenheit von DCB. Für die Bestimmung von I_{dir} wurde der erste Zerfall der Fluoreszenz mit einer monoexponentiellen Funktion, die mit der Apparaturfunktion gefaltet wurde, angepasst. Die Messungen wurden in Kooperation mit Roberto Nobuyasu in der Arbeitsgruppe von Dr. Andrew Monkman aufgenommen. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis des Verlages aus Ref. [55] entnommen und überarbeitet.

nente zeigt zum ersten Mal, dass eine Photoemission durch den Energietransfer aus dem Triplett-Zustand des DCBs in den oberen Triplett-Zustand des Txs und anschließende reverse Interkombination in dessen Singulett-Zustand möglich ist. Die Lebensdauer der Komponente wurde mittels einer monoexponentiellen Anpassungsfunktion bestimmt. Die Zeitkonstanten betrugen 100 ns (1,1 mM) und 210 ns (0,55 mM). Dies zeigt eine Abhängigkeit des Energietransfers von der Konzentration des aromatischen Carbonyls. Die Bestimmung der Ratenkonstante für den Energietransfer erfolgte mittels der Gleichung

$$k_q^{TET} = \frac{\tau_{TET}^{-1} - k_0^{sens}}{c_{ArC}}, \quad (5.15)$$

wobei τ_{TET}^{-1} die Zeitkonstante der zusätzlichen Komponente ist, k_0^{sens} die intrinsische Zerfallskonstante des Sensibilisators und c_{ArC} die Konzentration des Carbonyls. Für Tx mit einer Konzentration von 1,1 mM wurde eine k_q^{TET} von $8,7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Weiterhin wurde für Tx (0,55 mM) eine k_q^{TET} von $7,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Beide Werte stimmen im Rahmen des Fehlers gut überein. Weiterhin

sind diese etwas kleiner als die Diffusionsratenkonstante ($k_{diff} = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) von Methanol.

Für die Bestimmung der Effizienz des Energietransfers (η_{TET}) zwischen dem unteren Triplett-Zustand von DCB und dem oberen Triplett-Zustand von Thioxanthon wurde im ersten Schritt die Anzahl an Photonen bestimmt, die durch die direkte Anregung von Thioxanthon in der Tx-DCB Lösung mit der Lebensdauer τ_{fl} (2,4 ns)⁶¹ emittiert wurde (I_{dir}). Hierfür wurde der Zeitverlauf Tx (1.1mM), DCB bei den früheren Verzögerungszeiten ($\sim 1 \text{ ns} - \sim 15 \text{ ns}$) mittels einer monoexponentiellen Funktion, die mit der Apparaturfunktion gefaltet wurde, angepasst. Die angepasste Funktion wurde anschließend integriert. Weiterhin wurde die Anzahl an Photonen der zeitverzögerten Emission (I_{sens}) mit der Zeitkonstante τ_{TET}^{-1} bestimmt. Für die Berechnung von I_{sens} wurde die Anzahl der emittierten Photonen aus der Tx Lösung (TTA) von der Anzahl der emittierten Photonen aus der Tx-DCB Lösung (Fluoreszenz + TTA) subtrahiert. I_{dir} wurde mit dem Absorptionsanteil des Thioxanthons in der Tx-DCB Lösung normiert. Im Fall von I_{sens} wird diese mit dem Absorptionsanteil des Sensibilisators in der Tx-DCB Lösung normiert. Daraus folgt

$$\frac{\frac{I_{sens}}{A^{sens}}}{A^{tot}} = \eta_{TET} \cdot \frac{\frac{I_{dir}}{A^{ArC}}}{A^{tot}} \quad (5.16)$$

Durch Umstellung der Gleichung nach η_{TET} gilt

$$\eta_{TET} = \frac{I_{sens}}{I_{dir}} \cdot \frac{A^{ArC}}{A^{sens}} \quad (5.17)$$

Unter Anwendung der Gleichung wurde ein η_{TET} zwischen 0,01 bis 0,02 berechnet. Obwohl für den korrekten Vergleich zwischen der hier bestimmten η_{TET} und $\eta_{TET,stat}$ (0,06) ein Zusammenhang erstellt werden muss, sind beide Ergebnisse in der gleichen Größenordnung.

Des Weiteren wurde NMA in Abwesenheit und Anwesenheit von DCB bzw. FB untersucht. Durch den Erhalt einer iCCD Kamera in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gilch erfolgten diese Messungen mit dieser Apparatur. Die Proben wurden bei einer Wellenlänge von 266 nm angeregt. Die Laserpulsenergie lag bei $\sim 300 \mu\text{J}$ und die Spotgröße des Lasers am Probenort hatte einen Durchmesser von $\sim 0,5 \text{ mm}$. Da zum Zeitpunkt der Durchführung der Untersuchungen von NMA mittels der iCCD Kamera eine dynamische Einstellung der Zeitintervalle nicht möglich war, musste die Untersuchung einer Probe in mehrere Messungen unterteilt werden. Hierbei wurde jede Messung innerhalb eines Verzögerungszeitbereichs (z.B. 10 ns - 20 ns oder 20 ns - 40 ns) mit einem festen Zeitintervall durchgeführt. Anschließend wurde jede Messung skaliert (siehe Abschnitt 4.5).

Der in Abbildung 5.31 dargestellte Zeitverlauf von NMA (0,23 mM) zeigt eine prompte Fluoreszenz und anschließend eine langlebige Emission, die durch TTA

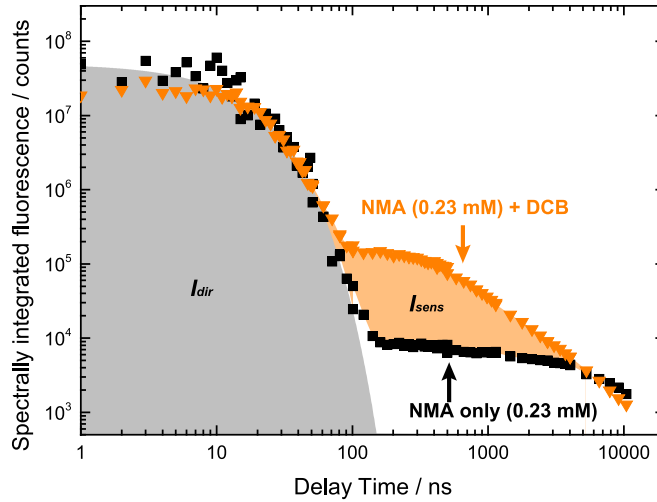


Abbildung 5.31: Spektralintegrierte Fluoreszenz (375 nm $\rightarrow$ 575 nm) von NMA (schwarz) und NMA in Anwesenheit von DCB (orange) als Funktion der Verzögerungszeit. Die Konzentration von NMA lag bei 0,23 mM und DCB bei 69 mM. Das Integral I_{dir} (graue Fläche) repräsentiert die Anzahl der emittierten Photonen der Fluoreszenz mit der Lebensdauer τ_{fl} von 14 ns. Für die Bestimmung von I_{dir} wurde der erste Zerfall der Fluoreszenz mit einer monoexponentiellen Funktion ohne Berücksichtigung der Apparaturfunktion angepasst. I_{sens} (orange Fläche) stellt die Anzahl der Photonen dar, die durch Energietransfer aus dem Singulett-Zustand emittiert wurde. Das Integral für I_{dir} wurde grau und das für I_{sens} orange gekennzeichnet. Diese wurden für die Bestimmung von η_{TET} verwendet. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Kristoffer Thom durchgeführt.

verursacht wird. Durch die Zugabe von DCB (69 mM) kann hier ebenfalls eine zusätzliche Komponente erkannt werden. Diese befindet sich in einem Zeitbereich zwischen ~ 100 ns und ~ 2000 ns. Durch die Anwendung einer monoexponentiellen Funktion wurde eine Zeitkonstante von ~ 600 ns bestimmt. Mittels der Gleichung 5.15 wurde eine k_q^{TET} von $5,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnet. Hier handelt es sich ebenfalls um einen nahezu diffusionskontrollierten Energietransfer. Die Bestimmung von η_{TET} wurde ebenfalls wie am Beispiel von Tx-DCB durchgeführt. Für die Bestimmung des Integrals I_{dir} wurde die spektralintegrierte Fluoreszenz bei den Verzögerungszeiten zwischen 15 ns und 61 ns mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst. Diese Funktion wurde nicht mit der Apparaturfunktion gefaltet. Anschließend wurde die angepasste Funktion integriert. I_{sens} wurde analog zur Tx-DCB Lösung bestimmt und eine η_{TET} von 0,06 ermittelt. Diese Effizienz weist einen ähnlichen Wert zur bestimmten Effizienz aus den stationären Messungen auf.

In Abbildung 5.32 sind die Zeitverläufe von NMA (0,17 mM) in Abwesenheit und Anwesenheit von FB (0,55 mM) dargestellt. Der Zeitverlauf der TTA (gestrichelt) von NMA in Abwesenheit von FB wurde mittels des Zeitverlaufs von NMA in Abbildung 5.31 vervollständigt. Der Zeitverlauf von NMA-FB zeigt ebenfalls eine

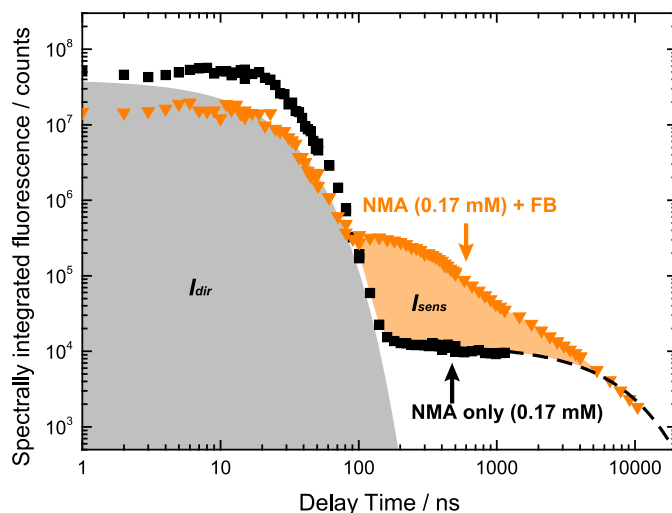


Abbildung 5.32: Spektralintegrierte Fluoreszenz (375 nm $\rightarrow$ 575 nm) von NMA (schwarz) und NMA in Anwesenheit von FB (orange) als Funktion der Verzögerungszeit. Die Konzentration von NMA lag bei 0,17 mM und FB bei 22 mM. Das Integral I_{dir} (graue Fläche) repräsentiert die Anzahl der emittierten Photonen der Fluoreszenz mit der Lebensdauer τ_{fl} von 14 ns. Für die Bestimmung von I_{dir} wurde der erste Zerfall der Fluoreszenz mit einer monoexponentiellen Funktion ohne Berücksichtigung der Apparaturfunktion angepasst. I_{sens} (orange Fläche) stellt die Anzahl der Photonen dar, die durch Energietransfer aus dem Singulett-Zustand emittiert wurden. Der Integral für I_{dir} wurde grau und I_{sens} orange gekennzeichnet. Diese wurden für die Bestimmung von η_{TET} verwendet. Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Kristoffer Thom durchgeführt.

weitere Komponente. Diese befindet sich in einem Zeitbereich zwischen ~ 100 ns und ~ 2000 ns. Die Zeitkonstante der Komponente liegt bei 400 ns. Das entspricht einer k_q^{TET} von $1,2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese liegt knapp über der Diffusionsratenkonstante von Methanol. Die Bestimmung von I_{dir} und I_{sens} erfolgte analog zu der NMA-DCB Lösung. Eine Effizienz (η_{TET}) von 0,04 wurde bestimmt. Im Gegensatz zu den bestimmten η_{TET} für Tx- und NMA-DCB ist die Effizienz für NMA, FB im Vergleich zur $\eta_{TET,stat}$ wesentlich kleiner.

Die hier gezeigten Zeitverläufe weisen mit den zusätzlichen Komponenten ebenfalls auf einen Energietransfer zwischen den Sensibilisatoren und den aromatischen Carbonylen hin. Aufgrund der Lebensdauer der zusätzlichen Komponenten, die wesentlich länger als die Lebensdauer des Singulett-Zustands der Sensibilisatoren sind, kann außerdem bestätigt werden, dass der Energietransfer zwischen dem Triplett-Zustand von den Sensibilisatoren und dem oberen Triplett-Zustand der aromatischen Carbonyle erfolgen muss.

Bei der Untersuchung von Tx in Anwesenheit von DCB wurde außerdem bei den früheren Verzögerungszeiten eine Abnahme der Anzahl an Photonen im Vergleich zur Messung des reinen Txs beobachtet. Diese Abnahme stimmt mit dem Verhältnis

($\sim 0,5$) der Photonenanzahl, die durch Tx in der Mischung mit DCB aufgenommen wird, überein. Infolgedessen bestätigt diese Abnahme, dass keine Photonen aufgrund von FRET emittiert worden sind. Im Fall von NMA-DCB nahm der Anzahl an emittierten Photonen bei den früheren Verzögerungszeiten um den Faktor $\sim 0,67$ und bei NMA-FB um den Faktor $\sim 0,3$ ab. In beiden Proben wurde allerdings die Absorption vom Sensibilisator so eingestellt, dass diese viermal höher als die von NMA lag. Infolgedessen war eine Abnahme um den Faktor $\sim 0,2$ zu erwarten. Diese geringe Abnahme konnte als Indiz für einen nicht diffusionslimitierten Prozess angesehen werden. Da FRET zwischen NMA und DCB als unwahrscheinlich gilt (siehe Abschnitt 5.3.4), kann diese niedrige Abnahme hiermit nicht erklärt werden. Infolgedessen kann FRET bei NMA in Anwesenheit von FB weder verworfen noch bestätigt werden. Erst nach weiteren Untersuchungen könnte FRET ausgeschlossen werden.

Bei der Bestimmung von η_{FRET} sind I_{dir} und I_{sens} die zwei wichtigsten Parameter. Im Fall von I_{dir} wurde sie bei den Messungen von NMA überschätzt. Diese Überschätzung ist in den Abbildungen 5.31 und 5.32 zu erkennen. Während die Messung von Tx-DCB mittels der iCCD in England erfolgte, erfolgten die Messungen von NMA in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Gilch. Da die Anpassung des Zerfalls der direkten Fluoreszenz nicht mit einer monoexponentiellen Funktion, die mit der Apparaturfunktion gefaltet wurde, erfolgte, führte die Anpassung zu einem Worst-Case-Szenario, bei dem die emittierte Photonenanzahl aus der direkten Anregung von NMA (I_{dir}) überschätzt wird. Infolgedessen wird die Effizienz unterschätzt.

Weiterhin wird möglicherweise bei allen Messung der Beitrag von I_{sens} unterschätzt. Da der Anteil der TTA bei den zusätzlichen Komponenten nicht bekannt ist, erfolgt die Bestimmung von I_{sens} durch die Subtraktion des Integrals der TTA aus dem Zeitverlauf des reinen aromatischen Carbonyls vom Integral des Zeitverlaufs des aromatischen Carbonyls in Anwesenheit des Sensibilisators. Somit wird möglicherweise der Anteil des TTA überschätzt.

5.3.7 Blitzlichtphotolyse

Durch die Verwendung der Blitzlichtphotolyse wurde der Energietransfer aus dem Triplett-Zustand des Sensibilisators in den unteren Triplett-Zustand des aromatischen Carbonyls verfolgt. Hierbei wurde die zeitliche Absorptionsänderung des unteren Triplett-Zustands des Carbonyls untersucht. Dafür wurden die Lösungen der Proben von Sauerstoff befreit und bei 266 nm angeregt. Die Abfragewellenlänge bei Tx in Ab- und Anwesenheit von DCB betrug 600 nm. Die Zeitverläufe von Tx (schwarz) und Tx-DCB (lila) sind in Abbildung 5.33 dargestellt. Für eine bessere Veranschaulichung wurde der Tx, DCB Zeitverlauf mit dem Faktor 3,6 multipliziert.

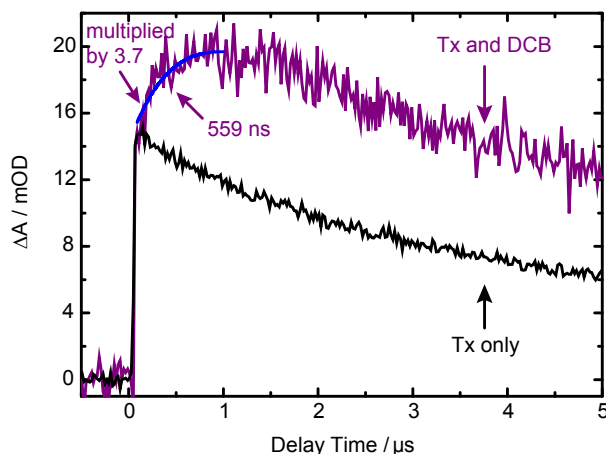


Abbildung 5.33: Zeitverläufe der transienten Absorption von Tx (schwarz) und Tx-DCB (lila). Der Zeitverlauf von Tx-DCB wurde mit dem Faktor 3,6 multipliziert. Beide sauerstoffbefreiten Proben wurden bei 266 nm angeregt und die Abfragewellenlänge lag bei 600 nm. Diese Abbildung wurde mit Erlaubnis des Verlages aus Ref. [55] entnommen und überarbeitet.

Der Zeitverlauf der Thioxanthonlösung (0,16 mM) zeigt einen prompten Anstieg und einen monoexponentiellen Zerfall. Die Lebensdauer des Triplett-Zustands liegt bei $\sim 14 \mu\text{s}$. Hingegen kann bei dem Zeitverlauf der Tx-DCB Lösung ein zusätzlicher Anstieg der Differenzabsorption erkannt werden, der auf einen Energietransfer zwischen den Substanzen hindeutet. Die Zeitkonstante des verzögerten Anstiegs betrug 559 ns. Dies entspricht einer k_q^{TET} von $8,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der k_q^{TET} , die mittels der iCCD Kamera bestimmt wurde.

Weiterhin wurde NMA (0,15 mM) in Anwesenheit von DCB (16 mM) untersucht. Die Abfragewellenlänge betrug für NMA bzw. NMA, DCB 575 nm. Die Änderung der Absorption ist als Funktion der Verzögerungszeit in Abbildung 5.34 dargestellt.

In Abbildung 5.34 werden die Zeitverläufe von NMA und NMA-DCB dargestellt. Der Zeitverlauf von NMA zeigt einen prompten Anstieg gefolgt von einem monoexponentiellen Zerfall. Die Zeitkonstante des Zerfalls betrug $\sim 22 \mu\text{s}$. Die Zeitkonstante des zusätzlichen Anstiegs, der durch die Zugabe von DCB auftritt, liegt bei 490 ns. Somit ist $k_q^{TET} = 1,0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen des Fehlers mit k_q^{TET} aus der zeitaufgelösten Fluoreszenz überein.

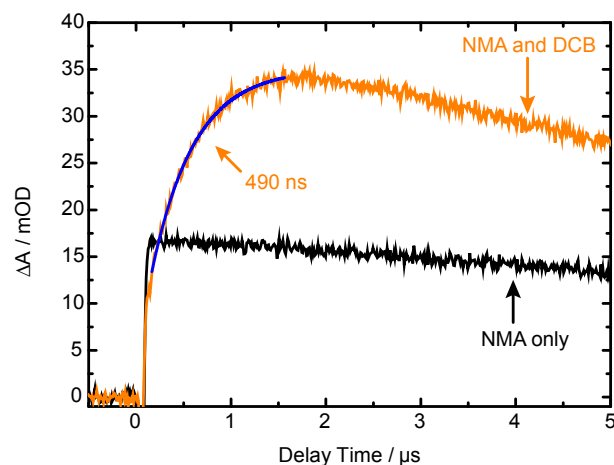


Abbildung 5.34: Zeitverläufe der transienten Absorption von NMA (schwarz) und NMA-DCB (orange). Beide sauerstoffbefreiten Proben wurden bei 266 nm angeregt und die Abfragewellenlänge lag bei 575 nm.

Zuletzt wurde NMA und Ac-Me in Anwesenheit von FB untersucht. Die Zeitverläufe von NMA und FB bzw. Ac-Me und FB sind in Abbildung 5.35 bzw. 5.36 dargestellt.

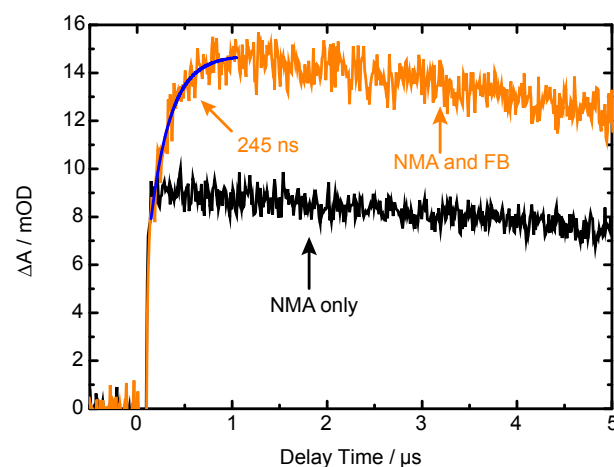


Abbildung 5.35: Zeitverläufe der transienten Absorption von NMA (schwarz) und NMA-FB (orange). Beide sauerstoffbefreiten Proben wurden bei 266 nm angeregt und die Abfragewellenlänge lag bei 575 nm.

Analog zu den vorherigen Abbildungen kann für die Zeitverläufe reines NMA (0,24 mM) bzw. Ac-Me (0,22 mM) ein monoexponentieller Zerfall erkannt werden. Die Zeitkonstante für NMA betrug 30 μs und Ac-Me 15 μs . Unter Berücksichtigung des Selbstlöschverhaltens von NMA stimmen die Zeitkonstanten beider NMA Messungen überein. Bei NMA mit FB (10 mM) und Ac-Me mit FB (12 mM) wurde

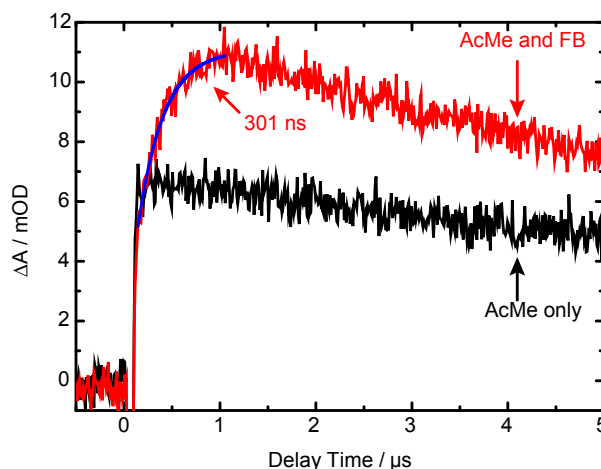


Abbildung 5.36: Zeitverläufe der transienten Absorption von Ac-Me (schwarz) und AcMe-FB (rot). Beide sauerstoffbefreite Proben wurden bei 266 nm angeregt und die Abfragewellenlänge lag bei 575 nm.

ebenfalls ein zusätzlicher Anstieg der Differenzabsorption beobachtet. Die Zeitkonstanten lagen bei 245 ns (NMA-FB) und 301 ns (Ac-Me-FB). Infolgedessen sind deren k_q^{TET} $1,5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$ (NMA-FB) und $1,3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}$ (Ac-Me-FB). Beide Werte zeigen im Rahmen des Fehlers eine Übereinstimmung mit der Diffusionsratenkonstante von Methanol. Weiterhin stimmt k_q^{TET} mit dem Wert, der mit Hilfe der iCCD Kamera bestimmt worden ist, überein.

Die Zeitverläufe aller Carbonyle zeigen einen zusätzlichen Anstieg des Triplett-Zustands nach der Zugabe des Sensibilisators in die Lösung. Dieser Anstieg kann nur durch den Energietransfer vom Sensibilisator zu dem Carbonyl erklärt werden. Die gute Übereinstimmung der mittels Blitzlichtphotolyse bestimmten k_q^{TET} mit den Konstanten aus der zeitaufgelösten Fluoreszenz bestätigen außerdem, dass es sich bei der zusätzlichen Komponente der Fluoreszenz und bei dem zusätzlichen Anstieg der Differenzabsorption um den gleichen Prozess handelt. Es muss allerdings beachtet werden, dass der Energietransferprozess, der zur Besetzung des unteren Triplett-Zustands führt, über zwei verschiedene Wege erfolgen kann. Beim ersten Weg wird die Energie von dem Triplett-Zustand des Sensibilisators ausschließlich in den oberen Triplett-Zustand des aromatischen Carbonyls übertragen (siehe Abbildung 5.37 links). Aufgrund der schnellen Gleichgewichtseinstellung wird ein Teil der Energie in den tiefsten angeregten Singulett-Zustand transferiert. Ein weiterer Teil der Energie (Φ_T^{ArC}) gelingt durch die innere Konversion von dem oberen Triplett-Zustand in den unteren Triplett-Zustand. Beim zweiten Weg erfolgt die Übertragung der Energie aus dem Triplett-Zustand des Sensibilisators ausschließlich in den unteren Triplett-Zustand des aromatischen Carbonyls (siehe Abbildung 5.37 rechts). In diesem Fall kann keine zusätzliche Photoemission aus dem Singulett-Zustand stattfinden.

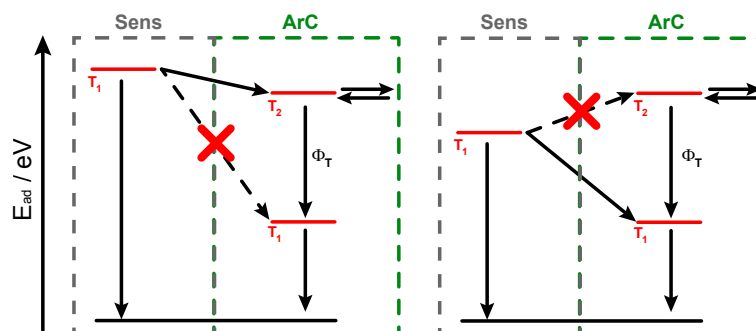


Abbildung 5.37: Links: Energieübertragung zwischen dem Triplet-Zustand des Sensibilisators und dem oberen Triplet-Zustand des aromatischen Carbonyls. Rechts: Energieübertragung zwischen dem Triplet-Zustand des Sensibilisators und dem unteren Triplet-Zustand des aromatischen Carbonyls.

Bei der Betrachtung der Messergebnisse von NMA-FB (Abbildung 5.35) kann der erste Energieübertragungsweg erkannt werden. Aufgrund gleicher Absorption von NMA und FB weisen diese die gleiche initiale Konzentration an angeregten Molekülen auf. Nach der Anregung der Probe beträgt die Absorptionsänderung ~ 8 mOD (Verzögerungszeit ~ 0 μs). Da, wie erwähnt, die Konzentration von initial angeregten NMA und FB gleich sind, ist die maximale Absorptionsänderung nach der Energieübertragung in den oberen Triplet-Zustand das Doppelte der Absorptionsänderung bei der Verzögerungszeit ~ 0 μs . Bei einer Verzögerungszeit ~ 1 μs beträgt die Absorptionsänderung 15 mOD. Das bedeutet, dass für die direkte und die indirekte Anregung die gleiche Quantenausbeute für die Besetzung des tiefsten Triplet-Zustands (T_1) von NMA vorliegt. Wegen der schnellen Gleichgewichtseinstellung zwischen den S_1 und T_2 erwartet man dies, wenn der Energietransfer hauptsächlich in T_2 von NMA endet.

Die Messergebnisse von NMA-DCB (Abbildung 5.34) weisen hingegen auf eine Energieübertragung zwischen dem oberen Triplet-Zustand des Sensibilisators und dem unteren Triplet-Zustand des Carbonyls hin. Bei dieser Untersuchung gleichen sich ebenfalls die initialen Konzentrationen der angeregten Moleküle. Da NMA eine zusätzliche Photoemission aufweist, muss ein Teil der Energie vom oberen Triplet-Zustand des Sensibilisators in den oberen Triplet-Zustand des Carbonyls stattfinden. NMA zeigt nach seiner Anregung eine Absorptionsänderung von ~ 10 mOD (Verzögerungszeit ~ 0 μs). Nach dem Energietransfer liegt die Absorptionsänderung bei ~ 35 mOD (Verzögerungszeit $\sim 1,5$ μs). In diesem Fall weisen die direkte und die indirekte Anregung unterschiedliche Quantenausbeuten für die Besetzung des tiefsten Triplet-Zustands (T_1) von NMA auf. Dies wird erwartet, wenn ein Teil bzw. hauptsächlich der Energietransfer direkt in T_1 stattfindet. Bei einem hauptsächlich Energietransfer in T_2 von NMA wäre die maximale Absorptionsänderung ~ 20 mOD.

6 Diskussion

6.1 Einfluss der Substituenten auf die aromatischen Carbonyle

6.1.1 0-0 Übergangsenergie und Fluoreszenzquantenausbeute

Im ersten Teil des vorherigen Kapitels wurden Thioxanthon, Acridon und dessen Derivate mittels stationären Spektroskopiemethoden untersucht. In diesem Abschnitt soll der Einfluss der funktionellen Gruppen auf der 0-0 Übergangsenergie bei den aromatischen Carbonylen betrachtet werden. Hierfür soll angenommen werden, dass die Veränderung der 0-0 Übergangsenergie nur durch die Verschiebung der Energie des HOMOs und des LUMOs zu erklären ist. Im Abschnitt 3.3 wurden bereits das HOMO und das LUMO von Acridon dargestellt. Da Thioxanthon ähnliche Molekülorbitale aufweist,¹⁰¹ lässt sich die Diskussion für Thioxanthon ebenfalls mit der Abbildung 3.3 durchführen. Beide Carbonyle zeigen an der zweiten Position des Rings einen Knoten an seinem LUMO und einen Bauch an seinem HOMO.

Die 0-0 Übergangsenergie von Tx-Me und Ac-Me zeigen gegenüber der Stammverbindung eine Rotverschiebung von -0,04 eV (-322 cm^{-1}) bzw. -0,05 eV (-403 cm^{-1}). Die Rotverschiebung der Energie, die bei diesen Carbonylen zu erkennen ist, lässt sich mittels des positiven induktiven Effekts (+I) erklären.¹¹¹ Während die Energie des LUMOs durch die Funktionalisierung der Carbonyle unverändert bleibt, wird die Energie des HOMOs angehoben. Folglich nimmt die 0-0 Übergangsenergie ab.

Tx-OMe weist im Vergleich zu Tx ebenfalls eine Rotverschiebung seiner 0-0 Übergangsenergie von -0,18 eV (-1452 cm^{-1}) auf. Die Ethergruppe hat einen positiven mesomeren Effekt (+M).¹¹¹ In diesem Fall findet eine stärkere Anhebung der Energie des HOMOs statt.

Zuletzt zeigen Tx-NH₂ und Ac-NH₂ gegenüber der Stammverbindung die stärksten Rotverschiebungen mit -0,26 eV (-2097 cm^{-1}) und -0,40 eV (-3226 cm^{-1}). Die NH₂-Gruppe weist auf einer Seite einen +M-Effekt und auf der anderen einen negativen induktiven Effekt (-I) auf.¹¹¹ Während die Energie des HOMOs durch den +M Effekt angehoben wird, wird diese durch den -I Effekt abgesenkt. Hier dominiert eindeutig der +M Effekt, da die 0-0 Übergangsenergie durch die Anhebung des HOMOs verkleinert wurde.

Im Gegensatz zu den anderen funktionalisierten Carbonylen wurde bei NMA das Acridon-Stickstoffatom mit einer Methylgruppe funktionalisiert. Die 0-0 Übergangs-

energie von NMA weist im Vergleich zu Ac eine Rotverschiebung von -0.05 eV (-403 cm^{-1}) auf. Eine Betrachtung des HOMOs und des LUMOs zeigt allerdings, dass beide Orbitale einen Bauch aufweisen. Infolgedessen beeinflusst der +M Effekt der Methylgruppe beide Orbitale. Da trotzdem eine Rotverschiebung ermittelt wurde, bedeutet dies, dass der HOMO stärker angehoben worden ist als der LUMO.

Durch die Funktionalisierung der Carbonyle wurde auf eine Verschiebung des Emissionsmaximums gezielt, weil die Industrie OLED-Emitter mit einer Emissionswellenlänge von 470 nm benötigt.¹⁵⁶ Außerdem wurde durch die Funktionalisierung der aromatischen Carbonyle eine Erhöhung der Fluoreszenzquantenausbeute erwartet. Im Gegensatz zur Energie des Singulett-Zustands sollte die Energie des oberen Triplett-Zustands unverändert bleiben und das Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen müsste in Richtung des Singulett-Zustands verschoben werden. Infolgedessen sollte durch diese Verschiebung die Fluoreszenzquantenausbeute zunehmen. Die Ergebnisse zeigen, dass kleine Rotverschiebungen der 0-0 Übergangsenergie zur Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute führen. Wird die Energie des Singulett-Zustands allerdings zu stark abgesenkt, scheint die Fluoreszenzquantenausbeute abzunehmen bzw. bleibt unverändert. In diesem Fall ist es möglich, dass die Moleküle über andere photophysikalischen Prozesse deaktiviert werden.

Im Fall von NMA wurde eine Diskrepanz hinsichtlich seiner Fluoreszenzquantenausbeute festgestellt. Während die Φ_{fl} in dieser Arbeit $0,62$ betrug, war diese im Ref. [108] gleich 1 . Unter Anwendung der Blitzlichtphotolyse wurde eine Triplettquantenausbeute von $0,17$ ermittelt. Da das Vorhandensein von einem Triplett-Zustand eine $\Phi_{fl} < 1$ impliziert, ist eine Φ_{fl} von $0,62$ plausibel.

6.1.2 Emissionsmaxima der Derivate

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, wurde durch die Funktionalisierung der Carbonyle unter anderem eine Veränderung des Emissionsmaximums der Carbonyle erzielt. Alle die gezeigten Absorptions- und Emissionsspektren der Derivate weisen auf eine bathochrome Verschiebung der Maxima auf. Diese Ergebnisse zeigen den erwarteten Effekt. Durch die Anhebung der Energie des HOMOs durch die Substitution mit den funktionellen Gruppen, die einen +M und/oder +I Effekt aufwiesen, wurde der Energieunterschied zwischen dem HOMO-LUMO abgesenkt. Folglich nimmt die Energie beim Übergang von dem LUMO in den HOMO ab und die Emissionsmaxima der Derivate sind rotverschoben.

Für die Industrie sind OLED-Emitter mit einem Emissionsmaximum bei 470 nm interessant.¹⁵⁶ Das Methylether funktionalisierte Tx zeigte in Methanol dieses ideale Maximum. Das Emissionsmaximum von weiteren Derivaten in Methanol, mit Ausnahme von den Aminoderivaten, weisen ein Maximum unter 450 nm auf. Da 470 nm das ideale Emissionsmaximum ist, könnte eine stärkere bathochrome Verschiebung des Maximums durch die Funktionalisierung der aromatischen Derivate mit Alkylreste, wie zum Beispiel -Ethyl und -*t*-Butyl, und Ethergruppe, wie zum Bei-

spiel -OEt, erzielt werden. Diese Substituenten sollten einen stärkeren +I- bzw. +M-Effekt aufweisen.¹¹¹ Weiterhin konnte diese Verschiebung des Maximums durch die Funktionalisierung der Carbonyle an deren 2. und 7. Position erfolgen. Da die aromatischen Carbonyle bei der 7. Position des Carbonyls (Abbildung 3.3) ebenfalls nur das π -Molekülorbital beeinflussen würde, wäre eine stärkere Verschiebung des Absorptions- und Emissionsmaximums der Carbonyle zu erwarten.

Zuallerletzt soll bei der Anwendung von den Carbonylen als OLED-Emitter beachtet werden, dass die Carbonyle in einer Feststoffmatrix eingebettet sind. Somit könnte sich das ideale Emissionsmaximum, das in Methanol erzielt wurde, durch die Veränderung der chemischen Umgebung verschieben. Infolgedessen wäre das Einstellen des idealen Maximums in einer Feststoffmatrix nur durch die Veränderung der Substituenten möglich.

6.1.3 -NH₂ funktionalisierte aromatische Carbonyle

Bei der Untersuchung der aminofunktionalisierten Derivate von Tx und Acridon mittels stationärer spektroskopischer Methoden wurden spektroskopische Eigenschaften ermittelt, die sich stark von den anderen Derivaten unterscheiden. Beide Derivate (Tx-, Ac-NH₂) weisen die größten bathochromen Verschiebungen des Absorptionsmaximums auf. Gleichzeitig besitzt Tx-NH₂ den kleinsten Stokes-Shift aller Thioxanthone und Ac-NH₂ den größten Stokes-Shift aller Acridone. Des Weiteren zeigen diese Derivate eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute im Vergleich zu den dazugehörigen unsubstituierten Carbonyle. Eine mögliche Erklärung zu diesen Ergebnissen ist das Vorhandensein eines verdrillten intramolekularen Ladungsübertragungszustands (*twisted intramolecular charge transfer*-, TICT-Zustand).¹⁵⁷ Diese Annahme kann damit begründet werden, dass mehrere aromatische Moleküle, unter anderen Farbstoffe, die mit einem Aminosubstituent funktionalisiert wurden, ebenfalls TICT-Zustände zeigen.¹⁵⁷ Hierbei muss die Aminogruppe im Zusammenhang mit dem Rest des Moleküls verdrillt sein. Der strahlende Übergang erfolgt zwischen einem TICT-Zustand und dem Grundzustand. Da die betroffenen π -Orbitale senkrecht zueinander stehen, ist die Orbitalüberlapp bzw. Übergangswahrscheinlichkeit klein. Infolgedessen ist die strahlende Ratenkonstante bzw. Fluoreszenzquantenausbeute der Derivate ebenfalls gering. Da die aromatischen Carbonyle eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute für deren Anwendung in OLED aufweisen müssen, wurden diese Derivate nicht weiter untersucht.

6.2 Sensibilisatoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Substanzen ausgesucht, die die Mehrheit der Anforderungen eines idealen Sensibilisators erfüllten. Die Substanzen gehören zur Gruppe der Benzole. Diese Art von Substanzen zeigen im allgemein eine hohe adiabatische Energie ihres Triplett-Zustands.¹³⁶ Die Untersuchungen von DCB

und FB zeigten insgesamt ein ähnliches photophysikalisches Verhalten. Die Lage des Absorptionsbereichs der niederenergetischen Absorptionsbande (~ 270 nm für DCB und ~ 260 nm für FB) und der Emissionsbande (304 nm für DCB und 281 nm für FB) beider Sensibilisatoren weist auf eine hohe adiabatische Energie des Singulett-Zustands hin. Weiterhin deutet die Blauverschiebung der Spektren von FB auf eine höhere Energie hin. Die Absorptionskoeffizienten von den Sensibilisatoren stellen hingegen ein Problem dar. Während diese bei den Sensibilisatoren insgesamt kleiner $1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sind, liegen die Absorptionskoeffizienten der aromatischen Carbonyle bei $\lambda = 266$ nm über $20000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. In erster Linie bedeutet dieser Befund, dass für die Einstellung der Absorptionsdichte eines Sensibilisators, die die gleiche Absorptionsdichte eines Carbonyls aufweist, eine hohe Konzentration eingesetzt werden muss. Weiterhin ist eine nahezu vollständige Absorption des Lichts für den Energietransfer nur möglich, wenn noch höhere Konzentrationen verwendet werden. Hohe Konzentrationen von Sensibilisatoren sind allerdings nicht erwünscht, da diese zu unerwünschten Energietransferarten führen könnten. Weiterhin ist bekannt, dass Benzole bei hohen Konzentrationen zur Bildung von Excimeren tendieren.¹⁵²

Beide Sensibilisatoren zeigen eine hohe Triplettquantenausbeute. Der Zerfall des Singulett-Zustands und die Entstehung des Triplett-Zustands konnte nur bei DCB mittels der Femtosekunden-Uv/Vis-Absorptionsspektroskopie nachgewiesen werden. Weiterhin wurde mittels der Blitzlichtphotolyse bestätigt, dass das Offsetspektrum der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie das Triplett-Absorptionsspektrum repräsentiert. Da die transienten Absorptionsspektren des Triplett-Zustands kein ausgeprägtes GB zeigten, wurde mittels der Fluoreszenzquantenausbeute der Sensibilisatoren die Triplettquantenausbeute des Sensibilisators überprüft. Diese zeigten eine gute Übereinstimmung mit den publizierten Daten. Zuletzt wiesen die intrinsischen Zerfallskonstanten des Triplett-Zustands kein Selbstlöschungsverhalten auf. Da vor allem bei der Untersuchung des Energietransfers mittels der iCCD Kamera hohe Konzentrationen des Sensibilisators notwendig waren, bewies sich dieser Befund als nützlich.

6.3 Energietransfer

Das Hauptziel dieser Arbeit war der Nachweis der Emission von Photonen, die nach dem Triplett-Triplett-Energietransfer von dem Sensibilisator an das Carbonyl stattfindet. Diese Emission wurde unter Anwendung der stationären und der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie bei verschiedenen Carbonyl-Sensibilisator-Kombinationen nachgewiesen und die Effizienz des Energietransfers $\eta_{TET,stat}$ (stationär) und η_{TET} (zeitaufgelöst) ermittelt. Mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie wurden außerdem die Ratenkonstanten k_q^{TET} des Energietransfers der verschiedenen Kombinationen bestimmt. Die Ratenkonstanten zeigten, dass der Energietransferprozess nahezu diffusionslimitiert abläuft.

Die Effizienzen des Energietransfers einer Carbonyl-Sensibilisator-Kombination, die in dieser Arbeit unter Anwendung der stationären und zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie bestimmt wurde, sind nicht direkt miteinander vergleichbar. Der Grund dafür ist die Abhängigkeit der Effizienz der Konzentration des aromatischen Carbonyls in der untersuchten Probe. Infolgedessen muss eine Effizienz (η') bestimmt werden, die von der Konzentration des Carbonyls unabhängig ist. Die allgemeine Gleichung lautet

$$\eta = \Phi_T^{Sens} \cdot \eta' \cdot \frac{k_q^{TET} \cdot c_{ArC}}{k_0^{sens} + k_q^{TET} \cdot c_{ArC}}. \quad (6.1)$$

Die Effizienz des Energietransfers η , die experimentell ermittelt wurde ($\eta_{TET,stat}$ oder η_{TET}), ist das Produkt von der Triplettquantenausbeute des Sensibilisators Φ_T^{Sens} , der Effizienz η' , die von der Konzentration des Carbonyls unabhängig ist, und einem Bruch. Letzterer beschreibt die Population, die dem Carbonyl bei dem Energietransfer zur Verfügung steht. Durch die Umformung der Gleichung kann η' bestimmt werden

$$\eta' = \frac{1}{\Phi_T^{Sens}} \cdot \eta \cdot \frac{k_0^{sens} + k_q^{TET} \cdot c_{ArC}}{k_q^{TET} \cdot c_{ArC}}. \quad (6.2)$$

Die berechneten Effizienzen für Tx-DCB, NMA-DCB und NMA-FB befinden sich in der Tabelle 6.1

Tabelle 6.1: Konzentrationunabhängige Effizienzen der unterschiedlichen Carbonyl-Sensibilisator-Kombinationen. η' wurden unter Anwendung der Gleichung 6.2 bestimmt.

Kombination	stationär	zeitaufgelöst
Tx-DCB	0,11	0,02
NMA-DCB	0,19	0,1
NMA-FB	1	0,09

Die Effizienzen, die unter Anwendung der stationären Fluoreszenzspektroskopie bestimmt wurden, sind im Vergleich zu den Effizienzen aus der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie größer. Der größte Unterschied ist bei NMA-FB zu erkennen. Aus der stationären Fluoreszenzspektroskopie ist eine Effizienz von 1 zu erwarten. Somit weist die stationäre Fluoreszenzspektroskopie auf einen Energietransfer hauptsächlich in den oberen Triplett-Zustand hin. Hingegen wurde aus der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie eine Effizienz von 0,09 bestimmt. In diesem Fall findet der Energietransfer hauptsächlich in den unteren Triplett-Zustand statt. Der Effizienzunterschied der gleichen Carbonyl-Sensibilisator-Kombination kann mit der Konzentration des Sensibilisators in der Probe erklärt werden. Bei den Untersuchungen des aromatischen Carbonyls in Anwesenheit des Sensibilisators mittels der

stationären Fluoreszenzspektroskopie wurden Konzentrationen verwendet, die kleiner als 5 mM waren. Hingegen wurden bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie Konzentrationen verwendet, die bis zu 100 mM betrugen. Aus der Literatur ist bekannt, dass Benzole in ihrem angeregten Singulett-Zustand Excimeren bilden können.¹⁵² Die Bildung eines Excimers würde einen Energieverlust bedeuten. Folglich ist ein Energietransfer mit einer niedrigeren Effizienz zu erwarten. Trotz diesen Diskrepanzen wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass der Energietransfer unter Verwendung von DCB oder FB stattfinden kann.

6.3.1 Kinetische Modellierung der Effizienz des Triplett-Triplett-Energietransfers

Aufgrund der Diskrepanzen zwischen den Effizienzen, die mittels der stationären und zeitaufgelösten Fluoreszenz bestimmt wurden, ist eine Bestätigung der korrekten Bestimmung von η_{TET} notwendig. Infolgedessen sollen die Zeitverläufe der zeitaufgelösten Fluoreszenz mittels einer Funktion beschrieben werden. Die Entwicklung dieses Modells basiert auf kinetischen Grundlagen, die in den Referenzen [3, 158] nachgeschlagen werden können. Bei diesem Modell wird die TTA vernachlässigt. Die Zeitspuren der Fluoreszenz eines aromatischen Carbonyls in Anwesenheit eines Sensibilisators (siehe Abschnitt 5.3.6) lässt sich in zwei Komponenten unterteilen.

Die erste Komponente ist das Fluoreszenzsignal der prompten Fluoreszenz S_p . Die prompte Fluoreszenz des aromatischen Carbonyls lässt sich mittels eines monoexponentiellen Zerfalls beschreiben. Somit gilt für die prompte Fluoreszenz

$$S_p(t) = N_0 \cdot k_{r,fl} \cdot e^{-(k_{r,fl} + k_{nr})t}, \quad (6.3)$$

wobei N_0 die Anzahl der angeregten Carbonyle, $k_{r,fl}$ die strahlende und k_{nr} nicht-strahlende Ratenkonstante ist. Durch die Summe der Ratenkonstanten in Gleichung 6.3 wird folglich die Entvölkerung des Singulett-Zustands durch die strahlenden und nicht-strahlenden Prozesse beschrieben. N_0 lässt sich mittels der Energie des Laserimpulses (E) bei der Anregungswellenlänge λ_{exc} , des Planck'schen Wirkungsquantums (h) und der Lichtgeschwindigkeit (c) berechnen

$$N_0 = \frac{E \cdot \lambda_{exc}}{h \cdot c} \quad (6.4)$$

und die nicht-strahlende Ratenkonstante mittels der Fluoreszenzquantenausbeute (Φ_{fl}) des Carbonyls und der strahlenden Ratenkonstante ($k_{r,fl}$) bestimmen

$$k_{nr} = \frac{k_{r,fl}}{\Phi_{fl}} - k_{r,fl}. \quad (6.5)$$

Die zweite Komponente (S_d) beschreibt das Signal der verzögerten Fluoreszenz.

Diese erfordert eine biexponentielle Beschreibung.^{3,158} Hierbei erfolgt die Bevölkung des Singulett-Zustands durch den Energietransfer aus dem oberen Triplett-Zustand. Anschließend wird der Zustand entvölkert. Somit lautet die Gleichung zur Beschreibung der verzögerten Fluoreszenz

$$S_d(t, c_{ArC}) = N_0 \cdot \underbrace{\frac{k_q^{TET} \cdot c_{ArC}}{k_0^{sens} + k_q^{TET} \cdot c_{ArC}} \cdot \eta'}_1 \cdot \underbrace{\frac{k_0^{sens} + k_q^{TET} \cdot c_{ArC}}{k_{r,fl} + k_{nr} - k_0^{sens} - k_q^{TET} \cdot c_{ArC}} \cdot k_{r,fl} \cdot (e^{-(k_0^{sens} + k_q^{TET} \cdot c_{ArC}) \cdot t} - e^{-(k_{r,fl} + k_{nr}) \cdot t})}_2. \quad (6.6)$$

Der erste Bruch in der Gleichung beschreibt die Effizienz des Energietransfers und der zweite Bruch die konsekutiven Prozesse.^{3,158}

Die gesamte Zeitspur der Fluoreszenz kann nun aus der Summe der prompten und der verzögerten Fluoreszenz beschrieben werden. Hierfür wurde die prompte Fluoreszenz auf den Anteil des Lichtes (V_{ArC}), der vom Carbonyl absorbiert wurde, gewichtet. Die verzögerte Fluoreszenz wurde auf den Anteil des vom Sensibilisator absorbierten Lichts (V_{Sens}) gewichtet.

$$S_t(t, c_{ArC}) = V_{ArC} \cdot S_p(t) + V_{Sens} \cdot S_d(t, c_{ArC}). \quad (6.7)$$

Für die Bestimmung von η' für Tx-DCB, NMA-DCB und NMA-FB wurden die bekannten Ratenkonstanten und weitere Parameter des jeweiligen Carobonyls und des Sensibilisators in den Gleichungen 6.3, 6.6 und 6.7 eingesetzt. Anschließend wurde η' so variiert, dass die Gleichung die beste Beschreibung des jeweiligen Zeitverlaufs darstellte.

Abbildung 6.1 stellt die bereits gezeigten Ergebnisse von Abbildung 5.30 mit der Anpassung dar. Hierbei wurde die Apparaturfunktion nicht berücksichtigt. Diese Anpassung weist eine gute Übereinstimmung mit der prompten Fluoreszenz von Tx auf. Weiterhin beschreibt diese Funktion den Zerfall der TET. Da die TTA nicht berücksichtigt wurde, verfolgt diese Anpassung nicht den ganzen Zeitverlauf bei den späteren Verzögerungszeiten. Des Weiteren weicht diese Anpassung von dem Zeitverlauf in dem Zeitbereich zwischen ~ 20 ns und ~ 50 ns stark ab. Diese Abweichung korreliert mit der dominierenden Fluoreszenz des Excimers, die in diesem Zeitbereich mittels der zeitaufgelösten Fluoreszenz nachgewiesen wurde. Es wurde für diese Beschreibung ein η' von 0,03 ausgewählt.

Die Ergebnisse aus der Abbildung 5.31 wurden ebenfalls mit der Funktion beschrieben und die Anpassung der Ergebnisse ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Bei dieser Anpassung wurde ebenfalls die Apparaturfunktion nicht berücksichtigt. Die Anpassung zeigt eine gute Beschreibung der zusätzlichen Komponente. Die promp-

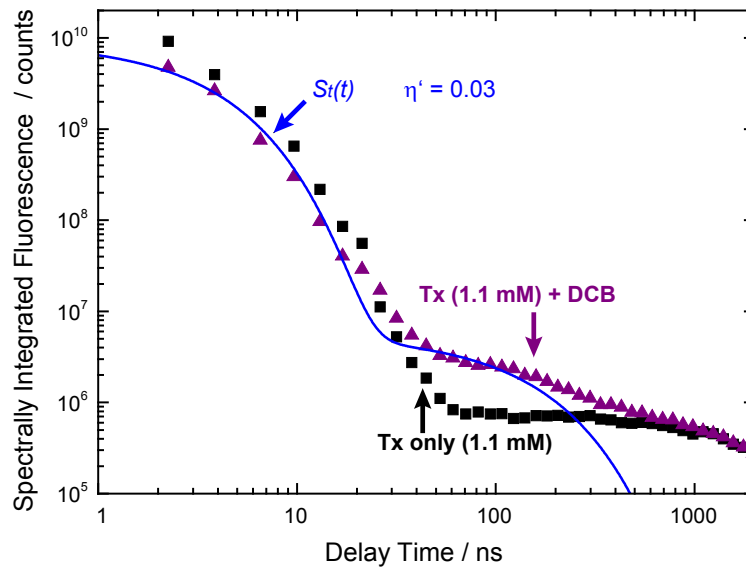


Abbildung 6.1: Spektralintegrierte Fluoreszenz von Thioxanthon (schwarz) und Thioxanthon in Anwesenheit von DCB (lila) als Funktion der Verzögerungszeit. Die angepasste Funktion von $S_t(t, c_{ArC})$ ist in blau dargestellt.

te Fluoreszenz wird hier allerdings überschätzt. Die Funktion weist hier eine höhere Amplitude als die der tatsächlich gemessenen Fluoreszenz auf. Infolgedessen wird unter Anwendung dieser Funktion ein η' von 0,05 bestimmt. Diese Effizienz ist im Vergleich zu den bereits berechneten Effizienzen (siehe Abschnitt 6.3) für NMA in Anwesenheit von DCB um einen Faktor zwei kleiner.

Zuletzt wurden die Ergebnisse von NMA in Anwesenheit von FB betrachtet (Abbildung 6.3). Analog zu Tx-DCB und NMA-DCB wurde hier die Apparaturfunktion nicht berücksichtigt. Mittels dieser Anpassung wird die zweite Komponente gut beschrieben. Der Beitrag der prompten Fluoreszenz ist hier ebenfalls überschätzt. Die Energietransfereffizienz, die mittels dieser Funktion bestimmt wurde, beträgt 0,05.

Die hier vorgestellte Funktion zeigte, dass sich sowohl die prompte als auch die verzögerte Fluoreszenz mittels der Funktion beschreiben lassen. Unter Anwendung dieser Funktion wurden die Effizienzen η' der unterschiedlichen Carbonyl-Sensibilisator-Kombinationen bestätigt, die unter Anwendung der Gleichung 6.1 bestimmt wurden.

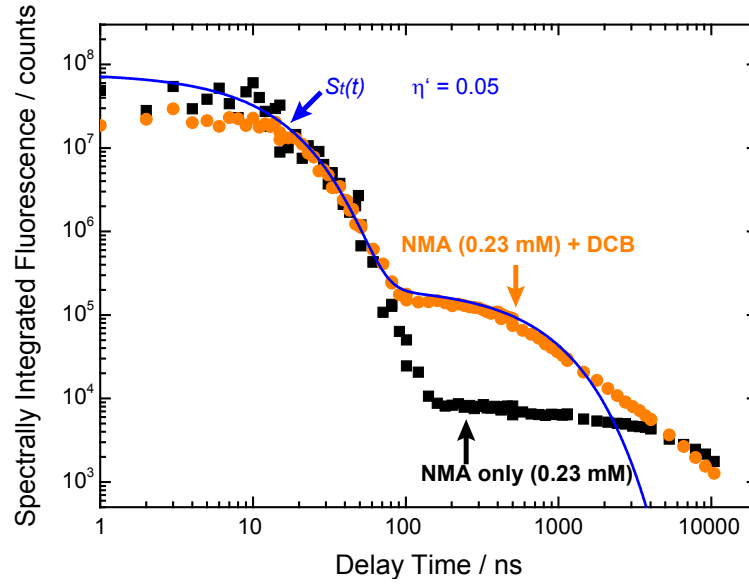


Abbildung 6.2: Spektralintegrierte Fluoreszenz von NMA (schwarz) und NMA in Anwesenheit von DCB (orange) als Funktion der Verzögerungszeit. Die angepasste Funktion von $S_t(t, c_{ArC})$ ist in blau dargestellt.

6.4 Transiente Absorption

Analog zur zeitaufgelösten Fluoreszenz wurde ebenfalls ein Modell zur Beschreibung des zeitverzögerten Anstiegs der Absorption des Triplett-Zustands des aromatischen Carbonyls in Anwesenheit eines Sensibilistors. Hier kann ebenfalls die Änderung der Absorption in Abhängigkeit der Zeit in zwei Hauptkomponenten unterteilt werden.

Bei der ersten Komponente wird der monoexponentielle Zerfall des aromatischen Carbonyls beschrieben.

$$A_1(t, c_{ArC}) = \phi_T^{ArC} \cdot V_{ArC} \cdot e^{-k_{ArC} \cdot t} \quad (6.8)$$

wo

$$k_{ArC} = k_0^{ArC} + k_q^{ArC} \cdot c_{ArC} \quad (6.9)$$

Dabei ist k_0^{ArC} die intrinsische Lebensdauer des Triplett-Zustands des Carbonyls und k_q^{ArC} die Ratenkonstante der Selbstlöschung des Carbonyls. Bei der Gleichung 6.8 wird mit ϕ_T^{ArC} die Triplettquantenausbeute des Carbonyls berücksichtigt.

Bei der zweiten Komponente wird die Bevölkung und Entvölkung des Triplett-Zustands berücksichtigt. Diese unterscheidet nicht, ob die Bevölkung aus dem oben angeregten Triplett-Zustand oder aus dem DCB erfolgt.

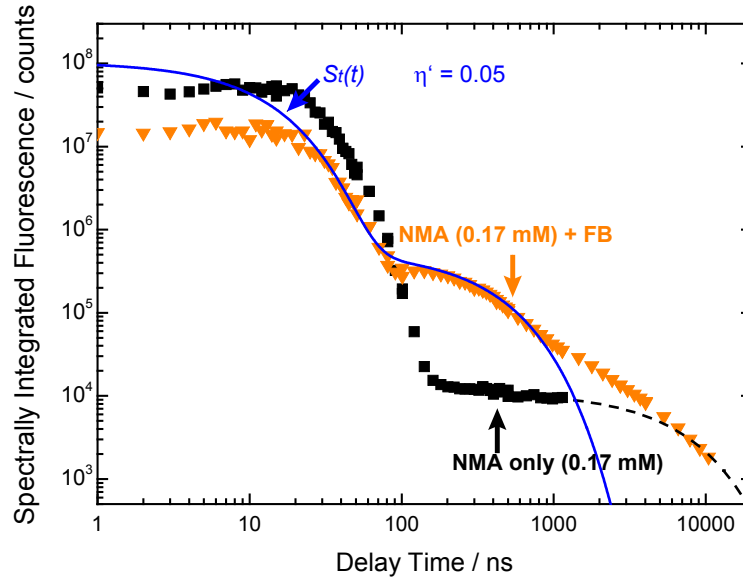


Abbildung 6.3: Spektralintegrierte Fluoreszenz von NMA (schwarz) und Thioxanthon in Anwesenheit von FB (orange) als Funktion der Verzögerungszeit. Die angepasste Funktion von $S_t(t, c_{ArC})$ ist in blau dargestellt.

$$A_2(t, c_{ArC}) = \phi_T^{Sens} \cdot \frac{k_q^{TET} \cdot c_{ArC}}{k_{TET}} \cdot V_{Sens} \cdot \frac{k_{TET}}{k_{ArC} - k_{TET}} \cdot (e^{-k_{TET} \cdot t} - e^{-k_{ArC} \cdot t}) \quad (6.10)$$

wo

$$k_{TET} = k_0^{sens} + k_q^{TET} \cdot c_{ArC}. \quad (6.11)$$

Hier ist k_0^{sens} die intrinsische Lebensdauer des Sensibilisators, k_{TET} die beobachtete Zeitkonstante des Energietransfers und ϕ_T^{Sens} die Triplettquantenausbeute des Sensibilisators. Die vollständige Gleichung, die den ganzen Zeitverlauf beschreiben sollte, lautet somit

$$A(t, c_{ArC}) = A_1(t, c_{ArC}) + A_2(t, c_{ArC}). \quad (6.12)$$

In Abbildung 6.4 werden exemplarisch die Messergebnisse von NMA-DCB unter Anwendung der Gleichung 6.12 beschrieben. Dieses Ergebnis wurde mittels der Blitzlichtphotolyse erzeugt (siehe Abbildung 5.34). Für die Beschreibung dieser Funktion wurden die in dieser Arbeit gemessenen Parameter für NMA und DCB angewendet.

Der Verlauf der Funktion beschreibt den Anstieg und Zerfall der Absorption des Triplett-Zustands von NMA. Dieser Verlauf weist eine gute Beschreibung des An-

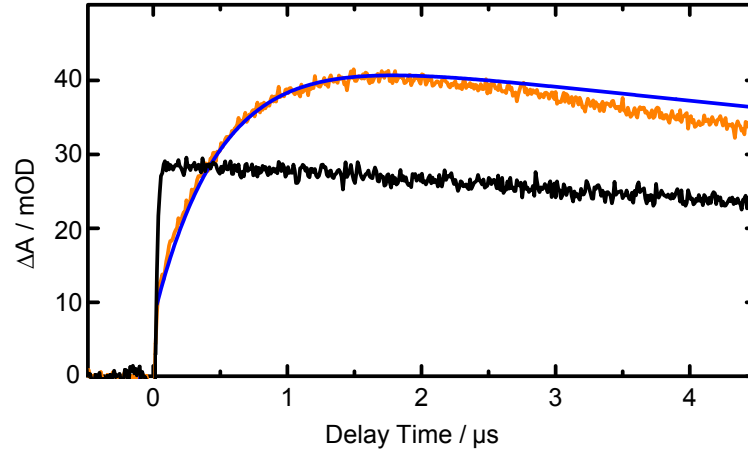


Abbildung 6.4: Zeitverläufe der transienten Absorption von NMA (schwarz) und NMA-DCB (orange). Die angepasste Funktion von $A(t, c_{ArC})$ ist in blau dargestellt.

stiegs der Absorption des Triplett-Zustands auf. Der Zerfall des Triplett-Zustands weicht allerdings von dem Verlauf der Gleichung 6.12 ab. Diese Abweichung hängt vor allem mit der zusammenhängenden Unsicherheit, die bei der Bestimmung der Ratenkonstanten zustande kommt, ab. Durch die Anpassung des Zeitverlaufs wurde die erwartete konsequente Kinetik bestätigt.

6.5 Kinetisches Schema

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Triplett-Triplett-Energietransfer zwischen den aromatischen Carbonylen und den Sensibilisatoren bestätigt. Als Folge des Energietransfers wurde außerdem eindeutig gezeigt, dass dieser Transfer zur Emission von Photonen aus dem Singulett-Zustand führt. Während dieser Arbeit wurden die photophysikalischen Parameter von NMA, Tx und die der Sensibilisatoren ermittelt bzw. bestätigt. Es sind allerdings die Ratenkonstanten des Energietransfers zwischen dem Triplett-Zustand des Sensibilisators und dem oberen (k_{q,T_2}^{TET}) bzw. tiefsten (k_{q,T_1}^{TET}) Triplett-Zustand des aromatischen Carbonyls noch zu bestimmen.

Aus der Effizienz des Energietransfers können diese Ratenkonstanten bestimmt werden. Es gilt

$$\eta_{TET} = \Phi_T^{Sens} \cdot \frac{k_{q,T_2}^{TET} \cdot c_{ArC}}{k_0^{sens} + k_q^{TET} \cdot c_{ArC}} \quad (6.13)$$

und

$$k_q^{TET} = k_{q,T_1}^{TET} + k_{q,T_2}^{TET}. \quad (6.14)$$

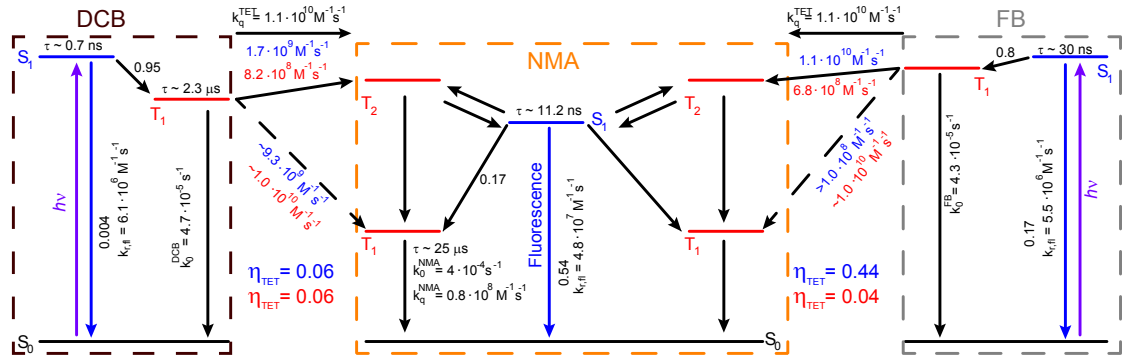


Abbildung 6.6: Kinetisches Schema von NMA, DCB, FB und des Energietransfers. k_{q,T_1}^{TET} und k_{q,T_2}^{TET} sind ebenfalls angegeben. In blau sind die Ratenkonstanten beschriftet, die mittels der stationären, und in rot diejenigen angegeben, die mittels der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie berechnet worden sind.

6.6 Triplett-Triplett-Energietransfer und die Marcus-Theorie

Zuletzt sollen in diesem Abschnitt die Ratenkonstanten k_{q,T_2}^{TET} und k_{q,T_1}^{TET} von Thioxanton-DCB im Zusammenhang mit der Marcus-Theorie diskutiert werden. Im Abschnitt 2.2 wurde die Gleichung 2.6 dargestellt. Mit Hilfe dieser Gleichung können die Ratenkonstanten k_{q,T_1}^{TET} und k_{q,T_2}^{TET} berechnet werden. Da das Matrixelement H_{DA} nicht bekannt ist, wird das Verhältnis der Ratentenkonstanten betrachtet. Folglich wird in diesem Abschnitt das Verhältnis der thermisch gemittelten $FC \cdot \rho_f$ berechnet. Da der Energietransfer aus dem Triplett-Zustand von DCB in zwei unterschiedlichen Triplett-Zustände des Thioxanthons erfolgen kann, werden zwei Reorganisationsenergien ($\lambda_{T_{nr}}$) benötigt. Diese lassen sich mit der Gleichung

$$\lambda_{T_{nr}} = \lambda_{T_1}^{DCB} + \lambda_{T_{nr}}^{Tx} \quad (6.15)$$

bestimmen. $\lambda_{T_1}^{DCB}$ ist die Reorganisationsenergie von DCB beim Übergang aus dem Triplett-Zustand in den Grundzustand und $\lambda_{T_{nr}}^{Tx}$ ist die Reorganisationsenergie von Tx beim Übergang aus dem Grundzustand in den oberen Triplett-Zustand ($\lambda_{T_2}^{Tx}$) bzw. in den unteren Triplett-Zustand ($\lambda_{T_1}^{Tx}$). $\lambda_{T_{nr}}^{Tx}$ wurde aus der Differenz der vertikalen Energie und der adiabatischen Energie des jeweiligen Zustands berechnet.¹⁰¹ Da die Reorganisationsenergie von DCB in Methanol unbekannt ist, wurde angenommen, dass die Reorganisationsenergien des Singulett- und Triplett-Zustands gleich sind. Infolgedessen wurde die Reorganisationsenergie von DCB aus der Hälfte des Stokes-Shifts zwischen der Absorption und der Emission bestimmt. Für die Berechnung von ΔG^0 wurden die adiabatischen Energien der Triplett-Zustände von Tx aus Ref. [101] und die adiabatische Energie des Triplett-Zustands von DCB aus Ref.

[148] entnommen. Die Energie von DCB wurde allerdings nicht für Methanol bestimmt. In der Tabelle befinden sich alle Parameter, die für die Bestimmung der thermisch gemittelten $FC \cdot \rho_f$ benötigt werden.

Tabelle 6.2: Parameter für die Berechnung von den thermisch gemittelten $FC \cdot \rho_f$. Die Ergebnisse sind ebenfalls angegeben.

Tx-DCB	cm ⁻¹
$\lambda_{T_2}^{Tx}$	2,66 10 ³
$\lambda_{T_1}^{Tx}$	1,21 10 ³
$\lambda_{T_1}^{DCB}$	1,91 10 ³
λ_{T_2}	4,57 10 ³
λ_{T_1}	3,12 10 ³
E_{adia,T_2}^{Tx}	2,57 10 ⁴
E_{adia,T_1}^{Tx}	2,15 10 ⁴
$E_{T_1}^{DCB}$	2,81 10 ⁴
$\Delta G_{T_2}^0$	- 2,32 10 ³
$\Delta G_{T_1}^0$	- 6,60 10 ³
	cm
$\langle FC \cdot \rho_f \rangle_{T_2}$	7,42 10 ⁻⁵
$\langle FC \cdot \rho_f \rangle_{T_1}$	2,77 10 ⁻⁶

Durch die Berechnung des Verhältnisses $\frac{\langle FC \cdot \rho_f \rangle_{T_2}}{\langle FC \cdot \rho_f \rangle_{T_1}}$ wird ein Wert von 26,77 erhalten. Dieses Verhältnis kann mit $\frac{k_{q,T_2}^{TET}}{k_{q,T_1}^{TET}}$ gleichgesetzt werden. Es würde bedeuten, dass der Energietransfer zwischen dem Triplett-Zustand des DCBs und dem oberen Triplett-Zustand des Thioxanthons der dominierende Übergang wäre. Die gemessenen Daten weisen allerdings auf den umgekehrten Fall hin. Die experimentellen Daten ergeben ein Wert von $\sim 0,02 - 0,06$. Um diese Diskrepanz zu erklären wurden $\langle FC \cdot \rho_f \rangle_{T_2}$ (rot), $\langle FC \cdot \rho_f \rangle_{T_1}$ (blau) und dessen Verhältnis als Funktion der adiabatischen Energie des Triplett-Zustands von DCB in Abbildung 6.6 dargestellt.

Diese Abbildung zeigt die exponentielle Abhängigkeit des Verhältnisses beider Übergänge von der adiabatischen Energie des Triplett-Zustands von DCB. Infolgedessen hat eine Veränderung der adiabatischen Energie von DCB durch die Erbringung des Moleküls in Methanol einen großen Einfluss auf das Verhältnis. Um das Verhältnis von 26,77 auf 0,02 bzw. 0,06 zu verändern ist lediglich eine Absenkung der Energie des Triplett-Zustands des Sensibilisators von -0,2 eV bzw. -0,15 eV nötig. Es soll außerdem beachtet werden, dass dieses Verhältnis ebenfalls von den Energien der Triplett-Zustände des Thioxanthons stark abhängig ist.

Diese Berechnungen zeigen die starke Abhängigkeit des Energietransfers von der adiabatischen Energie der einzelnen Zustände. Für einen gezielten Energietransfer zwischen DCB und Tx in den oberen Triplett-Zustand des Thioxanthons wäre nun

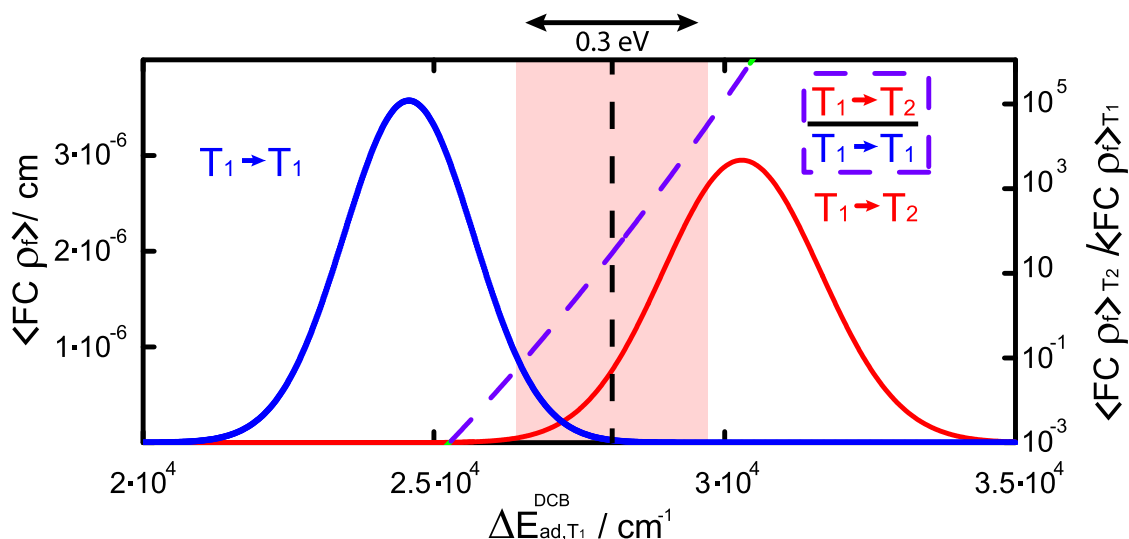


Abbildung 6.7: Darstellung der thermisch gemittelten $FC \cdot \rho_f$ (durchgezogene Linien), des Verhältnisses $\frac{\langle FC \cdot \rho_f \rangle_{T_2}}{\langle FC \cdot \rho_f \rangle_{T_1}}$ (lila gestrichelt), der DCB adiabatischen Energie (schwarz gestrichelt) und eines möglichen Energiebereichs der DCB adiabatischen Energie (hell roter Bereich). Die rechte Achse wurde logarithmisch aufgetragen.

eine Veränderung der chemischen Umgebung nötig. Hierbei müsste beachtet werden, dass die adiabatische Energie der Triplett-Zustände von Thioxanthon sich ebenfalls verändern könnten. Eine weitere Möglichkeit für einen besseren Energietransfer wäre die Anwendung eines Derivates von Thioxanthon in Anwesenheit von DCB. Wie bereits im Abschnitt 6.1.1 diskutiert wurde, nimmt die Energie des Singulett-Zustands durch die Funktionalisierung von Tx ab. Folglich konnte durch diese Absenkung nach der Marcus-Theorie der Übergang vom Triplett-Zustand des Sensibilisators in den oberen Triplett-Zustand des Carbonyls begünstigt werden.

Weitere Berechnungen mit NMA und den Sensibilisatoren wurden nicht durchgeführt, da die NMA adiabatischen Energien nicht bekannt sind. Da ΔG^0 ebenfalls eine exponentielle Abhängigkeit zwischen dem Verhältnis und den adiabatischen Energien der Triplett-Zustände vom Carbonyl aufweist, wäre eine Berechnung des Verhältnisses mit Werten für Acridon aus Ref [110] höchst fehlerhaft. Nichtsdestotrotz wäre bei der Betrachtung der NMA-FB Kombination im Rahmen der Marcus-Theorie der Energietransfer in den oberen Triplett-Zustand der bevorzugte Prozess, da FB eine höhere adiabatische Energie des Triplett-Zustands aufweist. Diese Einschätzung spiegelt sich bei der Effizienz η' wieder (Abschnitt 6.3), die bereits in dieser Arbeit unter Anwendung der stationären Fluoreszenzspektroskopie gezeigt wurde.

6.7 Resümee und Ausblick

In dieser Arbeit konnte eindeutig die Emission von Photonen (Fluoreszenz) nach einem Triplett-Triplett-Energietransfer bei mehreren Sensibilisator-Carbonyl-Kombinationen nachgewiesen werden. Als aromatisches Carbonyl wurden Tx und Acridon ausgewählt, da diese ein Gleichgewicht zwischen dem oberen Triplett-Zustand und dem Singulett-Zustand aufweisen sollten. Somit sollte nach dem Transfer in den oberen Triplett-Zustand des Carbonyls die Energie schnell in den Singulett-Zustand übertragen werden. Derivate der beiden Carbonyle wurden ebenfalls ausgewählt, da diese durch ihre Funktionalisierung an der zweiten Position des aromatischen Rings zu einer weiteren Verschiebung des Gleichgewichts auf der Singulett-Seite führen sollte. Diese Funktionalisierung sollte allerdings keinen Einfluss auf die Energie des oberen Triplett-Zustands aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Sensibilisatoren ausgesucht, da diese eine hohe Triplettquantenausbeute besitzen und die adiabatische Energie des Triplett-Zustands über die Energien der Triplett-Zustände der Carbonyle liegt.

Vor der Untersuchung der Carbonyle in Anwesenheit der Sensibilisatoren mittels stationärer Fluoreszenzspektroskopie wurden die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Carbonyle und Sensibilisatoren aufgenommen und deren Fluoreszenzquantenausbeuten bestimmt. Die Derivate zeigten eine Rotverschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima im Vergleich zu den nicht funktionalisierten Carbonylen. Weiterhin zeigten die Derivate eine Absenkung der 0-0 Übergangsenergie. Diese Absenkung war im Einklang mit der Erwartung, da die funktionellen Gruppen +M und/oder +I aufwiesen. Es wurden anschließend die Carbonyle mit den höchsten Fluoreszenzquantenausbeuten ausgewählt. Die einzige Ausnahme bei der Auswahl war Thioxanthon.

Die stationären Fluoreszenzmessungen dieser Carbonyle in Anwesenheit der Sensibilisatoren zeigten nach den geeigneten Korrekturen auf die inneren Filtereffekte einen Anstieg der Fluoreszenzintensität. Mittels einer selbst entwickelten Funktion wurde die Effizienz des Transfers vom Triplett-Zustand des Sensibilisators über den oberen Triplett-Zustand des Carbonyls in den Singulett-Zustand des gleichen quantifiziert. Andere Arten des Energietransfers, die ebenfalls zur Fluoreszenz führen konnten, konnten außerdem ausgeschlossen werden.

Durch die Bestätigung eines Energietransfers, der zur Photoemission führt, wurden die Carbonyle in Anwesenheit der Sensibilisatoren mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Vor der Durchführung dieser Messungen wurden sowohl die Carbonyle als auch die Sensibilisatoren mittels der Blitzlichtphotolyse untersucht. Hierbei waren die Lebensdauer des Triplett-Zustands der Sensibilisatoren als auch dessen Selbstlöschungsverhalten besonders interessant. Beide Sensibilisatoren wiesen eine Lebensdauer des Triplett-Zustands von wenigen μs auf. Diese zeigten außerdem kein Selbstlöschungsverhalten des Triplett-Zustands. Anschließend wurden die Carbonyle mittels der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie untersucht.

Die Zeitverläufe der spektralintegrierten Fluoreszenzspektren zeigten einen schnellen Zerfall (prompte Fluoreszenz) und einen langlebigen Zerfall. Letzter könnte als Folge der Triplett-Triplett-Anihilation zugeordnet werden. Bei der Untersuchung der Carbonyle in Anwesenheit der Sensibilisatoren wurde eine weitere Komponente beobachtet. Diese Komponente wies eine Lebensdauer auf, die im Einklang mit der kinetischen Betrachtung des Energietransferprozesses ist, und die Effizienz des Energietransfers wurde quantifiziert. Die Zeitverläufe der Fluoreszenz wurden außerdem mittels eines kinetischen Modells beschrieben. Somit wurde unter Anwendung der stationären und der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie die Photoemission nach dem Triplett-Triplett-Energietransfer zwischen dem Sensibilisator und dem Carbonyl gezeigt. Zuletzt wurde der Energietransfer unter Anwendung der Blitzlichtphotolyse untersucht. Hier wurde ebenfalls ein zusätzlicher Anstieg der Population des Triplett-Zustands des Carbonyls beobachtet. Die hier errechneten Lebensdauern waren auch im Einklang mit der kinetischen Betrachtung des Energietransferprozesses. Die Zeitverläufe aus der Blitzlichtphotolyse konnten ebenfalls mit einem kinetischen Modell beschrieben werden.

Unter Anwendung aller Parameter, die mittels stationären und zeitaufgelösten Untersuchungen erlangt worden sind, wurde ein kinetisches Schema für Tx-DCB und ein kinetisches Schema für NMA-DCB /FB entwickelt. Die Ratenkonstanten des Energietransfers vom Triplett-Zustand des Sensibilisators in den oberen und unteren Triplett-Zustand von Tx und NMA wurden berechnet. Schließlich wurden die Verhältnisse der Ratenkonstanten des Energietransfers mit der Marcus-Theorie beschrieben. Diese Theorie zeigte, dass der Transfer eine starke Abhängigkeit zwischen den adiabatischen Energien der beteiligten Energietransferzustände aufweist.

Wie bereits erwähnt worden ist, war unter Anwendung einer Vielzahl von spektroskopischen Methoden, den Nachweis einer Photoemission nach einem Triplett-Triplett-Energietransfer möglich. Am Ende dieser Arbeit blieben allerdings kleine Diskrepanzen hinsichtlich der bestimmten Effizienzen übrig. Aufgrund von technischen Problemen war die Lösung dieser Diskrepanzen bis zur Beendigung dieser Arbeit nicht möglich. Diese sollen allerdings vor einer Publikation in einem wissenschaftlichen Journal geklärt werden.

Nach der Lösung dieser Probleme sollte in zwei Richtungen weiter geforscht werden. Erstens sollten weitere aromatische Carbonyle untersucht werden, die mit anderen Gruppen funktionalisiert und/oder bifunktionalisiert wurden. Infolgedessen könnte weiterhin das Gleichgewicht auf die Seite des Singulett-Zustands geschoben werden. Auf der anderen Seite sollten die bereits untersuchten Carbonyle in einem OLED eingebettet werden. Das Modell, das in dieser Arbeit gezeigt wurde, wies eine gute Anwendbarkeit in einer flüssigen Umgebung auf. Für seine Anwendung in einem OLED ist es allerdings notwendig, dass diese Carbonyle in einer OLED Emittermatrix ebenfalls funktionieren. Bisher wurde nicht untersucht, ob in einem OLED der obere Triplett-Zustand eines Carbonyls elektronisch besetzt werden kann. Hu et al. zeigten, dass die Besetzung der oberen Triplett-Zustände möglich ist. Diese Erkennt-

nisse gelten allerdings für große Emitter mit CT-Zustände.¹⁵⁹ Wäre eine Besetzung des oberen Triplett-Zustands des Carbonyls durch einen Excitation möglich, wäre dieses Modell eine einfache und elegante Art blaue OLEDs herzustellen. Weiterhin sollen die Carbonyle vor ihrer Anwendung als OLED-Emitter auf ihre elektrochemische und thermische Stabilität untersucht werden. Grund für die letztere ist die Methode, wie ein Emitter-Molekül in einem OLED eingebracht wird. Die Einbringung des Emittermoleküls in einem OLED erfolgt nämlich durch Verdampfung des Moleküls auf einer Matrix.

Literaturverzeichnis

1. Chitnis, D., Kalyani, N. T., Swart, H. & Dhoble, S. Escalating opportunities in the field of lighting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **64**, 727–748 (2016).
2. Planck, M. *The theory of heat radiation* (Philadelphia, P. Blakiston's Son & Co, 1914).
3. Atkins, P. W. & Paula, J. d. *Physikalische Chemie* ISBN: 978-3-527-31546-8 (John Wiley & Sons, New York, 2006).
4. unknown. *unknown* <https://www.pexels.com/photo/bright-bulb-clear-dark-414859/> (2017).
5. EPRISM. *unknown* <https://www.pexels.com/photo/bulb-close-up-electricity-energy-361790/> (2017).
6. unknown. *unknown* <https://www.pexels.com/photo/illuminated-lamp-against-black-background-247782/> (2017).
7. Q-Branch. *LED Throwies* <http://www.instructables.com/id/LED-Throwies/#> (2017).
8. Smokeonthewater. *Gedruckte OLED-Zeile, mit einer Batterie zum Leuchten gebracht* https://de.wikipedia.org/wiki/Organische_Leuchtdiode#/media/File:OLED_Offset_HD.jpg (2018).
9. Schubert, E. F. & Kim, J. K. Solid-State Light Sources Getting Smart. *Science* **308**, 1274–1278 (2005).
10. Reineke, S. *u. a.* White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature* **459**, 234–238 (2016).
11. Bergh, A., Craford, G., Duggal, A. & Haitz, R. The Promise and Challenge of Solid-State Lighting. *Physics Today* **54**, 42–47 (2001).
12. Navigant Consulting, Inc. *Energy Savings Potential of Solid-State Lighting in General Illumination Applications - Report* Techn. Ber. (Office of Energy Efficiency und Renewable Energy U.S. Department of Energy, 2012).
13. Kitzmiller, J. W. *Television Picture Tubes and Other Cathode-Ray Tubes - Industry and Trade Summary* ISBN: 978-0-788-12100-5 (DIANE Publishing, Washington D.C., 1995).

14. Chen, R. H. *Liquid Crystal Displays - Fundamental Physics and Technology* ISBN: 978-1-118-08434-2 (John Wiley & Sons, New York, 2011).
15. Navigant Consulting, Inc. *Life-Cycle Assessment of Energy and Environmental Impacts of LED Lighting Products* Techn. Ber. (Office of Energy Efficiency and Renewable Energy U.S. Department of Energy, 2012).
16. Volz, D. *u. a.* From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes. *Green Chemistry* **17**, 1988–2011 (2015).
17. Bleher, D. & Schüler, D. *Kritische Metalle in der Großen Transformation* (Hrsg. Exner, A., Held, M. & Kümmerer, K.) 251–267. ISBN: 978-3-662-44839-7 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016).
18. unknown. *LG CHEM Annual Report 2015* (LG CHEM, 2015), 96.
19. unknown. *Annual Report 2017 (Form 10-K)* (Apple Inc., 2017), 122.
20. Corporate Sustainability Management Office, Corporate Communications Team, Samsung Electronics. *Samsung Electronics Sustainability Report 2017* (Samsung, 2017), 124.
21. Sasabe, H. & Kido, J. Recent Progress in Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, 7653–7663 (2013).
22. The Insight Partners. *Global Organic Light Emitting Diode (OLED) Market to 2025: Market is Expected to Grow From US\$ 12.51 Billion in 2015 to US\$ 38.96 Billion by 2025 at a CAGR of 12.2* 3981321 (Research and Markets Press, 2016), 173.
23. Kalyani, N. T. & Dhoble, S. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 2696–2723 (2012).
24. Shinar, J. *Organic Light-Emitting Devices - A Survey* ISBN: 978-0-387-21720-8 (Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 2013).
25. Yersin, H. *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials* ISBN: 978-3-527-62131-6 (John Wiley & Sons, New York, 2008).
26. May, F. *u. a.* Design Rules for Charge-Transport Efficient Host Materials for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 13818–13822 (2012).
27. Troisi, A., Cheung, D. L. & Andrienko, D. Charge Transport in Semiconductors with Multiscale Conformational Dynamics. *Physical Review Letters* **102**, 116602 (2009).
28. Pelant, I. & Valenta, J. *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors* ISBN: 978-0-199-58833-6 (OUP Oxford, New York, London, 2012).

29. Tang, C. W. & VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* **51**, 913–915 (1987).
30. Frederiksen, P., Bjornholm, T., Madsen, H. G. & Bechgaard, K. Electroluminescence of organic thin films based on blends of polystyrene and fluorescent dyes. *Journal of Materials Chemistry* **4**, 675–678 (1994).
31. Wu, A. *u. a.* New fluorescent polyimides for electroluminescent devices based on 2,5-distyrylpyrazine. *Thin Solid Films* **273**. International Symposium on Ultra Materials for Picotransfer, 214–217 (1996).
32. Jou, J.-H., Kumar, S., Agrawal, A., Li, T.-H. & Sahoo, S. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 2974–3002 (2015).
33. Adachi, C. *u. a.* Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials. *Applied Physics Letters* **79**, 2082–2084 (2001).
34. Baldo, M. A. *u. a.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* **395**, 151–154 (1998).
35. Ma, Y., Zhang, H., Shen, J. & Che, C. Electroluminescence from triplet metal–ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. *Synthetic Metals* **94**, 245–248 (1998).
36. Minaev, B., Baryshnikov, G. & Agren, H. Principles of phosphorescent organic light emitting devices. *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 1719–1758 (2014).
37. Lamansky, S. *u. a.* Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society* **123**, 4304–4312 (2001).
38. Nazeeruddin, M. K. *u. a.* Highly Phosphorescence Iridium Complexes and Their Application in Organic Light-Emitting Devices. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 8790–8797 (2003).
39. Turro, N. J., Ramamurthy, V., Ramamurthy, V. & Scaiano, J. C. *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction* ISBN: 978-0-387-46312-4 (University Science Books, Sausalito, California, 2009).
40. Reineke, S., Walzer, K. & Leo, K. Triplet-exciton quenching in organic phosphorescent light-emitting diodes with Ir-based emitters. *Physical Review B* **75**, 125328 (2007).
41. Dias, F. B. *u. a.* Triplet Harvesting with 100% Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters. *Advanced Materials* **25**, 3707–3714 (2013).

42. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H. & Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **492**, 234–238 (2012).
43. Lee, S. Y., Yasuda, T., Nomura, H. & Adachi, C. High-efficiency organic light-emitting diodes utilizing thermally activated delayed fluorescence from triazine-based donor–acceptor hybrid molecules. *Applied Physics Letters* **101**, 093306 (2012).
44. Tao, Y. *u. a.* Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. *Advanced Materials* **26**, 7931–7958 (2014).
45. Dias, F. B., Penfold, T. J. & Monkman, A. P. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules. *Methods and Applications in Fluorescence* **5**, 012001 (2017).
46. Shizu, K. *u. a.* Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 1291–1297 (2015).
47. Valchanov, G., Ivanova, A., Tadjer, A., Chercka, D. & Baumgarten, M. Understanding the Fluorescence of TADF Light-Emitting Dyes. *The Journal of Physical Chemistry A* **120**, 6944–6955 (2016).
48. Keller, R. Excited triplet — singlet intersystem crossing. *Chemical Physics Letters* **3**, 27–29 (1969).
49. Kobayashi, S., Kikuchi, K. & Kokubun, H. Fluorescence of the anthracenes following $T_n \rightarrow T_1$ excitation studied by a double excitation method. *Chemical Physics Letters* **42**, 494–497 (1976).
50. Wilson, T. & Halpern, A. M. A kinetic study of sensitized 9,10-dibromoanthracene fluorescence produced by energy transfer from triplet ketones. 2. Acetone as donor: complications in benzene. *Journal of the American Chemical Society* **102**, 7279–7283 (1980).
51. Catalani, L. H. & Wilson, T. Energy transfer from triplet acetophenones to 9,10-dibromoanthracene (S_1): role of its T_n state. *Journal of the American Chemical Society* **109**, 7458–7462 (1987).
52. Tokumura, K., Yagata, N., Fujiwara, Y. & Itoh, M. Two-step laser-induced-fluorescence study of 2',3',4',5',6'-pentamethyl-3-hydroxyflavone in solution at room temperature: contribution of triplet states and confirmation of ground-state tautomer. *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 6656–6663 (1993).
53. Redmond, R. W., Kochevar, I. E., Krieg, M., Smith, G. & McGimpsey, W. G. Excited State Relaxation in Cyanine Dyes: A Remarkably Efficient Reverse Intersystem Crossing from Upper Triplet Levels. *The Journal of Physical Chemistry A* **101**, 2773–2777 (1997).

-
54. Hu, D., Yao, L., Yang, B. & Ma, Y. Reverse intersystem crossing from upper triplet levels to excited singlet: a ‘hot excitation’ path for organic light-emitting diodes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **373**. doi:10.1098/rsta.2014.0318 (2015).
55. Torres Ziegenbein, C. u. a. Triplet Harvesting with a Simple Aromatic Carbonyl. *ChemPhysChem* **18**, 2305–2305 (2017).
56. McNaught, A. D. & Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. doi:10.1351/goldbook (WileyBlackwell; 2nd Revised edition edition, Aug. 1997).
57. Hua, Y. & Crivello, J. V. Development of Polymeric Photosensitizers for Photoinitiated Cationic Polymerization. *Macromolecules* **34**, 2488–2494 (2001).
58. Fouassier, J., Allonas, X & Burget, D. Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. *Progress in Organic Coatings* **47**, 16–36 (2003).
59. Klán, P. & Wirz, J. *Photochemistry of Organic Compounds - From Concepts to Practice* ISBN: 978-1-405-19088-6. doi:10.1002/9781444300017 (John Wiley & Sons, New York, 2009).
60. Parson, W. W. *Modern Optical Spectroscopy - With Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry* ISBN: 978-3-540-37542-5 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2007).
61. Villnow, T. *Schnelle Interkombination aromatischer Carbonylverbindungen am Beispiel von Thioxanthon und Anthrachinon* Diss. (Heinrich Heine Universität, 2015).
62. Jabłoński, A. Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik* **94**, 38–46 (1935).
63. Villnow, T., Ryseck, G., Rai-Constapel, V., Marian, C. M. & Gilch, P. Chimeric Behavior of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: I. Experiments. *The Journal of Physical Chemistry A* **118**, 11696–11707 (2014).
64. Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14–19 (1950).
65. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy* ISBN: 978-0-387-46312-4 (Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 2006).
66. Beer, M. & Longuet-Higgins, H. C. Anomalous Light Emission of Azulene. *The Journal of Chemical Physics* **23**, 1390–1391 (1955).
67. Leupin, W., Magde, D., Persy, G. & Wirz, J. 1,4,7-Triazacycl[3.3.3]azine: basicity, photoelectron spectrum, photophysical properties. *Journal of the American Chemical Society* **108**, 17–22 (1986).

68. Thyrgaug, E. *u. a.* Excited state kinetics of anthracene-bridge-aniline intramolecular exciplexes. *Photochem. Photobiol. Sci.* **13**, 1093–1105 (2014).
69. Strickler, S. J. & Berg, R. A. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *The Journal of Chemical Physics* **37**, 814–822 (1962).
70. Englman, R. & Jortner, J. The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Molecular Physics* **18**, 145–164 (1970).
71. Bixon, M. & Jortner, J. Intramolecular Radiationless Transitions. *The Journal of Chemical Physics* **48**, 715–726 (1968).
72. Freed, K. F. Radiationless transitions in molecules. *Accounts of Chemical Research* **11**, 74–80 (1978).
73. Turro, N. J., Ramamurthy, V. & Scaiano, J. C. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules* ISBN: 978-1-891-38925-2 (University Science Books, Sausalito, California, 2010).
74. El-Sayed, M. A. Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics. *The Journal of Chemical Physics* **38**, 2834–2838 (1963).
75. Subotnik, J. E., Vura-Weis, J., Sodt, A. J. & Ratner, M. A. Predicting Accurate Electronic Excitation Transfer Rates via Marcus Theory with Boys or Edmiston–Ruedenberg Localized Diabatization. *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 8665–8675 (2010).
76. Nitzan, A. *Chemical Dynamics in Condensed Phases - Relaxation, Transfer and Reactions in Condensed Molecular Systems* ISBN: 978-0-191-52387-8 (OUP Oxford, New York, London, 2006).
77. Marcus, R. A. Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* **32**, 1111–1121 (1993).
78. Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics* **21**, 836–850 (1953).
79. Castellano, F. N. & McCusker, C. E. MLCT sensitizers in photochemical up-conversion: past, present, and potential future directions. *Dalton Transactions* **44**, 17906–17910 (2015).
80. Frutos, L. M., Sancho, U. & Castaño, O. Intramolecular Triplet–Triplet Energy Transfer in Oxa- and Aza-di- π -methane Photosensitized Systems. *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 2993–2995 (2005).
81. Vura-Weis, J. *u. a.* Crossover from Single-Step Tunneling to Multistep Hopping for Molecular Triplet Energy Transfer. **328**, 1547–1550 (2010).

82. Cogdell, R. J. & Frank, H. A. How carotenoids function in photosynthetic bacteria. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Bioenergetics* **895**, 63–79 (1987).
83. Sandros, K. Transfer of Triplet State Energy in Fluid Solutions. III. Reversible Energy Transfer. *Acta Chemica Scandinavica*, 2355–2374 (1964).
84. Frutos, L. M., Castaño, O., Andrés, J. L., Merchán, M. & Acuña, A. U. A theory of nonvertical triplet energy transfer in terms of accurate potential energy surfaces: The transfer reaction from π, π^* triplet donors to 1,3,5,7-cyclooctatetraene. *The Journal of Chemical Physics* **120**, 1208–1216 (2004).
85. Zapata, F., Marazzi, M., Castaño, O., Acuña, A. U. & Frutos, L. M. Definition and determination of the triplet-triplet energy transfer reaction coordinate. *The Journal of Chemical Physics* **140**, 034102 (2014).
86. Saltiel, J., Shannon, P. T., Zafiriou, O. C. & Uriarte, A. K. A case of fully diffusion-controlled exothermic triplet excitation transfer. *Journal of the American Chemical Society* **102**, 6799–6808 (1980).
87. Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik* **437**, 55–75 (1948).
88. Dimura, M. *u. a.* Quantitative FRET studies and integrative modeling unravel the structure and dynamics of biomolecular systems. *Current Opinion in Structural Biology* **40**, 163–185 (2016).
89. Wöll, D. *u. a.* On the Mechanism of Intramolecular Sensitization of Photocleavage of the 2-(2-Nitrophenyl)propoxycarbonyl (NPPOC) Protecting Group. *Journal of the American Chemical Society* **129**, 12148–12158 (2007).
90. Bachilo, S. M. & Weisman, R. B. Determination of Triplet Quantum Yields from Triplet–Triplet Annihilation Fluorescence. *The Journal of Physical Chemistry A* **104**, 7711–7714 (2000).
91. Wöll, D. F. *Neue photolabile Schutzgruppen mit intramolekularer Sensibilisierung - Synthese, photokinetische Charakterisierung und Anwendung für die DNA-Chip-Synthese* Diss. (Universität Konstanz, 2006).
92. Haefele, A., Blumhoff, J., Khnayzer, R. S. & Castellano, F. N. Getting to the (Square) Root of the Problem: How to Make Noncoherent Pumped Upconversion Linear. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3**, 299–303 (2012).
93. Strieder, W. & Aris, R. *Variational Methods Applied to Problems of Diffusion and Reaction* ISBN: 978-3-642-65624-8 (Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 2013).
94. Segurola, J., Allen, N. S., Edge, M., Parrondo, A. & Roberts, I. Photocuring activity of several commercial, near UV activated photoinitiators in clear and pigmented systems. *Journal of Coatings Technology* **71**, 61–67 (1999).

95. Dalton, J. C. & Montgomery, F. C. Solvent effects on thioxanthone fluorescence. *Journal of the American Chemical Society* **96**, 6230–6232 (1974).
96. Burget, D. & Jacques, P. Dramatic solvent effects on thioxanthone fluorescence lifetime. *Journal of Luminescence* **54**, 177–181 (1992).
97. Abdullah, K. A. & Kemp, T. J. Solvatochromic effects in the fluorescence and triplet–triplet absorption spectra of xanthone, thioxanthone and N-methylacridone. *Journal of Photochemistry* **32**, 49–57 (1986).
98. Ing Lai, T. & Lim, E. Photophysical behavior of aromatic carbonyl compounds related to proximity effect: thioxanthone. *Chemical Physics Letters* **73**, 244–248 (1980).
99. Allonas, X., Ley, C., Bibaut, C., Jacques, P. & Fouassier, J. Investigation of the triplet quantum yield of thioxanthone by time-resolved thermal lens spectroscopy: solvent and population lens effects. *Chemical Physics Letters* **322**, 483–490 (2000).
100. Mundt, R. *u. a.* Thioxanthone in apolar solvents: ultrafast internal conversion precedes fast intersystem crossing. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 6637–6647 (2016).
101. Rai-Constapel, V., Villnow, T., Ryseck, G., Gilch, P. & Marian, C. M. Chimeric Behavior of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: II. Theory. *The Journal of Physical Chemistry A* **118**, 11708–11717 (2014).
102. Smith, J. A., West, R. M. & Allen, M. Acridones and Quinacridones: Novel Fluorophores for Fluorescence Lifetime Studies. *Journal of Fluorescence* **14**, 151–171 (2004).
103. Markovich, Y. D. *u. a.* Synthesis of 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl)ethyl esters of acridone carboxylic acids and evaluation of their antibacterial activity. *Russian Chemical Bulletin* **63**, 1153–1158 (2014).
104. Basco, L. K. *u. a.* In vitro activities of furoquinoline and acridone alkaloids against *Plasmodium falciparum*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **38**, 1169–1171 (1994).
105. Kelly, J. X. *u. a.* Discovery of dual function acridones as a new antimalarial chemotype. *Nature* **459**, 270–273 (2008).
106. Fujioka, H., Nishiyama, Y., Furukawa, H. & Kumada, N. In vitro and in vivo activities of atalaphillinine and related acridone alkaloids against rodent malaria. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* **33**, 6–9 (1989).
107. Guilbaud, N. *u. a.* Acronycine derivatives as promising antitumor agents. *Clinical Medicine* **13**, 445–449 (2002).

-
108. Siegmund, M. & Bendig, J. Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten von N-substituierten Acridonen. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **82**, 1061–1068 (1978).
 109. Siegmund, M. & Bendig, J. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Elektronenspektren und die Änderung der Dipoleigenschaften N-substituierter Acridone bei elektronischer Anregung. *Zeitschrift für Naturforschung* **35a**, 1076–1086 (1980).
 110. Rai-Constapel, V. & Marian, C. M. Solvent tunable photophysics of acridone: a quantum chemical perspective. *RSC Advances* **6**, 18530–18537 (2016).
 111. Latscha, H. P., Kazmaier, U. & Klein, H. *Organische Chemie - Chemie-Basiswissen II* ISBN: 978-3-662-46180-8 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2015).
 112. Lechner, T. *Diverse Strategien zu effizienten bathochrom absorbierenden photolabilen Schutzgruppen - Synthese und photophysikalische Charakterisierung* Diss. (Heinrich Heine Universität, 2012).
 113. Hesse, M. & Meier, H. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8. überarb. Auflage 2011* ISBN: 978-3-131-79368-3 (Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2014).
 114. Laimgruber, S., Schachenmayr, H., Schmidt, B., Zinth, W. & Gilch, P. A femtosecond stimulated raman spectrograph for the near ultraviolet. *Applied Physics B* **85**, 557–564 (2006).
 115. Mundt, R., Torres Ziegenbein, C., Fröbel, S., Weingart, O. & Gilch, P. Femtosecond Spectroscopy of Calcium Dipicolinate—A Major Component of Bacterial Spores. *The Journal of Physical Chemistry B* **120**, 9376–9386 (2016).
 116. Fröbel, S., Reiffers, A., Torres Ziegenbein, C. & Gilch, P. DNA Intercalated Psoralen Undergoes Efficient Photoinduced Electron Transfer. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 1260–1264 (2015).
 117. Rullière, C. *Femtosecond Laser Pulses - Principles and Experiments* ISBN: 978-3-662-03682-2 (Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 2013).
 118. Diels, J.-C. & Rudolph, W. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena* ISBN: 978-0-080-46640-8 (Elsevier, Amsterdam, 2006).
 119. Jesse, K. *Femtosekundenlaser - Einführung in die Technologie der ultrakurzen Lichtimpulse* ISBN: 978-3-662-49357-1 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2016).
 120. Cerullo, G. & Silvestri, S. D. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of Scientific Instruments* **74**, 1–18 (2003).

121. Riedle, E. *u. a.* Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR. *Applied Physics B* **71**, 457–465 (2000).
122. Berera, R., van Grondelle, R. & Kennis, J. T. M. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems. *Photosynthesis Research* **101**, 105–118 (2009).
123. Schott, S., Steinbacher, A., Buback, J., Nuernberger, P. & Brixner, T. Generalized magic angle for time-resolved spectroscopy with laser pulses of arbitrary ellipticity. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **47**, 124014 (2014).
124. Ho, P. P. & Alfano, R. R. Optical Kerr effect in liquids. *Physical Review A* **20**, 2170–2187 (1979).
125. Boyd, R. W. *Nonlinear Optics* ISBN: 978-1-483-28823-9 (Academic Press, Amsterdam, Boston, 2013).
126. Lorenc, M. *u. a.* Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy. *Applied Physics B* **74**, 19–27 (2002).
127. Micheel, M., Torres Ziegenbein, C., Gilch, P. & Ryseck, G. Pyrimidinone: versatile Trojan horse in DNA photodamage? *Photochemical & Photobiological Sciences* **14**, 1598–1606 (2015).
128. O'Connor, D. *Time-correlated single photon counting* - ISBN: 978-0-323-14144-4 (Academic Press, Amsterdam, Boston, 2012).
129. Rothe, C. & Monkman, A. P. Triplet exciton migration in a conjugated polyfluorene. *Physical Review B* **68**, 075208 (2003).
130. Princeton Instruments. *Princeton Instruments PI-MAX /PI-MAX2 System* Princeton Instruments, a division of Roper Scientific, Inc. (2004).
131. Hamamatsu Photonics K.K. *Gated ICCD Camera Series* Online. 2014.
132. Van Stokkum, I. H., Larsen, D. S. & van Grondelle, R. Global and target analysis of time-resolved spectra. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **1657**, 82–104 (2004).
133. Satzger, H. & Zinth, W. Visualization of transient absorption dynamics – towards a qualitative view of complex reaction kinetics. *Chemical Physics* **295**, 287–295 (2003).
134. More, J. *Levenberg–Marquardt algorithm: Implementation and Theory* (1977).
135. Fahrmeir, L., Kneib, T. & Lang, S. *Regression - Modelle, Methoden und Anwendungen* ISBN: 978-3-642-01837-4 (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2009).
136. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L. & Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry, Third Edition* ISBN: 978-1-420-01519-5 (CRC Press, Boca Raton, Fla, 2006).

-
137. Thom, K. *Effiziente OLED-Emitter basierend auf oberen Triplettzuständen aromatischer Carbonyle school* Magisterarb. (Heinrich-Heine-Universität, 2017).
138. Birks, J. B. Excimers and Exciplexes. *Nature* **214**, 1187–1190 (1967).
139. Hirayama, F. & Lipsky, S. Excimer Fluorescence of Benzene and Its Alkyl Derivatives—Concentration and Temperature Dependence. *The Journal of Chemical Physics* **51**, 1939–1951 (1969).
140. Bagchi, B. & Jana, B. Solvation dynamics in dipolar liquids. *Chemical Society Reviews* **39**, 1936–1954 (2010).
141. Bieri, O. *u. a.* The speed limit for protein folding measured by triplet–triplet energy transfer. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **96**, 9597–9601 (1999).
142. Satzger, H. *u. a.* Ultrafast Quenching of the Xanthone Triplet by Energy Transfer: New Insight into the Intersystem Crossing Kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A* **108**, 10072–10079 (2004).
143. Wöll, D. *u. a.* 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**, 6490–6497 (2008).
144. Holroyd, R. A. & Capellos, C. Yields and reactions of lowest excited singlet and triplet states in the radiolysis of naphthalene and 1-methylnaphthalene. *The Journal of Physical Chemistry* **76**, 2485–2491 (1972).
145. Wang, X. *u. a.* 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).
146. Beechem, J. M., Ameloot, M. & Brand, L. Global and Target Analysis of Complex Decay Phenomena. *Instrumentation Science & Technology* **14**, 379–402 (1985).
147. Wöll, D., Smirnova, J., Pfeleiderer, W. & Steiner, U. E. Highly Efficient Photolabile Protecting Groups with Intramolecular Energy Transfer. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 2975–2978 (2006).
148. Marchetti, A. P. & Kearns, D. R. Investigation of Singlet-Triplet Transitions by the Phosphorescence Excitation Method. IV. The Singlet-Triplet Absorption Spectra of Aromatic Hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **89**, 768–777 (1967).
149. Evans, D. F. 257. Perturbation of singlet-triplet transitions of aromatic molecules by oxygen under pressure. *Journal of the Chemical Society*, 1351–1357 (1957).

150. Alfassi, Z. & Previtali, C. Triplet state properties of dichlorobenzenes. *Journal of Photochemistry* **30**, 127–132 (1985).
151. Sandros, K. Transfer of Triplet State Energy in Fluid Solutions. IV. Determination of Triplet Yields by the Measurement of Sensitized Biacetyl Phosphorescence. *Acta Chemica Scandinavica*, 2815–2829 (1969).
152. Birks, J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules* ISBN: 978-0-471-07420-5 (Wiley-Interscience, New York, 1970).
153. Onidas, D., Markovitsi, D., Marguet, S., Sharonov, A. & Gustavsson, T. Fluorescence Properties of DNA Nucleosides and Nucleotides: A Refined Steady-State and Femtosecond Investigation. *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 11367–11374 (2002).
154. Chen, R. F. Fluorescence Quantum Yields of Tryptophan and Tyrosine. *Analytical Letters* **1**, 35–42 (1967).
155. Kubista, M., Sjöback, R., Eriksson, S. & Albinsson, B. Experimental correction for the inner-filter effect in fluorescence spectra. *Analyst* **119**, 417–419 (1994).
156. Lee, M. T., Liao, C., Tsai, C. H. & Chen, C. Highly Efficient, Deep-Blue Doped Organic Light-Emitting Devices. *Advanced Materials* **17**, 2493–2497 (2005).
157. Wolfgang, R. Ladungstrennung in angeregten Zuständen entkoppelter Systeme -TICT-Verbindungen und Implikationen für die Entwicklung neuer Laserfarbstoffe sowie für den Primärprozeß von Sehvorgang und Photosynthese. *Angewandte Chemie* **98**, 969–986 (1986).
158. Wedler, G. & Freund, H.-J. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* ISBN: 978-3-527-32909-0 (John Wiley & Sons, New York, 2012).
159. Hu, D., Yao, L., Yang, B. & Ma, Y. Reverse intersystem crossing from upper triplet levels to excited singlet: a ‘hot excitation’ path for organic light-emitting diodes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **373**. doi:10.1098/rsta.2014.0318 (2015).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Lichtquellen Histogramm.	1
1.2	"Anatomie" des OLED.	3
1.3	Ladungsträgertransport innerhalb einer OLED.	4
1.4	Unterschiedliche Wege zur Ausnutzung der Exzitonen mit Triplett-Charakter.	6
1.5	Energietransfer zwischen einem Sensibilisator und einem aromatischen Carbonyl.	9
2.1	Jablonski-Diagramm.	13
2.2	Klassisches Franck-Condon Prinzip.	15
2.3	Franck-Condon-Prinzip.	16
2.4	Bild-Spiegelbildverhalten von Anthracens und das Franck-Condon-Prinzip.	17
2.5	El-Sayed Regel.	19
2.6	Marcus-Theorie: Potentialkurven.	21
2.7	Marcus-Theorie: Logarithmus von k_{TET} gegen die freie Reaktionsenthalpie.	22
2.8	Energietransfer zwischen dem Donor in einem Triplett-Zustand und dem Akzeptor im Grundzustand.	22
2.9	Energietransfer zwischen dem Donor in einem angeregten Singulett-Zustand und dem Akzeptor im Grundzustand und Absorptionsspektrum vom Akzeptor und Emissionsspektrum vom Donor.	24
2.10	Orientierungsfaktor und Abhängigkeit von den Dipolen des Akzeptors und des Donors.	25
2.11	Darstellung des TTA-Prozesses mit Hilfe der elektronische Zustandsdiagrammen von zwei Molekülen	28
3.1	Kinetisches Schema des Thioxanths in protischen Lösungsmitteln.	34
3.2	Zustandsdiagramm von Acridon und einem Acridon-Derivat in Acetonitril.	36
3.3	Relevante Molekülorbitale von Acridon.	37
4.1	Fluoreszenz-Geometrien.	41
4.2	Femtosekunden-UV/Vis-Spektrometer.	44
4.3	Blitzlichtphotolyse-Spektrometer.	48

4.4	TCSPC-Messverfahren.	51
4.5	Aufbau einer iCCD Kamera und Prinzip zur Verstärkung eines Signals.	53
4.6	Gateprinzip unter Anwendung einer iCCD Kamera.	54
4.7	iCCD Kamera: Intensitätsverschiebung einer Zeitspur aufgrund unterschiedlicher Messparameter.	55
5.1	Strukturformeln von Thioxanthon, Acridon und deren Derivate.	60
5.2	Stationäre Absorptions- und normierte Emissionsspektren von Thioxanthon und Derivate in Methanol.	61
5.3	Stationäre Absorptions- und Emissionsspektren von Acridon und Derivate in Methanol.	62
5.4	TCSPC-Messungen von Acridon, Ac-Me und NMA in Methanol.	64
5.5	Zeitaufgelöstes Emissionsexperiment mittels einer iCCD Kamera an Tx in Methanol.	65
5.6	Fluoreszenzspektren von Thioxanthon in Methanol in Abhängigkeit der Konzentration bei einer Verzögerungszeit von $\sim 26,15$ ns.	66
5.7	Zeitverläufe der Fluoreszenz von Tx als Funktion der Verzögerungszeit bei unterschiedlichen Anregungsenergien.	67
5.8	Zeitverlauf der Fluoreszenz von Tx als Funktion der Verzögerungszeit und Anpassung der Lebensdauer von der TTA.	69
5.9	Femtosekunden transientes Absorptionsexperiment an Acridon in Acetonitril.	70
5.10	Amplitudenspektren der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsmessung von Ac in Acetonitril.	71
5.11	Integrierte Differenzabsorptionsspektren als Funktion der Zeit.	72
5.12	Femtosekunden transientes Absorptionsexperiment an Acridon und 1-MN in Acetonitril.	74
5.13	Amplitudenspektren der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsmessung von Ac in Anwesenheit von 1-MN in Acetonitril.	75
5.14	Blitzlichtphotolyse-Experiment von Ac-Me gelöst in Methanol	76
5.15	Blitzlichtphotolyse-Experiment von NMA gelöst in Methanol	77
5.16	Decay associated spectra und invertierte Absorptionskoeffizienten von Ac-Me und NMA.	78
5.17	Strukturformeln von 1,4-Dichlorbenzol und Fluorbenzol.	80
5.18	Stationäre Absorptions- und Emissionsspektren von DCB und FB in Methanol.	81
5.19	Femtosekunden transientes Absorptionsexperiment an Acridon in Acetonitril.	83
5.20	Amplitudenspektren der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsmessung von DCB in Methanol.	84
5.21	Blitzlichtphotolyse-Experiment von DCB und FB.	85
5.22	Fluoreszenzkorrektur von Tx in Methanol.	87

5.23	Darstellung der <i>right-angle</i> Fluoreszenzgeometrie und Abnahme der Anregungslichtintensität als Funktion des Strahlenwegs.	88
5.24	Korrigierte Fluoreszenzspektren von Tx mit DCB und berechnete Effizienz.	91
5.25	Korrigierte Fluoreszenzspektren von NMA mit DCB und berechnete Effizienz.	92
5.26	Korrigierte Fluoreszenzspektren von NMA mit FB und berechnete Effizienz.	92
5.27	Korrigierte Fluoreszenzspektren von Acridon mit FB und berechnete Effizienz.	93
5.28	Korrigierte Fluoreszenzspektren von Ac-Me mit FB und berechnete Effizienz.	94
5.29	Überlappungsbereich des DCB Emissionsspektrums und der Tx Absorptionskoeffizienten.	95
5.30	Zeitaufgelöste Fluoreszenz von Tx, Tx-DCB und Darstellung von I_{dir} und I_{sens}	98
5.31	Zeitaufgelöste Fluoreszenz von NMA, NMA-DCB und Darstellung von I_{dir} und I_{sens}	100
5.32	Zeitaufgelöste Fluoreszenz von NMA, NMA-FB und Darstellung von I_{dir} und I_{sens}	101
5.33	Transientes Absorptionsspektrum des unteren Triplett-Spektrums von Tx, Tx-DCB.	103
5.34	Transientes Absorptionsspektrum des unteren Triplett-Spektrums von NMA, NMA-DCB.	104
5.35	Transientes Absorptionsspektrum des unteren Triplett-Spektrums von NMA, NMA-FB.	104
5.36	Transientes Absorptionsspektrum des unteren Triplett-Spektrums von Ac-Me, Ac-Me-DCB.	105
5.37	Energieübertragungswege zwischen dem Triplett-Zustand des Sensibilisators und den Triplett-Zuständen des aromatischen Carbonyls.	106
6.1	Zeitaufgelöste Fluoreszenz von Tx und Tx-DCB, sowie Anpassung der zeitaufgelösten Fluoreszenz von Tx-DCB mittels eines kinetischen Modells.	114
6.2	Zeitaufgelöste Fluoreszenz von NMA und NMA-DCB, sowie Anpassung der zeitaufgelösten Fluoreszenz von NMA-DCB mittels eines kinetischen Modells.	115
6.3	Zeitaufgelöste Fluoreszenz von NMA und NMA-FB, sowie Anpassung der zeitaufgelösten Fluoreszenz von NMA-FB mittels eines kinetischen Modells.	116
6.4	Transientes Absorptionsspektrum von NMA und NMA-DCB, sowie Anpassungsfunktion von NMA-DCB.	117

6.5	Kinetisches Schema von Thioxanthon, DCB und des Energietransfers	118
6.6	Kinetisches Schema von NMA, DCB, FB und des Energietransfers. .	119
6.7	Darstellung der thermisch gemittelten $\langle FC \cdot \rho_f \rangle$ von Tx in Anwesenheit von DCB als Funktion der adiabatischen Energie von DCB. . . .	121

Tabellenverzeichnis

2.1	Typische Ratenkonstanten photophysikalischer Prozesse.	14
4.1	Übersicht der kommerziell erhältlichen Substanzen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.	40
5.1	Übersicht der relevanten spektroskopischen Eigenschaften von Thioxanthon, Acridon und deren Derivate in Methanol.	63
5.2	Übersicht der gemessenen Fluoreszenzlebensdauer, der strahlenden Ratenkonstante, der gemessenen und berechneten (Strickler-Berg) Fluoreszenzquantenausbeute von Thioxanthon, Acridon, Ac-Me und NMA.	65
5.3	Übersicht der spektroskopischen und kinetischen Eigenschaften des energietiefsten Triplett-Zustands von Thioxanthon, Ac-Me und NMA.	79
5.4	Übersicht der relevanten spektroskopischen und photophysikalischen Eigenschaften von DCB und FB.	82
5.5	Übersicht der spektroskopischen und kinetischen Eigenschaften des energietiefsten Triplett-Zustands von DCB und FB.	86
5.6	Zusammenfassung der Parameter der Fluoreszenzkorrekturfunktion.	88
5.7	Übersicht der berechneten Werte für FRET von Tx bzw. NMA mit DCB und Ac bzw. Ac-Me bzw. NMA mit FB.	96
6.1	Maximale Effizienz der unterschiedlichen Carbonyl-Sensibilisator-Kombinationen	111
6.2	Parameter für die Berechnung von den thermisch gemittelten $FC \cdot \rho_f$	120

Anhang zum verwendeten Manuskript

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unveränderte und angepasste Abbildungen aus der Publikation "Triplet Harvesting with a Simple Aromatic Carbonyl" (Ref.[55]) übernommen. Bei dieser Publikation stehe ich als erst Autor. Die weiteren Autoren sind Sascha Fröbel, Maria Glöß, Roberto S. Nobayasu, Przemyslaw Data, Andrew Monkman und Peter Gilch. Die Abbildungen, die aus dieser Arbeit entnommen wurden, sind:

- 1.) Abbildung 5.19
- 2.) Abbildung 5.20
- 3.) Abbildung 5.22
- 4.) Abbildung 5.24
- 5.) Abbildung 5.30
- 6.) Abbildung 5.33

In dieser Publikation habe ich die Blitzlichtphotolyse-Untersuchungen durchgeführt und ausgewertet. Alle Messungen, die in der Publikation stehen (mit Ausnahme der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie) wurden von mir geplant. Die Amplitudenspektren aus der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie wurden von mir bearbeitet. Die zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen wurden ebenfalls von mir ausgewertet. Die Berechnung der Effizienz des Energietransfers aus der stationären und zeitaufgelösten Fluoreszenz wurden ebenfalls von mir durchgeführt.

Sascha Fröbel hat in der Publikation die Messungen aus der Femtosekunden-UV/Vis-Absorptionsspektroskopie eigenhändig geplant, gemessen und ausgewertet.

Maria Glöß untersuchte Thioxanthon und DCB unter Anwendung der stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie. Die Abbildung für die Korrekturkurve der Fluoreszenz wurde von ihr eigenhändig ausgewertet.

Roberto S. Nobayasu durchführte alle Messungen der zeitaufgelösten Fluoreszenz unter Anwendung der iCCD Kamera.

Przemyslaw Data und Andrew Monkman führten die Übersicht der zeitaufgelösten Fluoreszenz unter Anwendung der iCCD Kamera.

Peter Gilch konzipierte die Idee des Energietransfers aus dem Triplett-Zustand eines Sensibilisators in den Triplett-Zustand eines aromatischen Carbonyls. Außerdem entwickelte er die Theorie und Berechnungen in diesem Paper. Des Weiteren führte er die allgemeine Übersicht des Manuskripts der Publikation.

Düsseldorf, den 20.12.2018

Christian Torres Ziegenbein

Prof. Dr. Peter Gilch

Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 20.12.2018

Christian Torres Ziegenbein

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von May 2014 bis August 2018 am Institut für Physikalische Chemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. Peter Gilch angefertigt.