Zeitaufgelöste Spektroskopie zur Photophysik und Photochemie von Phthalimiden

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Anna Reiffers aus Prüm/Eifel

Düsseldorf, Januar 2020

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. Axel Griesbeck

Tag der mündlichen Prüfung: 26.02.2020

Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank meinem Betreuer Prof. Dr. Peter Gilch. Danke für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die Möglichkeit in diesem spannenden Bereich der Physikalischen Chemie meine Promotion anfertigen zu dürfen. Ebenso bedanke ich mich für die vielen Konferenzen, die ich während meiner Promotion besuchen durfte. Besonders herzlich möchte ich mich für die Unterstützung und Förderung, die zahllosen Korrekturen, das Teilen des Wissens, das akribische Schleifen vermeintlicher Rohdiamanten und vor allem für das aufgebrachte Verständnis bedanken. Es war nicht immer leicht und vielleicht ist dabei das ein oder andere graue Haar entsprungen, aber es war auch sehr schön und ich möchte nichts davon missen.

Meinem Mentor Prof. Dr. Axel Griesbeck danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur. Ebenso möchte ich mich für den Anstoß zu dem spannenden Thema dieser Doktorarbeit bedanken. Phthalimide sind bestimmt nicht immer einfach, aber einfach kann ja jeder. Die gemeinsamen Treffen und Konferenzen waren nicht nur vergnüglich, sondern auch sehr lehrreich und haben die Arbeit an diesem Thema erheblich vorangebracht.

Ein großer Dank gilt PD Dr. Oliver Weingart. Seine Rechnungen haben Licht ins Dunkel der Phthalimide gebracht. Es war mir eine große Freude die Ergebnisse gemeinsam aufzuarbeiten und noch größer war die Freude über das gemeinsame Nichtarbeiten. Weiterhin möchte ich mich auch bei Adrian Heil für seine Rechnungen bedanken, auch wenn wir das gewünschte Ergebnis noch nicht finden konnten. Ralf Kühnemuth möchte ich nicht nur für die TCSPC-Messungen danken sondern auch für die entspannten sowie ausgelassenen Feierabendaktivitäten.

Meinem ersten und unvergessenen Bachelorstudenten Luiz Schubert danke ich für die fleißige Charakterisierung unseres Studienobjekts und das ambitionierte Reinigen von Küvetten. Auch über seine Bachelorarbeit hinaus wurde das Projekt durch ihn zum Voranschreiten angespornt. Torben Villnow, Janina Diekmann und Oliver Nolden danke ich für die zahlreichen Messungen an der Femtosekunden-Anlage. Christian Torres Ziegenbein und Kristoffer Thom danke ich für die vielen, vielen Messungen an der Nanosekunden-Anlage. Dieser Aufbau scheint nicht mit Strom sondern mit Selbstbewusstsein betrieben zu werden. Meiner Bachelorstudentin Michelle Rademacher danke ich für ihr Engagement und das Voranbringen des Projekts. Im Zuge des Korrigierens ihrer Arbeit konnte ich einiges lernen.

Bei allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Gilch möchte ich herzlich für die schönen Stunden während und nach der Arbeit bedanken. Danke für die unzählbaren oft auch freiwillig mitgebrachten Kuchen und den Kaffee. Ein besonderer Dank gilt Sascha Fröbel, ohne den wahrscheinlich vieles so nicht passiert wäre. Mir lacht das Herz wenn ich an unseren feinen Blödsinn denke. Meiner Vorgängerin Ramona Mundt danke ich für die vielen Beleidigungsfechtduelle, so manchen Kaffee und natürlich auch für die Erklärung: *Wie man den* *Kerr-Schalter lieben lernt*. Bei den *guten Seelen* dieser Arbeitsgruppe, Veronika Mendorf und Klaus Kelbert, bedanke ich mich herzlich für die einwandfreie Organisation und die scheinbar mühelose Reparatur von einfach allem.

Den Oberhäuptern sowie Mitarbeitern der Arbeitskreise von Prof. Dr. Christel Marian, Prof. Dr. Thomas J. J. Müller, PD Dr. Klaus Schaper und Prof. Dr. Claus A. M. Seidel danke ich recht herzlich für die freundliche Aufnahme bei den verschiedensten Veranstaltungen sowie der Hilfe bei diversen Problemen. Ich freue mich Teil einer Gemeinschaft solch unterschiedlicher und außergewöhnlich intelligenter Menschen zu sein.

Meiner Familie und Freunden - vor allem meinen Eltern und Evelyn - danke ich für die Unterstützung, den Rückhalt, die vielen Fragen und die Geduld den Antworten zuzuhören. Kai danke ich für die Zerstreuung und Unterstützung als es am notwendigsten war und die Musik.

Zusammenfassung

Phthalimide sind eine vielversprechende photoaktive Substanzklasse. Der elektronenarme Charakter qualifiziert sie für den Einsatz als Akzeptor-Funktion in der organischen Elektronik. Mit geeigneter Substitution liefern sie weiterhin photochemisch Zugang zur regioselektiven Synthese komplexer Heterozyklen. Trotz zahlreicher Studien sind die photophysikalischen und -chemischen Prozesse in Phthalimiden nicht vollständig verstanden. In einem Kooperationsprojekt mit der Arbeitsgruppe Griesbeck der Universität zu Köln wurden Phthalimide erstmals mit Femtosekunden-Zeitauflösung untersucht. In vielen diesbezüglichen Studien dienten vor allem N-alkylsubstituierte Phthalimide als Studienobjekte. Zur Untersuchung der photophysikalischen Prozesse war das wenig photoreaktive N-Methylphthalimid (MP) dieser Arbeit.

Die ungewöhnlich große Stokes-Verschiebung (~10 000 cm⁻¹) wurde bisher nicht diskutiert. Experimentelle und quantenchemische Daten liefern übereinstimmend eine plausible Erklärung. Nach dieser ist das energieärmste Absorptionsmaximum geprägt durch einen oberen *hellen* ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Übergang S_{bright} . Eine schnelle Relaxation (\leq 50 fs) führt zu einer konischen Durchdringung mit einem darunterliegenden *schwach* emittierenden ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Zustand S_{dim} . Dieser ist verantwortlich für die stark Stokes-verschobene Fluoreszenz. Frühere Studien ordnen dem tiefsten Singulett einen $n\pi^{*}$ -Charakter zu; dies konnte nicht bestätigt werden.

Die photochemischen Abläufe in Phthalimiden wurden bereits früh durch einen reaktiven oberen Triplettzustand erklärt. Eine einfache Abschätzung, anhand geeigneter Parameter eines reaktiven Derivats, liefert für diesen Zustand eine ungewöhnlich lange Lebensdauer von ~100 ns. Experimentelle und quantenchemische Ergebnisse widersprechen jedoch einem derart langlebigen oberen Triplettzustand. Der unterste Triplett wird durch einen ${}^3\pi\pi^*$ Übergang charakterisiert. Hohe Triplettquantenausbeuten ($\Phi_T = 0, 2$) in protischen Lösemitteln und die Abwesenheit energetisch zugänglicher $n\pi^*$ Zustände sprechen für einen Herzberg-Teller aktivierten ${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$ Übergang. In aprotisch und unpolaren Medien ist ein ${}^3n\pi^*$ Zustand energetisch zugänglich. Dieser zusätzliche ${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^3n\pi^*$ El-Sayed erlaubte Übergang erklärt sehr hohe Triplettquantenausbeuten in diesen Lösemitteln (Acetonitril: $\Phi_T = 0, 8$).

Phthalimide können als Akzeptor in einem lichtinduzierten Elektrontransfer (PET) fungieren. Das Derivat *trans*-4-(N-phthalimidomethyl)-cyclohexancarboxylsäure (HP) verfügt über eine kovalent verlinkte Carboxylsäure als Donor. Die kinetischen Verläufe der relevanten Zustände $(S_1 \text{ und } T_1)$ zeigen jedoch keine Hinweise auf eine zusätzliche Desaktivierung durch einen PET. Das aus dem PET resultierende Radikalanion konnte im zeitaufgelösten Experiment ebenfalls nicht eindeutig nachgewiesen werden. Erste Hinweise auf den PET zeigt, mit einem deutlich verkürzten Akzeptor-Donor-Abstand, das Derivat N-Phthaloylglycin (PG). Ein abschließendes Ergebnis bedarf weiterer Untersuchungen.

Abstract

Phthalimides are promising photoactive substances. The electron deficient character qualifies them for use as an acceptor function in organic electronics. With suitable substitution, they also offer photochemical access to the regioselective synthesis of complex heterocycles. Despite numerous studies, however, the photophysical and chemical processes in phthalimides are not fully understood. In a cooperation project with the Griesbeck group of the University of Cologne, phthalimides were examined for the first time with a time resolution in the femtosecond range. N-alkyl-substituted phthalimides were often used to analyze the photoinduced processes. In this work the negligibly photoreactive N-methylphthalimide (MP) was investigated.

The unusually large Stokes shift (~10 000 cm⁻¹) has not yet been discussed. Experimental and quantum chemical data consistently provide a plausible explanation. According to this, the lowest-energy absorption maximum is characterized by an upper *bright* $^{1}\pi\pi^{*}$ transition S_{bright} . A fast relaxation (\leq 50 fs) leads to a conical intersection with an energetically lower $dim \ ^{1}\pi\pi^{*}$ state S_{dim} . This is responsible for the strongly Stokes-shifted fluorescence. Earlier studies assigning $n\pi^{*}$ character to the lowest singlet state could not be confirmed.

The photochemical processes in phthalimides were explained early on by a reactive upper triplet state. A simple estimation based on appropriate parameters of a reactive derivative provides an unusually long lifetime of ~100 ns for this state. However, experimental and quantum chemical results contradict such a long-lived upper triplet state. The lowest triplet is characterized by a ${}^{3}\pi\pi^{*}$ transition. High triplet quantum yields ($\Phi_{T} = 0.2$) in protic solvents in the absence of energetically accessible $n\pi^{*}$ states indicate a Herzberg-Teller activated ${}^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow {}^{3}\pi\pi^{*}$ transition. In approximation and non-polar media, a ${}^{3}n\pi^{*}$ state is energetically accessible. This additional ${}^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow {}^{3}n\pi^{*}$ El-Sayed allowed transition explains very high triplet quantum yields in these solvents (acetonitrile: $\Phi_{T} = 0.8$).

Phthalimides can serve as acceptors in light-induced electron transfer (PET). The derivative *trans*-4-(N-phthalimidomethyl)-cyclohexanecarboxylic acid (HP) has a covalently linked carboxylic acid as donor. However, the kinetic profiles of the relevant states (S_1 and T_1) show no additional deactivation by a PET. The signature of the radical anion formed after the PET could also not be clearly proven in time-resolved measurements. The derivative N-phthaloylglycine (PG) with a significantly shorter acceptor-donor distance provides first indications of the PET. A final result requires further investigations.

Publikationen & Konferenzbeiträge

Ergebnisse, die während dieser Promotion entstanden sind, wurden teilweise bereits in den folgenden Fachartikeln publiziert oder in Form von Vorträgen oder Postern im Rahmen der aufgelisteten Konferenzen vorgestellt. Ebenfalls aufgelistet sind Publikationen unter meiner Beteiligung zu Projekten jenseits des Themas dieser Dissertation.

Publikationen in Zeitschriften mit Fachgutachten

- Fröbel, S., Reiffers, A., Torres Ziegenbein, C., Gilch, P. (2015): DNA Intercalated Psoralen Undergoes Efficient Photoinduced Electron Transfer. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6, 1260-1264. DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b00307
- Festersen, L., Gilch, P., Reiffers, A., and Mundt, R. (2018): First Order Kinetics Visualized by Capillary Flow and Simple Data Acquisition. In: *Journal of Chemical Education*, 95(3), 487–491. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00556
- Reiffers, A., Torres Ziegenbein, C., Engelhardt, A., Kühnemuth, R., Gilch, P. and Czekelius, C. (2018): Impact of Mono-Fluorination on the Photophysics of the Flavin Chromophore. In: *Photochemistry and Photobiology*, 94, 667-676. DOI: 10.1111/php.12921
- Reiffers, A., Torres Ziegenbein, C., Schubert, L., Diekmann, J., A. Thom, K., Kühnemuth, R., Griesbeck, A., Weingart, O. and Gilch, P. (2019): On the large apparent Stokes of phthalmides. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21, 4839-4853. DOI: 10.1039/C8CP07795A

Publikationen ohne Fachgutachten

- Fröbel, S., Reiffers, A., Gilch, P. (2015): Femtochemie. In: Aktuelle Wochenschau der GDCh, Woche 9, unter www.aktuelle-wochenschau.de
- Fröbel, S., Reiffers, A., Gilch, P. (2016): Femtochemie Schnell, schneller, ultraschnell.
 In: HighChem hautnah Aktuelles zu Chemie und Licht, Broschüre der GDCh

Aktive Konferenzteilnahmen

 Posterpräsentation: Reiffers, A., Fröbel, S., and Gilch, P., Time Resolved Spectroscopy on Psoralen-DNA Photoaddition, 24th Lecture Conference on Photochemistry, Köln, Deutschland; 09/2014 - ausgezeichnet mit dem Konferenz Posterpreis

- Vortrag: Reiffers, A., Fröbel, S., Torres Ziegenbein, C., and Gilch, P., Ultrafast Photophysics of a DNA Intercalated Psoralen, DPG Frühjahrstagung, Heidelberg, Deutschland; 04/2015
- Posterpräsentation: Reiffers, A., Torres Ziegenbein, C., Gilch, P., Molitor, S., and Griesbeck, A., The Nature of the Fluorescent States in Phthalimides, Central European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein, Österreich; 02/2016
- Posterpräsentation: Reiffers, A., Torres Ziegenbein, C., and Gilch, P., Dual Fluorescence in Phthalimides, 25th Lecture Conference on Photochemistry, Jena, Deutschland; 09/2016
- Vortrag: Reiffers, A., Torres Ziegenbein, C., and Gilch, P., Photophysical Properties of Phthalimides, 116th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry, Heidelberg, Deutschland; 05/2017
- Posterpräsentation: Reiffers, A., Torres Ziegenbein, C., and Gilch, P., The Emissive State of Phthalimides, 27th PhotoIUPAC: International Symposium on Photochemistry, Dublin, Irland; 07/2018 - ausgezeichnet mit dem Konferenz Posterpreis

Abkürzungsverzeichnis

AcN	Acetonitril
AD	Akzeptor-Donor
BBO	eta-Bariumborat
CI	Konische Durchdringung (engl.: conical intersection)
CX	Cyclohexan
DAS	Amplitudenspektrum (engl.: decay associated spectrum)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl.: density functional theory)
DMF	N,N-Dimethylformamid
DTBPP	N-(2,5-di-tert-butylphenyl)phthalimid
ESA	Absorption des angeregten Zustands (engl.: excited state absorption)
EtOH	Ethanol
EVR	Intermolekulare Schwingungsenergieumverteilung (engl.: external vi-
	brational energy redistribution)
exc	Anregung (<i>engl.: excitation</i>)
FC	Franck-Condon
fs	Femtosekunde (10^{-15} s)
FWHM	Halbwertsbreite (<i>engl.: full width at half maximum</i>)
GSB	Grundzustandsausbleichen (<i>engl.: ground state bleach</i>)
HAT	Wasserstoffatomabspaltung (engl.: hydrogen atom abstraction)
HT	Herzberg-Teller
IC	Innere Konversion (engl.: internal conversion)
IRF	Instrumentelle Antwortfunktion (engl.: instrument response function)
ISC	Interkombination (engl.: intersystem crossing)
IVR	Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (engl.: intramole-
	cular vibrational energy redistribution)
LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen (engl.:: Linear Combination of
	Atomic Orbitals)
MO	Molekülorbital (<i>engl.: molecular orbital</i>)
MP	N-Methylphthalimid
NHE	Normalwasserstoffelektrode (engl.: normal hydrogen electrode)
NOPA	Nichtlinearer optisch parametrischer Verstärker (engl.: non-linear op-
	tical parametric amplifier)

	(10^{-9})
ns	Nanosekunde (10 ° s)
оор	aus der Ebene (engl.: out of plane)
OPA	optischer parametrischer Verstärker (engl.: optical parametric ampli-
	fier)
Р	Phthalimid
PCM	Polarisierbares Kontinuum Modell (engl.: polarizable continuum mo-
	del)
PET	Photoinduzierter Elektrontransfer (engl.: photoinduced electron
	transfer)
pm	Pikometer (10^{-12} m)
PP	N-Propylphthalimid
ps	Pikosekunde (10^{-12} s)
SE	Stimulierte Emission (enlg.: stimulated emission)
SET	Einzelelektrontransfer (<i>engl.: single electron transfer</i>)
SCE	Kalomelelektrode (<i>saturated calomel electrode</i>)
SFG	Summenfrequenzerzeugung (engl.: sum frequency generation)
SHE	Standardwasserstoffelektrode (engl.: standard hydrogen electrode)
SHG	Frequenzverdopplung (engl.: second harmonic generation)
SNR	Signal zu Rausch Verhältnis (engl.: signal to noise ratio)
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (<i>engl.:: spin orbit coupling</i>)
ТА	Transiente Absorption
TCSPC	Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen (engl.: time-correlated single
	photon counting)
TD-DFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl.: density functional theo-
	ry)
THG	Frequenzverdreifachung (engl.: third harmonic generation)
ТРА	Zwei-Photonen-Absorption (engl.: two-photon absorption)
UV	ultraviolettes (Licht)
VC	Schwingungskopplung (engl.: vibronic coupling)
VER	Schwingungsenergierelaxation (engl.: vibrational energy relaxation)
Vis	Sichtbares (Licht) (<i>engl.: visible</i>)
ZPVE	Nullpunktschwingungsenergie (engl.: zero-point vibrational energy)

Inhaltsverzeichnis

Danksagung
${\sf Zusammenfassung} $
Abstract
Publikationen & Konferenzbeiträge
Abkürzungsverzeichnis
1. Einleitung \ldots \ldots \ldots 1
1.1. Was ist die Ursache der großen Stokes-Verschiebung?
1.2. Gibt es langlebige obere Triplettzustände?
1.3. Wie laufen photochemische Reaktionen in Phthalimiden ab? 6
1.4. Eine kurze Übersicht
2. Theoretische Grundlagen
2.1. Absorption und Emission
2.1.1. Elektronischer Beitrag
2.1.2. Kernbeitrag
2.1.3. Herzberg-Teller-Effekt
2.1.4. Lösemitteleffekte
2.2. Nicht-strahlende Prozesse
2.3. Elektrontransfer
2.4. Selbstlöschung
3. Angewandte Methoden
3.1. Spektroskopie mit Femtosekundenauflösung
3.1.1. fs-Transiente UV/Vis-Spektroskopie
3.1.2. fs-Fluoreszenzspektroskopie via Kerr-Effekt
3.1.3. Lösemittelkorrektur
3.2. Time-Correlated Single Photon Counting
3.3. Nanosekunden Blitzlichtphotolyse
3.4. Zeitauflösung und Auswertung des Experiments
4. Experimentelle Details
4.1. Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie
4.2. Transiente Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden Auflösung 46
4.3. Fluoreszenzspektroskopie mit Femtosekunden Auflösung
4.4. Blitzlichphotolyse mit Nanosekunden Auflösung
4.5. Time Correlated Single Photon Counting
4.6. Chemikalienliste

4.7. Probenhandhabung carboxylhaltiger Phthalimid-Derivate	49
4.8. Quantenchemische Berechnungen	50
5. Ergebnisse	51
5.1. Was ist die Ursache der großen Stokes-Verschiebung?	51
5.1.1. Experimentelle Charakterisierung	54
5.1.1.1. Erster Eindruck der Singulettübergänge	54
5.1.1.2. Der helle obere Singulett	56
5.1.1.3. Der schwach emittierende Singulett	59
5.1.1.4. Schnelle Prozesse nach Photoanregung	60
5.1.1.5. Übersichtstabelle experimenteller Ergebnisse der Singulettzustände	65
5.1.2. Quantenmechanische Rechnungen	66
5.1.2.1. Singulettzustände	66
5.1.2.2. Relaxation der Singulettzustände	71
5.1.3. Erstes Fazit - Stokes-Verschiebung	76
5.2. Gibt es langlebige obere Triplettzustände?	78
5.2.1. Die Suche nach oberen Triplettzuständen - Experimentell	81
5.2.2. Berechnung der Triplettzustände	83
5.2.3. Erstes Fazit - langlebiger oberer Triplett	86
5.3. Wie läuft der photoinduzierte Elektrontransfer in Phthalimiden ab?	87
5.3.1. Elektrontransferenergetik	89
5.3.2. Vergleich von HP und MP - stationär	91
5.3.3. Kinetische Untersuchung des Reaktionsverlaufs	92
5.3.3.1. Reaktion aus dem untersten Singulett	92
5.3.3.2. Reaktion aus dem untersten Triplett	94
5.3.4. Die Suche nach spektralen Signaturen des Radikalanions	96
5.3.4.1. Transiente Absorption im Femto- bis Nanosekundenbereich	96
5.3.4.2. Transiente Absorption im Nano- bis Mikrosekundenbereich	100
5.3.5. Gegenüberstellung quantenchemischer und experimenteller Spektren	103
5.3.5.1. Das Radikalanion im Femto- bis Nanosekundenbereich	104
5.3.5.2. Das Radikalanion im Nano- bis Mikrosekundenbereich	106
5.3.6. Beschleunigter PET in PG?	107
5.3.7. Erstes Fazit: Reaktionsverlauf	109
6. Resümee	110
Literaturverzeichnis	115
A. Anhang	129
Anhang zum verwendeten Manuskript	
Eidesstattliche Erklärung	135

1. Einleitung

Phthalimide (P, siehe Abb. 1.1) sind eine etablierte Substanzklasse der chemischen Industrie. Sie finden Verwendung als Fungizide (z.B. Folpet), sind Edukte für Farbstoffe (z.B Phthalocyanine)^[1] und pharmazeutische Wirkstoffe^[2,3] oder dienen als Schutzgruppen^[4]. Wie viele aromatische Carbonyle verfügen sie über interessante Eigenschaften, die sie für den Einsatz in organischen Elektroniken^[5] und photochemischen Synthesen qualifizieren.^[6,7,8]

Die doppelte Carbonylfunktion sorgt, in Folge der negativen mesomeren (-M) und induktiven (-I) Effekte, ^[9] für eine geringe Elektronendichte im delokalisierten π -Elektronensystem des Chromophors. Dies spiegelt sich in einem schwach negativen Reduktionspotential von $E_{SHE,red} \approx$ -1,3 V in Acetonitril bezogen auf eine Standardwasserstoff-Elektrode (SHE, *engl.: standard hydrogen electrode*) wider (vgl. Tab. A.6).^[10] Verglichen hierzu weist unsubstituiertes Benzol eine sehr viel geringere Elektronenaffinität auf. In Dimethoxyethan weist dieses ein Potential von E_{SHE,red} \approx -3,2 V (vgl. Tab. A.6) auf.^[11]



Abbildung 1.1.: Phthalimidchromophor mit den Sustitutionspositionen R_1 am Benzolund R_2 am Stickstoffatom des anellierten Maleiimidrings.

Die Photoreaktionen der P's liefern eine Vielzahl möglicher Produkte, deren Bildung über verschiedene Mechanismen ablaufen kann. Der Grundkörper kann durch ultraviolettes Licht elektronisch angeregt werden. Angeregte P's können von geeigneten H-Donoren inter- oder intramolekular H-Atome abstrahieren (HAT, *engl.: hydrogen atom abstraction*) unter Bildung



Abbildung 1.2.: Photozyklisierung von Phthalimiden mit N-substituierter Donorseitenkette. In Anlehnung an Ref. [8] erstellt.

von Additions-, Spaltungs- oder Reduktionsprodukten.^[12,13] Ebenso sind [2+2] Cycloadditionen unter Bildung von Benzazepinonen möglich.^[12,13] Das Reduktionspotenzial ist im angeregten Zustand zusätzlich verringert, wodurch der Chromophor zum potenten Elektronenakzeptor wird.^[14] In der Nähe guter Elektronendonoren findet eher ein Elektrontransfer (SET, *engl.: single electron transfer*) als ein HAT satt. Die so entstehenden Radialanionen können sekundäre Reakti-

on eingehen und liefern somit eine breite synthetische Anwendbarkeit.^[7]

Von besonderem Interesse sind die Photoreaktionen N-substituierter P's (siehe Abb. 1.2). Bei geeigneter Substitution liefern diese Zugang zum regioselektiven Aufbau komplexer Heterozyklen in moderaten Ausbeuten.^[7,13,15] Zur gezielten Manipulation des Reaktionsverlaufs wurde dessen Photophysik dahingehend vielfach untersucht.^[16,17,18,19,20,21,22] Dennoch sind die ablaufenden Prozesse nach Photoanregung nicht ganz verstanden. Bisherige Experimente beschränkten sich auf eine Zeitauflösung im Nanosekundenbereich. In einem gemeinsamen Projekt mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Griesbeck der Universität zu Köln wurde im Rahmen dieser Arbeit, die Photophysik und -chemie der P's erstmals mit einer Zeitauflösung im Femtosekundebereich untersucht. Die photophysikalischen Prozesse wurden anhand des Grundkörpers charakterisiert. Die Photochemie wurde anschließend durch den Vergleich der erzielten Ergebnisse mit geeigneten reaktiven Derivaten untersucht.

Das wohl einfachste Derivat dieser Substanzklasse ist Phthalimid, mit einem N-ständigen Wasserstoffatom (vgl. Abb. 1.1, R₂=H). Dieses besitzt aufgrund der benachbarten Carbonylgruppen eine signifikante NH-Acidität (pK_S=8,3).^[23] Da das Dissoziationsgleichgewicht die Studien in verschiedenen Lösemitteln verkompliziert hätte, schied Phthalimid somit als Studienobjekt aus. Dies gilt nicht für N-alkylierte P's. Der geringste Substituenteneffekt ist hier durch eine einfache Methylierung zu erwarten. N-methylphthalimid (MP) zeigt in verschieden Lösemitteln eine geringe Photoreaktivität. Die höchste berichtete Reaktionsquantenausbeute wurde in Ethanol bestimmt, sie liegt bei Φ_{Rkt}^{MP} =0,02.^[20] MP stellt somit ein geeignetes Derivat zur Untersuchung der intrinsischen Eigenschaften des Grundchromophors dar. In den nachfolgenden Abschnitten werden die zentralen Fragen dieser Arbeit kurz vorgestellt. Der Aufteilung entsprechend, ist auch der Ergebnisteil in drei Teilbereiche gegliedert. Eine detaillierte Beschreibung der Problematik findet sich zu Beginn des jeweiligen Ergebnisteils.

1.1. Was ist die Ursache der großen Stokes-Verschiebung?

Absorption und Fluoreszenz von MP zeigen eine Auffälligkeit (siehe Abb. 1.3), die in bisherigen Studien nicht diskutiert wurde. Mit einer Ausdehnung von $\sim 10~000 \text{ cm}^{-1}$ ist die relative Verschiebung zwischen Fluoreszenzmaximum und dem energieärmsten Absorptionsmaximum (Stokes-Verschiebung, siehe Abschnitt 2.1.4) ungewöhnlich groß. In der Regel weisen organische Moleküle eine Stokes-Verschiebung von etwa $\sim 1000-4000 \text{ cm}^{-1}$ auf.^[24]

Große Stokes-Verschiebungen treten häufig auf, wenn Absorption und Emission stark lösemittelabhängig sind (siehe Abschnitt 2.1.4).^[24] Dies trifft jedoch nicht auf MP zu (vgl. Ref. [20]). Dementsprechend muss ein anderer Mechanismus für großen Energieverlust zwischen Anregung und Emission verantwortlich sein. Der erste Ergebnisteil dieser Arbeit (siehe Abschnitt 5.1) widmet sich der Ursache für die ungewöhnlich große Stokes-Verschiebung. Der emittierende Zustand wird durch stationäre und zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen mit Pikosekundenauflösung (TCSPS, *engl.: time*-



Abbildung 1.3.: Vergleich der großen Stokes-Verschiebung von N-methylphthalimid (MP) in Ethanol und der kleinen Verschiebung von Rhodamin B in Wasser. MP Spektren sind entnommen aus Ref. [21], die Rhodamin B Daten stammen aus einer selbst erhobenen Messung.

correlated single photon counting) charakterisiert. Transiente Absorptionsmessungen mit Zeitauflösungen im Femto- und Nanosekundenbereich liefern Einblicke in die primär ablaufenden Prozesse nach Photoanregung. Zur Interpretation der experimentellen Daten wurden diese mit quantenchemischen Rechnungen¹ verglichen. Anhand dieser Daten wird eine Erklärung für die Entstehung der Stokes-Verschiebung gegeben, die im Einklang mit den spektroskopischen und quantenmechanischen Ergebnissen ist.

¹Diese wurden in Zusammenarbeit durch PD Dr. Oliver Weingart aus dem Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angestellt.

1.2. Gibt es langlebige obere Triplettzustände?

In einer Studie zur Photophysik der P's verglichen Coyle et al.^[16] 1978 erstmals die Fluoreszenzund Phosphoreszenzlebensdauern unreaktiver Derivate mit den Lebensdauern reaktiver. Da eine Photoreaktion einen zusätzlichen Desaktivierungskanal darstellt, kann für Zustände, die als Vorläufer einer reaktiven Spezies dienen, eine Abnahme in deren Lebensdauern erwartet werden. Im Vergleich zeigten reaktive und unreaktive Derivate jedoch keine signifikante Unterschiede in ihren Fluoreszenz- und Phosphoreszlebensdauern. Eine Reaktion aus diesen Zuständen ist somit unwahrscheinlich. Es stellte sich daher die Frage, ob die Reaktion aus einem oberen Triplett stattfindet.

Spätere Studien durch Griesbeck et al. stützten die These des reaktiven oberen Tripletts.^[20,22] In protisch polaren Lösemitteln schlagen sie sowohl für MP, als auch für reaktive Derivate ein Schema vor, in dem der unterste Singulett und ein oberer Triplett fast isoenergetisch sind. Die Daten eines Derivats erlauben eine ungefähre Abschätzung für die Lebensdauer dieses oberen Triplettzustands (siehe Abschnitt 5.2). Mit einer Lebensdauer im Bereich von etwa 100 ns ist diese ungewöhnlich lang für einen oberen angeregten Zustand, da diese typisch mit Ratenkonstanten von 10¹⁰-10¹³ s⁻¹ zerfallen.^[25,26] In bisherigen Messungen mit einer Zeitauflösung im Nanosekundenbereich konnte dieser Zustand nicht beobachtet werden. Da es sich nur um eine ungefähre Abschätzung handelt und weitere Indizien für einen reaktiven oberen Triplett sprechen (vgl. Abschnitt 5.2), ist denkbar, dass ein oberer Triplettzustand im Sub-Nanosekundenbereich observiert werden kann.

In dieser Arbeitsgruppe konnte durch intensive Studien für Thioxathon (TX) in protisch polaren Lösemitteln belegt werden, dass langlebige obere Triplettzustände möglich sind.^[27] Anhand zeitaufgelöster Daten im Femtosekundenbereich konnte ein oberer Triplettzustand mit einer Lebensdauer von einigen Nanosekunden nachgewiesen werden. Dieser ist in protischen Medien nahezu isoenergetisch mit dem tiefsten Singulett (siehe Abb. 1.4).



Der zweite Ergebnisteil widmet sich daher der Suche nach Hinweisen für einen langlebigen obe-

Abbildung 1.4.: Schematische Darstellung für die Population eines langlebigen oberen Triplettzustands in Anlehnung an Ref. [27].

ren Triplettzustand in P's. Anhand transienter Absorptionsmessungen kann die Bildung verschiedener Zustände nach Photoanregung verfolgt werden. Da in bisherigen Messungen mit einer Zeitauflösung im Nanosekundenbereich kein oberer Triplett beobachtet werden konnte, haben wir das Chromophor erstmals mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich untersucht. Die Zuordnung der beobachteten spektralen Signaturen erfolgte durch den Abgleich mit Absorptionsspektren aus quantenchemischen Rechnungen². An dieser Stelle sei vorweg genommen, dass mit dem Zerfall des fluoreszierenden Zustands, die Bildung des untersten Tripletts beobachtet werden konnte. In den Untersuchungen fanden sich keine Signaturen, die für einen langlebigen oberen Triplett sprechen.

²Diese wurden in Zusammenarbeit durch PD Dr. Oliver Weingart aus dem Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angestellt.

1.3. Wie laufen photochemische Reaktionen in Phthalimiden ab?

Da wir in unseren Studien keine Indizien für einen reaktiven oberen Triplettzustand finden konnten, stellt sich weiterhin die Frage wie photochemische Reaktionen in P's ablaufen. Im dritten Ergebnisteil wird die Photochemie der reaktiven P's untersucht. Hierzu werden die photophysikalischen Eigenschaften des zuvor charakterisierten Grundkörpers MP mit zwei geeigneten photoreaktiven Derivaten verglichen.

In zahlreichen Studien^[20,21,22] wurde der Reaktionsverlauf verschiedenster Derivate bereits untersucht. Anhand dieser fand die Auswahl eines geeigneten reaktiven P statt. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit zwischen Grundkörper und reaktivem Derivat, sollte der reaktive Rest keinen zusätzlichen Einfluss auf die elektronischen Zustände nehmen. Besonders interessante Studienobjekte schienen solche mit carboxylfunktionalisierten Seitenketten (siehe Abb. 5.21). Die Carboxylfunktion dient als Elektrondonor und kann in Folge des photoinduzierten Elektrontransfer (PET, *engl.: photoinduced electron transfer*) abgespalten werden. Eine solche Decarboxylierung findet sehr schnell (10⁹-10¹¹ s⁻¹)^[28] statt. Unter geeigneten Bedingungen liefert eine anschließende Protonierung zwei Hauptprodukte.^[21,29] Diese findet bevorzugt am Sauerstoffatom des Grundkörpers statt und fördert eine intramolekulare Zyklisierung. Durch die Protonierung der Seitenkette folgt hauptsächlich die Rekombination.^[21]

Ein Derivat, das besonders vielversprechend schien und zudem ausgiebig charakterisiert wurde^[10,21,22], ist *trans*-4-N-(phthalimidomethyl)cyclohexancarboxylsäure (HP, siehe Abb. 1.5). Die Säure zeigt sich stark photoreaktiv in allen Lösemitteln und weist gleichzeitig keine signifikanten Unterschiede zu den photophysikalischen Daten des Grundkörpers MP auf.^[21,22] Weiterhin erschwert der sterisch anspruchsvolle Tranexamsäure-Rest intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Seitenkette und Chromophor. Die Ratenkonstante eines PET (siehe Abschnitt 2.3) ist stark durch den Abstand zwischen Donor und Akzeptor bedingt. Für HP ist



Abbildung 1.5.: Die auf ihre Photoreaktivität untersuchten Derivate *trans*-4-N-(Phthalimidomethyl)-cyclohexancarboxylsäure (HP) und N-Phthalolylglycin (PG).

dieser relativ groß (~7,7 Å, Abschnitt 5.3.1), der Elektrontransfer entsprechend langsam. Aus diesem Grund wurde zusätzlich N-Phthalolylglycin (PG, siehe Abb. 1.5), ein N-substituiertes P mit einem kurzen Abstand zwischen der Carboxylgruppe und dem Chromophor, untersucht.

Im Vergleich zeigen MP und HP sehr ähnliche photophysikalische Eigenschaften. Dies gilt sowohl für stationäre, als auch zeitaufgelöste Messungen. Die kinetischen Verläufe des Singulett

und Tripletts liefern keine Hinweise auf eine desaktivierende Reaktion. Ebenso konnte keine Bildung eines, im Anschluss an den PET gebildeten, Radikalanions beobachtet werden. Etwas anders stellt es sich bei PG dar. Absorptionsspektren zeigen geringe keine Unterschiede, jedoch liefern bereits Fluoreszenzmessungen Hinweise für den PET.

1.4. Eine kurze Übersicht

Im Kapitel *Grundlagen* werden die für diese Arbeit wichtigen photophysikalischen und -chemischen Prozesse erläutert. Im Anschluss sind die angewandten experimentellen *Methoden* aufgeführt, die zur Aufklärung dieser Prozesse eingesetzt wurden. Zusätzlich werden auf allgemeine Korrektur- und Auswerteverfahren genauer eingegangen. *Experimetelle Details* liefern eine detaillierte Auflistung der Messparameter des einzelnen Experiments. Zusätzlich sind die verwendeten Chemikalien sowie die Handhabung der reaktiven Derivate HP und PG aufgeführt. Abschließend werden die Details der quantenchemischen Berechnungen beschrieben. In diesem Kapitel sind ebenfalls alle Personen genannt, die an der Vorbereitung und Durchführung der jeweiligen Messungen beteiligt waren. Das anschließende Kapitel *Ergebnisse* ist, der Einleitung entsprechend, in drei Teilbereiche gegliedert. In jedem Ergebnisteil wird zunächst die bestehende Problematik beschrieben, gefolgt von den experimentellen Ergebnissen. Diese werden mit quantenchemischen Rechnungen bezüglich des Grundkörpers MP verglichen und ein erstes Fazit gezogen. Im *Finalen Fazit* werden die zentralen Resultate der einzelnen Ergebnisteile sowie deren Interpretation noch einmal zusammengefasst und diskutiert.

2. Theoretische Grundlagen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit photophysikalischen und -chemischen Prozessen in P's. In diesem Kapitel sind die relevanten Prozesse kurz vorgestellt. Sofern nicht anders gekennzeichnet, handelt es sich dabei nicht um aktuelle Forschungsergebnisse. Zur Erstellung dieses Kapitels wurde daher auf Standardwerke der Photochemie zurückgegriffen.^[14,30,31,32,33,34]



Abbildung 2.1.: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm organischer Moleküle zur Verdeutlichung der wichtigsten photophysikalischen Prozesse. Dicke horizontale Linien repräsentieren den Schwingungsgrundzustand der elektronischen Zustände (S_0 , S_1 ,..., S_n und T_1 ,..., T_n), dünne horizontale Linien entsprechen angeregten Schwingungsniveaus. Vertikale Pfeile symbolisieren strahlende Übergänge. Gewellte horizontale Pfeile entsprechen nicht-strahlenden Übergängen zwischen elektronischen Zuständen. Gewinkelte, hellgraue Pfeile repräsentieren Schwingungsrelaxation innerhalb eines elektronischen Zustands.

Das Jablonski-Diagramm (Abb. 2.1) dient der Veranschaulichung dieser Prozesse. Im thermischen Gleichgewicht befindet sich das Molekül im elektronischen Grundzustand, der für die meisten organischen Moleküle einen Singulett-Zustand (S₀) darstellt. Die Absorption ① (vgl. Nummerierung in Abb. 2.1) eines geeigneten Photons ($h\nu$) führt in guter Näherung zur Besetzung elektronisch angeregter Zustände gleicher Multiplizität (S₁,...,S_n). Durch verschiedene Mechanismen kann das Molekül in den Grundzustand zurückkehren. Diese sind theoretisch alle möglich, können sich jedoch stark in den Übergangswahrscheinlichkeiten unterscheiden. Dies äußert sich in der Ratenkonstante k_i für den jeweiligen Übergang *i*. Die Lebensdauer τ eines Zustands ist gegeben durch die reziproke Summe der Ratenkonstanten $\sum_i k_i$ (Gl. 2.1)

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i}.$$
(2.1)

Innerhalb eines elektronischen Zustands liegen verschiedene Schwingungsniveaus. Ein elektronischer Übergang führt meist zunächst zur Besetzung höherer Schwingungszustände, durch *Schwingungsrelaxation* kann der Schwingungsgrundzustand besetzt werden. Analog zur Absorption können Zustände unter Erzeugung eines Photons strahlend zerfallen (Lumineszenz) und direkt in den Grundzustand übergehen. Erfolgt die Emission aus einem Singulettzustand spricht man von *Fluoreszenz* ⁽²⁾. Nicht-strahlende Übergänge zwischen elektronischen Zuständen können unter Erhalt der Multiplizität als *Innere Konversion* ⁽³⁾ (IC, *engl.: internal conversion*) stattfinden oder durch *Interkombination* ⁽⁴⁾ (ISC, *engl.: intersystem crossing*) die Multiplizität verändern. Erfolgt die Emission aus Triplettzuständen spricht man von *Phosphoreszenz* ⁽⁵⁾.

In den folgenden Abschnitten werden die für diese Arbeit relevanten Prozesse näher beleuchtet. Hierzu zählen die Absorption und Emission von Photonen. Zunächst sind die experimentellen Grundlagen aufgeführt, anschließend werden diese Prozesse genauer beschrieben. Hierzu zählen elektronische sowie der Kernbeiträge. Da die in dieser Arbeit aufgeführten Messungen in kondensierter, flüssiger Phase durchgeführt wurden, wird des Weiteren auch auf die relevanten Lösemitteleffekte eingegangen. In P's scheint die Herzberg-Teller Kopplung bei mindestens einem Übergang eine tragende Rolle zu spielen, daher wird auch diese aufgeführt. Im Anschluss werden strahlungslos desaktivierende Prozesse vorgestellt. Hierzu zählen IC, ISC, PET sowie die Selbstlöschung des Tripletts.

2.1. Absorption und Emission

Trifft Licht der Frequenz ν auf Materie, kann die elektromagnetische Strahlung absorbiert werden. Dabei finden Übergänge zwischen elektronischen Zuständen mit diskreten Energieniveaus statt. Damit ein Übergang mit der Energiedifferenz ΔE stattfinden kann, muss das Licht die Bohrsche Frequenz Bedingung erfüllen (Gl. 2.2).

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c_0 \cdot \tilde{\nu} = h \cdot \frac{c_0}{\lambda}$$
(2.2)

Mit dem Planckschen Wirkungsquantum h wird die Frequenz ν in eine Energieeinheit überführt. Zwei in der Spektroskopie sehr gebräuchliche Einheiten zu Charakterisierung elektromagnetischer Strahlung sind außerdem die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ . Diese können durch geeignete Verknüpfung mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 in die entsprechende Frequenz überführt werden. Im Gegensatz zur Wellenzahl weist die Wellenlänge eine antiproportionale Beziehung zur Energie auf.

Experimentell wird die Absorption einer Probe über die verringerte Lichtintensität $I_e(\lambda)$ einer Lichtquelle mit der Ausgangsintensität $I_0(\lambda)$ ermittelt. Die Absorption errechnet sich aus dem Verhältnis der Intensitäten und ist somit eine einheitslose Größe. Gebräuchlich erfolgt die Angabe der Absorption $A(\lambda)$ durch den negativ dekadischen Logarithmus (siehe Gl. 2.3). Der daraus resultierende Wert wird als optische Dichte OD bezeichnet.

$$A(\lambda) = -\log \frac{I_e(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d$$
(2.3)

Die Übergangseffizienzen elektronischer Übergänge werden nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz als Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ quantifiziert. Diese stellen das Verhältnis aus Absorption $A(\lambda)$ und der jeweiligen Schichtdicke *d* sowie Konzentration *c* der Probe dar. Unter Ausschluss intermolekularer Wechselwirkungen sind Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ unabhängig von der Probenkonzentration *c*. Die Angabe bezieht sich meist auf eine Schichtdicke *d* von 1 cm und hat somit die Einheit M⁻¹cm⁻¹.

Ein im Folgenden häufig genutzter Ausdruck zur Quantifizierung eines elektronischen Übergangs ist die Oszillatorstärke *f*. Diese Größe vergleicht das reale Absorptionsverhalten, basierend auf den Gesetzen der Quantenmechanik, mit den Erwartungen der klassischen Physik. Nach dieser wird die Absorption als Schwingung gebundener Elektronen beschrieben, angetrieben durch das oszillierende elektrische Feld des Lichtes.^[32,35] Die Oszillatorstärke ist eine dimensionslose Größe; besonders starke Übergänge nehmen Werte nahe 1 an. Quantenchemisch kann diese Größe berechnet werden und ist für spektral getrennt auflösbare Übergänge auch experimentell zugänglich. Moleküle besitzen für einen elektronischen Übergang eine breite Verteilung resonanter Energien (siehe Abschnitt 2.1.2). Experimentell wird die Oszillatorstärke daher anhand des Integrals der Absorptionskoeffizienten $\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$ eines einzelnen Übergangs bestimmt (siehe Gl. (2.4)).

$$f = \frac{4 \cdot \ln(10) \cdot m_e \cdot \epsilon_0 \cdot n \cdot c_0^2}{e_0^2 \cdot N_A} \cdot \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$
(2.4)

Mit der Elektronenmasse m_e , elektrischen Feldkonstante ϵ_0 , Elementarladung e_0 und der Avogadro-Konstante N_A ist dieser Ausdruck in SI-Einheiten formuliert. Zusätzlich wird auch der Brechungsindex n des jeweiligen Lösemittels berücksichtigt. Die Bestimmung der Oszillatorstärke kann auch anhand des quantenchemisch berechneten Übergangsdipolmoments μ_{if} für den Übergang zwischen initialem i und finalem f Zustand erfolgen (siehe Gl. 2.5).

$$f = \frac{8 \cdot m_e \cdot \tilde{\nu}}{2 \cdot h \cdot e_0^2} \cdot |\mu_{if}|^2 \tag{2.5}$$

Neben Masse m_e und Ladung e_0 eines Elektrons enthält diese Formel das Planck'sche Wirkungsquantum h. Innerhalb eines gegebenen Intervalls muss weiterhin die Energie in der entsprechenden Einheit berücksichtigt werden (hier $\tilde{\nu}$).^[30,36]

Für geeignete Vergleiche zwischen experimentellen und guantenchemischen Ergebnissen wurden berechnete Oszillatorstärken (Gl. 2.5) in entsprechende Absorptionskoeffizienten umformuliert (Gl. 2.4) und daraus Spektren erzeugt (siehe Abb. 2.2). Hierzu erfolgte in Zusammenarbeit mit Jakob Nixdorf die Entwicklung einer Python basierten Routine. In dieser werden die Oszillatorstärken für jeden Übergang i einzeln in die entsprechenden Absorptionskoeffizienten umgewandelt. Hierzu wird eine Bande näherungsweise durch eine Gauß-Verteilung $\varepsilon_{G_i}(\tilde{\nu})$ ausgedrückt (Gl. 2.6)

$$\varepsilon_{G_i}(\tilde{\nu}) = A \cdot e^{-(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0/w)^2}.$$
 (2.6)

Mit w als Breitenparameter und der



Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Erzeugung eines Absorptionskoeffizientenspektrums anhand einzelner Gauss-Profile. Für jeden elektronischen Übergang wird jeweils eine Gauss-Funktion erzeugt. Der Breitenparameter kann beispielsweise auf die Breite experimentelle Spektren angepasst werden. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten erfolgt durch gleichsetzten des Gauss-Integrals mit der berechneten Oszillatorstärke.

energetischen Lage des Übergangs $\tilde{\nu}_0$. Für diese Definition entspricht die volle Halbwertsbreite (FWHM, *engl.: full width half maximum*) $FWHM = w \cdot 2\sqrt{\ln 2}$. Die maximale Amplitude A ist zunächst unbekannt und gilt es daher zu bestimmen. Hierzu kann der explizite Ausdruck für die Fläche des Bandenintegrals genutzt S_{G_i} werden (siehe Gl. (2.7).

$$S_{G_i} = \int_{-\infty}^{+\infty} A \cdot e^{-\frac{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{w^2}} \,\mathrm{d}\tilde{\nu} = A \cdot w\sqrt{\pi}$$
(2.7)

Durch Einsetzen in Gl. 2.4 kann A bestimmt werden und die entsprechende Gauß-Verteilung ermittelt. Der Breitenparameter w wurde so gewählt, dass die resultierende Breite der Verteilungsfunktion für das energieärmste Absorptionsmaximum der experimentellen Bandenbreite entspricht. Dies wurde mit einem Wert von $w=2500 \text{ cm}^{-1}$ erreicht und dieser für alle weiteren Banden ebenso verwendet. Zur Erzeugung eines Spektrums wurden alle erzeugten Verteilungsfunktionen für die Übergänge eines elektronischen Zustands aufsummiert.

Für ein gegebenes Zwei-Niveau-System dienen die *Einstein-Koeffizienten* zur Charakterisierung strahlender Prozesse. Diese können induziert (Koeffizienten B_{if} , B_{fi}) oder spontan (Koeffizient A_{fi}) ablaufen. Die Absorption B_{if} stellt einen induzierten Prozess dar. Durch die Vernichtung eines Photons wird das Molekül von einem initialen *i* in einen finalen elektronisch angeregten *f* Zustand versetzt (vgl. Abb. 2.3). Ein ebenfalls induzierter Übergang ist die stimulierte Emission (SE, *engl.: stimulated emission*). Liegt das Molekül bereits in einem angeregten Zustand vor, erfolgt durch Auftreffen eines weiteren Photons die Emission von zwei Photonen aus diesem Zustand B_{fi} . Experimentell ist eine SE zu beobachten, wenn innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustands ein weiteres Photon zur Verfügung steht (vgl. Abschnitt 3.1.1). Die Übergangswahrscheinlichkeiten der induzierten strahlenden Prozesse sind gleichgroß ($B_{if} = B_{fi}$).



Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung von Absorption, spontaner und stimulierter Emission anhand eines Zwei-Niveau-Systems. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [31] erstellt.

Die spontane Emission eines Photons aus einem angeregten Zustand A_{fi} erfolgt in Abwesenheit elektromagnetischer Strahlung. Über ein Gleichgewicht zwischen Absorption und Emission kann ein Zusammenhang (siehe Gl. 2.8) zwischen induzierten und spontanen Prozessen abgeleitet werden.

$$A_{fi} = \frac{h\tilde{\nu}^3}{\pi^2} B_{if} \tag{2.8}$$

Neben dem Planck'schen Wirkungsquantum h zeigt die Beziehung zwischen spontanen und induzierten Prozessen eine kubische Abhängigkeit zur Wellenzahl $\tilde{\nu}$. Dieser Zusammenhang folgt aus der Modendichte der Vakuumfluktuationen und der Energieabhängigkeit der Photonenenergie.^[34]

Aufgrund von Energieverlusten durch Schwingungsrelaxationen nach der Absorption, die im Abschnitt 2.1.2 genauer erläutert werden, ist für Moleküle die Emissionsbande relativ zur Absorption zu geringeren Energien verschoben. Die Ratenkonstante für den strahlenden Zerfall eines Zustands k_{rad} ist proportional zur Übergangsstärke der entsprechenden Absorptionsbande. Starke Absorptionsübergänge weisen somit hohe Ratenkonstanten k_{rad} auf. Die *Strickler-Berg* Beziehung (siehe Gl. 2.9) nutzt das Integral der Absorptionskoeffizienten eines Übergangs zur Abschätzung der strahlenden Ratenkonstante k_{rad} .^[37]

$$k_{rad} = \frac{8\pi \ln(10) \cdot c_0 \cdot n^2}{N_A} \cdot \left\langle \tilde{\nu}^{-3} \right\rangle \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} \,\mathrm{d}\tilde{\nu}$$
(2.9)

Der aufgeführte Ausdruck gilt für Spektren in Abhängigkeit zur Wellenzahl. Weiterhin sind die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 , Avogadro-Konstante N_A und der quadrierte Brechungsindex n des Lösemittels enthalten. Mit dem Integral $\int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$ fließt die Stärke des Absorptionsübergangs unabhängig von der Energie einzelner Übergänge (mit dem Divisor $\tilde{\nu}$) in die Berechnung der Konstante k_{rad} mit ein. Die Emission weist analog zur Absorption auch eine spektrale Breite auf (vgl. Abschnitt 2.1.2), diese wird anhand des $\langle \tilde{\nu}^{-3} \rangle$ (Gl. 2.10) Terms erfasst

$$\left\langle \tilde{\nu}^{-3} \right\rangle = \frac{\int I(\tilde{\nu}) \,\mathrm{d}\tilde{\nu}}{\int \tilde{\nu}^{-3} \cdot I(\tilde{\nu}) \,\mathrm{d}\tilde{\nu}}.$$
(2.10)

Die Emissionsbande wird mit diesem Ausdruck auf das entsprechende Integral normiert. Somit wirkt sich im Wesentlichen die spektrale Lage der Fluoreszenz auf die resultierende k_{rad} aus. Der Faktor $\tilde{\nu}^{-3}$ berücksichtigt die kubische Frequenzabhängigkeit der spontanen Emission.^[32,34] Für erlaubte Übergänge liefert die SB Beziehung eine Ratenkonstante k_{rad} mit $\leq +/-$ 10% Abweichung.^[37] Dies kann jedoch nur gelten, wenn die einbezogenen spektralen Banden aus dem gleichen Übergang resultieren (bsp. $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_1 \rightarrow S_0$). In Absorptionsspektren ist es nicht ungewöhnlich, dass die Banden elektronischer Übergänge überlagern (vgl. Abb. 2.2). Das ungewollte Miteinbeziehen zusätzlicher Übergänge verfälscht das Ergebnis der Strickler-Berg Analyse. In diesen Fällen ist es sinnvoll die gespiegelte Fluoreszenzbande für diese Auswertung einzusetzen. Nach Einführung der Begrifflichkeiten wird die Herangehensweise für eine Spiegelung in Abschnitt 2.1.2 genauer erläutert (vgl. auch Abb. 2.5).

Desaktiviert ein angeregter Singulettzustand ausschließlich strahlend entspricht dessen Lebensdauer gemäß Gl. 2.1 dem Kehrwert der strahlenden Ratenkonstante k_{rad} . In diesem Fall ist die Anzahl der absorbierten und emittierten Photonen identisch; die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} ist gleich 1. In realen Systemen sorgen jedoch auch nicht-strahlende Prozesse mit der Ratenkonstante k_{nr} für eine Desaktivierung. Dies sorgt für eine proportionale Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} und -quantenausbeute Φ_{Fl} (siehe Gl. 2.11)

$$\Phi_{Fl} = k_{rad} \cdot \tau_{Fl} = \frac{k_{rad}}{k_{rad} + k_{nr}}.$$
(2.11)

Das einfachste Verfahren zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} (siehe Gl. 2.12) einer Probe ist der Vergleich mit geeigneten Standards mit bekannter Fluoreszenzquantenausbeute $\Phi_{Fl,ref}$.^[24] Unter Berücksichtigung dieser Ausbeute werden die Integrale der Emissionsbanden $\int I(\lambda) d\lambda$ ins Verhältnis gesetzt.

$$\Phi_{Fl} = \Phi_{Fl,ref} \frac{\int I(\lambda) \, \mathrm{d}\lambda}{\int I(\lambda)_{ref} \, \mathrm{d}\lambda} \frac{A(\lambda_{exc})_{ref}}{A(\lambda_{exc})} \frac{n(\lambda_{em})^2}{n(\lambda_{em})_{ref}^2}$$
(2.12)

Die Berechnung erfordert zudem die Berücksichtigung des absorbierten Lichtes bei der Anregungswellenlänge $A(\lambda_{exc})$ von Probe und Referenz sowie den quadrierten Brechungsindex des jeweiligen Lösemittels bei der Emissionswellenlänge $n(\lambda_{em})$. In guter Näherung kann der Brechungsindex im Maximum der Emissionsbande verwendet werden. Der Vergleich von Emissionsbanden in stark unterschiedlichen Spektralbereichen führt zu Fehlern in der Bestimmung von Fluoreszenzquantenausbeuten. Ebenso können hohe optische Dichten das Ergebnis aufgrund innerer Filtereffekte verfälschen. Die Absorption sorgt für eine kontinuierliche Abnahme der Anregungsintensität beim Durchlaufen der Probe. Aufgrund dessen ist ein Vergleich von Proben mit stark unterschiedlichen optischen Dichten ungeeignet. Dies gilt vor allem wenn die Detektion der Emission, zum Ausschluss des Anregungslichts, unter rechtem Winkel erfolgt. Absorptions- und Fluoreszenzbande weisen in der Regel eine nicht unerhebliche Überschneidung auf. Dies führt im relevanten Bereich zur Reabsorption des emittierten Lichts und bedingt eine Abnahme des Fluoreszenzlichts. Zur Vernachlässigung dieses Effekts werden sehr geringe optische Dichten von 0,05 angesetzt.

2.1.1. Elektronischer Beitrag

Elektronische Übergänge organischer Moleküle, die mit einer Resonanzenergie im UV/Vis Bereich angeregt werden können, betreffen deren Valenzelektronen. In der Molekülorbitaltheorie (MO-Theorie) werden aus den Atomorbitalen (AO) kovalent gebundener Atome durch Linearkombinationen (LCAO, engl.: Linear Combination of Atomic Orbitals) Molekülorbitale (MO) gebildet (vgl. Abb. 2.4). Mit steigender Energie resultieren aus den LCAO's energetisch abgesenkte, bindende MO's und angehobene antibindende MO's (Kennzeichnung mit Index *). Zusätzlich können nicht-bindende MO's auftreten, diese liefern keinen Beitrag zu einer



Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung von π -, π^* - und n-Orbitalen sowie den $\pi\pi^*$ und $n\pi^*$ Übergängen am Beispiel Formaldehyd. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [31] erstellt.

Bindung. Liegen die überlappenden MO's entlang der Bindungsachse, so handelt es sich um σ -Bindungen. Übergänge aus diesen Orbitalen weisen meist sehr viel höhere Anregungsenergien ($\leq 200 \text{ nm}$) auf und werden im Weiteren daher vernachlässigt. Senkrecht zur Molekülebene stehende p-Orbitale bilden π -Orbitale und im planaren Verbund delokalisierte Elektronensysteme. Der Übergang zwischen besetzten π und unbesetzten π^* -Orbitalen wird als $\pi\pi^*$ Übergang bezeichnet. Diese zeichnen sich in der Regel durch hohe Oszillatorstärken f bzw. Absortionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ aus (vgl. Abb. 2.4).^[14] Weiterhin können in Heteroaromaten auch nichtbindende n-Orbitale, also freie Elektronenpaare in energetischer Reichweite liegen. Übergänge zwischen freien n- und unbesetzten π^* -Orbitalen werden als $n\pi^*$ -Übergänge bezeichnet und weisen schwache Übergangsstärken auf.

2.1.2. Kernbeitrag

Für ein einzelnes Molekül im Vakuum ist die natürliche Linienbreite eines einzelnen elektronischen Übergangs aufgrund der Energie-Zeit-Unschärferelation durch die mittlere Lebensdauer τ des angeregten Zustands begrenzt. Die spektrale Breite eines Übergangs $\Delta\lambda$ kann mit folgendem Ausdruck abgeschätzt werden:^[38]

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{c_0} \frac{1}{2\pi\tau}.$$
(2.13)

Die resonante elektromagnetische Strahlung für einen Übergang ist, verknüpft mit der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 , hier als Wellenlänge λ abgegeben. Durch den Faktor λ^2 wird berücksichtigt, dass Wellenlängenintervalle quadratisch mit der Energie des Übergangs zunehmen. Dieser Zusammenhang (Gl. 2.13) liefert für Übergänge im UV/Vis Bereich eine minimale spektrale Breite von ~0,01-0,1 pm. Für atomare Übergänge stellt dies ein unteres Limit dar. Für ein Ensemble in kondensierter Phase liefert neben der Populationszeit zusätzlich die Phasenrelaxationszeit einen Beitrag zur homogenen Linienverbreiterung.^[39] Heterogenitäten in den Umgebungen der Atome sorgen weiterhin für eine inhomogene Verbreitung der Linie. Diese Effekte können jedoch nicht das Auftreten der breiten Resonanzen von Molekülen, den sogenannten Banden, erklären. Eine Ursache dieser Verbreiterungen sind die Schwingungsfreiheitsgrade der Moleküle. Innerhalb eines elektronischen Potentials werden diskrete Schwingungsniveaus der Kerne durch Schwingungswellenfunktionen beschrieben. Die Energie der energetisch tiefsten Schwingungsmode wird als Nullpunktschwingungsenergie (ZPVE, *engl.: zero-point vibrational energy*) bezeichnet.^[40]

Die grundlegende Beschreibung von Molekülen mit Hilfe der Quantenmechanik betrachtet Elektronen als stehende Wellen, die den Kern umgeben.^[40] Die entsprechenden Wellenfunktionen $\Psi(r, R)$ berücksichtigen dabei sowohl die Positionen der Elektronen r als auch die der Kerne R. Der Hamilton-Operator H(r, R) beschreibt neben kinetischer und potentieller Energie auch attraktive und repulsive Wechselwirkungen der beteiligten Partikel. Die Anwendung des Hamilton-Operators auf eine Wellenfunktion liefert die energetischen Eigenwerte E des Moleküls; dieser Zusammenhang wird auch als Schrödinger (SE)-Gleichung (Gl. 2.14) bezeichnet.

$$H(r,R)\Psi(r,R) = E\Psi(r,R).$$
(2.14)

Für Einelektronensysteme ist diese Gleichung lösbar, interagieren jedoch drei oder mehr Körper miteinander ist eine geschlossene Lösung nicht mehr möglich.^[40] Für Viel-Elektronensysteme werden daher Näherungen konstruiert. Eine für die Quantenchemie essenzielle Näherung, die im Allgemeinen nach Born und Oppenheimer (BO) benannt ist, betrachtet Kerne als statisch.^[40] Gerechtfertigt wird dies durch den großen Masse- ($\geq 10^3$) und damit einhergehenden Geschwindigkeitsunterschied von Elektronen und Kernen. Für unbewegte Kerne mit festen Positionen können die Terme der SE-Gleichung auf die elektronische Komponente reduziert werden.

Nach dem klassischen Franck-Condon (FC)-Prinzip ist ein elektronischer Übergang zwischen zwei Zuständen vor allem dann günstig, wenn deren Kernanordnung sowie Impuls ähnlich sind. In einer zweidimensionalen Betrachtung von Energie bezogen auf Kernkoordinaten finden somit vertikale Übergänge zwischen gleichen Geometrien statt (vgl. Abb. 2.5). Mittels dieser Betrachtung können ungefähre Vorhersagen für die Absorptions- ($\tilde{\nu}_{abs}$ bzw. λ_{abs}) und Fluoreszenzmaxima ($\tilde{\nu}_{em}$ bzw. λ_{em}) getroffen werden. Ausgangspunkt ist die Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands. Für die Kerne wird ein Impuls von null angenommen $(T \rightarrow 0 \text{ K})$. Ein vertikaler Übergang in einen angeregten Zustand ($\tilde{\nu}_{vert,abs}$ bzw. $E_{vert,abs}$) findet zwischen gleichen Kernkoordinaten statt. Dieser angeregte Zustand wird auch als FC-Zustand mit der FC-Geometrie bezeichnet. Bei diesem Übergang findet keine Änderung des Impulses statt. Da der FC-Punkt den Umkehrpunkt einer Schwingung darstellt weisen die Kerne dort ebenfalls keinen Impuls auf. Durch Schwingungen findet anschließend eine Relaxation der Kerne zur entsprechenden Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Potentials statt. Die vertikale Emission ($\tilde{\nu}_{vert,em}$ bzw. $E_{vert,em}$) erfolgt wiederum zur FC-Geometrie des Grundzustands. Ausgehend von der Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Zustands kann anhand dieser Betrachtung eine Vorhersage des experimentellen Emissionsmaximums $\tilde{\nu}_{em}$ getroffen werden.



Abbildung 2.5.: Links: Exemplarische Darstellung für die Entstehung einer Absorptions- und der entsprechenden Fluoreszenzbande für Zustände mit unterschiedlichen relaxierten Geometrien. Die Potentiale der elektronischen Zustände sind harmonisch d.h. parabelförmig genähert. Horizontale Linien entsprechen Schwingungsniveaus mit den entsprechenden Schwingungswellenfunktionen. Das Ausgangsniveau für die Absorption bzw. Emission ist der Schwingungsgrundzustand des entsprechenden elektronischen Zustands (v=0 bzw. v'=0). Rechts der Potentiale sind die einzelnen vibronischen Übergänge auf verschiedenen Wellenzahlachsen dargestellt. Die Farbcodierung dient zur Verdeutlichung der absoluten Energiedifferenz. Links und innerhalb der Potentiale sind ermittelbare Größen graphisch dargestellt. Experimentell können die Bandenformen ermittelt werden, diese liefern das Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}_{abs}$ (blauer Pfeil), Fluoreszenzmaximum $\tilde{\nu}_{em}$ (grüner Pfeil) und, durch den Schnittpunkt der normierten Banden angenähert, den Abstand beider Schwingungsgrundzustände $\tilde{\nu}_{0-0}$. Aus quantenchemischen Rechnungen wird die vertikale Anregungsenergie $\tilde{\nu}_{vert,abs}$, vertikale Emissionsenergie $\tilde{\nu}_{vert,em}$ und die adiabatische Energie zwischen den Potentialminima $\tilde{\nu}_{adia}$ gewonnen. Rechts: Darstellung der normierten Absorptionsund Fluoreszenzbande bezogen auf das linke Schema. Am Schnittpunkt der Spektren wird $ilde{
u}_{0-0}$ abgeleitet. Die darunter aufgeführten Gleichungen beschreiben die Spiegelung $\tilde{\nu}'_n$ eines beliebigen Punktes auf der Wellenzahlachse $\tilde{\nu}_n$ am Punkt $\tilde{\nu}_{0-0}$. Für eine geltende Bild-Spiegelbildbeziehung ermöglicht dies die Projektion der Fluoreszenzbande $I(\tilde{\nu}_n)$ auf die entsprechende Absorptionsbande $I(\tilde{\nu}'_n)$. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [31] erstellt.

Das Entstehen einer Absorptionsbande erklärt sich durch die Ubergänge zwischen Schwingungszuständen unterschiedlicher elektronischer Zustände, den sogenannten vibronischen Übergängen. Ausgehend vom Schwingungsgrundzustand eines initialen Zustands verteilt sich die Stärke eines elektronischen Übergangs auf die Schwingungsniveaus des Endzustands. Vibronische Übergänge werden anhand des quadrierten Überlappungsintegrals der beteiligten Schwingungswellenfunktionen charakterisiert, den sogenannten FC-Faktoren.^[41] Sie bestimmen die Form der Absorptionsbande (vgl. Abb. 2.5) und äußern sich ohne verbreiternde Effekte im Experiment als *Schwingungsprogressionen*. Aufgrund der unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrien erreichen die FC-Faktoren, ausgehend von der ZPVE eines Potentials, für höhere Schwingungszustände des angeregten Zustands einen maximal Wert. Diese erscheinen im Absorptionsspektrum als Maximum $\tilde{\nu}_{abs}$. Mit steigendem Schwingungszustand nimmt die Anzahl der Knoten innerhalb einer Schwingungswellenfunktion zu. Die daraus resultierenden positiven und negativen Flächen der Schwingungswellenfunktionen heben sich gegenseitig auf, das Überlappungsintegral nimmt ab.

Die zunächst nach der Anregung besetzten FC aktiven Moden relaxieren innerhalb eines elektronischen Zustands zum thermischen Gleichgewicht.^[42] Die Energie einer hochfrequenten Schwingungsmode wird dabei auf niederfrequente Moden umverteilt (VER, Schwingungsrelaxationen, engl.: vibrational energy relaxation). Die VER kann dabei intramolekular (IVR, engl.: intramolecular vibrational energy redistribution) oder intermolekular (EVR, engl.: external vibrational energy redistribution) durch Kollisionen mit Umgebungsmolekülen stattfinden.^[43,44] Die VER ist nicht zwangsläufig ein schneller Prozess, in Lösungen deren Komponenten nur schwach wechselwirken, kann die VER im Mikro- bis Sekundenbereich $(10^{-6}-10^0 \text{ s})$ stattfinden.^[44] In kleinen Molekülen liegen die wenigen Schwingungsniveaus klar getrennt vor, dies erlaubt die Untersuchung spezifischer Moden. Einen Grenzfall stellen zweiatomige Moleküle dar, mit einem isolierten Schwingungsniveau schließen diese die Möglichkeit der IVR aus. Somit findet die VER durch Wechselwirkungen mit dem Lösemittel statt.^[44] In großen Molekülen (≥10 Atome) kann die Schwingungsenergie aufgrund der hohen Dichte von Schwingungsmoden schnell durch IVR relaxieren, bevor ein Energietransfer an Lösemittelmoleküle stattfindet.^[44] In diesen Systemen verlaufen beide Prozesse auf separierten Zeitskalen. Die IVR reicht von 10 fs bis zu wenigen hundert Femtosekunden, die EVR findet zwischen einer und mehreren zehn Pikosekunden statt.^[42]

Die spontane Emission ist im Vergleich zur Schwingungsrelaxation ein langsamer Prozess. Sie erfolgt daher meist aus dem Schwingungsgrundzustand eines elektronisch angeregten Zustands. Analog zur Absorption finden strahlende Übergange zum Grundzustand zunächst in angeregte Schwingungsniveaus statt. Ausgehend von der Gleichgewichtsgeometrie des angeregten Potentials entspricht die vertikale Emission genähert dem vibronischen Übergang mit maximalem FC-Faktor und somit näherungsweise dem experimentellen Emissionsmaximum $\tilde{\nu}_{em}$. Sofern die Potentiale von angeregtem und Grundzustand sich nicht stark unterscheiden sind die FC-Faktoren von Emission und Absorption der jeweiligen vibronischen Übergänge

vergleichbar. In diesem Fall gilt eine *Bild-Spiegelbild* Beziehung für Absorptions- und die entsprechende Fluoreszenzbande. Für einen geeigneten Vergleich experimenteller Spektren muss die Frequenzabhängigkeit strahlender Prozesse bei konstantem Übergangsdipolmoment μ_{if} berücksichtigt werden. Absorptionskoeffizienten sind bei gegebener Wellenzahl mit dem Faktor $1/\tilde{\nu}$ zu korrigieren (vgl. Gl. 2.4 und 2.5). Die Emissionsstärke für eine gegebene Wellenzahl kann für spontane Prozesse mit dem Faktor $1/\tilde{\nu}^3$ (siehe Gl. 2.8) korrigiert werden. Weiterhin sind beide Spektren auf eine einheitliche Amplitude in deren Maximum zu überführen.

Die adiabatische Übergangsenergie ($\tilde{\nu}_{adia}$ bzw. E_{adia}) entspricht dem Abstand zwischen den Gleichgewichtsgeometrien zwei elektronischer Potentiale.^[40] Experimentell kann diese Energiedifferenz durch den Schnittpunkt zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektrum ($\tilde{\nu}_{0-0}$ bzw. E_{0-0}) angenähert werden. Eine, wie zuvor beschriebene Korrektur, sollte hierzu erfolgen. Weisen beide Zustände ähnliche ZVPE auf, gilt genähert $E_{adia} \approx E_{0-0}$. Die relative Verschiebung zwischen dem experimentellen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum wird in diesem Zusammenhang als Stokes-Verschiebung $\tilde{\nu}_{Stokes}$ bezeichnet.

2.1.3. Herzberg-Teller-Effekt

In der Condon-Näherung ist das Übergangsdipolmoment unabhängig von der Auslenkung der Atome. Abweichungen zeigen sich, wenn man in einer Taylorreihe das Übergangsdipolmoment um die Gleichgewichtskonfiguration entwickelt. Dabei entspricht der Term nullter Ordnung der Condon-Näherung und verschwindet für symmetrieverbotene Übergänge. Der Term erster Ordnung berücksichtigt die Änderung des Dipolmoments durch die Verzerrung des Moleküls entlang bestimmter Schwingungsmoden.^[45,46] Dies kann zu einer Mischung der elektronischen Komponenten der Wellenfunktion führen. Dabei können Beiträge erlaubter Übergänge in der Beschreibung der am Übergang beteiligten Zustände an Gewicht gewinnen.^[47] Man spricht dann vom sogenannten "Intensity Borrowing", d.h. durch die Beimischung von Anteilen erlaubter Übergänge wird die betreffende Übergangsstärke erhöht. Dieser Effekt ist als Herzberg-Teller-(HT)-Kopplung bekannt.^[45,46]

Experimentell kann eine effektive HT-Kopplung strahlender Ubergänge durch linear polarisiertes Licht untersucht werden. Verglichen mit natürlich polarisiertem Licht äußert sich dies in Unterschieden der Schwingungsprogressionen von Absorptions- und Emissionsspektren. Zusätzlich kann auch eine fehlende Bild-Spiegelbild Symmetrie darauf hinweisen.^[48,49] Rotationsaufgelöste UV/Vis-Spektroskopie liefert ebenfalls einen Zugang zur Detektion HT aktiver Moden.^[50,51]

Für strahlende Übergänge basiert diese auf Abweichungen der FC-Näherung, demnach ist die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen nicht allein durch deren FC-Faktoren bedingt.^[46] Zur Berechnung HT kopplungsfähiger Moden müssen, entsprechend der Eigen-

moden jedes Potentials, viele FC-Integrale benachbarter Zustände berücksichtigt werden, dies stellt jedoch eine zu hohe Herausforderung für derzeitige Rechensysteme dar.^[45] In dieser Arbeit wurde die Beteiligung HT aktiver Moden bzw. der daraus resultierenden Signalverstärkung anhand leicht verzerrter Geometrien berechnet. Für einen gegebene ZPVE wurde diese Schwingungsmode leicht zusätzlich - aus der Molekülebene heraus (oop engl.: out of plane) - ausgelenkt. Für insgesamt 200 Stichproben wurde mit diesem Verfahren die HT verstärkte Übergangsstärke berechnet.

2.1.4. Lösemitteleffekte

Im Vakuum können vibronische Übergänge zwischen elektronischen Zuständen in der Regel beobachtet werden. In kondensierter Phase sorgen intermolekulare Wechselwirkungen mit den Lösemittelmolekülen für eine Verbreiterung der einzelnen Schwingungsmodenprofile. Aufgrund thermischer Bewegungen werden in einem Ensemble Unterschiede in den lokalen Solvensumgebungen der Probemoleküle verursacht. Abweichende Solvatationszustände bedingen entsprechend leicht unterschiedliche Anregungsenergien und sorgen somit für eine breitere Verteilung.^[30,33,52,53] In sehr unpolaren Medien, die nur schwache van-der-Waals Wechselwirkungen ausbilden können, ist die Beobachtung von Schwingungsprogressionen oft noch möglich. Mit steigender Polarität des Lösemittels können sich zusätzlich Dipol-Dipol Wechselwirkungen ausbilden. Protische Lösemitteln erlauben weiterhin die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. In letzteren sind häufig keine Schwingungsprogressionen sichtbar.^[24]

Zusätzlich kann in kondensierter Phase auch eine Verschiebung der Übergangsenergien beobachtet werden (siehe Abb. 2.6, links). Diese Effekte resultieren aus Veränderungen der Ladungsverteilung bei elektronischer Anregung. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt, wenn sich mit der Anregung das Dipolmoment ändert. Unterschiedliche Solvatationsenergien für den initialen und finalen Zustand sind die Folge. Die relative Absenkung dieser Zustände zueinander sorgt, gegenüber Vakuum, für verringerte oder erhöhte Energiedifferenzen für einen Übergang.

Findet bei der Anregung eine Verringerung des Dipolmoments statt, wird der Grundzustand stärker stabilisiert. Daraus resultiert eine *hypsochrome* Verschiebung (Blauverschiebung) für den Übergang. Dies wird auch als negative Solvatochromie bezeichnet. Liegt im angeregten Zustand ein größeres Dipolmoment vor, geht daraus eine verringerte Energiedifferenz für den Übergang hervor. Diese wird als *bathochrome* Verschiebung (Rotverschiebung) oder auch positive Solvatochromie bezeichnet. Für $\pi\pi^*$ Übergänge findet häufig eine Erhöhung des Dipolmoments statt, dies ist jedoch nicht zwingend der Fall. In *n*-Orbitalen liegt die Elektronendichte partiell lokalisiert am Heteroatom vor. Diese Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen liefert einen großen Beitrag zur Stabilisierungsenergie des Grundzustands. Durch das Umverteilen von Elektronendichte auf delokalisiert π^* -Orbitale entfällt dieser An-



teil. $n\pi^*$ -Übergänge zeigen daher vor allem mit steigender Protizität des Lösemittels negative Solvatochromie.

Abbildung 2.6.: Links: Schematische Darstellung unterschiedlicher solvatochromischer Verschiebungen verursacht durch Unterschiede der permanenten Dipolmomente von Grund- μ_G und angeregtem Zustand μ_E . Rechts: Schema zur Verdeutlichung der Auswirkung von Solvatationsprozessen auf die Stokes-Verschiebung für das Beispiel $\mu_E > \mu_G$ in polarem Lösemittel (ovale Dipole). Die linke Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [53] erstellt, für die rechte wurde Ref. [24] genutzt.

Eine zentrale Frage dieser Arbeit behandelt die ungewöhnlich große Stokes-Verschiebung der P's. Für Moleküle, deren Dipolmoment mit einer elektronischen Anregung eine starke Änderung erfährt, kann dies durch die Solvatationsenergie des Solvens hervorgerufen werden (vgl. Abb. 2.6, rechts). Im Grundzustand liegt die energetisch günstigste Orientierung der Solvensmoleküle um das Molekül vor. In Folge der lichtinduzierten Umverteilung von Elektronendichte weisen diese anschließend eine ungünstige Ausrichtung auf. Gemäß des FC-Prinzips erfolgt der vertikale Übergang zunächst in die FC-Region des angeregten Zustands. Anschließend erfolgt die Reorganisation der Lösemittelmoleküle mit einhergehender Relaxation des angeregten Niveaus. Die Solvatation ruft, ähnlich wie Schwingungsrelaxationen, Änderungen der Energieabstände zwischen Zuständen hervor. Diese äußern sich mit ausreichender Zeitauflösung des Experiments in variierenden Bandenpositionen und -formen.^[54] Für kleine Solvensmoleküle, wie Acetonitril oder Wasser, wird ein Großteil der Solvatationsenergie in unter 300 fs frei. Langsame Prozesse sind für diese Moleküle nach 10 ps weitestgehend abgeschlossen.^[54,55] Erfolgt ein strahlender Übergang in den Grundzustand findet dieser wiederum in dessen FC-Region statt. Erneut liegen die Solvensmoleküle in einer ungünstig Orientierung vor und eine Reorganisation erfolgt. Stark unterschiedliche Stabilisierungen von Grundzustand und angeregtem Zustand resultieren in einer großen Stokes-Verschiebung.

2.2. Nicht-strahlende Prozesse

Als nicht-strahlende Prozesse werden Übergänge zwischen elektronischen Zuständen ohne die Abgabe oder Aufnahme von Photonen bezeichnet. Diese finden zunächst isoenergetisch zwischen elektronischen Zuständen statt. Die Energie wird in Schwingungsenergie eines energetisch tieferen elektronischen Zustands umgewandelt. In der *Regel* nimmt die Ratenkonstante nichtstrahlender Prozesse exponentiell mit steigender *Energie-Lücke* zwischen den elektronischen Zuständen ab. Auf diesem Zusammenhang fußt die *Regel nach Kasha*, welche besagt, dass die Emission aus dem untersten elektronisch angeregten Zustand der jeweiligen Multiplizität erfolgt. Da die Dichte elektronischer Zustände mit steigender Anregungsenergie zunimmt, ist deren energetischer Abstand verringert. Liegt die Besetzung eines höheren Zustands vor, sind alle Übergänge in darunter liegende Zustände schnell, verglichen mit der größten Energielücke zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand.

Die Berechnung der Ratenkonstanten nicht-strahlender Prozesse k_{nr} kann im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie erfolgen. Im Gegensatz zu strahlenden Übergängen, die durch das elektromagnetische Wechselfeld einer periodischen Störung unterliegen, gelten nicht-strahlende Prozesse für konstante Störungen.^[34] Liegt eine schwache Störung vor, können nicht-strahlende Prozesse durch einen Ausdruck beschrieben werden, welcher im Allgemeinen als *Fermi's goldene Regel* (Gl. 2.15) bezeichnet wird.

$$k_{nr} = \left\langle \frac{2\pi}{h} \left| H_{if} \right|^2 \rho \cdot FC \right\rangle_T \tag{2.15}$$

In der hier relevanten Formulierung wird anhand des Matrixelements H_{if} die elektronische Kopplung zwischen initialem *i* und finalem *f* Zustand beschrieben. Die Anzahl der besetzbaren Endzustände bezogen auf ein gegebenes Energieintervall (Zustandsdichte) ρ , wird in dem aufgeführten Ausdruck (Gl. 2.15) mit FC-Faktoren *FC* gewichtet. Für Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunkts erfolgt zusätzlich eine thermische *T* Mittlung. Grundsätzlich können zwei Fälle nicht-strahlender Prozesse unterschieden werden, der Übergang findet als IC unter Erhalt der Multiplizität statt oder ein ISC mit einhergehender Spinänderung.

Für die IC spielen vor allem vibronische Kopplungen (VC, *engl.: vibronic coupling*) eine Rolle. Gleichen sich die Energien der elektronischen Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand für eine gegebene Geometrie an, stellt dies eine konische Durchdringung (CI, *engl.: conical intersection*) zwischen den elektronischen Zuständen dar und erlaubt damit eine sehr schnelle IC.^[56]

Die Spinumkehr der ISC kann, die Drehimpulserhaltung voraussetzend, durch eine Änderung des Bahndrehimpuls kompensiert werden. Besonders ausgeprägt ist die Kopplung zwischen Spin und Bahn (SOC, *engl.: spin orbit coupling*) demnach, wenn sich der Charakter des Zustands

ändert. Anhand des SOC-Operators können die *El-Sayed-Regeln* abgeleitet werden. Diese prognostizieren besonders schnelle Übergänge, wenn die Spinumkehr durch eine Änderung des Bahndrehimpulses kompensiert werden kann. Die ISC zwischen $n\pi^* \to \pi\pi^*$ und $\pi\pi^* \to n\pi^*$ Zuständen gilt als erlaubt. Übergänge zwischen $\pi\pi^* \to \pi\pi^*$ und $n\pi^* \to n\pi^*$ Zuständen als verboten. Auch verbotene Übergänge zwischen beispielsweise ${}^1\pi\pi^* \to {}^3\pi\pi^*$ Zuständen können erhöhte ISC Ratenkonstanten k_{ISC} aufweisen. HT-Kopplungen rechtfertigen einen Anstieg der Konstante k_{ISC} um zwei Größenordnungen.^[57]

2.3. Elektrontransfer

Die elektronische Anregung eines Moleküls sorgt sowohl für eine Erhöhung des Elektronenaffinität als auch der Ionisierbarkeit. Stoffe, die bereits im Grundzustand ein hohes Reduktionsoder Oxidationspotential aufweisen, stellen somit potente Akzeptoren *A* bzw. Donoren *D* für einen PET dar. Liegt ein Donor-Akzeptor-Paar im Grundzustand ohne Ladung vor, führt der PET zur Ausbildung eines Ionenpaars. Im Fall der Phthalimide werden diese elektronisch angeregt und dienen im Anschluss als Akzeptor, der PET läuft dann nach folgendem Schema ab:

$$\mathsf{D} + \mathsf{A}^* \longrightarrow \mathsf{D}^{\bullet +} + \mathsf{A}^{\bullet -}$$

Die Ausbildung eines Ionenpaars findet nicht statt, wenn ein Partner bereits als ionische Spezies vorliegt. Dies trifft auf die untersuchten Carbonsäurederivate der P's in wässriger Lösung zu. In diesem Fall sorgt der PET für die Verschiebung einer negativen Ladung nach folgendem Schema:

$$\mathsf{D}^- + \mathsf{A}^* \longrightarrow \mathsf{D}^{\bullet} + \mathsf{A}^{\bullet}$$

Zur vereinfachten Interpretation von Messergebnissen wurde für Messungen an diesen Derivaten eine vollständige Dissoziation gewährleistet. Hierzu lag der pH-Wert einer Probenlösung deutlich über dem pK_S der Säure (vgl. Abschnitt 4.7).

Marcus'-Theorie liefert einen Zugang zur Berechnung der Ratenkonstante des PET k_{ET} . Diese leitet sich aus der Fermi's goldener Regel für nicht-strahlende Übergänge ab.^[58,59,60] Für hohe Temperaturen oder kleine Schwingungsfrequenzen ($h\nu \ll k_BT$) können die gewichteten FC-Faktoren durch einen Exponentialfunktion genähert werden.^[61] Daraus resultiert folgender Ausdruck:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{H_{AD}^2}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \cdot e^{\frac{\Delta G^{\ddagger}}{k_B T}}.$$
 (2.16)

Dieser enthält neben der Boltzmann-Konstante k_B das Planckschen Wirkungsquantum h und als temperaturabhängiger Prozess die Temperatur T. Der Term H_{AD} beschreibt die elektro-

nische Kopplung für einen Übergang zwischen neutralem Donor-Akzeptor-Paar und dem entsprechenden Resultat des ET.^[59] Für diesen Beitrag ist eine exponentielle Abnahme mit wachsendem Abstand zwischen Akzeptor und Donor zu erwarten.^[61] Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^{\ddagger} für den ET resultiert aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG^{0} und der Reorganisationsenergie λ . Letztere berücksichtigt mit dem ET einhergehende Änderungen von Bindungslängen und -winkeln, sowie die Umorientierung der Solvenshülle. Zwischen λ und ΔG^{\ddagger} besteht der folgende Zusammenhang (Gl. 2.17):

$$\Delta G^{\ddagger} = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda}.$$
(2.17)

Für exergone Reaktionen ($\Delta G^0 < 0$) berücksichtigt dieser Ausdruck, dass die Ratenkonstante des Elektrontransfers k_{ET} nur dann maximal wird, wenn $|\Delta G^0|$ und λ gleich groß sind (vgl. Abb. 2.7). Entgegen der Erwartungen sinkt die Ratenkonstante trotz steigender Triebkraft, wenn $|\Delta G^0| > \lambda$. Dieses Verhalten wird häufig als *Marcus invertiert* bezeichnet. Mit der klassischen Betrachtung nach Gl. 2.16 zeigt die logarithmierte Ratenkonstante k_{ET} einen paraboloiden Verlauf mit steigender Triebkraft (siehe Abb. 2.7). Eine Erweiterung, die Beiträge hochfrequenter Schwingungszustände zur Ratenkonstanten k_{ET} berücksichtigt, resultiert in einer weniger starken Abnahme der Ratenkonstante im Marcus invertierten Bereich (semiklassisch).^[62]


Abbildung 2.7.: Links: Auftragung der freien Energie eines Reaktanden bestehend aus Akzeptor (A) und Donor (D) und den Produkten des ET für unterschiedlich stark exergonische Reaktionen ($\Delta G < 0$). Für die Fälle $|\Delta G^0| < \lambda$ (blau), $|\Delta G^0| = \lambda$ (grün) und den inversen Marcus-Bereich mit $|\Delta G^0| > \lambda$ als stark exergonische Reaktion (rot). Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [63] erstellt; Rechts: Schematische Darstellung der logarithmisch aufgetragenen k_{ET} gegen die negative freie Reaktionsenthalpie. Die Farbcodierung liefert einen Bezug zur linken Darstellung, indem die Bereiche für unterschiedliche Verhältnisse zwischen λ und $|\Delta G^0|$ entsprechend eingefärbt sind. Das klassische Verhalten resultiert aus Gl. 2.16, der semi-klassische Verlauf integriert zusätzlich die Beiträge von Quantenzuständen. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [60] erstellt.

Die freie Reaktionsenthalpie des PET ΔG^0_{PET} kann durch einen von Rehm und Weller aufgestellten Ausdruck abgeschätzt werden (Gl. 2.18). Dieser nutzt das elektrochemische Reduktionspotential des Akzeptors $E_{A/A^{\bullet-}}$ und das Oxidationspotential des Donors $E_{D^{\bullet+}/D}$.

$$\Delta G_{PET}^0 = -e_0(-E_{D^{\bullet+}/D} + E_{A/A^{\bullet-}}) - E_{0-0} - \Delta G_W$$
(2.18)

Die Umrechnung der Potentiale in thermodynamische Energieeinheiten erfolgt mit der negativen elektrischen Elementarladung e_0 . Werden ausschließlich die Redoxpotentiale der Partner berücksichtigt, kann damit der Elektrontransfer aus dem elektronischen Grundzustand beschrieben werden. Für einen PET wird zusätzlich die adiabatische Anregungsenergie E_{0-0} des elektronisch angeregten Partners berücksichtigt. Diese stellt unter Vernachlässigung der Entropie (ΔS) das Gegenstück der freien Reaktionsenthalpie des angeregten Zustands dar ΔG^{0-0} [64] Der *Coulomb-Term* ΔG_W (Gl. 2.19) ist der Arbeitsterm dieser Gleichung. Mit diesem wird die Stabilisierung der gebildeten gegensätzlichen Ladungen berücksichtigt.

$$\Delta G_W = \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}.$$
(2.19)

Mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und der Elementarladung e_0 ist dieser Ausdruck auf elektrostatische SI-Einheiten bezogen. Anhand des Terms $(1/\epsilon_r \cdot r)$ wird deutlich, dass der Arbeitsterm mit steigender Polarität des Dielektrikums ϵ_r und dem Abstand r der Ladungen an Bedeutung verliert. Für das Betragsquadrat des elektronischen Kopplungsmatrixelements $|H_{AD}|^2$ ist eine exponentielle Abnahme (Gl. 2.20) mit dem Abstand zwischen Akzeptor und Donor r_{AD} zu erwarten^[61]

$$|H_{AD}|^2 = |H_{AD,0}|^2 \cdot e^{-\beta \frac{(r_{AD} - r_0)}{2}}.$$
 (2.20)

Mit dem minimalen Abstand des Akzeptor-Donor-Paars r_0 liefert das Betragsquadrat des elektronischen Kopplungsmatrixelements entsprechend einen maximalen Beitrag $|H_{AD,0}|^2$. Die Konstante β charakterisiert die Abnahme der Kopplung mit dem Abstand und nimmt meist Werte von 0,8-1,2 Å⁻¹.^[61] Sind die FC-Faktoren eines gegebenen Akzeptor-Donor-Paars genähert unabhängig vom Abstand r_{AD} , kann die Ratenkonstante k_{ET} durch die Abstandsabhängigkeit des Kopplungsterms H_{DA} wiedergegeben werden (vgl. Gl. 2.21)

$$k_{ET} = k_0 \cdot e^{-\beta(r_{AD} - r_0)}.$$
(2.21)

Die Ratenkonstante für den PET k_{ET} zeigt eine exponentielle Abnahme mit steigendem Abstand r_{AD} . Entspricht der Abstand r_{AD} dem minimalen Abstand des Akzeptor-Donor-Paars r_0 erreicht die Ratenkonstante den maximal Wert k_0 an. Diese Abstandsabhängigkeit gilt jedoch nur wenn Änderungen weiterer Parameter, wie die der Reorganisationsenergie λ , vernachlässigt werden können.^[61]

2.4. Selbstlöschung

Der Triplettzustand von P's kann durch Moleküle, die im Grundzustand vorliegen, gelöscht werden.^[20] Diese Löschung kann auch durch die gleiche Sorte Molekül erfolgen. Die etwas ungenaue Bezeichnung hierfür ist Selbstlöschung.

$${}^{3}P^{*} + P \longrightarrow 2P$$

Die Lebensdauer des Triplettzustands τ_T wird somit durch einen zusätzlichen Zerfallskanal mit der Ratenkonstante für die Selbstlöschung k_{SQ} verringert. Dieser Prozess ist durch die solenvsabhängige Diffusionsratenkonstante k_d , mit der zwei Moleküle zueinander diffundieren können, limitiert ($k_{SQ} \le k_d$). Des Weiteren steigt die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens mit der Konzentration der Probemoleküle c_P . Die beobachtbare Ratenkonstante für den Zerfall des Tripletts $k_T(c_P)$ steigt linear mit c_P . Die konzentrationsunabhängige Zerfallsrate k_T für $c_P \rightarrow 0$ (Gl. 2.22) kann durch zeitaufgelöste Messungen mittels einer Konzentrationsreihe bestimmt werden.

$$k_T(c_P) = k_T(c_P \to 0) + k_{SQ} \cdot c_P \tag{2.22}$$

3. Angewandte Methoden

Die unmittelbar nach Anregung ablaufenden photophysikalischen und -chemischen Prozesse in P's wurden durch Messungen mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich untersucht. In der Arbeitsgruppe für Femtosekundenspektroskopie von Prof. Dr. Peter Gilch können transiente Absorptionssignale (TA) und Fluoreszenzzerfälle (*Kerr-Schalter*) mit einer Auflösung von ~ 100 fs (1 fs=10⁻¹⁵ s) detektiert werden. Mit der fs-TA können Signaländerungen in einem Zeitfenster von ~ 100 fs $- \sim 3$ ns beobachtet werden. Der Kerr-Schalter eignet sich vor allem zur Messung schneller Fluoreszenzzerfälle (≤ 10 ps).^[65] Langlebigere Chromophore (≥ 10 ps) wurden im Institut für Molekulare Physikalische Chemie von Prof. Dr. Claus Seidel durch Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählung (TCSPC, *engl.: time-correlated single photon counting*) untersucht. Anhand von Blitzlichtphotolyse Messungen wurden TA Änderungen in einem Zeitfenster von ~ 100 ns bis in den Mikrosekundenbereich beobachtet. Daraus geht hervor, dass Signaländerungen zwischen 3 und 100 ns außerhalb des einsehbaren Zeitbereichs liegen. Im Folgenden sind die in dieser Arbeit angewandten Messmethoden qualitativ erläutert. Eine detaillierte Beschreibung der Durchführung sowie die Parametern der jeweiligen Messungen und beteiligten Personen findet sich im Kapitel *Experimentelle Details*.

3.1. Spektroskopie mit Femtosekundenauflösung

Elektronische Ausleseverfahren wie TCSPC sind auf eine Auflösung im Pikosekundenbereich limitiert. Einblicke in schnellere Prozesse können unter Einsatz zwei kurzer Laserimpulse gewonnen werden.^[66] Diese Methoden erfordern zunächst die Anregung der Probe mit einem Pump-Impuls. Der zweite Impuls ermöglicht die Abfrage der angeregten Probe. Eine variable Verzögerungsstrecke (Delay) erlaubt die Abfrage verschiedener Zeitpunkte relativ zur Anregung.

In der Praxis, wie auch in dieser Arbeit, werden Impulse häufig von einem Titan-Saphir basierten Laser-Verstärker-System erzeugt, die eine Zentralwellenlänge von ~800 nm aufweisen. Alle erzeugten Impulse werden durch Strahlteiler auf zwei Arme der Aufbauten verteilt. Eine geeignete Wellenlängenkonversion des Ausgangslichts (800 nm) kann für die hier explizit beschriebenen Aufbauten auf zwei Arten erreicht werden. Mit einem Teilstrahl können in einem kommerziell erworbenen nicht-kollinearen optisch parametrischen Verstärker (NOPA, *noncollinear optical parametric amplifier*) Wellenlängen zwischen 490-740 nm erzeugt werden.^[67] In nicht-linearen Kristallen (hier: BBO, β -Bariumborat) können diese frequenzverdoppelt (SHG, *engl.: second harmonic generation*) werden.^[68] Alternativ kann aus einem weiteren Teilstrahl einfach SHG (400 nm) oder mit diesem durch ein zusätzliches BBO (Typ-II) und dem Restlicht der Fundamentalen (800 nm) die Summenfrequenz (266 nm) generiert (SFG, *engl.: sum frequency generation*) werden. Für den Pump-Impuls steht somit theoretisch ein spektrales Fenster von 245-370 nm, 400 nm und 490-740 nm zur Verfügung.

3.1.1. fs-Transiente UV/Vis-Spektroskopie

Bei dieser Methode wird die durch den Pump-Impuls angeregte Probe mit einem Probe-Impuls abgefragt. Dieser Impuls liefert die photoinduzierten Änderungen in der Transmission und ist daher idealer Weise spektral breit.^[69] Die Delay-Strecke ermöglicht eine Abfrage des Systems zu definierten Zeitpunkten t_D relativ zur Anregung. Für jeden Zeitpunkt wird das Signal des Probe-Impuls in Anwesenheit $I(\lambda, t_D)_{pump/probe}$ und Abwesenheit $I(\lambda)_{probe}$ des Pump-Impuls als Funktion der Detektionswellenlänge λ detektiert. Analog zur Absorption wird die Differenzabsorption $\Delta A(\lambda, t_D)$ aus dem Verhältnis von Intensitäten bestimmt. Das Signal $I(\lambda)_{probe}$ dient hierzu als Referenzspektrum (siehe Gl. 3.1).

$$\Delta A(\lambda, t_D) = -\log\left(\frac{I(\lambda, t_D)_{pump/probe}}{I(\lambda)_{probe}}\right)$$
(3.1)

Die ermittelten Signale $\Delta A(\lambda, t_D)$ können drei Beiträge enthalten (siehe Abb. 3.1), die aufgrund der Verrechnung positive oder negative Werte annehmen können. Die Absorption der angeregten Zustände (ESA, *engl.: excited state absorption*) liefert positive Signale, für diese gilt $\Delta A(\lambda, t_D) > 0$. Negative Änderungen erscheinen durch die Absorption des Grundzustands als Grundzustandsausbleichen (GSB, *engl.: ground state bleach*) sowie der SE, für diese ist $\Delta A(\lambda, t_D) < 0$. Die detektierten Photonen können nicht nach ihrem Entstehungsprozess differenziert werden, es wird daher immer ein gemischtes Signal erhalten. Sofern SE nicht durch die ESA kompensiert wird, liefert diese die Lebensdauer des fluoreszierenden Zustands. Ist die SE nicht sichtbar, muss die Lebensdauer durch Fluoreszenzmessungen ermittelt werden.



Abbildung 3.1.: Veranschaulichung der unterschiedlichen Signalbeiträge bei der Abfrage des angeregten Systems in Anwesenheit (links) und Abwesenheit (mittig) des Pump-Impuls. Hauptsächlich besetzte Zustände sind mit schwarzen Linien gekennzeichnet. Rechts sind die resultierenden Signalbeiträge aufgeführt.

Liegt zu einem betrachteten Zeitpunkt t_D nur eine transiente Spezies vor, kann die Differenzabsorption ΔA über ein modifiziertes Lambert-Beer Gesetz ausgedrückt werden (siehe GI. 3.2).

$$\Delta A(\lambda, t_D) = \Delta \varepsilon(\lambda) \cdot c^*(t_D) \cdot d \tag{3.2}$$

Diese Definition beinhaltet die Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta \varepsilon$ der beteiligten Zustände in Abhängigkeit der Konzentration angeregter Moleküle $c^*(t_D)$ und der effektiven Schichtdicke d. Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta \varepsilon$ enthalten neben den Absorptionskoeffizienten des jeweilig angeregt vorliegenden Zustands auch die des Grundzustands. Letztere werden aufgrund der Berechnung nach Gl. 3.1 als negative Beiträge berücksichtigt. Einen ebenfalls negativen Beitrag stellt die SE des jeweilig angeregten Singulettzustands dar.

Liegt mehr als eine Spezies vor, wird deren Beteiligung am Signal durch entsprechende Summation der Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta \varepsilon(\lambda)$ und der Konzentration angeregter Moleküle $c^*(t_D)$ berücksichtigt. Diese Konzentration $c^*(t_D)$ ist grundsätzlich eine zeitabhängige Größe. Mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich kann unmittelbar nach der Anregung $(t_D = 0)$ die alleinige Besetzung des initial besetzten Singulettzustands angenommen werden. Für eine Abschätzung der Konzentration angeregter Moleküle $c^*(t_D)$ anhand experimenteller Parameter (Gl. 3.3) darf maximal ein Photon pro Probemolekül absorbiert werden. Hierzu ist ein deutlicher Überschuss von Probemolekülen bzw. eine entsprechend geringe Impulsenergie E_{Pump} notwendig. In diesem Fall kann die Konzentration der Photonen, unter Berücksichtigung der Absorption $A(\lambda_{exc})$, mit $c^*(t = 0)$ gleichgesetzt werden.

$$c^*(t=0) = \frac{E_{Pump} \cdot \lambda_{exc}}{h \cdot c_0 \cdot N_A \cdot V} \cdot (1 - 10^{-A(\lambda_{exc})})$$
(3.3)

Die Energie eines einzelnen Anregungsphotons kann durch die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 , dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Anregungswellenlänge λ_{exc} berechnet werden. Durch Division mit der Avogadro-Konstante N_A wird die Photonenzahl in eine Stoffmenge umgerechnet. Aus den Energien eines Impuls E_{Pump} und der des einzelnen Photons wird die Anzahl der Photonen im Impuls bestimmt. Durch den Bezug auf das jeweilige Anregungsvolumen V kann so eine Photonenkonzentration bzw. c^* erhalten werden. Zur Berechnung von V können verschiedene Ansätze verwendet werden. Die wohl einfachste Näherung ist die Annahme eines zylindrischen Volumens. Dieses kann durch die Schichtdicke der Küvette und dem Durchmesser des Pump-Impuls berechnet werden.

Eine detaillierte Beschreibung für eine Umsetzung dieser Messmethode wurde bereits gegeben.^[27,70,71] Diese weicht jedoch an einigen Stellen von der in dieser Arbeit verwendeten ab und soll daher im Folgenden noch einmal erläutert werden. Zunächst wird das Laserlicht des fs-Laser-Verstärker-Systems durch einen Strahlteiler auf zwei Strahlengänge aufgeteilt. Die Konversion des Anregungslicht kann wie unter Anschnitt 3.1 auf zwei Arten erreicht werden. Beide Varianten weisen unterschiedliche Wegstrecken auf. Die längste Weglänge liegt im NOPA vor. Diese kann durch eine entsprechende Verlängerung des Probe-Strahls ausgeglichen werden. Die Einkopplung der im NOPA erzeugten Impulse zum Experiment wird durch einen Klappspiegel realisiert. Die verstellbare Verzögerungsstrecke (\sim 40 cm) befindet sich im Strahlengang der Pump-Impulse (siehe Abb. 3.2). Der Strahl passiert diese Strecke viermal, sodass insgesamt eine Wegstrecke von etwa 1 m bzw. eine Verzögerungszeit von 3,3 ns erreicht werden kann. Der Strahl passiert anschließend ein Bündeldurchmesser reduzierendes Teleskop, bestehend aus zwei hintereinander befindlichen Linsen. Zur Regulation der Anregungsintensität dient ein Abschwächer, bestehend aus einer drehbaren $\lambda/2$ -Platte und einem Drahtgitterpolarisator. Die Durchlassrichtung des Polarisators hat dabei der einfallenden Polarisationsrichtung zu entsprechen; für die Ausgabe des NOPA's dementsprechend senkrecht zur Fundamentalen. Anschließend können im Strahlengang bis zu zwei BBO's hintereinander platziert werden, zur Erzeugung der gewünschten Wellenlänge. Drei dichroitische Spiegel reflektieren nur das gewünschte Anregungslicht zum Probenort. Mit Hilfe einer weiteren $\lambda/2$ -Platte kann die Polarisationsrichtung des Pump-Impulses relativ zum Probe-Impuls auf den magischen Winkel von 54,7°eingestellt werden. Signaländerungen bedingt durch die Rotationsdiffusion der Probemoleküle können somit unterdrückt werden.^[24,72] Anschließend wird das Strahlenbündel durch eine Linse auf den Probenort fokussiert.



Abbildung 3.2.: Detailliertes Schema des Aufbaus für transiente Absorptionsmessungen mit Femtosekundenauflösung. Die Konvertierung der Wellenlänge des Lichts ist durch unterschiedliche Einfärbung gekennzeichnet. Analog repräsentieren ausgefüllte Farben der Spiegel die Oberflächen von dichroitischen (violett) und Silberspiegeln (blau). In den Strahlengängen sind die Bauteile wie Blenden (A), Chopper (Ch), Linsen (L), Polarisatoren (P) und Verzögerungsplatten ($\lambda/2$) entsprechend markiert. Zusätzlich sind die Positionen Klappspiegel (f) zur Einkopplung der NOPA-Ausgabe mit der notwendigen Verlängerung des Weißlicht-Strahlengangs eingezeichnet.

Findet die Wellenlängenkonversion der Pump-Impulse im NOPA statt, wird der Probe-Strahlengang durch Klappsiegel auf die zusätzliche Weglänge entsprechend verlängert. Das Weißlichtkontinuum des Probe-Impuls wird durch einen Teilstrahl der Fundamentale kurz vor der Probe erzeugt. Hierzu wird aus einem Teilstrahl der Fundamentalen ein Weißlichtkontinuum in einem rotierenden CaF2-Kristall erzeugt.^[73,74,75] Die Weißlichterzeugung ist stark von der Eingangsleistung abhängig. Die Leistung wird zunächst an einem Abschwächer, bestehend aus $\lambda/2$ -Platte und Drahtgitterpolarisator, eingestellt. Der Bündeldurchmesser kann mithilfe einer Blende reguliert werden. Eine anschließende Linse fokussiert die Fundamentale in den rotierenden CaF2-Kristall. Das darin erzeugte und effektiv nutzbare Weißlicht weist einen spektralen Bereich von \sim 310-750 nm auf. Ein weiterer Drahtgitterpolarisator gewährleistet die definierte Polarisationsrichtung des Weißlichts. Anschließend wird der Probe-Impuls durch einen Hohlspiegel wieder fokussiert und über einen zusätzlichen Spiegel mit dem Pump-Impuls in der Probe überlagert. Das von der Probe transmittierte Weißlicht wird von einer Linse kollimiert und über zwei Spiegel durch eine weitere Linse in ein Gitterspektrometer fokussiert. In diesem werden die spektralen Komponenten des Weißlichts räumlich getrennt und anschließend von einem Diodenarray ausgelesen. Ein Langpassfilter für Wellenlängen \geq 450 nm verhindert vor dem Detektionsort des langwelligen Bereichs die Detektion der 2. Beugungsordnung.

Die ermittelten Intensitäten enthalten störende Beiträge, wie den Untergrund in Abwesenheit aller Impulse $I(\lambda, t)_{dark}$ und das Streulicht in ausschließlicher Anwesenheit des Pump-Impuls $I(\lambda, t)_{pump}$. Diese werden zur Verbesserung des Signals detektiert und von den entsprechenden Spektren subtrahiert (vgl. Gl. 3.4).

$$\Delta A(\lambda, t) = -\log\left(\frac{I(\lambda, t)_{pump/probe} - I(\lambda, t)_{pump}}{I(\lambda, t)_{probe} - I(\lambda, t)_{dark}}\right)$$
(3.4)

Eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis (SNR *engl.: signal-to-noise ratio*) erlaubt die Verrechnung unmittelbar aufeinanderfolgend aufgenommener Signal- und Korrekturspektren. Ist das Zeitintervall, indem die Aufnahme eines vollständigen Satzes Spektren erfolgt, ausreichend klein gegenüber langsamer Intensitätsschwankungen des Lasers, wird vereinfacht eine zeitgleiche Detektion zum Zeitpunkt t angenommen (vgl. Gl. 3.4). Zur Realisierung befinden sich zwei rotierende Sektorscheiben (*Chopper*) in den Strahlengängen des Pump- und Probe-Impulses. Der Wiederholrate des Lasers entsprechend werden im Pump-Strahlengang mit einem Viertel dieser Frequenz je zwei aufeinanderfolgende Impulse geblockt und jeweils zwei erreichen den Probenort. Im Probe-Strahlengang wird mit der halben Impulsrate jeder zweite Impuls durch den Chopper geblockt. Die Ausleserate des Diodenarrays entspricht der Impulsrate, somit können so von "Schuss zu Schuss" Referenz- sowie Untergrundspektren (siehe Tab. 3.1) detektiert werden. Durch die geeignete Verrechnung aufeinanderfolgender Spektren nach Gleichung 3.4 werden langsame ($\sim 10^2$ s), Laser bedingte Intensitätsschwankungen des Signals,

automatisch unterdrückt.^[76]

Tabelle 3.1.: Muster der detektierten Spektren innerhalb von vier Impulse durch
die unterschiedlich rotierenden Chopper. Ein geblockter Strahl entspricht dem
Symbol •, ein durchgelassener Impuls dem \circ .

Spektrum	Bezeichnung	Pump	Probe
		250 Hz	500 Hz
Dunkeluntergrund	$I(\lambda, t)_{dark}$	٠	٠
S_0 -Transmission	$I(\lambda, t)_{probe}$	٠	0
Anregungsstreulicht	$I(\lambda, t)_{pump}$	0	٠
transiente Transmission	$I(\lambda, t)_{pump/probe}$	0	0

Der spektral breite Probe-Impuls durchläuft bis zum Probenort verschiedene Materialien. Durch den wellenlängenabhängige Brechungsindex des jeweiligen Materials propagieren die spektralen Komponenten des Probe-Impuls mit unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten. Dies führt zu einem zeitlichen Laufunterschied der Wellenlängenkomponenten (*Chirp*) und somit zur Verlängerung eines zeitlich komprimierten Impuls.^[77] Im fs-TA Experiment resultiert daraus eine wellenlängenabhängige Verschiebung des apparativen Zeitnullpunkts. Diese kann unter Nutzung des optischen Kerr-Effekts in dem jeweiligen Probensolvens ermittelt werden.^[78] Hierzu wird für das linear polarisierte Weißlicht der Weg zum Detektor mit einem senkrecht zur Polarisation des Weißlicht orientierten Polarisator geblockt. Zur Erzeugung des Kerr-Effekts wird die Pump-Intensität angemessen erhöht. Entsprechend der Messeinstellungen wird die Verzögerungsstrecke verfahren und die spektralen Weißlichtkomponenten, die zeitgleich mit dem Pump-Impuls eintreffen, detektiert. Die daraus ermittelbaren Signale stellen eine Faltung der beiden Impulse dar. Diese liefern anhand ihrer Maxima die wellenlängenabhängige Verschiebung des Zeitnullpunkts und darüber hinaus die spektral abhängige Zeitauflösung des Experiments.

3.1.2. fs-Fluoreszenzspektroskopie via Kerr-Effekt

Fluoreszenzspektroskopie mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich beruht auf dem Konzept des optischen Tors. Zur Realisierung dieses Tors kann beispielsweise der optische *Kerr-Effekt* genutzt werden.^[65,66] Dieser basiert auf der Möglichkeit durch Anlegen eines intensiven elektromagnetischen Feldes (Schaltimpuls oder Gate-Impuls) in isotropen Medien anisotropische Eigenschaften bzw. eine Doppelbrechung zu induzieren.^[66] Für die Umsetzung wird zunächst durch einen Polarisator gewährleistet, dass die spontane Emission der angeregten Probe eine konkrete Polarisationsrichtung aufweist. Ein hierzu senkrecht stehender Polarisator, der Analysator, verschließt anschließend für das Licht den Weg zum Detektor. Zwischen

den Polarisatoren wird ein isotropes Medium positioniert. Im Ruhezustand weisen diese in alle Raumrichtungen identische Brechungsindizes auf, somit erfährt die Polarisationsrichtung des Lichts keine Änderung. In Anwesenheit des Gate-Impuls ist das Material doppelbrechend und das einfallende Licht erfährt temporär eine Drehung der Polarisationsrichtung. Für diesen Zeitausschnitt kann ein Teil des Fluoreszenzlichts anschließend den Analysator passieren. Die relative Verzögerung zwischen Anregung und Schalten erlaubt das Abtasten des Fluoreszenzzerfalls in geeigneten Intervallen.

Für schwache elektrische Felder ist der Brechungsindex n(t) zeitunabhängig und kann mit n_0 beschrieben werden. In Anwesenheit des Schaltimpuls erhöht sich entlang dessen Polarisationsrichtung der Brechungsindex im Medium (siehe Gl. 3.5).^[65,68]

$$n(t)_{\parallel} = n_0 + n_2 I(t)_g \tag{3.5}$$

Der nicht-lineare Anteil des Brechungsindex n_2 steht in quadratischer Beziehung zum elektrischen Feld bzw. ist proportional zur Intensität des Schaltimpuls $I(t)_g$. Senkrecht zur Polarisationsrichtung des Gate-Impuls besteht weiterhin der ursprüngliche Brechungsindex n_0 . In Anwesenheit des Schaltimpuls ist das Medium somit doppelbrechend. Die räumlichen Achsen doppelbrechender Medien werden im Bezug auf ihre Symmetrieachse (o.A. *optische Achse*) als parallel (e, engl.: extraordinary) oder senkrecht (o, engl.: ordinary) klassifiziert.^[79] Steht die Polarisationsrichtung des einfallenden Fluoreszenzlichtes nicht exakt parallel oder senkrecht zur o.A., durchlaufen die senkrechten und parallelen Anteile das Medium mit unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten. Daraus resultiert hinter dem Medium eine Phasenverschiebung $\Delta \Phi(t)$ und damit im Allgemeinen eine elliptische Polarisation des Lichts.^[68] Die gesamte Phasenverschiebung $\Delta \Phi(t)$ entlang der Propagationsrichtung ist bedingt durch die Länge des Mediums l, dem nicht-linearen Anteil des Brechungsindexes n_2 und der durchlaufenden Wellenlänge λ_{em} (siehe Gl. 3.6).

$$\Delta \Phi(t)_{em} = \Phi(t)_e - \Phi(t)_o = \frac{2\pi l}{\lambda_{em}} n_2 \tag{3.6}$$

Die Phasenverschiebung des Fluoreszenzlichts sinkt daher mit steigender Wellenlänge.^[65,80] Die Transmission des Lichtes T(t) ist neben der Phasenverschiebung $\Delta\Phi(t)$ vom Winkel zwischen der o.A. bzw. der Polarisationsrichtung des Schaltimpuls und dem Analysator θ abhängig (Gl. 3.7).^[65]

$$T(t) = \sin^2(2\theta)\sin^2\left(\frac{\Delta\Phi(t)_{em}}{2}\right)$$
(3.7)

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass für einen Winkel von θ =45° (sin(90°)=1) die Transmission maximal $T(t)_{max}$ wird. Für diesen Winkel vereinfacht sich die Gleichung (Gl. 3.8). Eine weitere Vereinfachung kann für hinreichend kleine Winkel durch die Kleinwinkelnäherung vorgenommen werden. Durch diese kann die Sinusfunktion durch den Winkel selbst ersetzt werden (Gl. 3.8).

$$T(t)_{max} = \sin^2\left(\frac{\Delta\Phi(t)_{em}}{2}\right) = \sin^2\left(\frac{\pi l}{\lambda_{em}}n_2I(t)_g\right) \approx \left(\frac{\pi l}{\lambda_{em}}n_2I(t)_g\right)^2.$$
 (3.8)

Da die Phasenverschiebung mit zunehmender Wellenlänge sinkt, geht aus dieser Gleichung ebenfalls hervor, dass die Schalteffizienz mit der quadrierten Wellenlänge abnimmt.



Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung des Aufbaus für Fluoreszenzmessungen mit dem optischen Kerr-Effekt. Die Konvertierung der Wellenlänge des Lichts ist durch unterschiedliche Einfärbung gekennzeichnet. Analog repräsentieren die ausgefüllten Farben der Spiegel deren Oberfläche, wie dichroitische (violett), Silber-(blau) oder Goldschichten (orange). In den Strahlengängen sind notwendige Bauteile wie Linsen (L), Cassegrains (C1, C2, C3) und die Polarisatoren (P1, P2) entsprechend markiert. Zusätzlich sind die Positionen der Photodioden (PD1, PD2) eingezeichnet. Farblich gelb hinterlegt ist der Bereich, in dem die Gruppengeschwindigkeitsdispersion des Fluoreszenzlichts Auswirkungen auf den apparativen Zeitnullpunkt zeigt.

Die, während dieser Arbeit eingesetzte, Apparatur basiert auf einer Vorlage, die bereits detailliert charakterisiert wurde.^[80,81,82,83,84,85] Diese ist jedoch an vielen Stellen abgewandelt und wird daher im Folgenden noch einmal beschrieben. Die Anregungswellenlänge kann wie unter Abschnitt 3.1 aufgeführt, aus der Fundamentalen konvertiert werden. Im Anschluss selektieren vier dichroitische Spiegel diese Wellenlänge (siehe Abb. 3.3). Durch eine Linse wird der Anregungsstrahl in die Probe fokussiert. Das am Probenort entstehende Fluoreszenzlicht wird mit einem Cassegrain (C1) gesammelt und kollimiert. Es handelt sich dabei um ein Spiegelobjektiv, bestehend aus einem konkav- und konvex-sphärischen Spiegel. Dies verhindert einen zusätzlichen Chirp, bedingt durch die Dispersion des einzusammelnden Lichts. Durch einen Polarisator (P1) wird die Polarisationsrichtung des kollimierten Strahls gefiltert und anschließend durch ein weiteres Cassegrain (C2) fokussiert. Im Fokus des Strahls durchläuft dieser das Kerr-Medium. Es handelt sich dabei um isotropes Quarzglas (fused silica). Das daraufhin divergierende Licht wird wieder mittels eines Cassegrains (C3) kollimiert und zu einem zweiten Polarisator (P2), dem Analysator, gelenkt. Dessen Transmissionsrichtung steht senkrecht zu P1 und verschließt somit den Weg des Lichts zum Detektor. Eine Passierbarkeit von P2 wird durch den Schaltimpuls erreicht. Dieser wird mit dem Probenlicht räumlich überlagert in das Kerr-Medium fokussiert. Aufgrund seiner hohen Intensität induziert dieser eine Doppelbrechung im Kerr-Medium, wodurch die Polarisationsrichtung des Fluoreszenzlichts gedreht wird. In Anwesenheit des zeitlich kurzen (~80 fs) Schaltimpulses kann somit die spektrale Information der Fluoreszenz detektiert werden. Eine variable Verzögerungsstrecke, die sich bei diesem Aufbau im Strahlengang des Gate-Impuls befindet, erlaubt die Abfrage des Fluoreszenzzerfalls zu definierten Zeitpunkten.

Die Schalt-Effizienz η_G während der apparativen Feinabstimmung kann anhand des Streulichts durch den Pump-Impuls abgeschätzt werden. Hierzu wird die geschaltete Signalintensität am Zeitnullpunkt $I(\lambda)_{\perp G}$ mit dem Signal bei geöffneten Polarisatoren $I(\lambda)_{\parallel}$ in Abwesenheit des Gate-Impuls ins Verhältnis gesetzt (vgl. Gl. 3.9).

$$\eta(\lambda)_G = \frac{I(\lambda)_{\perp G} - I(\lambda)_{\perp}}{I(\lambda)_{\parallel} - I(\lambda)_{\perp}}$$
(3.9)

Beide Signalintensitäten werden zuvor subtraktiv von dem Untergrundsignal bei geschlossenen Polarisatoren $I(\lambda)_{\perp}$ und in Abwesenheit des Schalt-Impuls befreit. Für Wellenlängen unter 300 nm liegt die Schalt-Effizienz bei ≈ 0.1 .^[83]

Die hohe Intensität des Schalt-Impuls führt zu unerwünschten Nebeneffekten, wie Multi-Photonen-Absorption (MPA, *engl.: multi-photon absorption*) durch das Kerr-Medium.^[86,87] Zur Unterdrückung der MPA wird der Schaltimpuls mit einem Teil der Fundamentalen in einem zweistufigen optisch parametrischen Verstärker (OPA, *engl.: optical parametric amplifier*) zu einer Wellenlänge von ~1200 nm konvertiert. In Quarzglas werden damit störende Emissionssignale durch die MPA weitestgehend verhindert.^[80] An den Grenzflächen des Kerr-Mediums führt die Änderung der Brechungsindizes zwischen Luft und Quarzglas zu einer Frequenzverdreifachung^[88] (THG, *engl.: third harmonic generation*) des Gate-Lichts. Mit einer Wellenlänge von ~400 nm kann dieses Signal einen störenden Untergrund darstellen und muss in diesem Fall subtrahiert werden. Für einen störenden Untergrund sorgt zudem auch das Fluoreszenzlicht. Der geschlossene P2 arbeitet nicht perfekt und wird mit abnehmender Wellenlänge zunehmend durchlässig.^[83] Anhand des Pump-Streulichts ist der Kontrast während der Feinabstimmung des Experiments einfach zu bestimmen (siehe Gl. 3.10)

$$C(\lambda) = \frac{I(\lambda)_{\parallel} - I(\lambda)_{dark}}{I(\lambda)_{\perp} - I(\lambda)_{dark}}.$$
(3.10)

Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis des Signals mit geöffnetem P2 $I(\lambda)_{\parallel}$ zu dem Signal mit geschlossenem P2 $I(\lambda)_{\perp}$. Wichtig ist in jedem Fall die Korrektur des Untergrundsignals $I(\lambda)_{dark}$. Unter guten Bedingungen weist der Kontrast für eine Wellenlänge von 266 nm einen

Wert von etwa C(266 nm) \approx 100 auf. Eine Korrektur des durchgelassenen Fluoreszenzlichts ist in jedem Fall notwendig.

Die Aufnahme der Daten erfolgt durch die LabVIEW basierte Messsoftware momo. Diese wurde von Gerald Ryseck in Zusammenarbeit mit Ramona Mundt in der Arbeitsgruppe für Femtosekundenspektroskopie entwickelt. Die Software kombiniert die Ansteuerung der Verzögerungsstrecke mit der Aufnahme von Spektren, sowie das Auslesen der Photodioden. Die Ansteuerung der Sektorscheiben wurde nachträglich durch Martin Huber in Zusammenarbeit mit Ramona Mundt implementiert.

Für eine geeignete Korrektur werden Einzelspektren analog zu den Messeinstellungen der Probespektren aufgenommen. Die Strahlengänge des Pump- und Gate-Strahls werden hierzu abwechselnd, sowie gleichzeitig geblockt. Das Versperren der Strahlengänge kann durch automatisch drehbare Sektorscheiben angesteuert werden. Im Gegensatz zur fs-TA wird bei dieser Methode keine Referenzierung vorgenommen. Es werden daher nur einmalig Untergrundspektren zur Korrektur aufgenommen. Analog ist jedoch das Schema nach dem die Strahlengänge zur Erzeugung geeigneter Korrekturspektren geblockt werden (siehe Tab. 3.2). Die für defi-

Tabelle 3.2.: Schema zum Versperren der Strahlengänge zur Erzeugung geeigneter Korrekturspektren. Ein geblockter Strahl entspricht dem Symbol •, ein durchgelassener Impuls dem o. $I(\lambda, t)_{pump/gate}$ entspricht der Fluoreszenzmessung zu einer definierten Verzögerungszeit nach der Anregung t_D . Einmalig aufgenommen werden der Dunkeluntergrund $I(\lambda)_{dark}$, Gate-Untergrund $I(\lambda)_{gate}$ und das Streulicht der Anregung $I(\lambda)_{pump}$.

Spektrum	Bezeichnung	Pump	Probe
Dunkeluntergrund	$I(\lambda)_{dark}$	•	•
Gate-Untergrund	$I(\lambda)_{gate}$	•	0
Anregungsstreulicht	$I(\lambda)_{pump}$	0	•
${\sf Signal} + {\sf Untergrund}$	$I(\lambda, t_D)_{pump/gate}$	0	0

nierte Zeitpunkte nach der Anregung t_D aufgenommenen Spektren $I(\lambda, t_D)_{pump/gate}$ enthalten neben dem geschalteten Fluoreszenzlicht Untergrundsignaturen. Das durchgelassene Fluoreszenz und Pump-Streulicht wird mit $I(\lambda)_{pump}$ und das Signal der THG des Gate-Impuls mit $I(\lambda)_{gate}$ detektiert. Zusätzlich enthalten alle Spektren den Dunkeluntergrund $I(\lambda)_{dark}$. Dieser wird ohne Skalierung von den Spektren subtrahiert, bevor weitere Korrekturen erfolgen.

Intensitätsschwankungen in der Ausgangsleistung des Lasers werden auf die messbaren Signalstärken übertragen. Im Gegensatz zur TA wird die Fluoreszenz als absolutes Signal ausschließlich subtraktiv korrigiert. Dies kann Laser bedingtes Rauschen nicht unterdrücken. Zur Verbesserung des *Signal-Rausch-Verhältnis* (SNR, *engl.: signal-to-noise ratio*) schreiben zwei Photodioden die langsamen Intensitätsschwankungen (10^2 s) des Pump- $P(t_D)$ und GateImpuls $G(t_D)$ zeitgleich während der Aufnahme einzelner Fluoreszenzspektren $I(\lambda, t_D)_{pump/gate}$ mit.^[81,83]

Die einmalige Aufnahme der Korrekturspektren $(I(\lambda)_{pump} \text{ bzw. } I(\lambda)_{gate})$ berücksichtigt keine zeitabhängigen Signalschwankungen. Die Spektren werden daher mit den zeitlichen Intensitätsverläufen der entsprechenden Photodiode skaliert. Zusätzlich werden die Verläufe auf die Intensität zum Zeitpunkt der Aufnahme des Fluoreszenz- (P_0) bzw. des THG-Untergrunds (G_0) skaliert. Der durch den Pump-Impuls verursachte Untergrund des Fluoreszenz- und gestreuten Lichtes steigt linear mit der Pump-Intensität. Die THG des Gate-Impuls, als nicht-linearer Prozess dritter Ordnung, steigt mit der dritten Potenz der Gate-Intensität. Dies wird ebenfalls bei der Skalierung berücksichtigt. Die geeignet skalierten Korrekturspektren werden anschlie-Ben von den $I(\lambda, t_D)_{pump/gate}$ Spektren subtrahiert und das reine geschaltete Fluoreszenzlicht erhalten (siehe Gl. 3.11, Ausdruck in eckigen Klammern).

$$F(\lambda, t_D) = \left[I(\lambda, t_D)_{pump/gate} - I(\lambda)_{pump} \cdot \left(\frac{P(t_D)}{P_0}\right) - I(\lambda)_{gate} \cdot \left(\frac{G(t_D)}{G_0}\right)^3 \right]$$

$$\cdot \frac{P_0}{P(t_D)} \cdot \left(\frac{G_0}{G(t_D)}\right)^2$$
(3.11)

Die korrigierten Spektren weisen jedoch weiterhin Signalschwankungen auf. Diese können ebenfalls mit den Intensitätsverläufen der Photodioden verringert werden. Hierzu wird das Signal durch die Verläufe dividiert. Die Skalierung der Intensitätsverläufe erfolgt multiplikativ mit den Intensitäten zum Aufnahmezeitpunkt der Korrekturspektren (P_0 bzw. G_0). Da die Fluoreszenz linear mit der Pump-Intensität steigt wird zur Glättung des Signals der Ausdruck $\frac{P_0}{P(t_D)}$ benutzt. Die Effizienz des optischen Schaltens hängt jedoch quadratisch von der Intensität des Gate-Impuls ab. Diese Signalschwankungen können durch den Ausdruck $\left(\frac{G_0}{G(t_D)}\right)^2$ unterdrückt werden.

Die im Anschluss aufgelisteten Korrekturen werden durchgeführt, nachdem die Probemessung um störende Lösemittelbeiträge korrigiert wurde. Für diese Korrektur wird das Solvens analog zur Probe gemessen und korrigiert. Diese Spektren werden anschließend nach geeigneter Skalierung (siehe Abschnitt 3.1.3) subtrahiert.

Diese Korrektur der Emissionsspektren kann spektrale Verzerrungen, durch die Sensitivität $Sens(\lambda)$ der im Aufbau befindlichen Komponenten, nicht entfernen. $Sens(\lambda)$ kann mit Hilfe des Schwarzen Strahlers bestimmt werden. Dieser strahlt ein ideales Spektrum ($I(\lambda)_{ideal}$) ab, das anhand der folgenden Formel (Gl. 3.12) berechnet wird.

$$I(\lambda)_{ideal} = \frac{2\pi c_0}{\lambda^4} \frac{1}{e^{(\frac{hc_0}{\lambda k_B T})} - 1}$$
(3.12)

Neben den Naturkonstanten für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 , des Planckschen Wirkungsquantum h und der Boltzmann-Konstante k_B ist das Spektrum des Strahlers temperaturabhängig T. In Abhängigkeit der Wellenlänge gibt dieser Ausdruck die Strahlung als Photonen pro Sekunde, Fläche und Wellenlängenintervall wider.^[89] Das Spektrum einer geeigneten Lampe wird genähert als $I(\lambda)_{ideal}$ betrachtet und kann mit bekannter Lampentemperatur T berechnet werden (vgl. Gl. 3.12). Anstelle der Probenküvette wird die Lampe im Strahlengang positioniert und das Spektrum $I(\lambda)_{meas}$ (meas kurz für measured) detektiert. Somit kann die Sensitivität des Instruments bestimmt und entsprechen Gl. 3.13 "ideale" Fluoreszenzspektren generiert werden.

$$I(\lambda)_{meas} = I(\lambda)_{ideal} \cdot Sens(\lambda) \tag{3.13}$$

Die Effizienz des optischen Schaltens ist antiproportional zur quadrierten Wellenlänge, dies muss dementsprechend in den Signalintensitäten berücksichtigt werden. Die korrigierten Fluoreszenzsignale (vgl. Gl. 3.11, $F(\lambda, t)$) werden daher mit dem Faktor λ^2 korrigiert. Zur Normierung der Signale entsprechend ihrer Größenordnung wird der Korrekturfaktor auf die Zentralwellenlänge des Spektrums bzw. Gitters im Monochromator λ_{Zwl} bezogen (siehe Gl. 3.14).^[83]

$$F(\lambda, t_D)_{\eta} = F(\lambda, t_D) \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_{Zwl}}\right)^2$$
(3.14)

Die spektralen Komponenten des Fluoreszenzlichts erfahren zwischen Erzeugung und dem optischen Schalten der Fluoreszenz im Kerr-Medium eine wellenlängenabhängige Verschiebung des Zeitnullpunkts. Zur Bestimmung der Schichtdicken der im Strahlengang befindlichen Komponenten wurde am Probenort in einer rotierenden CaF₂ Platte Weißlicht erzeugt und dieses nach dem Prinzip des optischen Schaltens detektiert. Die Maxima des geschalteten Weißlichts entsprechen der Zeitnullpunktverschiebung. Dieser Kurvenverlauf wurde anschließend zur Bestimmung der Schichtdicken genutzt. Hierzu wurde zunächst der wellenlängenabhängigen Brechungsindex durch materialspezifische Koeffizienten, sofern vorhanden mit der Sellmeier-Gleichung^[90] andernfalls mit der Cauchy-Gleichung^[91,92], berechnet. Mit diesen Brechungsindizes kann die wellenlängenabhängige Gruppengeschwindigkeit ermittelt werden. Diese liefert in Verbindung mit der Schichtdicke den Laufzeitunterschied der spektralen Komponenten. Die Schichtdicken der unterschiedlichen Materialien wurden iterativ variiert, bis der berechnete Laufzeitunterschied den experimentellen reproduzieren konnte.

Dennoch können zwischen verschiedenen Messungen der Ort von Emission und die räumliche Überlagerung der Strahlen im Kerr-Medium variieren. Die veränderte Schichtdicke des Lösemittels sowie Kerr-Mediums muss zunächst abgeschätzt werden. Eine geeignete Zeitnullpunktskorrektur erfolgt im Anschluss iterativ, bis der Zeitnullpunkt eine Gerade darstellt. Die Zeitauflösung des Experiments kann anhand des geschalteten Streulichts der Anregungswellenlänge ermittelt werden.

3.1.3. Lösemittelkorrektur

In der fs-TA kann das Eintreffen zwei zeitgleicher Impulse Effekte wie die Kreuzphasenmodulation, Zwei-Photonen-Absorption durch das Solvens oder stimuliert Ramansignale verursachen.^[77] Mit ausreichend geringer Anregungsintensität sind störende Signale in Fluoreszenzmessungen im Wesentlichen auf lineare Ramanstreuung beschränkt. Dennoch müssen diese Signale geeignet korrigiert werden. Die subtraktive Korrektur des Lösemittels erfolgt nach entsprechender Skalierung S_{skal} (siehe Gl. 3.15) des entsprechenden Lösemittelsignals.^[77]

$$S_{skal} = \frac{1 - 10^{A(\lambda_{exc})}}{2, 3 \cdot A(\lambda_{exc})}$$
(3.15)

Dieser beschreibt die Abnahme der mittleren Pump-Impuls Energie aufgrund der stationären Absorption durch die Probe $A(\lambda)$ bei der Anregungswellenlänge λ_{exc} .

3.2. Time-Correlated Single Photon Counting

Fluoreszenzzerfälle mit einer Auflösung im Pikosekundenbereich können durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung (TSCPC, *engl.: time-correlated single photon counting*) ermittelt werden.^[93] Die Probe wird mit einem kurzen Laser-Impuls einer geeigneten Wellenlänge angeregt (siehe Abb. 3.4). Die Detektion erfolgt in der Regel bei einer Wellenlänge. Maximal wird dabei ein Photon erzeugt, das den Weg zum Detektor findet. Elektronisch wird die Zeit zwischen Anregung und Detektion erfasst und das Photon gezählt (Count). Durch das wiederholte Messen wird, in Abhängigkeit von der jeweiligen Flugzeit des Photons, ein Histogramm erzeugt. Dies rekonstruiert letztlich den Fluoreszenzzerfall.



Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens (TCSPC). Eine Impulsquelle regt die Probe wiederholt an. Dabei wird jeweils ein Photon erzeugt und dessen Flugzeit zum Detektor t_P bestimmt. Durch die Wiederholrate kann anhand eines Histogramms der Fluoreszenzzerfall rekonstruiert werden.

Zur Detektion können Photomultiplier (PMT, *engl.: photomultiplier tube*), Mikrokanalplatten (MCP, *engl.: micro channel plate*), Einzelphoton-Avalanche-Photodioden (SPAD, *engl.: single photon avalanche diode*) oder einer Hybrid PMT, die eine Kombination aus PMT und SPAD darstellt, eingesetzt werden. Die Zeitauflösung ist durch die Laufzeitverteilung der Elektronen im Detektor limitiert.^[94] Darüber hinaus können kürzere Lebensdauern auch durch die Entfaltung des aufgezeichneten Zerfalls bestimmt werden.^[95]

3.3. Nanosekunden Blitzlichtphotolyse

Mit der Nanosekunden Blitzlichtphotolyse (ns-TA) können die spektralen Änderungen angeregter Zustände mit einer Zeitauflösung von etwa 20 ns bis in den Millisekundenbereich detektiert werden. Bei diesem Verfahren wird die Probe mit einem spektral schmalen Impuls angeregt. Die Abfrage erfolgt im rechten Winkel zur Anregung durch eine gepulst betriebene Weißlichtlampe. Zeitliche Signaländerungen werden mithilfe eines vorgeschalteten Monochromators für einzelne Wellenlängen detektiert. Ein Oszilloskop digitalisiert das elektrische Signal. Die Zeitauflösung



Abbildung 3.5.: Schematischer Darstellung der Nanosekunden Blitzlichtphotolyse (ns-TA). Die spektral konvertierten Impulse eines Nd:YAG Lasers regen die Probe an. Im rechten Winkel erfolgt die Abfrage der spektralen Änderung in der Probe durch eine gepulst betriebene Weißlichtlampe. Ein Monochromator spaltet das Spektrum auf, die Detektion erfolgt durch einen Photomultiplier (PM) pro Wellenlänge. Ein Oszilloskop digitalisiert die Daten.

dieser Methode ist durch die Auslesegeschwindigkeit des Detektors limitiert und liegt somit meist im Nanosekundenbereich. In diesem Zeitbereich können diffusionskontrollierte Prozesse die Messung beeinflussen und müssen daher berücksichtigt werden.

3.4. Zeitauflösung und Auswertung des Experiments

Zeitaufgelöste Experimente beruhen auf der gepulsten Anregung der Probe. Die schnellste observierbare Antwort dieser Messungen ist durch die instrumentale Antwortfunktion (IRF, *engl.: instrumental response function*) bestimmt.^[96] Die zeitliche Dauer der IRF wird häufig anhand der vollen Halbwertsbreite (FWHM, full width half maximum) angegeben. Die IRF bestimmt den experimentellen Signalanstieg. Die Antwort der Probe auf die Anregung kann natürlich zusätzlich zu Signalanstiegen und -zerfällen führen. Häufig modelliert man dieses Verhalten durch abfallende Zerfallsfunktionen. Positive Amplituden repräsentieren einen Zerfall und negative Anstiege. Das Signal ist dann durch die Faltung einer geeigneten IRF-Funktion mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion beschreibbar.^[96] Für die hier aufgeführten Experimente mit fsund ns-Auflösung kann die IRF gut durch eine Gauß'sche Normalverteilung wiedergegeben werden. Diese wird mit der Halbwertsbreite der experimentell ermittelten IRF auf das jeweilige Experiment angepasst. Zur Auswertung der aufgeführten TCSPC Experimente wurde die experimentelle IRF numerisch mit einem Zerfall gefaltet (siehe Abschnitt 4.5). Für Prozesse, deren Zerfallszeiten klein gegenüber der FWHM der IRF sind, sinkt die maximale Amplitude des messbaren Signals (siehe Abb. 3.6, S(t)).



Abbildung 3.6.: Auswirkung auf die Faltung (grün) einer konstanten Gauss-Funktion (IRF, blau) mit monoexponentiellen Zerfallsfunktionen (orange) unterschiedlicher Lebensdauern τ . Alle Simulationen sind für eine maximalen Amplitude von $A_0=1$ erstellt. Für die IRF beträgt das FWHM=180 fs. Die Lebensdauern sind von links nach rechts $\tau=$ 50, 300 und 1000 fs.

Die Anzahl n konsekutiv ablaufender Prozesse mit unterschiedlichen Lebensdauern τ_n können durch die Summe exponentieller Zerfälle berücksichtigt werden. Findet das Auslesen bei einer einzelnen Wellenlänge statt (vgl. Abschnitt 3.2) ist diese Beschreibung des Signals S(t) hinreichend. Wird ein zeit- und wellenlängenabhängiges Signal $S(\lambda, t)$ vermessen, dann kann die

Auswertung für jeden Wellenlänge getrennt erfolgen oder global (siehe Gl. 3.16).

$$S(\lambda, t) = IRF \otimes \sum_{n} A(\lambda)_{n} \cdot e^{-(t/\tau_{n})}$$
(3.16)

Die IRF wird durch einen Faltungsoperator \otimes mit der Summe der exponentiellen Zerfälle gefaltet. $A(\lambda)_n$ entspricht der maximalen Amplitude zum Zeitnullpunkt für die jeweilige Wellenlänge bei einer gegebenen Zerfallszeit. Für jede Zerfallszeit τ_n wird mit $A(\lambda)_n$ ein Amplitudenspektrum (DAS, engl.: decay associated spectra) generiert. Entsprechend der Beschreibung durch Zerfallsfunktionen (siehe Gl. 3.16) resultieren in den DAS positive Amplituden aus Signalzerfällen und negative entsprechen Signalanstiegen.

Nach der beschriebenen Gleichung (siehe Gl. 3.16) erfolgte die Anpassung zeit- und wellenlängenabhängiger Datensätze. Hierzu wurde die IDL-basierte Software Z20, welche am Lehrstuhl von Prof. Dr. Zinth der LMU München entwickelt wurde, genutzt.^[97] In dieser wird die Anpassung der Amplituden durch eine lineare Regression vorgenommen. Die Zeitkonstanten der mono-exponentiellen Zerfälle erfolgt durch den *Levenberg-Marquardt Algoritmus*^[98] iterativ zur Erzeugung des kleinsten Abstandsquadrats zwischen Daten und Anpassungsfunktion. Eine erste Anpassung erfolgt, nach visueller Beurteilung der im Datensatz befindlichen Prozesse, mit der minimalen Anzahl von Zeitkonstanten. Beim Erscheinen systematischer Abweichungen zwischen Anpassung und Datenpunkten werden weitere Zeitkonstanten hinzugefügt. Zur Beschreibung von Signalen, die über das Messzeitfenster bestehen bleiben (*Offset-Spektrum*), wird eine zusätzliche Zeitkonstante hinzugefügt. Diese beschreibt eine "unendlich" lange Lebensdauer und wird durch den Faktor 10⁸ auf der jeweiligen Zeitskala angenähert. Das daraus resultierende DAS kann im Idealfall mit dem Offset-Spektrum zur Deckung gebracht werden.

4. Experimentelle Details

In diesem Kapitel sind die Parameter der jeweiligen Messeinstellungen sowie der Proben aufgeführt. Die verwendeten Chemikalien werden mit den entsprechenden Reinheitsgraden und Bezugsorten in einer Übersichtstabelle gegeben. Weiterhin sind die genutzten Formalismen und Programme zur Erzeugung der quantenchemischen Daten aufgelistet. Sofern Zweite an der Vorbereitung und/oder Durchführung der in dieser Arbeit ausgeführten Messergebnisse bzw. Rechnungen beteiligt waren, sind in den entsprechenden Abschnitten aufgeführt.

4.1. Stationäre Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Absorptionsspektren wurden mit dem Zweistrahl-Spektrometer Lambda 19 von PerkinElmer gegen eine Referenzküvette mit dem jeweiligen Lösemittel aufgenommen. Für die Messungen wurden 1 cm Quarzglas-Küvetten der Firma Hellma Analytics verwendet. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten von MP in CX, EtOH, AcN und Wasser erfolgten durch Luiz Schubert im Rahmen dessen Bachelorarbeit.^[99]

Die Fluoreszenzeigenschaften von MP in AcN, EtOH und Wasser (durch Luiz Schubert), sowie HP in AcN und Puffer wurden mit dem FluoroMax-4 von HORIBA Scientific unter rechtwinkliger Detektion untersucht. Die spektrale Korrektur der Sensitivität des Instruments erfolgt automatisch. Die Proben wurden bei einer Wellenlänge von 310 nm angeregt. Für diese Messungen wurden 1 cm Quarzglasküvetten eingesetzt. Zum Ausschluss innerer Filtereffekte wurde die optische Dichte auf 0,05 (pro cm) eingestellt. Die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten von MP in AcN, EtOH und Wasser erfolgte gegen PPO in Methanol (Φ_{Fl} =0,86)^[100] als Referenz, für HP in AcN und Puffer diente MP in Wasser als Referenz (Φ_{Fl} =7·10⁻³)^[101].

Die bestimmten Fluoreszenzeigenschaften von MP in EtOH, AcN und Wasser konnten mit dem Aufbau des Kerr-Schalters reproduziert und analog konnte die Fluoreszenz von MP in CX beobachtet werden. Die Anregungswellenlänge wurde auf 266 nm eingestellt. Die Detektion der Fluoreszenz erfolgte unter linearer Anordnung zur Anregung. Die untersuchten Probevolumina wurden mit einer Peristaltikpumpe REGLO Analog MS-2/8 der Firma ISMATEC durch ein Schlauchsystem kontinuierlich ausgetauscht. Für diese Messungen wurde eine maßgefertigte Quarzglas (QX) Durchflussküvette von Hellma Analytics mit einer Schichtdicke von 1 mm eingesetzt. Die Sensitivität des Instruments wurde mit einer OSRAM 64250 HLX Halogenlampe und einer Betriebstemperatur von 3350 K als schwarzer Strahler bestimmt und korrigiert. Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeute dienten MP in AcN ($\Phi_{Fl}=8\cdot10^{-4}$) bzw. Wasser $(\Phi_{Fl}=7\cdot10^3)$ als Referenz.^[101] Beide Standards lieferten Fluoreszenzquantenausbeuten in guter Übereinstimmung.

4.2. Transiente Absorptionsspektroskopie mit Femtosekunden Auflösung

Die Messungen der transienten Absorption von MP in CX, AcN und Wasser, sowie HP im Puffer wurden von Torben Villnow durchgeführt, die Messung von MP in EtOH erfolgte durch Janina Diekmann. Diese Messungen fanden an unterschiedlichen Tagen statt und bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm. Hierzu wurde ein Teil der Fundamentalen des Lasers im TOPAS-White NOPA der Firma Light Conversion zu einer Wellenlänge von 600 nm konvertiert. Die Frequenzverdopplung zu einer Wellenlänge von 300 nm fand in einem BBO (Typ I, 37°, 0.15 mm) statt. Die Vergleichsmessungen von MP und DCB, sowie MP und HP in AcN fanden innerhalb eines Tages statt. Für diese Messungen wurde der Pump-Impuls auf eine Wellenlänge von 266 nm justiert. Hierzu wurde ein Teilstrahl der Fundamentalen des Lasers zuerst in einem BBO Typ I (29,2°, 0,5 mm) frequenzverdoppelt. Anschließend wurde die Summenfrequenz aus dem verdoppelten 400 nm Licht und Restlicht der Fundamentalen in einem BBO Typ II (55,6°, 0.5 mm) erzeugt. Die Energie pro Pump-Impuls wurde auf etwa 1 µJ eingestellt. Am Probenort betrug der Bündeldurchmesser des Pump-Impuls für die Anregungswellenlängen von 300 bzw. 266 nm etwa 160 µm (FWHM). Der Probe-Impuls wurde durch die Fundamentale in einem CaF₂ Kristall erzeugt mit einem Wellenlängenbereich von etwa 320-750 nm. Der Strahldurchmesser in der Probe betrug ca. 100 µm (FWHM). Für alle Messungen erfüllte die relative Polarisation des Pump- und Probe-Lichts die Bedingung des magischen Winkels. Die mittlere IRF-Halbwertsbreite betrug etwa 180 fs. Die Diodenzeile (Hamamatsu S3902-512Q, 512 Pixel: Höhe = 500 μ m × Breite = 50 μ m) wurde mit einer Ausleserate von 1 kHz betrieben. Für jeden Verzögerungsschritt wurden 2000 Spektren aufgenommen. Die Verzögerungsstrecke wurde viermal abgetastet und diese Daten gemittelt.

Die Probevolumina wurden mit der Peristaltikpumpe REGLO Analog MS-2/8 der Firma ISMATEC in einer maßgefertigten Quarzglas (QX) Durchflussküvette von der Firma Hellma Analytics und einer Schichtdicke von 0,5 mm kontinuierlich ausgetauscht. Das Ansetzen der Proben erfolgte für MP in CX, AcN und Wasser sowie HP im Puffer durch Luiz Schubert. MP und HP weisen in einigen Lösemittel eine geringe Löslichkeit auf ($\sim 10^{-2}$ M). Bezogen auf eine Schichtdicke von 0,5 mm betrugen die optischen Dichten der jeweiligen Anregungswellenlänge 0,5-1,2 OD, dies entspricht einem Konzentrationsbereich von 5-15 mM (Details siehe Abb. 5.7). Für den Vergleich von MP und DCB in AcN bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm wurden sehr hohe optische Dichten angesetzt. Diese betrugen 1,7 OD für MP und 9 OD für

DCB (pro 0,5 mm) und entsprechen damit Konzentrationen von 49,2 mM bzw. 6,4 mM^[102]

4.3. Fluoreszenzspektroskopie mit Femtosekunden Auflösung

Zur Erzeugung der Pump-Impulse wurde ein Teil der Fundamentalen in einer ersten Frequenzverdopplung mit einem BBO (Typ I, 29°, 1 mm) eine Wellenlänge von 400 nm erzeugt. Aus diesem wurde zusammen mit der Fundamentalen in einem zweiten BBO (Typ II, 55.5°, 0.5 mm) die Summenfrequenz von 266 nmm gebildet. Die Energie pro Impuls war auf etwa 1,25 µJ eingestellt. Der Bündeldurchmesser in der Probe betrug ca. 80 µm (FWHM). Die Energie pro Schaltimpuls lag bei 12 µJ. Im Kerr-Medium betrug der Durchmesser des Fluoreszenzlichts 140 µm (FWHM) der des Schaltimpuls 160 µm (FWHM). Die IRF-Breite entsprach etwa 270 fs (FWHM). Für die Messung der Referenz, dT in Wasser, wurde eine Integrationszeit von 0,5 s ohne Akkumulation eingestellt. Der untersuchte Bereich deckte in 30 abstandsgleichen Schritten Zeitspanne von 4 ps ab. Es wurde über fünf Scans gemittelt. Für MP in AcN wurde für jedes Spektrum eine Integrationszeit von 0,85 s mit 50 Akkumulationen eingestellt. Der untersuchte Zeitbereich von 2 ps wurde in 20 abstandsgleichen Schritten abgefragt. Es wurden drei Scans aufgenommen und gemittelt. Die Probelösungen durchflossen kontinuierlich mithilfe der Peristaltikpumpe REGLO Analog MS-2/8 der Firma ISMATEC durch ein Schlauchsystem eine maßgefertigte Quarzglas (QX) Durchflussküvette von Hellma Analytics mit einer Schichtdicke von 1 mm. Die Referenz- und Probelösungen wurden auf vergleichbare optische Dichten von 0,98 bzw. 1,25 OD (pro mm) eingestellt. Dies entspricht einer Konzentration von 98 µM für dT und 18 mM von MP.

4.4. Blitzlichphotolyse mit Nanosekunden Auflösung

Als Impulsquelle diente der Nd:YAG Laser Spitlight 600 der Firma Innolas mit einer Wiederholrate von 1 Hz und einer Impulsdauer von 12 ns (FWHM). Die Ausgangswellenlänge des Lasers von 1064 nm wurde mit zwei konsekutiv angeordneten nicht-linearen Kristallen (1. KD*P, 2. BBO) zweifach zu einer Wellenlänge von 266 nm frequenzverdoppelt. Die mittlere Impuls-Energie betrug \sim 2 mJ. Als Weißlichtquelle diente eine gepulst betriebene Xenon-Lampe (L2273, 150 W) der Firma Hamamatsu. Zur Erzeugung von transienten Spektren wurden Zeitverläufe von 250 bis 620 nm in 5 nm Schritten gemessen. Die einzelnen Zeitverläufe stellen eine Mittlung über 10 Einzelaufnahmen dar. Zur Bestimmung der Selbstlöschrate k_{SQ} sowie der intrinsischen Triplettlebensdauer wurden Zeitspuren im Maximum der Triplettspektrums (335 nm) detektiert, diese entsprechen dem Mittel von 100 Einzelaufnahmen. Die Erzeugung zweidimensionaler Datensätze sowie das Ansetzen der Proben wurde von Kristoffer Thom durchgeführt. Die optischen Dichten wurden auf etwa 0,5 OD (pro cm) bei der Anregungswellenlänge von 266 nm eingestellt. Dies entspricht Konzentrationen im 1 mM Bereich. Alle Lösungen wurden durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Das Probevolumen wurde durch eine Peristaltikpumpe kontinuierlich in einer versiegelten Durchflussküvette (111-QS, Hellma Analytics) ausgetauscht. Die Schichtdicke der Quarzglasküvette betrug 1×1 cm².

4.5. Time Correlated Single Photon Counting

Die Detektion der Fluoreszenzzerfälle erfolgte mit dem DeltaFlex Ultima mit einem Mikrokanal Photomultiplier der Firma HORIBA Scientific. Als Anregungsquelle diente der Weißlichtlichtlaser EXR-20 mit der spektralen EXTEND-UV Erweiterung der Firma NKT Photonics. Die Wiederholrate betrug 11 MHz. Die Frequenzverdopplung wurde auf das entsprechende Absorptionsmaximum der Probe eingestellt. Die Detektion erfolgte im jeweiligen Maximum der Fluoreszenzbande unter magischem Winkel mit einer Monochromator Bandbreite von 5,4 nm. Zur Ermittlung der IRF (\sim 50 ps) wurde das Streulicht der Anregungsquelle an der Kolloiddispersion LUDOX gemessen. Für die Messungen in AcN, EtOH und Wasser wurde ein Maximalwert von 1500 Counts eingestellt. Die resultierende Messzeit betrug etwa 30 min, für die EtOH Messung etwa eine Stunde. Aufgrund der sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeute von MP in CX wurde diese Probe für 18 Stunden vermessen. Die optischen Dichten bei der jeweiligen Aregungswellenlänge wurden auf etwa $\sim 1 \text{ OD}$ (pro 1 cm) eingestellt, dies entspricht Konzentrationen von etwa 0,5 mM. Für die Messungen wurden 1 cm Quarzglas-Küvetten der Firma Hellma Analytics verwendet. Bei diesen Messungen wurde kein Austausch des Probevolumens gewährleistet. Das Ansetzen der Proben erfolgte durch den Verfasser dieser Arbeit, die experimentelle Durchführung sowie die Auswertung erfolgte in Zusammenarbeit durch Ralf Kühnemuth. Letztere wurde mit einer, im Institut für Molekulare Physikalische Chemie von Prof. Claus Seidel erstellte, Auswerteroutine durchgeführt. Diese wurde von Dr. Oleg Opanasyuk in Python erstellt und erlaubt die numerische Faltung mit der experimentell ermittelten IRF.

4.6. Chemikalienliste

In diesem Abschnitt sind die während dieser Arbeit verwendeten Chemikalien deren Bezugsquelle und der jeweilige Reinheitsgrad vermerkt.

Tabelle 4.1.: Auflistung der eingesetzten Chemikalien mit dem in dieser Arbeit verwendeten Kürzel, Reinheitsgrad und Bezugsquelle in alphabetischer Reihenfolge.

Chemikalie	Abkürzung	Reinheit	Bezugsquelle
Acetonitril	AcN	\geq 99,9%	Sigma Aldrich
Cyclohexan	CX	\geq 99,9%	ROTH
1,4-Dichlorbenzol	DCB	97%	Acros Organics
2,5-Diphenyloxazole	PPO	-	Radiant Dyes Laser
Ethanol	EtOH	\geq 99,8%	Sigma Aldrich
Methanol	MeOH	\geq 99,9%	Sigma Aldrich
Nitrogen	-	99,999%	Air Liquide
N-Methylphthalimid	MP	> 99%	Tokio Chemical Industry
N-Phthaloylglycin	PG	> 98,0%	Tokio Chemical Industry
Pufferlösung	Puffer	Bio Ultra	Sigma Aldrich
(>0,044 M Na $_2$ HPO $_4$,			
$>$ 0,022 M NaH $_2$ PO $_4$)			
Thymidin	dT	\geq 99,9%	Sigma Aldrich
<i>trans</i> -4-N-(Phthal-	HP	k.A.	AG Griesbeck
imidomethyl)-cyclo-			
hexancarboxylsäure			
Wasser	-	HPLC gradient grade	Fisher Chemical

4.7. Probenhandhabung carboxylhaltiger Phthalimid-Derivate

Zur Gewährleistung einer vollständigen Dissoziation der Carboxylfunktion von HP in Wasser wurden alle Messungen in einer gepufferten Lösung mit pH=7,2 durchgeführt. Unter Vernachlässigung der trans-ständigen Substituenten kann der pK_S -Wert von HP durch Tranexamsäure angenähert werden, dieser liegt bei $pK_S=4,3$.^[103] Mit einem deutlichen Überschuss der im Puffer enthaltenen Ionenkonzentration kann auch für stark variierende Konzentrationen von einem nahezu vollständigen Dissoziationsgrad ausgegangen werden. Für Messungen an PG wurde die betreffende Probenlösung mit konzentrierter Natronlauge auf einen pH=7,2 eingestellt.^[104] Unabhängig vom pK_S -Wert (3,26)^[105] und der jeweiligen Konzentration kann somit ein vollständiger Dissoziationsgrad angenommen werden. Weiterhin wurden hohe pH-

Werte $(pH \ge 9)$ in den Probelösungen vermieden, da die Imidgruppe der P's zur Hydrolyse neigt.^[18,99,104]

4.8. Quantenchemische Berechnungen

Die in dieser Arbeit aufgeführten Berechnungen der Singulett- und Triplettzustände wurden von PD. Dr. Oliver Weingart am Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie durchgeführt und mit Genehmigung in dieser Arbeit übernommen. Die Rechnungen wurden für MP im Vakuum und in impliziten Lösemitteln (CX, AcN, Wasser) durchgeführt. Zur Berücksichtigung der Protizität von Wasser wurden Rechnungen mit diesem Lösemittel ebenfalls an MP mit jeweils einem expliziten Wassermolekül in nächster Nähe zu den beiden Carbonylgruppen (MP·2H₂O) durchgeführt. Für implizite Solvensumgebungen wurde das Standardmodell für polarisierbare Kontinua (PCM, *engl.: polarizable continuum model*) eingesetzt.^[106] Zur Grundzustandsoptimierung wurde die Dichtefunktionaltheorie (DFT, *engl.: density functional theorie*) mit dem CAM-B3LYP Funktional und TZVP Basissatz in Gaussian09 verwendet.^[107] Die Geometrien angeregter Zustände wurden über die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT, *engl.: time dependent DFT*) ermittelt. Zur Erzeugung exakter Daten für die angeregten Zustände wurden die Zustandsenergien der optimierten Strukturen (Grund- und angeregte Zustände) mit der DFT/MRCI Methode berechnet.^[108,109]

Die Berechnung des Radikal-Anion Spektrums erfolgte durch Adrian Heil am Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie und wurden mit Genehmigung in dieser Arbeit übernommen. Das Spektrum wurde ohne Berücksichtigung des Solvens berechnet. Für alle Rechnungen wurden die Basissätzen def2-SVPd für C,N und O-Atome sowie def2-SV(P) für H-Atome verwendet. Die Geometrieoptimierung erfolgte mit dem B3LYP Funktional in Turbo-mole^[110]. Orbitale wurden und dem BH-LYP Funktional in Dalton^[111] berechnet. Diese diente auch zur Berechnung von Übergangsenergien und -stärken anhand der DFT/MRCI Näherung.

5. Ergebnisse

Der Ergebnisteil ist entsprechend der zentralen Fragestellungen in drei Abschnitte unterteilt. Diese umfassen die Ursache der großen Stokes-Verschiebung, langlebige obere Triplettzustände und den Ablauf des PET's photoreaktiver P's. Die ersten beiden Fragen werden anhand der Untersuchungen am wenig reaktiven MP erläutert. Zur Analyse der Photoreaktivität wird das reaktive Derivat HP mit MP verglichen. Jeder Ergebnisteil behandelt zunächst die jeweilige Fragestellung anhand einer Zusammenfassung des Literaturstands. Anschließend erfolgt die experimentelle Charakterisierung. Diese Daten werden mit quantenmechanischen Rechnungen verglichen und interpretiert. In einem kurzen Fazit sind abschließend die zentralen Ergebnisse zusammengestellt.

5.1. Was ist die Ursache der großen Stokes-Verschiebung?

Die photophysikalischen Abläufe nach elektronischer Anregung der P's wurden bereits eingehend studiert.^[16,20,112] Da dieser Abschnitt der Suche nach dem Ursprung der Stokes-Verschiebung dient, werden hier ausschließlich die Singulettzustände behandelt. Das energieärmste Absorptionsmaximum des Chromophors liegt bei 290-300 nm. Die Größe der Absorptionskoeffizienten (~10³ M⁻¹cm⁻¹) am Maximum dieser Bande spricht für einen $\pi\pi^*$ Übergang. Die Carbonylfunktion impliziert energetisch zugängliche $n\pi^*$ Zustände. Tatsächlich weisen verschiedenste Derivate durch eine schwache Absorption im Ausläufer des energieärmsten Absorptionsmaximums auf einen solchen Übergang hin.^[16,112] Es wurde daher ein Schema vorgestellt, mit einem ${}^{1}n\pi^*$ Zustand als niedrigstem Singulett, gefolgt von einem ${}^{1}\pi\pi^*$ Übergang (vgl. Abb. 5.2).^[16]

Im Gegensatz zur Absorption zeigen sich P's in ihren Fluoreszenzeigenschaften jedoch stark vom Substitutionsmuster abhängig. Zur Untersuchung der intrinsischen Eigenschaften wurden N-alkylierte P's (NAP, siehe Abb. 5.1) herangezogen, diese galten jedoch lange als nicht fluoreszent.^[16,112] Aus diesem Grund wurde ein erstes Energies-



Abbildung 5.1.: Substitutioinsmuster der NAP und NDAMP's

chema (siehe Abb. 5.2) von Coyle et al.^[16] anhand der Untersuchungen von N-(dialkylaminomethyl)phthalimiden (NDAMP, siehe Abb. 5.1) aufgestellt. NDAMP's fluoreszieren schwach mit einem Maximum bei ca. \sim 322 nm, weisen somit eine eher geringe



Abbildung 5.2.: Zusammenfassung der bisher aufgestellten Energieschemata von Phthalimiden in verschieden Solvensumgebungen. Grau hinterlegte Angaben repräsentieren lediglich die qualitative Lage der Zustände; für diese wurden keine Energiewerte angegeben. NDAMP in Ethanol entnommen aus Ref. [16], NAP in diversen Lösemitteln aus Ref. [18], MP im Polaren aus Ref. [116] und MP in Alkoholen aus Ref. [20]

Stokes-Verschiebung von ~2300-3100 cm⁻¹ auf.^[16] Die Emissionsbande wird als spiegelbildlich zum langwelligsten Absorptionsmaximum beschrieben. Aufgrund des schwachen Übergangs im Ausläufer dieses Absorptionsmaximums wurde ein zwei Zustandsschema vorgeschlagen, mit einem schwach fluoreszierenden oberen ${}^{1}\pi\pi^{*}$ (S₂) und einem unteren ${}^{1}n\pi^{*}$ Zustand (S₁). Letzterer wurde dabei als wenig bis gar nicht fluoreszierend eingestuft. Ein ähnliches Verhalten ist für Azulene^[113,114] und Thioketone^[115] bekannt.

Berci et al.^[18] griffen 1988 das von Coyle aufgestellte Schema für NDAMP's auf und übertrugen dieses auf NAP's. Im Rahmen dieser Studie präsentieren sie erste Fluoreszenzspektren von NAP's in polar protischen Lösemitteln. Mit Fluoreszenzmaxima um etwa 420 nm weisen diese eine sehr große Stokes-Verschiebung auf, dieser Umstand wird von den Autoren jedoch nicht diskutiert. Weiterhin liefern sie eine Erklärung für die mit der Polarität des Lösemittels steigenden Fluoreszenzquantenausbeuten und einhergehender Abnahme der Triplettquantenausbeuten. Letztere sinken vor allem mit steigender Protizität des Solvens. Daraus kann gefolgert werden, dass der ISC-Kanal durch das Anheben des ${}^{1}n\pi^{*}$ Zustands über den ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Zustand geschlossen wird.

1994 postulieren Wintgens et al. ein Energiediagramm für MP in polar aprotischen Medien.^[116] Auch dieses leitet sich anhand des Schemas für NDAMP's durch Coyle et al. ab. Obwohl sie die Reihenfolge der Singulettzustände ($S_1 = {}^1n\pi^*$, $S_2 = {}^1\pi\pi^*$) übernehmen, halten sie dennoch die von Coyle et al. postulierte Fluoresenzlebensdauer^[16] von 3 ns in EtOH für einen oberen Singulettzustand für nicht plausibel.

Später bestätigen Gawronski et al.^[19] zwei absorbierende Zustände innerhalb des Absorptionsmaximums bei ~300 nm. Dies zeigten sie für MP anhand quantenchemischer Rechnungen, sowie Absorptionsmessungen in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts. Die experimentellen Ergebnisse an MP in Polyvinylalkohol-Matrix weisen auf einen Zustand hin dessen Übergangsdipolmoment entlang der langen Molekülachse (unter Vernachlässigung der CH₃-Gruppe: C_{2v} Achse durch das N-Atom) polarisiert ist. Diesem wiesen sie aufgrund der Absorptionsstärke einen $\pi\pi^*$ -Charakter zu. Im langwelligen Ausläufer der Absorptionsbande (~340 nm) fanden sie Beweise für einen sehr schwachen Übergang. Dem Übergangsdipolmoment dieses Zustands schrieben sie eine Polarisationsrichtung aus der Molekülebene heraus zu und begründen damit einen $\pi\pi^*$ -Charakter.

Für die quantenchemischen Berechnungen wurden von Gawronski et al.^[19] zwei Methoden verwendet. Zum einen die semiempirische INDO/S-CI Methode unter Berücksichtigung des Lösemittels Wasser anhand des SCRF Modells. Zum anderen das ab initio MO Verfahren CIS/6-31+G(d). Diese Rechnungen lieferten für den relevanten Wellenlängenbereich drei Ubergänge. Entsprechend der experimentellen Ergebnisse konnte anhand beider Methoden eine $\pi\pi^*$ Anregung mit einem Ubergangsdipolmoment entlang der langen Molekülachse ermittelt werden. Diese stellen den S_3 Zustand dar. Die mit den beiden Methoden berechneten Übergangsenergien und Oszillatorstärken f weisen geringe Unterschiede auf. Für das semiempirische Verfahren wird für den S_3 eine Anregungswellenlänge von 278 nm mit einer Oszillatorstärke von f=0,012 angegeben. Die Energie der ab initio Methode für diesen Zustand entspricht einer Wellenlänge von 291 nm mit f=0,040. Für den S_2 Zustand zeigen die Methoden größere Unterschiede. Das semiempirische Verfahren zeigt eine Anregung mit $n\pi^*$ -Charakter und verschwindend geringer Oszillatorstärke, die ab initio Methode liefert jedoch einen $\pi\pi^*$ Übergang mit relativ großer Oszillatorstärke (f=0,023) und einer Polarisationsrichtung entlang der kurzen Molekülachse. Für den untersten Singulett S_1 ergaben beide Methoden einen Zustand mit $n\pi^*$ -Charakter, entsprechend geringen Oszillatorstärken und einem Ubergangsdipolmoment aus der Molekülebene heraus. Die resultierenden Anregungsenergien entsprechen für das semiempirische Verfahren einer Wellenlänge von 341 nm und für die ab initio Methode 298 nm.

Es scheint unstrittig, dass die Absorptionsbande bei ~300 nm aus einer Überlagerung verschiedener Singulettübergänge resultiert. Die Ursache für die ungewöhnlich große Stokes-Verschiebung bleibt dennoch offen. Da das Solvens großen Einfluss auf angeregte Zustände nehmen kann (vgl. Abschnitt 2.1.4) wurde MP in verschiedenen Lösemitteln untersucht. Mit dem sehr unpolaren Cyclohexan (CX, ε_r =2,02) und mäßig polaren Acetonitril (AcN, ε_r =24,55) wurde die Auswirkung der Polarität des Solvens beurteilt. Da Zustände mit $n\pi^*$ -Charakter stark auf protische Einflüsse ansprechen, wurde MP zusätzlich in protischen Lösemitteln untersucht. Hierzu wurde Ethanol mit mäßiger (EtOH, ε_r =35,94) und Wasser mit einer sehr hohen Polarität (ε_r =80,10) ausgewählt.^[117] Die Ergebnisse zu den primär ablaufenden Prozessen nach Photoanregung sind in diesem Abschnitt vorgestellt. Hierzu wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, welche erstmals mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich stattfanden. In enger Zusammenarbeit mit PD Dr. Oliver Weingart wurden quantenchemische Berechnungen erstellt. Im Vergleich mit den experimentell gewonnen Daten wurden diese auf ihre Plausibilität geprüft. Abschließend wird ein Schema vorgestellt, das im Einklang der experimentellen und theoretischen Ergebnisse die große Stokes-Verschiebung erklären kann. Es handelt sich bei den folgenden Ergebnissen um bereits publizierte^[101] Ergebnisse, die Abbildungen wurden mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry in diese Arbeit übernommen.

5.1.1. Experimentelle Charakterisierung

In diesem Abschnitt sind die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die in den Lösemitteln CX, AcN, EtOH und Wasser ermittelt wurden. Unter *Erster Eindruck der Singulettzustände* werden zunächst die stationären Daten präsentiert. Diese sind bereits weitestgehend aus der Literatur bekannt, wir konnten jedoch zum ersten Mal die Fluoreszenz in einem sehr aprotischen Lösemittel (CX) messen. Im Unterabschnitt *Der helle obere Singulett* erfolgt die Abschätzung kinetischer Parameter des Zustands, welcher maßgeblich die Absorptionsbande bei 300 nm bestimmt. Weiterhin wird *Der schwach emittierende Singulett* mittels TCSPC charakterisiert. Die Einsicht in *Schnelle Prozesse nach Photoanregung* erfolgt durch die Messung der transienten Absorption mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich. Diese liefert Einblicke in die primär ablaufenden Prozesse nach Photoanregung. Abschließend für diesen Abschnitt wird eine Übersichtstabelle der experimentellen Ergebnisse gegeben.

5.1.1.1. Erster Eindruck der Singulettübergänge

MP zeigt ein Absorptionsmaximum (λ_{abs}) bei ~ 300 nm (siehe Abb. 5.3). Mit Absorptionskoeffizienten von ~ 1700 M⁻¹cm⁻¹ entspricht dies einem mäßig starken $\pi\pi^*$ Übergang (vgl. Abschnitt 2.1.1). Im unpolaren CX wird eine Schwingungsprogression von ~1000 cm⁻¹ sichtbar. Bei genauerer Betrachtung findet sich im energieärmeren Ausläufer dieser Bande eine weitere Schwingungsprogression, mit einem Abstand von ~ 680 cm⁻¹. Diese weist mit Absorptionskoeffizienten von ~100 M⁻¹cm⁻¹ auf einen starken $n\pi^*$ oder schwachen $\pi\pi^*$ Übergang hin. In polarem AcN ist die Schwingungsprogression schwach ausgeprägt, in protischen Lösemitteln (EtOH, Wasser) verschwindet sie ganz. Das Absorptionsmaximum zeigt vor allem eine bathochrome Verschiebung mit der Polarität des Lösemittels, weniger mit dessen Protizität (vgl. EtOH und AcN in Tab. 5.1). Letztere bewirkt eine Erhöhung der Absorptionskoeffizienten bei λ_{abs} um etwa 10%.

MP zeigt eine schwache Fluoreszenz (Quantenausbeute <0,01) mit einem Maximum (λ_{em}) bei einer Wellenlänge von etwa 400 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute (Φ_{Fl} , siehe Abschnitt 2.1) steigt mit der Polarität des Lösemittels von unpolar über mäßig zu sehr polar um jeweils einen Faktor 10 (vgl. Tab. 5.1). In unpolaren Medien, wie CX, konnte bisher von keiner messbaren Fluoreszenz berichtet werden. Mit dem Detektor des Kerr-Aufbaus (siehe Abschnitt 3.1.2) konnte ein erstes Spektrum detektiert werden. Aufgrund vergleichbarer Signalstärken durch das reine Lösemittel ist dieses jedoch mit einer größeren Unsicherheit behaftet. In keinem Solvens konnten Schwingungsprogressionen beobachtet werden. Das Fluoreszenzmaximum zeigt eine bathochrome Verschiebung mit steigender Polarität des Lösemittels, die in protischen Solvens besonders stark ausgeprägt ist (vgl. EtOH und AcN in Tab. 5.1).



Abbildung 5.3.: Absorptions (-koeffizienten, durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (unterbrochene Linien) von MP in verschiedenen Lösemitteln. Zur Verdeutlichung des schwachen Übergangs bei 30 000 cm⁻¹ wurde zusätzlich das Absorptionsspektrum von MP in CX mit einem Skalierungsfaktor von 10 aufgetragen (schwarze, gepunktete Linie). Die Anregungswellenlänge für die Fluoreszenzspektren betrug 310 nm, außer für MP in CX (266 nm). Letzteres wurde mit dem Kerr-Schalter aufgenommen. Die Spektren wurden auf einen konstanten Wellenzahl Bandpass konvertiert und anschließend normiert. Die zur Strickler-Berg Analyse eingesetzten oberen Integrationsgrenzen sind im Minimum der jeweiligen Absorptionsspektren (~40 000 cm⁻¹) markiert. Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten erfolgte durch Luiz Schubert. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

Nach geeigneten Korrekturen (siehe Abschnitt 2.1) der Absorptions- und Fluoreszenzspektren ergibt sich eine Stokes-Verschiebung von ~10.000 cm⁻¹ mit geringem Solvenseffekt. Eine einfache Strickler-Berg-Analyse ergibt strahlende Ratenkonstanten k_{rad}^{SB} im Bereich von ~1,5·10⁷ s⁻¹. In einer früheren Messung der Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} von MP in AcN wurde eine Zeitkonstante von τ_{Fl} =185 ps ermittelt.^[116] Aus der Beziehung $k_{rad} = \Phi_{Fl}/\tau_{Fl}$ (siehe Gl. 2.11) liefert diese Lebensdauer eine vierfach kleinere strahlende Ratenkonstante (k_{rad}^{exp}) 4·10⁶ s⁻¹. Für den Fall, dass Absorption und Emission aus dem selben Zustand erfolgen, ist diese Diskrepanz der bestimmten k_{rad} für einen erlaubten Übergang ungewöhnlich hoch. Dies impliziert, dass nicht *ein* Zustand für Absorption und Emission verantwortlich ist. Eine mögliche Erklärung ist die primäre Anregung in einen oberen hellen Zustand (S^*_{bright}) , gefolgt von einer schnellen Relaxation in einen unteren Zustand mit einer schwachen Absorptionsstärke $(S^*_{dim}, dt.: dämmrig, schwach)$, der letztlich für die messbare Fluoreszenz verantwortlich ist.

5.1.1.2. Der helle obere Singulett

Anhand stationärer Spektren in AcN fand eine erste Abschätzung für die Lebensdauer des oberen Singuletts statt. Hierzu wurde, die Gültigkeit der Bild-Spiegelbildbeziehung voraussetzend, ein synthetisches Fluoreszenzspektrum für diesen Zustand generiert. Zunächst wurde das Spektrum der Absorptionskoeffizienten auf die Wellenzahlabhängigkeit korrigiert ($\epsilon/\tilde{\nu}$) und gegen die Wellenzahlachse aufgetragen. Diese Spektrum wird durch Spiegelung am 0-0-Übergang ($\tilde{\nu}_{0-0}$) in ein Fluoreszenzspektrum überführt (siehe Abschnitt 2.1.2). Für eine Stokes-Verschiebung von 3000 cm⁻¹ ist $\tilde{\nu}_{0-0}$ um -1500 cm⁻¹ zum Absorptionsmaximum $\tilde{\nu}_{abs}$ verschoben. Zur Berücksichtigung der $\tilde{\nu}^3$ Abhängigkeit von Emission wird die gespiegelte Absorptionsbande mit diesem Faktor multipliziert.



Abbildung 5.4.: Abschätzung der Fluoreszenzquantenausbeute des S^*_{bright} . Hierzu wurden die Absorption (rot) und Fluoreszenz (Cyan) Spektren von MP in AcN genutzt. Anhand der Absorptionsbande wurde ein *synthetisches* Fluoreszenzspektrum (orange) generiert. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

In einem experimentellen Spektrum äußert sich die Emission unterschiedlicher Zustände als additives Gesamtsignal. Das stationäre Signal eines einzelnen Zustands kann somit die maximal messbare Signalstärke nicht überschreiten. Für die Abschätzung der S^*_{bright} Fluoreszenz wurde das Maximum des gespiegelten Spektrums auf die entsprechende Signalstärke des experimentellen Spektrums skaliert (siehe Abb. 5.4). Anhand der Fluoreszenzquantenausbeute von $8 \cdot 10^{-3}$ des messbaren Fluoreszenzsignals ergibt sich für das *synthetische* Fluoreszenzspektrum eine Ausbeute Φ^{bright}_{Fl} von $\sim 7 \cdot 10^{-7}$. Aufgrund des höheren Frequenzbereichs, ergibt diese Strickler-Berg-Analyse eine etwas höhere Ratenkonstante k^{bright}_{rad} von $\sim 3,5 \cdot 10^7$ s⁻¹ als die vorherige. Aus Quantenausbeute und der neuen Ratenkonstante resultiert eine Lebensdauer τ^{bright}_{Fl} von 20 fs oder weniger.



Abbildung 5.5.: Fluoreszenzzerfälle bei 330 nm von MP in AcN (grau, Kreuze mit Linie) und dT in Wasser (Cyan, Kreise mit Linie, mit einem Faktor von 0,4 skaliert) mit dem optischen Kerr-Schalter detektiert. Die Anregungswellenlänge betrug 266 nm, beide Proben wurden unter vergleichbaren Bedingungen aufgenommen. Die Anpassungsfunktion von dT (cyan) sowie die simulierten Verläufe von MP (dunkelrot bis gelb) sind mit unterbrochenen Linien dargestellt. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

Es stellte sich weiterhin die Frage, ob der Fluoreszenzzerfall des S_{bright}^* auch zeitaufgelöst beobachtet werden kann. Mit einer IRF-Breite von ~250 fs (FWHM) können mit dem optischen Kerr-Schalter schnelle Fluoreszenzzerfälle (~100 fs)^[84] detektiert werden. Die im letzten Abschnitt abgeschätzte Lebensdauer des S_{bright}^* Zustands (~20 fs) liegt weit unter dem FWHM der IRF. Dies lässt für die zeitaufgelöste Fluoreszenzmessung ein sehr geringes Signal (vgl. Abschnitt 3.4) erwarten, das im Rauschen verschwinden könnte. Zur Bestimmung der Detektionsgrenzen wurde MP in AcN daher mit dem DNA Baustein Thymidin (dT) in Wasser als gut charakterisierte Referenz verglichen. Mit einem Fluoreszenzmaximum von dT bei 330 nm liegt diese im Bereich des erwarteten Signal von MP. Ein aus den gemessenen Spektren extrahierter Zeitverlauf bei dieser Wellenlänge (siehe Abb. 5.5) von dT zerfällt erwartungsgemäß^[118,119,120] mit einer Zeit von etwa ~500 fs. Das maximale Signal beträgt etwa 250 CPS. Für eine Integrationszeit von 0,5 s liegt das SNR bei ~20. Unter gleichen Bedingungen ist das Signal von MP in AcN nicht messbar. Auch eine SNR Erhöhung durch eine Verlängerung der Messzeit auf 42,5 s bewirkt keinen Erfolg (vgl. graue Kreuze Abb. 5.5). Trotz zahlreicher Versuche konnte keine S_{briabt}^* Fluoreszenz detektiert werden.

Eine Erklärung für dieses Verhalten kann durch die Simulation des erwarteten Signals gewonnen werden. Wird die Halbwertsbreite der IRF τ_{IRF} unendlich klein (IRF \rightarrow 0), ist das erwartete Signal am Zeitnullpunkt proportional zur strahlenden Ratenkonstante k_{rad} .^[121] Entsprechend umformuliert wird das Signal am Zeitnullpunkt maximal, wenn die Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} sehr viel größer als die IRF-Breite τ_{IRF} ist $(\frac{\tau_{Fl}}{\tau_{IRF}} \to \infty)$. Für dT beträgt k_{rad} etwa $\sim 2\cdot 10^8$ s^{-1[118,122]}. Diese ist damit einen Faktor fünf größer als die für den S^*_{bright} abgeschätzte Ratenkonstante (\sim 3,5 \cdot 10⁷ s⁻¹). Für MP kann somit ein Fünftel des messbaren Signals von dT erwartet werden. Die Zeitauflösung des Experiments betrug \sim 270 fs. Die maximale Amplitude der Referenz dT wurde durch Anpassung (siehe Gl. 3.16) des Zeitverlaufs bei 330 nm bestimmt. Mit einem Fünftel dieser maximalen Amplitude wurde mit der gleichen Anpassungsfunktion (siehe Gl. 3.16) das entsprechende MP Signal für verschiedene Zerfallszeiten simuliert. Durch die Abnahme der Fluoreszenzlebensdauer gegenüber τ_{IRF} (vgl. Abb. 3.6) sinkt entsprechend das messbare Signal. Die Simulation zeigt, dass das ab einer Lebensdauer von \sim 20 fs das Signal somit im Rauschen verschwindet. Diese kurze Lebensdauer ist im Einklang mit der zuvor aufgeführten Abschätzung anhand der stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren.

5.1.1.3. Der schwach emittierende Singulett

Die Lebensdauer τ_{Fl} des schwach emittierenden Zustands wurde mittels TCSPC detektiert. Die Anregungswellenlänge wurde auf das Absorptionsmaximum λ_{abs} bei etwa 300 nm in dem jeweiligen Lösemittel eingestellt. Analog erfolgte die Detektion im entsprechenden Maximum der stationär messbaren Fluoreszenz λ_{em} .



Abbildung 5.6.: Fluoreszenzzeitverläufe von MP in CX (schwarz), AcN (rot), EtOH (grün) und Wasser (blau) gemessen mit TSCPC. Die Anregung erfolgte im jeweiligen Absorptionsmaximum, die Detektion im entsprechenden Fluoreszenzmaximum. Die IRF (grau) wurde mit einer Streulichtreferenz aufgenommen. Durchgezogenen Linien repräsentieren Daten, unterbrochenen entsprechen den Anpassungsfunktionen einer monoexponentiellen Zerfallfunktion gefaltet mit der numerischen IRF. Durchführung, sowie die Anpassung der TCSPC-Messungen erfolgte durch Dr. Ralf Kühnemuth. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

Die resultierenden Fluoreszenzzerfälle (siehe Abb. 5.6) weisen, ähnlich wie die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} , eine starke Solvensabhänigkeit auf. Die Anpassungen der Daten erfolgte durch mono- bzw. bi-exponentielle Zerfallsfunktionen gefaltet mit der numerischen IRF. In CX und EtOH zeigt MP die schnellsten gemessenen Zerfälle, mit einer Zerfallszeit im Bereich des FWHM der IRF (52 ps). Für diese beiden Lösemittel konnte eine optimale Anpassung der Daten erst ab zwei Zeitkonstanten erreicht werden. Die Beiträge dieser zusätzlichen Zeit sind jedoch nur gering (2,33% für CX; 0,23% für EtOH). Für MP in CX konnte eine Zeit von 30 ps ermittelt werden. Diese Zeit unterschreitet die Dauer der IRF und ist daher mit einem relativ hohen Fehler behaftet. In EtOH beläuft sich τ_{Fl} auf 72 ps, in AcN auf 244 ps und in Wasser auf 3 ns.

5.1.1.4. Schnelle Prozesse nach Photoanregung

Einen anderen Blickwinkel auf die schnellen Prozesse nach Anregung liefert die fs-TA. MP wurde in verschieden Lösemitteln (CX, AcN, EtOH und Wasser) gelöst und mit einer Wellenlänge von 300 nm angeregt. Innerhalb des Zeitfensters von 3,4 ns zeigen alle Lösungen ausschließlich positive Differenzabsorption (siehe Abb. 5.7). GSB und SE sind überkompensiert durch ESA. Frühe Spektren liefern in allen Lösemitteln ein sehr ähnliches Bild. Bei ~330 nm findet sich ein schmales Maximum und ein breites bei etwa 700 nm. Letzteres zeigt eine starke Erhöhung in protischen Solvens. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei diesem Signal um solvatisierte Elektronen handelt. Diese zeigen auch eine starke Absorptionsbande im relevanten Wellenlängenbereich (600 nm), das beobachtete Signal klingt jedoch sehr viel schneller ab als dies für solvatisierte Elektronen erwartet werden ($\tau > 100$ ns) kann.^[123]

Innerhalb der ersten 100 fs können zunächst keine eindeutigen Signaländerungen festgestellt werden, die auf den Zerfall eines oberen Singuletts hinweisen. Deutlicher erscheinen geringe Änderungen der Bandenstärken und -positionen nach einigen Pikosekunden. Diese finden in allen Lösemitteln statt. Nach einer Zeit von ~10 ps wird das Verhalten stark solvensabhängig. Die zeitgleiche Abnahme der Maxima bei ~330 und ~700 nm geschieht in einer für das Solvens charakteristischen Zeit. Diese Zerfallszeit nimmt mit der Polarität des Lösemittels zu. Bereits die visuelle Beurteilung lässt einen Zusammenhang zwischen dieser Zeit und der mittels TCSPC bestimmten Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} (vgl. Abschnitt 5.1.1.3) vermuten. In Wasser kann der Prozess aufgrund des begrenzten Zeitfensters nicht vollständig beobachtet werden, es zeigt sich jedoch über den kompletten spektral Bereich eine Signalabnahme. Mit Ausnahme von Wasser geht die Abnahme der Signale mit einem starken Signalanstieg bei etwa 340 nm einher. Dieses Signal zeigt innerhalb des beobachteten Zeitfensters keine signifikante Änderung.

Zeitkonstanten wurden entsprechend Gl. 3.16 (siehe Abschnitt 3.4) durch eine globale multiexponentielle Anpassung ermittelt. Aufgrund der visuellen Analyse einzelner Zeitverläufe wurden für alle Lösemittelumgebungen 3-4 mögliche Zeitkonstanten zugelassen (siehe Tab. 5.1). Nach dieser Beurteilung sind vor allem Prozesse mit großen Zeitkonstanten besonders auffallend und werden daher im Folgenden nach dieser Reihenfolge behandelt und durch weniger deutliche ergänzt. Zur Berücksichtigung des Offset-Spektrums ist eine "unendlich" lange Lebensdauer ($\tau_4 = \infty$) notwendig. Weiterhin werden der lösemittelabhängige Zerfall (τ_3) sowie kleinere spektrale Änderungen im Pikosekundenbereich (τ_2) beachtet. Zur Untersuchung des möglichen S_{bright}^* Zerfalls wurde eine weitere Zeitkonstante (τ_1) integriert. Mit dieser Zerfallsfunktion konnte das zeitlich spektrale Verhalten in allen Lösemitteln gut wiedergegeben werden.

Die erzeugten Offset-Spektren (DAS₄) zeigen in allen Lösemitteln ein sehr große Ähnlichkeit (Abb. 5.8, blau). Die ausschließlich positiven Amplituden zeigen ein scharfes Maximum bei et-


Abbildung 5.7 .: Transiente Absorption mit fs-Auflösung von MP in CX, EtOH, AcN und Wasser. Die Anregungswellenlänge betrug 300 nm. Die Konturplots liefern einen Eindruck über das spektrale und zeitliche Verhalten, die Farblegende gilt für die Abbildungen aller Datensätze. Links der Konturplots zeigen ausgewählte Zeitverläufe bei 305 (lila), 400 (grün) und 620 nm (hellblau) das zeitliche Verhalten. Die spektrale Lage der Zeitverläufe ist durch unterbrochene Linien entsprechender Farben in der Konturdarstellung gekennzeichnet. Oberhalb der Darstellung sind ausgewählte Spektren nach verschiedenen Zeitpunkten (100 fs (schwarz), 1 ps (grau), 1000 ps (hellgrau)) abgebildet. Die scharfen Signalmerkmale für die Messung von MP in EtOH für kurze Zeiten und vor allem bei einer Wellenlänge von 730 nm sind auf stärkere Fluktuationen des Weißlichtkontinuums zurückzuführen. Bezogen auf eine Schichtdicke von 0,5 mm betrugen die optischen Dichten bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm von MP in CX 0,66 OD (c=7,8 mM), 1,23 OD in EtOH (c=13,2 mM), in AcN 1,04 OD (c=12,2 mM) und 0,46 OD in Wasser (c=4,9 mM). Für MP in CX, AcN und Wasser erfolgte der Probenansatz durch Luiz Schubert, die Durchführung der Messung durch Torben Villnow. Die Messung von MP in EtOH wurde von Janina Diekmann durchgeführt. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

wa 335 nm und ein breites mit geringen Amplituden um 650 nm. Die DAS₃ (Abb. 5.8, grün) der lösemittelabhängigen Zerfallszeit τ_3 weisen ein Maximum bei etwa 730 nm auf. In aprotischen Lösemitteln wie CX und AcN deuten negative Amplituden bei Wellenlängen unter ${\sim}360$ nm auf einen Signalanstieg hin. Der maximal negative Beitrag dieser Banden um \sim 340 nm entspricht der entstehenden Spezies, sichtbar im Offset-Spektrum. In den protischen Lösemitteln EtOH und Wasser weisen die DAS₃ ausnahmslos positive Amplituden mit einem Maximum bei 325 nm auf. Die resultierenden Zerfallszeiten au_3 entsprechen den Fluoreszenzlebensdauern des S^*_{dim} , gemessen mit TCSPC. Die negativen Amplituden für Wellenlängen unter 360 nm in aprotischen bzw. die positiven Amplituden in protischen Lösemitteln weisen auf den Besetzungsgrad der im Anschluss gebildeten Spezies hin. Das DAS₂ mit der Zeitkonstante τ_2 repräsentiert geringere Anderungen auf der Pikosekundenskala. In AcN und EtOH zeigen die entsprechenden DAS₂ (Abb. 5.8, rot) eine negative Bande mit einem Maximum bei etwa 325 nm. In CX und Wasser weisen die Amplituden in diesem Bereich einen Vorzeichenwechsel auf. Die hervorgehenden Signaturen sind annähernd punktsymmetrisch zu \sim 350 nm in CX und etwa 330 nm in Wasser. Dieses Charakteristikum ist typisch für dielektrische^[124] und vibronische^[125] Relaxationsprozesse, wie sie nach dem Zerfall des S^*_{briaht} zu erwarten sind. Da die dielektrische Relaxation in CX keine große Rolle spielen sollte $^{[55]}$, kann die Zeitkonstante au_2 Schwingungsrelaxation zugeordnet werden.



Abbildung 5.8.: DAS der transienten Absorption mit fs-Auflösung von MP in CX, EtOH, AcN und Wasser. Alle Datensätze wurden mit vier Zeitkonstaten angepasst. Eine für kurze Prozesse (τ_1 , cyan), geringe spektrale Änderungen (τ_2 , rot), den solvensabhängigen Zustand (τ_3 , grün) und eine Offset Zeit (τ_4 , blau). Analog zu den fs-TA Spektren sind die scharfen Signalmerkmale für die Messung von MP in EtOH für kurze Zeiten und vor allem bei einer Wellenlänge von 730 nm auf stärkere Fluktuationen des Weißlichtkontinuums zurückzuführen. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

Für alle Datensätze wird eine kurze Zeit gefunden, die mit knapp 100 fs kürzer als das FWHM der IRF ist. Auch diese entsprechenden DAS₁ (Abb. 5.8, cyan) zeigen in allen Lösemitteln eine große Ähnlichkeit. Die weitestgehend negativen Amplituden zeigen eine scharfe Bande mit Maxima bei 315, 325, 330 und 335 nm in CX, EtOH, AcN beziehungsweise Wasser. Die stark negativen Amplituden weisen auf einen Signalanstieg hin und sind somit ein Indiz für den Zerfall des S_{briaht}^* bei zeitgleicher Bevölkerung des untersten Singuletts (S_{dim}^*).

Zeitliche Signaländerungen, die im Bereich oder unterhalb der IRF-Dauer liegen, spiegeln die Parameter der IRF, wie die Breite oder den instrumentellen Zeitnullpunkt, wider. Anhand solcher Signale ermittelte Zeitkonstanten sind somit ganz besonders anfällig für systematische Fehler. Durch einen experimentellen Vergleich wurde daher geprüft, ob diese kurze Zeit τ_1 tatsächlich auf einen verzögerten Anstieg durch die Entvölkerung der primären Anregung zurückzuführen ist. Hierzu wurde der frühe Anstieg von MP in AcN mit dem von 1,4-Dichlorbenzol (DCB) im gleichen Lösemittel verglichen. DCB wurde ausgewählt, da es ein Absorptionsmaximum bei 272 nm, kein Dipolmoment und vor allem eine geringe StokesVerschiebung aufweist.^[102] Die Fluoreszenzlebensdauer (in Methanol) beträgt 550 ps.^[102] Diese Eigenschaften lassen vermuten, dass nach Anregung mit 266 nm nur geringe molekulare Änderungen auf der 100 fs Zeitskala stattfinden. Der Signalanstieg von DCB sollte somit nur durch die Parameter der IRF bestimmt sein.



Abbildung 5.9.: Vergleich ausgewählter Zeitverläufe bei 350 und 450 nm der fs-TA Messung an MP (cyan) und DCB (grau) in AcN. Die Anregungswellenlänge betrug 266 nm. Die Daten wurden nicht um Lösemittelbeiträge oder die instrumentelle Zeitnullpunktverschiebung korrigiert. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

Beide Proben wurden unter gleichen Bedingungen in AcN vermessen. Die Anregungswellenlänge betrug 266 nm. Zur Unterdrückung störender Signale, wie beispielsweise Kreuzphasenmodulation^[77] wurden die optischen Dichten auf einen Wert von ungefähr ~2 (pro 0,5 mm) eingestellt. Die aus der kurzen Zeit τ_1 resultierenden DAS₁ von MP zeigen unterhalb einer Wellenlänge von 350 nm stark negative Amplituden. Dies sollte sich im Anstieg des Signals widerspiegeln. Tatsächlich zeigen MP und DCB ein unterschiedliches Verhalten. In einem Wellenlängenbereich von 320-360 nm zeigt MP einen etwas verzögerten Anstieg (Abb. 5.9, links). Zwischen 370-500 nm steigen die Signale beider Proben gleich schnell. Oberhalb einer Wellenlänge von 500 nm kann wieder ein verzögerter Anstieg von MP beobachtet werden. Dieses Verhalten entspricht der spektralen Signatur des DAS₁. Die ermittelbare Verzögerung beläuft sich auf knapp 50 fs. Dies entspricht damit in etwa der im Abschnitt 5.1.1.2 abgeschätzten Lebensdauer für den S_{bright}^* Zustand.

Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse erfolgte durch den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen. Zuvor sind im folgenden Abschnitt die bisherigen experimentellen Ergebnisse noch einmal tabellarisch zusammengefasst.

5.1.1.5. Übersichtstabelle experimenteller Ergebnisse der Singulettzustände

Tabelle 5.1.: Zusammenfassung experimenteller photophysikalischer Daten von MP in verschiedenen Lösemitteln. Die Lösemittel sind entsprechend ihre Dielektrizitätskonstanten ε_r geordnet.^[117] Absorptions- $(\lambda_{abs} \text{ mit} dem jeweiligen Absorptionskoeffizienten <math>\varepsilon_{max}$) und Fluoreszenzmaxima (λ_{em}) angegeben in Welenlängen entsprechen Spektren, welche nicht auf die Frequenzabhängigkeit des jeweiligen Prozesses korrigiert (siehe Abschnitt 2.1) wurden. Für die entsprechenden Wellenzahlangaben $(\tilde{\nu}_{abs} \text{ und } \tilde{\nu}_{em})$ sind diese Effekte berücksichtigt. Gleiches gilt auch für die Stokes-Verschiebungen $\tilde{\nu}_{Stokes}$. Die Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{Fl} wurden durch den Vergleich mit Referenzen bestimmt. Mit diesen Ausbeuten und strahlenden Ratenkonstanten basierend auf Strickler-Berg-Analysen k_{rad}^{SB} wurden Fluoreszenzlebensdauern τ_{Fl}^{SB} vorhergesagt. Diese sind im Widerspruch mit den gemessenen τ_{Fl} durch TCSPC und den entsprechenden experimentellen Ratenkonstanten mit $k_{rad}^{exp} = \Phi_{Fl}/\tau_{Fl}$, bzw. τ_3 für die Lösemittel CX und EtOH, als Lebensdauer für den emittierenden Zustand. Abschließend sind die anhand der fs-TA ermittelten Zeitkonstanten aufgelistet (τ_1, τ_2, τ_3).

Lösemittel	CX	EtOH	AcN	Wasser
$\overline{\varepsilon_r}$	2,02	24,55	35,94	80,10
$\overline{\lambda_{abs}} \; / \; {\sf nm}$	289	293	292	299
$ ilde{ u}_{abs}$ / cm $^{-1}$	34602	34130	34247	33445
$arepsilon_{max}$ / $M^{-1}cm^{-1}$	1728	1869	1705	1890
$\overline{\lambda_{em}} \; / \; {\sf nm}$	395	403	398	418
$ ilde{ u}_{em}$ / cm $^{-1}$	23831	23481	23931	22946
$\overline{ ilde{ u}_{Stokes}} \ / \ { m cm}^{-1}$	10771	10648	10315	10387
$\overline{\Phi_{Fl}}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$4\cdot 10^{-4}$	$8\cdot10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$
$\overline{k_{rad}^{SB}}$ / 10 ⁷ s ⁻¹	1,82	1,65	1,57	1,43
$\overline{ au_{Fl}^{SB}}$ / 10^{-12} s	1,4	24,2	47,6	501,9
$\overline{ au_{Fl} \; / \; 10^{-12}}$ s	30	72,4	243,9	2995
$\overline{k_{rad}^{exp}}$ / 10 6 s $^{-1}$	2,6	6	3,3	2,3
$ au_1$ / 10 $^{-15}$ s	79	55	55	108
$ au_2 \ / \ { m 10}^{-12} \ { m s}$	2	4	8	1,5
$\overline{ au_3 \; / \; 10^{-12}}$ s	10	67	237	2585

5.1.2. Quantenmechanische Rechnungen

Die im Folgenden aufgeführten quantenchemischen Rechnungen wurden im Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt. Nach Absprache erfolgte die Umsetzung der Rechnungen durch PD Dr. Oliver Weingart.

5.1.2.1. Singulettzustände

Unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem CAM-B3LYP Funktional und dem TZVP Basissatz wurden die Geometrien in Gaussian09^[107] optimiert. Die optimierte Grundzustandsstruktur von MP in Vakuum (siehe Abb. 5.10, links) stimmt sehr gut mit Röntgenstrukturanalysen am MP Einkristall überein.^[126] Die Bindungslängen aller Atome¹ weichen maximal um einen Wert von 3,5 pm, die Bindungswinkel um maximal 1,3° von den experimentellen Daten ab. Diese Abweichungen liegen in einem typischen Bereich für DFT Rechnungen.^[127] Die Strukturoptimierungen in unterschiedlichen impliziten Solvensumgebungen nimmt nur wenig Einfluss auf die strukturellen Parameter. Ebenso verhält es sich für die MP·2H₂O Struktur in implizitem Wasser (Abb. 5.10, rechts). Mit einem Abstand von 188 pm zwischen Sauerstoff der Carbonylgruppe und Wasserstoffatom des benachbarten Wassermoleküls liegt dieser im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen.^[128]



Abbildung 5.10.: Optimierte Grundzustandsstruktur von MP im Vakuum (links) und mit zwei expliziten Wassermolekülen (MP·2H₂O) sowie implizitem Wasser (rechts). Die Bindungslängen sind in pm angegeben. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

Anhand der optimierten Strukturen wurden mit dem DFT/MRCI Verfahren (Details siehe Abschnitt 4.8) die vertikalen Anregungsenergien berechnet. In der energetischen Region, wel-

¹nicht für Wasserstoffatome, diese werden bei Röntgenbeugungsexperimenten durch empirische Parameter festgelegt.

che die energieärmste Absorptionsbande ausmacht, finden sich drei Singulettübergänge. Diese sind unabhängig von der Lösemittelumgebung dominiert durch Übergänge ausgehend von HOMO-3, HOMO-1 und HOMO hin zum LUMO. Die Elektronendichte des HOMO-3 ist an der Imidgruppe lokalisiert und in der Molekülebene ausgerichtet (siehe Abb. 5.11). Das HOMO-3 zeigt somit n-Charakter. Im Gegensatz hierzu bildet die Elektronendichte der übrigen MO's ein delokalisiertes π -Elektronensystem senkrecht zur Molekülebene (π -Charakter). Es handelt sich bei den ersten drei Singulettzuständen demnach um eine ${}^{1}n\pi^{*}$ (${}^{1}\pi_{HOMO-1}\pi^{*}_{LUMO}$ und ${}^{1}\pi_{HOMO}\pi^{*}_{LUMO}$) Anregungen.



Abbildung 5.11.: Molekülorbitale, die zu den energieärmsten Übergängen ausgehend von der optimierten Grundzustandsstruktur von MP im Vakuum beitragen (Isovalue=0,03). Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

Der ${}^{1}n\pi^{*}$ Zustand weist erwartungsgemäß eine geringe Oszillatorstärke ($f\approx0,001$) auf. Auffällig ist, dass die beiden ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Übergänge sich stark in ihren Oszillatorstärken unterscheiden. Die ${}^{1}\pi_{HOMO-1}\pi^{*}_{LUMO}$ dominierte Anregung weist mit $f\approx0,05$ auf einen mäßig starken Übergang hin, dieser wird im Folgenden mit ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ abgekürzt.² Für den ${}^{1}\pi_{HOMO}\pi^{*}_{LUMO}$ Übergang errechnet sich eine 100-1000-fach geringere Oszillatorstärke und ist somit ein schwach absorbierender Zustand (${}^{1}\pi\pi^{*d}$).³

Im Vakuum zeigt der ${}^{1}n\pi^{*}$ (33 168 cm⁻¹) Übergang die geringste vertikale Energie gefolgt von ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ (36 141 cm⁻¹) und dem dunkleren ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ (36 180 cm⁻¹) Zustand (vgl. Tab. 5.2 und Abb. 5.12). In allen polarisierbaren Kontinua wird die vertikale Energie des ${}^{1}n\pi^{*}$ angehoben, die der beiden ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Zustände abgesenkt. Zusätzlich tauschen die ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ und ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Übergänge im Solvens ihre energetische Reihenfolge. Mit der Polarität des Lösemittels steigt der ${}^{1}n\pi^{*}$ Zustand weiter in der Energie während die ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Anregungen eine zusätzliche Stabilisierung erfahren. Diese ist für den ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Übergang ein wenig stärker ausgeprägt und der Abstand zwischen den beiden ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Zuständen wird erhöht. In polarer Umgebung ohne protischen Einfluss liegt die ${}^{1}n\pi^{*}$ Anregung energetisch zwischen den beiden ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Übergängen. Die Änderung der berechneten Energien von AcN und Wasser im impliziten Modell sind, trotz des relativ großen Polaritätsunterschied, eher marginal. Mit zwei zusätzlichen expliziten Wassermolekülen jedoch,

²b als Index für bright (*dt.: hell*)

³d als Index für 'dim' (*dt.: dämmrig, schwach*)

wird der ${}^{1}n\pi^{*}$ Zustand weiter angehoben, sowie die ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Übergange abgesenkt.

Vertikale Anregungsenergien entsprechen im Experiment näherungsweise dem Maximum der jeweiligen Absorptionsbande.^[129] Aufgrund der – mit Abstand größten – Oszillatorstärke für den ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ Zustand dominiert dieser Übergang erwartungsgemäß die Absorptionsbande um ~300 nm. In CX zeigt die Rechnung verglichen mit dem Experiment eine um etwa 1200 cm⁻¹ überschätzte vertikale Anregungsenergie (vgl. Abb. 5.12). Diese Abweichung ist aufgrund der Vernachlässigung von Schwingungseffekten bei Rechnungen nicht ungewöhnlich.^[130,131] Hin zu polaren Medien (AcN) kann für diesen Übergang, die im Experiment beobachtbare, positive Solvatochromie reproduziert werden. Für das protische Lösemittel Wasser taucht eine zusätzliche bathochrome Verschiebung nur für MP mit zwei expliziten Wassermolekülen auf. In implizitem AcN beläuft sich die Abweichung zwischen Experiment und Rechnung auf 940 cm⁻¹, in implizitem Wasser ist sie mit ~1720 cm⁻¹ deutlich größer. Für MP·2H₂O in implizitem Wasser ser kann die vertikale Anregungsenergie mit einer Verschiebung von etwa 1160 cm⁻¹ (vgl. Tab. 5.3) den experimentellen Wert besser reproduzieren. Aus diesem Grund werden im Weiteren nur die Ergebnisse für MP·2H₂O in implizitem Wasser vorgestellt.



Abbildung 5.12.: Graphische Auftragung der vertikalen Anregungsenergie für die ersten drei Singulettzustände von MP in verschiedenen Umgebungen. Die experimentell bestimmten Absorptionsmaxima bei etwa 300 nm in dem jeweiligen Lösemittel sind zum Vergleich eingetragen (exp.). Der eingefärbte Hintergrund repräsentiert Solvens Modelle. Hellgrau berücksichtigt keine Solvensumgebung, lila kennzeichnet rein implizite PCM und türkis entspricht zwei explizit addierten Wassermolekülen in implizitem PCM. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [101] erstellt.

Tabelle 5.2.: Zusammenstellung der ersten drei berechneten vertikalen Singulettübergänge in verschiedenen Lösemittelumgebungen. Enthalten sind die beteiligten Orbitale mit dem jeweiligen Gewichtungsfaktor, weiterhin die vertikale Anregungsenergie des Übergangs in entsprechenden Wellenzahlen und Wellenlängen, sowie die Oszillatorstärke und das Dipolmoment des Zustands. Farbige Unterlegungen repräsentieren Solvens Modelle. Hellgrau berücksichtigt keine Solvensumgebung, lila kennzeichnet rein implizite PCM und türkis entspricht zwei explizit addierten Wassermolekülen in implizitem PCM.

Charakter	Gewichtung	Vertikale	e Anregungsenergie	Oszillatorstärke	Dipol
		${\sf cm}^{-1}$	nm		deb
			Vakuum		
-	-	-	-	-	1,030
$^{1}n\pi^{*}$	0,816	33 168	301,5	0,00080	0,313
$^{1}\pi\pi^{*b}$	0,598	36 141	276,7	0,03579	1,722
$^{1}\pi\pi^{*d}$	0,785	36 180	276,4	0,00270	1,167
		(Cyclohexan		
-	-	-	-	-	1,172
$^{1}n\pi^{*}$	0,822	33 773	296,1	0,00081	0,169
$^{1}\pi\pi^{*d}$	0,853	35 588	281,0	0,00009	1,424
$^{1}\pi\pi^{*b}$	0,668	35 830	279,1	0,04525	1,969
			Acetonitril		
-	-	-	-	-	1,445
$^{1}\pi\pi^{*d}$	0,857	34 507	289,8	0,00067	1,981
$^{1}n\pi$	0,832	34 856	286,9	0,00083	0,235
$^{1}\pi\pi^{*b}$	0,698	35 187	284,2	0,05856	2,353
Wasser					
-	-	-	-	-	1,458
$^{1}\pi\pi^{*d}$	0,857	34 448	290,3	0,00070	2,006
$^{1}n\pi^{*}$	0,832	34 905	286,5	0,00083	0,250
$^{1}\pi\pi^{*b}$	0,700	35 162	284,4	0,05928	2,376
$MP \cdot 2H_2O$ in Wasser					
-	-	-	-	-	2,682
$^{1}\pi\pi^{*d}$	0,859	33 685	296,9	0,00198	3,444
$^{1}\pi\pi^{*b}$	0,726	34 605	289,0	0,07474	3,703
$^{1}n\pi^{*}$	0,811	35 807	279,3	0,00107	1,463

Tabelle 5.3.: Mit DFT-MRCI berechnete vertikale Energien des hellen Singulettzustands $({}^{1}\pi\pi^{*b})$ in implizitem CX, AcN und für den MP·2H₂O Komplex in implizitem Wasser verglichen mit den korrigierten Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{abs}$ in dem entsprechenden Lösemittel. Zusätzlich ist die Differenz der berechneten vertikalen Energie und dem experimentellen Absorptionsmaximum $\Delta E_{(calc-exp)}$ angegeben.

Probe		MP		
Lösemittel	CX	AcN	Wasser	Wasser
$\overline{ ilde{ u}_{abs}} \ / \ \mathrm{cm}^{-1}$	34 602	34 247	33 445	33 445
$E_{vert}^{^{1}\pi\pi^{*b}}$ / cm ⁻¹	35 830	35 188	35 162	34 605
$\Delta E_{(calc-exp)} / cm^{-1}$	1228	941	1717	1160

Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten aus den Oszillatorstärken erfolgte wie unter Abschnitt 2.1 beschrieben. Alle Übergänge wurden mit dem gleichen Breitenparameter (FWHM=4200 cm⁻¹) erstellt. Dieser wurde so gewählt, dass die resultierende Breite des $1\pi\pi^{*b}$ Übergangs etwa der experimentellen Bandbreite des Absorptionsmaximums bei ~300 nm entspricht. Zur Erzeugung der Spektren wurde für das jeweilige Lösemittel ein mittlerer Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 430 nm verwendet. Die resultierenden Absorptionskoeffizienten betragen im langwelligen Maximum etwa 2300 M⁻¹cm⁻¹ und sind damit etwas größer als die experimentellen Werte (~1700 M⁻¹cm⁻¹, vgl. Abb. 5.13). Die Rechnung kann auch eine starke Absorptionsbande im tieferen UV Bereich (~220 nm) reproduzieren. Dies gilt sowohl für die energetische Lage des Übergangs, als auch dessen Oszillatorstärke. Der größten Beitrag zu dieser Bande liefert der $1\pi_{HOMO}\pi^*_{LUMO+1}$ dominierte Übergang. Die im Experiment beobachtbaren Schwingungsprogressionen werden bei den Rechnungen nicht berücksichtigt.



Abbildung 5.13.: Vergleich berechneter (gepunktete Linien) und gemessener (durchgezogene Linien) Absorptionskoeffizienten von MP in CX (schwarz) und AcN (rot), sowie MP·2H₂O in Wasser. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [101] erzeugt.

In den bisher aufgeführten Vergleich zeigen Rechnung und Experiment gute Ubereinstimmungen. Dies stimmt optimistisch anhand dieser Rechenmethode Prognosen bezüglich weiterer spektroskopischer Eigenschaften treffen zu können.

5.1.2.2. Relaxation der Singulettzustände

Zur Untersuchung der großen Stokes-Verschiebung wurden weiterhin Emissionseigenschaften der ersten drei Singulettzustände berechnet. Anhand deren optimierter Strukturen wurden die vertikalen Energien relativ zum Grundzustand ermittelt (siehe Abb. 5.14). Ausgehend von einer initialen Anregung mit ca. ~35 000 cm⁻¹ in den ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ Zustand kann durch dessen strukturelle Relaxation ein Energieverlust von etwa ~2000 cm⁻¹ prognostiziert werden. Unter Berücksichtigung des angehobenen Grundzustandsniveaus um ca. ~1500 cm⁻¹ geht aus diesem Zustand eine vertikale Emissionsenergie von ungefähr ~32 000 cm⁻¹ hervor. Diese liegt spektral zwischen Absorptions- und der messbaren Fluoreszenzbande. Die resultierende Stokes-Verschiebung beläuft sich auf etwa ~3000 cm⁻¹ (vgl. Tab. 5.4) und weicht damit stark von der gemessenen ab. Dies unterstützt die Annahme, dass die Fluoreszenz nicht aus dem primär angeregten Zustand entspringt. Es legt nahe, dass die Fluoreszenz entweder aus dem ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ stammt.



Abbildung 5.14.: Berechnete Energieprofile des Grundzustands und der ersten drei Singulettzustände für die angegebenen Lösemittelumgebungen. Alle Energien sind Relativangaben zur relaxierten Grundzustandsenergie. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

In CX liegen sowohl der ${}^{1}n\pi^{*}$ als auch der ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ energetisch unter dem ${}^{1}\pi\pi^{*b}$. Die vertikale Emissionsenergie des ${}^{1}n\pi^{*}$ Zustands entspricht ~28 760 cm⁻¹. Die daraus resultierende Stokes-Verschiebung liegt mit 7070 cm⁻¹ abseits des experimentellen Werts (vgl. Tab. 5.1). Für den ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ ergibt sich eine Emission von 26 250 cm⁻¹ und darüber eine Verschiebung von 9580 cm⁻¹, diese stimmen sehr gut mit dem Experiment überein. In AcN beträgt die vertikale Emission des ${}^{1}n\pi^{*}$ Zustands 30 400 cm⁻¹, die resultierende Verschiebung liegt bei 4790 cm⁻¹. Der ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustand lässt mit einer Emissionsenergie von 25 780 cm⁻¹ eine Stokes-Verschiebung von 9410 cm⁻¹ erwarten. Für den MP Komplex in Wasser liegt der ${}^{1}n\pi^{*}$ Übergang energetisch oberhalb des ${}^{1}\pi\pi^{*b}$. Für die erreichbare ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Anregung resultiert aus der vertikalen Emissionsenergie von 25 360 cm⁻¹ eine Stokes-Verschiebung von 9250 cm⁻¹. Diese Rechnungen bestätigen die experimentelle Beobachtung der großen Stokes-Verschiebung. Zusätzlich ist anzumerken, dass zwischen den vertikalen Energien der ${}^{1}\pi\pi^{*b,d}$ Zustände während der geometrischen Relaxation energetisch eine Annäherung stattfindet (siehe Abb. 5.14). In allen Solvens sind an der relaxierten ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ Geometrie dessen Energie und die des ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustands nahezu gleich. Ausgehend von der initialen Anregung des ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ spricht dies für eine effektive Population des ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustands. Die berechneten Übergangsenergien sprechen somit für die $\pi\pi^{*d}$ Anregung als emittierenden Zustand in allen Lösemitteln. Daher beschränken sich die folgenden Untersuchungen bezüglich der Stokes-Verschiebung auf AcN als Lösemittel.

Tabelle 5.4.: Übersicht verschiedener berechneter Stokes-Verschiebungen in implizitem CX und AcN, sowie MP·2H₂O in Wasser. Zur Berechnung wurde von der vertikalen Anregungsenergie des $E_{vert,abs}^{1\pi\pi^{*b}}$ ausgegangen. Die jeweilige Stokes-Verschiebung wurde für die ersten drei Singulettzustände $(n\pi^*, {}^1\pi\pi^{*d}, {}^1\pi\pi^{*b})$ anhand deren vertikaler Emissionsenergie $E_{vert,em}^{S^*}$ ermittelt.

Probe	I	MP	$MP \cdot 2H_2O$
Lösemittel	CX	AcN	Wasser
$\overline{E_{vert,abs}^{^{1}\pi\pi^{*b}}}-E_{vert,em}^{^{1}\pi\pi^{*b}} / cm^{-1}$	3036	3772	4278
$E_{vert,abs}^{^{1}\pi\pi^{*b}}$ - $E_{vert,em}^{^{1}n\pi^{*}}$ / cm ⁻¹	7069	4791	3545
$E_{vert,abs}^{^{1}\pi\pi^{*b}}$ - $E_{vert,em}^{^{1}\pi\pi^{*d}}$ / cm ⁻¹	9579	9412	9246

Die berechneten Oszillatorstärken sind im Widerspruch mit einer Emission aus dem $\pi\pi^{*d}$ Zustand. Die strahlende Ratenkonstante k_{rad}^{exp} (siehe Tab. 5.1) für diesen Übergang wurde experimentell bestimmt. Sie entspricht etwa einem Zehntel des Werts für den $\pi\pi^{*b}$ Übergang (k_{rad}^{bright}) . Da Oszillatorstärken proportional zu diesen Ratenkonstanten sind, sollten die berechneten Stärken ebenfalls um diesen Faktor abweichen. Tatsächlich beträgt die Abweichung eine und in den impliziten Solvensumgebungen sogar zwei Größenordnungen (vgl. Tab. 5.2). Dieser Unterschied ist vermutlich durch Herzberg-Teller-Kopplungen mit einem einhergehendem Intensitätsgewinn zu erklären, da diese bei den Rechnungen nicht berücksichtigt wurden. Die Herzberg-Teller-Kopplung impliziert, dass Kernverschiebungen entlang der ZPVE (siehe Abschnitt 2.1.2) zu einer Vermischung elektronischer Zustände führen kann. Zur Überprüfung, wie sich Kernverschiebungen auf die Oszillatorstärke des $\pi\pi^{*d}$ Zustands auswirken, wurde ein ZPVE Stichprobenverfahren durchgeführt. Dieses wurde an den optimierten Strukturen des Grund- und $\pi\pi^{*d}$ Zustands in implizitem AcN vorgenommen. Anhand 200 verzerrter Geometrien wurde der Effekt von ZPVE Schwingungen berücksichtigt. Die darüber gewonnenen Oszillatorstärken zeigen ein Verhältnis von 1/10 für den $\pi\pi^{*d}$ und den $\pi\pi^{*b}$ Übergang und stimmen somit gut mit den experimentellen Werten überein. Vor allem Schwingungen aus der Molekülebene, die einen Bruch der planaren Geometrie des π -Systems darstellen, scheinen für eine Intensitätssteigerung der Emission des ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustands zu sorgen.

Für die optimierten Strukturen der ersten drei angeregten Singulettzustände von MP in AcN erfolgte weiterhin auch die Berechnung transienter Spektren $\varepsilon_{calc}(\lambda)$ (siehe Abb. 5.15, a). Ana-

log zu den Grundzustandsspektren wurden diese mit Hilfe von Gaussfunktionen (vgl. Gl. 2.4) aus den jeweiligen Übergangsenergien und der entsprechenden Oszillatorstärke generiert. Die Berechnung liefert für alle drei Zustände eine starke Bande ($\varepsilon_{calc}(\lambda) = ~7000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei etwa 315 nm (316 nm für ${}^{1}\pi\pi^{*d,b}$ und 300 nm für ${}^{1}n\pi^{*}$). Im langwelligen Bereich des Spektrums zeigen die Signaturen stärkere Unterschiede (vgl. Abb. 5.15, a). Der ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ zeigt ein schwaches Maximum bei 500 nm und eine starke Bande mit Koeffizienten von ~5 000 M $^{-1}$ cm $^{-1}$ bei 750 nm. Der ${}^{1}n\pi^{*}$ Zustand weist mäßig starke Banden bei 380 und 580 nm auf. Eine sehr breite Bande mit Absorptionskoeffizienten von 2 000 cm $^{-1}$ bei etwa 670 nm zeigt sich für den ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ Zustand.

Für einen geeigneten Vergleich der $\varepsilon_{calc}(\lambda)$ mit Ergebnissen der fs-TA Messung müssen ebenfalls die Signalbeiträge des GSB und der SE des jeweilig angeregten Zustands miteinbezogen werden. Dies wurde für die relevanten Singulettzustände durchgeführt. Die in den letzten Abschnitten dargelegten spektroskopischen und quantenchemischen Ergebnisse sprechen für eine Beteiligung des ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ und ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustands an den schnellen Prozessen nach Photoanregung. Für diese wurden daher die Differenzspektren $\Delta \varepsilon_{calc}(\lambda)$ errechnet (siehe Abb. 5.15, b). Die $\varepsilon_{calc}(\lambda)$ Spektren angeregter Zustände stellen den ESA Beitrag des jeweiligen Differenzsignal dar (vgl. Abschnitt 3.1.1 und Abb. 5.15, a). Ausgehend von der relaxierten Geometrie eines angeregten Zustands kann dessen vertikale Emissionsenergie zum Grundzustand berechnet werden (vgl. hierzu Tab. A.4 und Abschnitt 2.1), diese liefert die spektrale Lage der SE. Die entsprechenden Oszillatorstärken wurden gleichfalls in Absorptionskoeffizienten umformuliert und als negativer Beitrag für die $\Delta \varepsilon_{calc}(\lambda)$ berücksichtigt. Durch die Referenzierung der angeregten Probespektren gegen das des Grundzustands (vgl. Gl. 3.1), wird dessen Absorption ebenfalls als negativer Beitrag berücksichtigt.

Die Lebensdauer des primär angeregten Zustands ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ unterschreitet die IRF-Dauer der hier angewandten zeitaufgelösten Spektroskopieverfahren. Daher kann das gemessene Differenzspektrum (vgl. Abb. 5.7, 0,1 ps) bei t=0 nicht direkt mit dem berechneten Spektrum $\Delta\varepsilon_{calc}(\lambda)$ verglichen werden. Stattdessen wird ein Vergleich mit der Summe aller DAS $\Delta A_{DAS,\Sigma}$ (siehe Abb. 5.15, b) gezogen. Diese Summe entspricht dem Signal am Zeitnullpunkt für eine IRF-Breite (vgl. Gl. 3.16 Abschnitt 3.4) von null. Die resultierende experimentelle Differenzabsorption $\Delta A_{DAS,\Sigma}$ für den Zeitnullpunkt zeigt deutliche Unterschiede zu dem berechneten Spektrum $\Delta\varepsilon_{calc}^{1}\pi\pi^{*b}(\lambda)$.

Die Summe der Amplitudenspektren $\Delta A_{DAS,\Sigma}$ weist im Bereich von ~320 nm mit sehr stark negativen Amplituden ein Minimum auf. Im Gegensatz hierzu lassen die berechneten Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta \varepsilon_{calc}^{1\pi\pi^{*b}}(320 \text{ nm})=3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ positive Differenzabsorption erwarten. Für Wellenlängen \geq 450 nm zeigt das experimentelle Amplitudenspektrum $\Delta A_{DAS,\Sigma}$ keine weitere Absorptionseigenschaften, die berechneten Spektren $\Delta \varepsilon_{calc}^{1\pi\pi^{*b}}(\lambda)$ zeigen jedoch eine breite Bande bei ~670 nm mit 2000 M⁻¹cm⁻¹. Zur Bewertung dieser Diskrepanz müssen zwei Dinge berücksichtigt werden. Einerseits sind Spektren, die aus einer Entfaltung resultieren mit einer großen Unsicherheit behaftet, wenn die relevante Zeitkonstante geringer ist als die IRF-Breite. Andererseits wurde für die quantenchemische Berechnung der relaxierte ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ Zustand herangezogen. Es ist wegen dessen kurzer Lebensdauer aber davon auszugehen, dass die gemessene spektrale Signatur im Wesentlichen vom nicht relaxierten Zustand herrührt. Die starken Unterschiede der Spektren sind daher wenig aussagekräftig.



Abbildung 5.15.: Mit dem DFT/MRCI Formalismus berechnete Spektren für verschiedene Übergänge $\varepsilon_{calc}(\lambda)$ und deren Vergleich mit fs-TA Messungen am Beispiel von MP in AcN. Berechnete Werte sind auf die linke Ordinate, experimentell ermittelte Daten (b und c) auf die rechte bezogen. a: Darstellung berechneter Beiträge $\varepsilon_{calc}(\lambda)$ am transienten Absorptionssignal. Aufgezeigt sind positive ESA Beiträge des ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ (cyan), ${}^{1}n\pi^{*}$ (grau) und ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ (orange) Zustands. Ebenfalls enthalten sind negative Beiträge der Absorption des Grundzustands (schwarz) sowie die vertikale Emission an den relaxierten Geometrien des ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ (blau) und ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ (hellbraun) Zustands. b: Verrechnete Signalbeiträge $\Delta\varepsilon_{calc}(\lambda)$ der relevanten Zustände ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ (cyan) und ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ (orange). Im Vergleich ein experimentelles Spektrum nach einer Verzögerungszeit von 20 ps (rot, gepunktete Linie) sowie ein durch die Summe aller DAS (Σ DAS) berechnetes Spektrum für t=0 (violett, unterbrochene Linie). c: Gegenüberstellung der berechneten Änderungen $\Delta\Delta\varepsilon_{calc}(\lambda)$ für den ${}^{1}\pi\pi^{*b} \rightarrow {}^{1}\pi\pi^{*d}$ Übergang (hellgrün) mit den extrapolierten Signaländerungen um den Zeitnullpunkt DAS₁ (türkis, unterbrochene Linie).

Nach ~20 ps sollte MP im relaxierten ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ Zustand vorliegen (siehe Abb. 5.15, b). Ein Vergleich des Differenzabsorptionsspektrums nach dieser Zeit mit dem berechneten $\Delta \varepsilon_{calc}(\lambda)$

Spektrum zeigt eine recht gute Übereinstimmung. Beide Spektren weisen eine Bande mit einem scharfen Maximum bei 320 nm und eine breite Absorptionsbande im langwelligen Bereich des Spektrums auf.

Anhand der Differenzabsorptionskoeffizienten $\Delta \varepsilon_{calc}(\lambda)$ kann eine Prognose für die spektralen Änderungen $\Delta \Delta \varepsilon_{calc}(\lambda)$ während des Übergangs vom ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ zum ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustand angestellt werden. Für ein konsekutives Reaktionsmodell sollte die Signatur des DAS₁ ungefähr durch die Differenz der Differenzspektren des ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ und ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ wiedergegeben werden können [⁹⁶], $\Delta \Delta \varepsilon_{calc}(\lambda) = \Delta \varepsilon_{calc}^{1}(\lambda) - \Delta \varepsilon_{calc}^{1}(\lambda)$. Die berechnete Signatur (siehe Abb. 5.15, c) liefert eine recht gute Übereinstimmung mit dem experimentellen DAS₁. Beide Spektren weisen ein Minimum bei etwa 320 nm auf sowie eines im langwelligen Bereich des DAS₁ (5:1) nicht wiedergeben, zeigt jedoch gute Übereinstimmungen mit deren Form. Zu höheren Wellenlängen weisen die Minima beider Spektren eine Schulter auf. Zwischen 450 und 500 nm weist das DAS₁ ein schwach positives Signal auf, im Bereich von 500-650 nm errechnen sich ebenfalls für die $\Delta \Delta \varepsilon_{calc}(\lambda)$ positive Werte (~1000 M⁻¹cm⁻¹) für die ein schwaches Signal erwartet werden kann.

Die experimentellen Signalhöhen ΔA_{meas} der fs-TA Messungen liefern außerdem eine Möglichkeit die berechneten Absorptionskoeffizienten $\Delta \varepsilon_{calc}(\lambda)$ auf ihre Plausibilität zu prüfen. Unter der Annahme, dass nach einigen Pikosekunden eine vollständige Besetzung des ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustands vorliegt, wurden anhand der Absorptionskoeffizienten $\Delta \varepsilon_{calc}(\lambda)$ die theoretischen Signalstärken ΔA_{calc} für die Wellenlängen 315 und 700 nm berechnet. Die Konzentration angeregter Moleküle im untersuchten Probevolumen $c^{*}(t)$ wurde, wie unter Abschnitt 3.1.1 erläutert, abgeschätzt. Mit den entsprechenden experimentellen Parametern (vgl. Abschnitt 4.2) beträgt diese Konzentration $c^{*}(t = 0)=0,58$ mM. Die Berechnung der Differenzabsorption ΔA_{calc} erfolgte nach Gleichung 3.2 (siehe Abschnitt 3.1.1). Bei einer Wellenlänge von 315 nm entspricht dies einer Signalstärke von $\Delta A_{calc}(700 \text{ nm}) = 224 \text{ mOD}$, für 700 nm ist die berechnete Signalstärke $\Delta A_{calc}(700 \text{ nm})=124 \text{ mOD}$. Die experimentellen Signalstärken betragen $\Delta A_{meas}(315 \text{ nm}) = 151 \text{ mOD}$ und $\Delta A_{meas}(700 \text{ nm})=48 \text{ mOD}$, somit liegen die theoretisch ermittelten Signalhöhen in der gleichen Größenordnung. Abweichungen können auf die Art zur Abschätzung der Konzentration angeregter Probemoleküle $c^{*}(t = 0)$ sowie die Unterschiede zwischen den experimentellen und berechneten Spektren zurückgeführt werden.

5.1.3. Erstes Fazit - Stokes-Verschiebung

Die vorgestellten experimentellen und theoretischen Ergebnisse liefern ergänzende Aussagen, mit denen die Entstehung der großen Stokes-Verschiebung erklärt werden kann (siehe Abb. 5.16). Zwei unterschiedliche Singulettzustände (S_{bright}^* und S_{dim}^*), die für Absorption und Emission verantwortlich sind, führen zu der großen Stokes-Verschiebung. Experimentell können die beiden Zustände im Absorptionsspektrum in CX ausgemacht werden (vgl. Abb. 5.3). Das energieärmste Absorptionsmaximum zeigt im Bereich von 30 000 cm⁻¹ eine Schwingungsprogression mit einer anderen Ausdehnung, als die deutlich stärker ausgeprägte im Maximum bei 34 600 cm⁻¹. Diese schwache Absorption spricht für einen schwachen S_{dim}^* Übergang.

Zusätzlich ist die experimentell bestimmbare strahlende Ratenkonstante der stark Stokes verschobenen Emission k_{rad}^{exp} sehr viel kleiner als die anhand der S^*_{bright} Eigenschaften abgeschätzte Konstante k_{rad}^{SB} . Quantenchemische Rechnungen bestätigen die Zwei-Zustands-Hypothese und können die experimentelle Stokes-Verschiebung reproduzieren. Die Berechnungen zeigen weiterhin den elektronischen Charakter dieser Zustände. Der S^*_{bright} besitzt $\pi\pi^*$ Eigenschaften durch einen dominieren HOMO-1→LUMO Übergang (siehe Abb. 5.11). Die Oszillatorstärke von \sim 0,06 (in AcN) stimmt gut mit der experimentellen Absorptionsstärke überein (vgl. Abb. 5.13). Dieser Übergang ist entlang der langen Molekülachse pola-



Abbildung 5.16.: Graphische Zusammenfassung der experimentellen und berechneten Ergebnisse. In der zwei-Zustandshypothese, wird nach Absorption (oranger Pfeil) der ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ bevölkert (1). Eine ultraschnelle Relaxation dieses Zustands führt zu einer Kreuzung (2) mit dem ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustand. Dieser ist letztlich für die schwache und stark Stokes verschobene Emission (3) (grüner Pfeil) verantwortlich. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [101] erzeugt.

risiert.^[19] Gemäß der Rechnungen hat auch der $S_{dim}^* \pi \pi^*$ -Charakter. Der Hauptbeitrag dieses Zustands ist eine HOMO \rightarrow LUMO Anregung. Unter rein impliziten Solvensbedingungen ist die berechnete Oszillatorstärke dieses Übergangs sehr viel kleiner als der experimentelle Wert. Dies weist auf eine effektive Herzberg-Teller-Kopplung hin. Frühere Ergebnisse stehen im Widerspruch zu dem ermittelten $\pi\pi^*$ -Charakter des S_{dim}^* . Im Allgemeinen weisen diese Übergänge eine Polarisationsrichtung innerhalb der Molekülebene auf.^[14] Vormalige Berichte beschreiben eine Polarisation aus der Ebene heraus und begründen darüber einen $\pi\pi^*$ -Charakter.^[19] Auch die für diese Arbeit angestellten Berechnungen HT-aktiver Schwingungsmoden zeigen vor allem

für Schwingungen aus der Molekülebene heraus eine Intensitätssteigerung.

Gemäß der Rechnungen besitzen beide angeregte Zustände sehr ähnliche vertikale Anregungsenergien in Relation zum Grundzustandsminimum (vgl. Abb. 5.14). Die Absorptionsbanden der beiden Übergänge überlappen somit erwartungsgemäß stark, wodurch eine Unterscheidung der S^*_{dim} Bande schwierig ist. Die Berechnungen prognostizieren weiterhin, dass die strukturelle Relaxation des S^*_{bright} zu einer Kreuzung mit dem S^*_{dim} führt (siehe Abb. 5.14). Dies begünstigt einen ultraschnellen Übergang zwischen den beiden Zuständen. Tatsächlich zeigen stationäre und zeitaufgelöste Messungen, dass dieser Übergang in allen Lösemitteln mit ≤ 100 fs stattfindet. Die spektroskopischen Signaturen dieses Übergangs (vgl. Abb. 5.8, τ_1) stimmen mit den quantenchemischen Voraussagen überein (siehe Abb. 5.15).

5.2. Gibt es langlebige obere Triplettzustände?

Unter Abschnitt 1.2 wurde der Ursprung für die These eines oberen Triplettzustands bereits kurz zusammengefasst. Da die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlebensdauern reaktiver Derivate keinen Hinweis auf einen zusätzlichen Desaktivierungskanal durch den PET hinwiesen, entstand die These eines reaktiven oberen Tripletts.^[17] Coyle et al. beschrieben diesen als kurzlebig. Spätere Studien bezüglich der photophysikalischen und -chemischen Abläufe in unreaktiven (MP) und reaktiven Derivaten durch Griesbeck et al. unterstützen die These eines oberen Tripletts als Reaktionsvorläufer.^[20] Ein weiteres Indiz finden sie in dem Löschen des beobachtbaren Tripletts durch Sauerstoff. Die Quantenausbeuten des dabei entstehenden Singulettsauerstoffs entsprechen zwar denen des Tripletts, der Einfluss von Sauerstoff zeigt jedoch keine entsprechende Auswirkung auf die Reaktionsquantenausbeuten. ^[20,22] Weiterhin zeigt sich durch die gezielte Anregung des untersten Tripletts mit geeigneten Photosensibilisatoren nur eine geringe Bildung des Photoprodukts. Dieser Zustand scheint somit ebenfalls nicht der Vorläufer für den PET zu sein. Ein Derivat, das im Zuge der zahlreichen Studien durch Griesbeck et al.^[21,22] hervorsticht ist HP (siehe Abschnitt 1.3). Dieses Derivat weist vor allem in wässriger Lösung durch den geringen Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktionsquantenausbeute auf einen reaktiven obereren Triplettzustand hin.

Die Sauerstoffabhängigkeit der Reaktionsquantenausbeute erlaubt eine erste Abschätzung für die Lebensdauer des reaktiven Zustands τ_{Rkt} . Die Reaktionsquantenausbeute lässt sich durch zwei Ratenkonstanten ausdrücken (siehe Gl. 5.1), eine für die Reaktion k_{Rkt} und eine für alle anderen Zerfallskanäle, die nicht zu einer Reaktion k_{nRkt} führen. Unter der Annahme, dass der Vorläufer dieser Reaktion ein Triplettzustand ist, muss weiterhin auch dessen Triplettquantenausbeute Φ_T berücksichtigt werden.

$$\Phi_{Rkt} = \Phi_T \cdot \frac{k_{Rkt}}{k_{Rkt} + k_{nRkt}}$$
(5.1)

In früheren Studien wurde der in transienten Absorptionsmessungen beobachtbare Triplettzustand dem untersten Triplett T_1 zugeordnet.^[17,20] Für diesen ist die entsprechende Φ_{T_1} messbar und für viele Derivate bekannt.^[20,21,22] Findet die Reaktion aus einem oberen Triplettzustand statt, stellt Φ_{T_1} die untere Grenze für dessen Quantenausbeute dar. Dies begründet sich in der Annahme, dass die IC zwischen zwei Triplettzuständen meist schneller abläuft, als die Desaktivierung eines obereren Tripletts zum Grundzustand. Weiterhin ist der strahlende Zerfall des S_1 ist mit $\Phi_{Fl} \leq 0,01$ (vgl. Tab. 5.1) als desaktivierender Kanal zu vernachlässigen. Als obere Grenze kann somit eine $\Phi_T \approx 1$ angenommen werden. Das Löschen des Tripletts durch Sauerstoff stellt einen zusätzlichen Desaktivierungskanal dar. Somit ergibt sich für die Reaktionsquantenausbeute unter Einwirkung von Sauerstoff folgende Gleichung (Gl. 5.2):

$$\Phi_{Rkt}^{O_2} = \Phi_T \cdot \frac{k_{Rkt}}{k_{Rkt} + k_{nRkt} + k_{q,O_2} \cdot c_{O_2}}$$
(5.2)

Mit Hilfe der Gleichungen (5.1) und (5.2) lässt sich ein Gleichungssystem aufstellen, aus denen die Ratenkonstanten der Reaktion k_{Rkt} (Gl. (5.4)) und "nicht"-Reaktion (Gl. (5.3)) der Triplettzustände gewonnen werden können.

$$k_{nRkt} = \frac{k_{Rkt} \cdot \Phi_T}{\Phi_{Rkt}} - k_{Rkt}$$
(5.3)

$$k_{Rkt} = \frac{k_{q,O_2} \cdot c_{O_2} \cdot \Phi_{Rkt} \cdot \Phi_{Rkt}^{O_2}}{\Phi_T \cdot \Phi_{Rkt} - \Phi_T \cdot \Phi_{Rkt}^{O_2}}$$
(5.4)

In sauerstoffbefreiter, wässriger Lösung beträgt die Quantenausbeute des beobachtbaren Tripletts von HP $\Phi_{T_1} = 0,3$ und unterscheidet sich damit wenig von der des unreaktiven Derivats MP $\Phi_{T_1} = 0,2$.^[20,21] Unter gleichen Bedingungen beträgt die Reaktionsquantenausbeute von HP $\Phi_{Rkt} = 0,3$.^[20] In sauerstoffgesättigter Lösung zeigt HP mit $\Phi_{Rkt} = 0,2$ eine verringerte Reaktionsquantenausbeute.^[20] Für Wasser mit einer Temperatur von 20°C bei Atmosphärendruck (1,013 bar) beträgt die Sättigungskonzentration von Sauerstoff $c_{O_2} =$ 1,39 mM, die diffusionskontrollierte Ratenkonstante für das Löschen von Sauerstoff liegt bei $k_{q,O_2} = 6,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$.^[132]

Diese Werte liefern (anhand Gl. (5.4)) für die untere Grenze der Triplettquantenausbeute von $\Phi_{T_1} = 0,3$ eine Reaktionsratenkonstante von $k_{Rkt} = 1,8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Die aufgestellten Gleichungen wurden unter der Voraussetzung, der Triplett diene als Vorläufer für die Reaktion, aufgestellt. Sind Triplett- und Reaktionsquantenausbeute gleich groß, nimmt in diesem Fall die Ratenkonstante der "nicht-reaktiven" Desaktivierung des Tripletts (Gl. (5.3)) einen Wert von $k_{nRkt} = 0 \text{ s}^{-1}$ an. Unter Vernachlässigung sonstiger desaktivierender Kanäle kann die maximale Lebensdauer des reaktiven Zustands τ_{Rkt} anhand des Kehrwerts der Reaktionsratenkonstante $\frac{1}{k_{Rkt}}$ abgeschätzt werden. Diese beträgt $\tau_{Rkt} = 55$ ns.

Für die obere Grenze, der maximal möglichen Triplettquantenausbeute von $\Phi_T = 1$ liefert Gleichung (5.4) eine verringerte Reaktionsratenkonstante von $k_{Rkt} = 5,4\cdot10^6 \text{ s}^{-1}$. In diesem Fall ist die Triplettquantenausbeute Φ_T deutlich größer als die Reaktionsquantenausbeute Φ_{Rkt} , daraus folgt, dass der Triplett hauptsächlich durch "nicht-reaktive" Zerfallskanäle desaktiviert wird. Die Ratenkonstante für diese "nicht-reaktive" Kanäle (Gl. (5.3)) beträgt $k_{nRkt} = 1,3\cdot10^7 \text{ s}^{-1}$. Analog zum vorigen Fall liegt die Lebensdauer des reaktiven Zustands bei $\tau_{Rkt} = 55$ ns, da bei der Kehrwertbildung in diesem Fall die Summe aus reaktivem und "nicht-reaktivem" Zerfallskanal berücksichtigt werden muss. Mit einer Zeitauflösung von etwa 20 ns konnten Griesbeck et al. keine Indizien für einen solchen Zustand finden.^[20,21,22] In der Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Axel Griesbeck wurde das Derivat HP im Department für Chemie der Universität zu Köln synthetisiert. Neben der Reproduktion früherer Ergebnisse wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Gilch die Derivate MP und HP zum ersten mal mittels fs-TA mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich untersucht (siehe Abschnitt 5.1). Die Untersuchung des weiteren Verlaufs fand mit ns-TA statt. Während für das unreaktive Derivat MP lediglich photophysikalische Prozesse zu erwarten sind, können für das reaktive Derivat HP auch photochemische Prozesse erwartet werden. Der direkte Vergleich der Ergebnisse soll anhand der Unterschiede Aufschluss über die photochemischen Prozesse liefern.

In Zusammenarbeit mit PD Dr. Oliver Weingart wurden am Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie Rechnungen angestellt. Diese umfassen neben der energetischen Lage von Energieniveaus auch die Berechnung spektraler Signaturen verschiedener Zustände.

5.2.1. Die Suche nach oberen Triplettzuständen - Experimentell

In den fs-TA Messungen kann in mäßig polaren Lösemitteln (CX, EtOH, AcN) mit dem Zerfall des emittierenden Zustands (vgl. Abschnitte 5.1.1.3 und 5.1.1.4) die Bildung einer Spezies beobachtet werden. In wässriger Lösung überschreitet deren Lebensdauer das mit der fs-TA beobachtbare Zeitfenster von 3,4 ns. Der weitere Verlauf dieses Zustands wurde mit ns-TA untersucht. Die Messungen wurden in AcN und Wasser mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm durchgeführt (siehe Abb. 5.17).



Abbildung 5.17.: Transiente Absorption mit ns-Auflösung von MP in AcN und wässriger Lösung. Die Proben wurden bei der Anregungswellenlänge von 266 nm auf optische Dichten von 0,75 OD (pro cm) in AcN und 0,48 OD in Puffer eingestellt und sauerstoffbefreit. Die farbcodierten Konturplots liefern einen Eindruck über das spektrale und zeitliche Verhalten. Links der Konturplots zeigen drei ausgewählte Zeitverläufe bei 260 (grün), 295 (blau) und 335 nm (violett) das zeitliche Verhalten. Die spektrale Lage der Zeitverläufe ist durch unterbrochene Linien entsprechender Farben in der Konturdarstellung gekennzeichnet. Ebenfalls markiert, ist die Lage eines Spektrum zu einem späten Zeitpunkt abgebildet (schwarz). Zum Vergleich wurde das Offset-Spektrum (DAS_4), blau) der fs-TA Messung von MP in AcN, sowie das extrapolierte Offset-Spektrum der Messung in Wasser hinzugefügt. Für Details siehe Text. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [101] erzeugt.

In den untersuchten Lösemitteln zeigt MP innerhalb des gegebenen Zeitfensters hauptsächlich positive Differenzabsorption. Frühe Spektren weisen ein scharfes Maximum bei einer Wellenlänge von 335 nm in AcN und 330 nm in wässriger Lösung, sowie ein geringes Signal bei Wellenlängen um 600 nm auf. Die spektrale Signatur entspricht damit bekannten Spektren, die dem untersten Triplett zugeordnet wurden.^[20] In AcN wird von einem Maximum bei 350 nm und in Wasser bei 345 nm berichtet, diese weisen somit eine konstante Verschiebung von 15 nm auf. Die Angabe der Datenpunkte in diesen Spektren erfolgt mit Abständen von 10 nm, das angegebene Maximum könnte daher mit einem größeren Fehler behaftet sein. Zusätzlich deutet sich für Wellenlängen ≦300 nm ein weiteres Maximum an. In AcN zerfällt dieses Signal etwa in der gleichen Zeit, wie die Bande bei 335 nm. In wässriger Lösung zeigt sich dieses Signal sehr langlebig. Der Zerfall kann nicht vollständig innerhalb des gegebenen Zeitfensters detektiert werden.

Das Offset-Spektrum der fs-TA und das Spektrum um den Zeitnullpunkt (0,7 µs) der ns-TA Messungen in AcN zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung. Es ist daher fraglich, ob zwischen ~3 ns und ~1 µs spektrale Änderungen stattfinden. In AcN scheint ein langlebiger oberer Triplett somit unwahrscheinlich. Frühere Studien verweisen jedoch auf einen reaktiven oberen Triplett in polar protischen Lösemitteln.^[20] In Wasser kann der Zerfall des dunklen $\pi\pi^{*d}$ mittels fs-TA nicht vollständig beobachtet werden (siehe Abschnitt 5.1.1.4). Durch das Anlegen einer Anpassungsfunktion (vgl. Gl. 3.16) kann ein Offset-Spektrum für diesen Zerfall extrapoliert werden. Müssen bei einer Anpassung sowohl die Zeitkonstante des Prozess sowie die Amplituden des Folgenden extrapoliert werden, kann die Verknüpfung dieser Parameter zu großen Unsicherheiten in deren Bestimmung führen. Daher kann angenommen werden, dass die anhand der fs-TA Daten von MP in Wasser ermittelte Zeitkonstante τ_3 (vgl. Tab. 5.1) und das DAS₄ relativ ungenau sind.

Mittels TCSPC konnte der strahlende Zerfall des S_{dim}^* vollständig beobachtet werden (siehe Abb. 5.1.1.3). Für die daraus ermittelte Lebensdauer τ_{Fl} kann somit ein geringer Fehler angenommen werden. Aus diesem Grund wurde mit dieser Lebensdauer anhand der fs-Daten ein Offset-Spektrum DAS_{4,TCSPC} extrapoliert. Hierzu wurde der fs-TA Datensatz von MP in Wasser erneut mit der Auswerteroutine angepasst. Die kurzen Lebensdauern τ_1 und τ_2 sowie die durch τ_{Fl} ersetzte τ_3 wurden dabei als nicht variabel eingesetzt. Das so erzeugte DAS_{4,TCSPC} weist, verglichen mit dem in Abschnitt 5.1.1.4 gezeigte DAS₄ der fs-TA Messung von MP in Wasser (vgl. Abb. 5.8), über den gesamten Spektralbereich geringere Amplituden auf. Dies gilt vor allem für das breite Absorptionsmaximum im langwelligen Bereich des Spektrums. Für das DAS₄ kann bei 335 nm ein scharfes Maximum angegeben werden, die Extrapolation des Offset-Spektrums mit $\tau_3=\tau_{Fl}$, verschiebt das Maximum zu einer Wellenlänge von 345 nm.

Frühe Spektren der ns-TA bis zu einer Verzögerungszeit von wenigen Mikrosekunden zeigen für Wellenlängen \geq 345 nm exzellente Übereinstimmung mit dem extrapolierten DAS_{4,TCSPC}. Dies spricht dafür, dass auch in wässriger Lösung mit dem Zerfall des emittierenden Zustands der untere Triplett besetzt wird. Im kurzwelligen Bereich weisen die Spektren stärkere Abweichungen auf. Für Wellenlängen \leq 345 nm zeigt das DAS_{4,TCSPC} eine abfallende Bande, die Spektren der ns-TA Messung jedoch eine ansteigende Absorptionsbande mit einem Maximum bei 330 nm. Letztere weisen weiterhin ein Minimum bei 300 nm und für Wellenlängen

 \leq 300 nm weist eine stark ansteigende Bande auf ein weiteres Absorptionsmaximum hin. Diese Signatur zerfällt nicht vollständig innerhalb des beobachteten Zeitfensters (90 µs). Die gute Übereinstimmung des DAS_{4,TCSPC} mit frühen ns-TA Spektren für Wellenlängen \geq 345 nm, sowie die Langlebigkeit der Signatur \leq 345 nm, spricht für die Beteiligung zwei Spezies unterschiedlicher Lebensdauern am Signal. Da das DAS_{4,TCSPC} vermutlich der Signatur des T_1 entspricht, liegt die Vermutung nahe, dass auch in dem Zeitfenster von \sim 3 ns und \sim 1 µs keine spektralen Änderungen stattfinden. Indizien für einen oberen Triplett können somit auch nicht in wässrigem Milieu ausgemacht werden.

Die globale Analyse der Datensätze mit einer Zeitkonstante liefert für den mutmaßlichen Triplett Lebensdauern von 10 µs in AcN und 30 µs in Wasser. Diese Zeiten sind damit um ein Zweifaches größer als frühere Ergebnisse.^[20] Die Diskrepanz kann auf ein effektives Selbstlöschen zurückgeführt werden. Im dritten Ergebnisteil unter Abschnitt 5.3.3.2 wird darauf genauer eingegangen.

5.2.2. Berechnung der Triplettzustände

Die DFT/MRCI Rechnungen (Details in Abschnitt 4.8) ergeben analog zu den Singulettübergängen (siehe Abschnitt 5.1.2) auch für die ersten drei Triplettzustände ${}^{3}(\pi_{HOMO}\pi^{*}_{LUMO})$ $({}^{3}\pi\pi^{*1})$, ${}^{3}(\pi_{HOMO-1}\pi^{*}_{LUMO})$ $({}^{3}\pi\pi^{*2})$ und ${}^{3}(n_{HOMO-3}\pi^{*}_{LUMO})$ $({}^{3}n\pi^{*})$ dominierte Übergänge (vgl. Tab. 5.5).



Abbildung 5.18.: Berechnete Energieprofile des Grundzustands der beiden ${}^{1}\pi\pi^{*}$ Zustände (${}^{1}\pi\pi^{*d}$ (cyan) und ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ (orange)), sowie der untersten drei Triplettzustände (unterbrochene Linien) in den angegebenen Solvens. Alle Energien sind Relativangaben zur relaxierten Grundzustandsenergie. Durchgezogenen Linien entsprechen Singulettzuständen, unterbrochene Triplettzuständen. Letztere mit ${}^{3}\pi\pi^{*}$ -Charakter sind in braun, solche mit ${}^{3}n\pi^{*}$ in grau dargestellt. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [101] entnommen.

In allen Umgebungen ist der ${}^{3}\pi\pi^{*1}$ Zustand energetisch der niedrigste. Im Vakuum folgen diesem mit steigender Energie der ${}^{3}n\pi^{*}$ und ${}^{3}\pi\pi^{*2}$ Zustand. Mit steigender Polarität des Lösemittels sinken beide ${}^{3}\pi\pi^{*}$ Zustände, während der ${}^{3}n\pi^{*}$ Zustand energetisch angehoben wird. In Solvensbedingungen ist die neue Reihenfolge ${}^{3}\pi\pi^{*1}$, ${}^{3}\pi\pi^{*2}$ und ${}^{3}n\pi^{*}$ mit aufsteigender Energie. Für MP·2H₂O erscheint ein zusätzlicher Zustand, dessen Hauptbeitrag durch einen

 ${}^{3}\pi_{HOMO-2}\pi^{*}_{LUMO}$ Übergang bestimmt ist. In allen Solvens sind die vertikalen Energien der ${}^{1}\pi\pi^{*b,d}$ Zustände an der relaxierten *hellen* ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ Geometrie stark angenähert (vgl. Abschnitt 5.1.2.2). Dies spricht für die effektive Population des *schwachen* ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustands. Ausgehend von diesem Zustand sind in allen Lösemitteln die untersten beiden ${}^{3}\pi\pi^{*}$ Zustände (${}^{3}\pi\pi^{*1}$ und ${}^{3}\pi\pi^{*2}$) energetisch zugänglich (siehe Abb. 5.18).

An der relaxierten ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Geometrie ist diesem der ${}^{3}\pi\pi^{*2}$ energetisch angenähert. MP zeigt in Wasser eine Φ_{T} =0,2.^[20] Die Rechnungen prognostizieren entlang des Relaxationspfads in polar protischer Umgebung die Abwesenheit von ${}^{3}n\pi^{*}$ Zuständen (vgl. Abb. 5.18, rechts). Dies lässt aufgrund geringer Spin-Bahn-Kopplung einen langsamen Übergang erwarten. Somit muss ein anderer Mechanismus für die hohe Bevölkerungsrate des untersten Tripletts verantwortlich sein. Eine effektive HT-Kopplung könnte möglicherweise die Erklärung sein. In AcN und besonders CX ist der ${}^{3}n\pi^{*}$ Zustand in energetischer Reichweite. Für die ISC kann somit eine schnellere Ratenkonstante erwartet werden. Dies kann die hohe Triplettquantenausbeute (0,8 in AcN^[20]) und reduzierte Lebensdauer des emittierenden Zustands (${}^{1}\pi\pi^{*d}$) in diesen Lösemitteln erklären.



Abbildung 5.19.: Links: Vergleich des berechneten T_1 -Spektrums (${}^3\pi\pi^{*1}$, schwarz) von MP in AcN mit einem experimentellen nach 1000 ps (rot, gepunktet) gemessen an der fs-TA. Rechts: Berechnetes T_1 -Spektrum (${}^3\pi\pi^{*1}$, schwarz) von 2H₂O·MP in Wasser verglichen mit dem extrapolierten fs-TA Offset-Spektrum. Die Abbildung wurde in Anlehnung an Ref. [101] erzeugt.

Die Experimente dieser Arbeit und frühere^[20] zeigen gleiche Signaturen für den "langlebigsten" Zustand. Zur Verifizierung, dass es sich dabei um den T_1 handelt wurde ein ${}^3\pi\pi^{*1}$ Absorptionsspektrum berechnet (siehe Abb. 5.19). Der T_1 von MP bzw. $2H_2O$ · zeigt in beiden Solvens eine starke Bande um 325 nm und eine schwache Bande mit einem Maximum bei 570 nm in AcN bzw. 560 nm in Wasser. Die berechneten Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Experimentellen. Das extrapolierte Offset-Spektrums der fs-TA Messung von MP in Wasser zeigt größere Abweichungen, die möglicherweise auf den Fehler zurückzuführen ist, den diese Art der Auswertung mit sich trägt. Es scheint jedoch sehr wahrscheinlich, dass es sich bei der im Experiment mit dem Zerfall des emittierenden Zustands beobachteten Spezies um den untersten Triplett handelt.

Tabelle 5.5.: Übersichtstabelle der berechneten ersten drei Triplettzustände (vier für den MP \cdot 2H₂O Komplex) in verschiedenen Lösemittelumgebungen. Enthalten sind der Charakter des Übergangs mit den beteiligten Orbitalen und dem entsprechenden Gewichtungsfaktor, außerdem die Energie des Übergangs in Wellenzahlen und Wellenlänge. Farbige Unterlegungen repräsentieren Solvens Modelle. Hellgrau berücksichtigt keine Solvensumgebung, lila kennzeichnet rein implizite PCM und türkis entspricht zwei explizit addierten Wassermolekülen in implizitem PCM.

Charakter	Übergang	Gewichtung	Vertikale	Vertikale Anregungsenergie			
			${\rm cm}^{-1}$	nm			
Vakuum							
$^{3}\pi\pi^{*1}$	$H\toL$	0,780	29 360	340,6			
$^{3}n\pi^{*}$	$(H-3) \rightarrow L$	0,811	31 456	317,9			
$^{3}\pi\pi^{*2}$	$(H\text{-}1) \to L$	0,807	32 352	309,1			
		Cyclohexan					
$3\pi \pi^{*1}$	$H\toL$	0,820	29 011	344,7			
$^{3}\pi\pi^{*2}$	$(H\text{-}1) \to L$	0,825	31 857	313,9			
$^{3}n\pi^{*}$	$(H-3) \rightarrow L$	0,818	32 092	311,6			
	Acetonitril						
$^{3}\pi\pi^{*1}$	$H\toL$	0,860	28 289	353,5			
$^{3}\pi\pi^{*2}$	$(\text{H-1}) \rightarrow \text{L}$	0,850	31 162	320,9			
$^{3}n\pi^{*}$	$(H-3) \rightarrow L$	0,828	33 167	301,5			
Wasser							
$3\pi \pi^{*1}$	$H\toL$	0,861	28 265	353,8			
$^{3}\pi\pi^{*2}$	$(H\text{-}1) \to L$	0,852	31 133	321,2			
$^{3}n\pi^{*}$	$(H-3) \rightarrow L$	0,828	33 223	301,0			
$MP \cdot 2H_2O$							
$3\pi \pi^{*1}$	$H\toL$	0,878	27 762	360,2			
$^{3}\pi\pi^{*2}$	$(H\text{-}1) \to L$	0,871	30 441	328,5			
$^{3}\pi\pi^{*}$	$(H-2) \rightarrow L$	0,551	34 106	293,2			
$^{3}n\pi^{*}$	$(H-3) \rightarrow L$	0,666	34 141	292,9			

5.2.3. Erstes Fazit - langlebiger oberer Triplett

Sowohl die experimentellen, als auch die berechneten Ergebnisse sprechen in allen Lösemitteln für die Besetzung des untersten Triplettzustands nach wenigen Nanosekunden. Obere Triplettzustände müssen somit kürzere Lebensdauern aufweisen. Sofern ein oberer Triplettzustand mit einer k_{ISC} besetzt wird, muss die desaktivierende k_{IC} in den T_1 deutlich schneller sein (siehe Abb. 5.20). Durch die Berechnungen kann dem T_1 ein $\pi\pi^*$ -Charakter (HOMO \rightarrow LUMO) zugeordnet werden. Der emittierende S^*_{dim} weist ebenfalls $\pi\pi^*$ -Charakter auf. Ein Übergang zwischen diesen Zuständen ist somit *El-Sayed verboten* und lässt eine langsame Ratenkonstante für die ISC erwarten.^[30,133] Dennoch zeigt MP in Wasser eine hohe Triplettquantenausbeute $(\Phi_T=0,2)^{[20]}$. Dies könnte auf eine effektive vibronische HT-Kopplung hinweisen. In unprotischen Solvens sind Singulett- und Triplettzustände mit $n\pi^*$ -Charakter energetisch erreichbar. Für diese sind schnelle ISC Ratenkonstanten möglich. Da experimentelle Hinweise auf einen oberen Triplett fehlen, ist eine schnelle k_{IC} zum T_1 anzunehmen. Dies kann hohe Triplettquantenausbeuten in diesen Lösemitteln erklären. In wässriger Lösung kann neben der abklingenden Signatur des T_1 , für Wellenlängen \leq 345 nm, die Signatur einer sehr langlebigen Spezies beobachtet werden. Die Zuordnung dieses Zustands wird im nächsten Ergebnisteil diskutiert.



Abbildung 5.20.: Zusammenfassendes Termschema, abgeleitet anhand experimenteller und berechneter Ergebnisse der Singulett- und Triplettzustände, welches die stark solvensabhängige Triplettquantenausbeute Φ_T rechtfertigt. Nach der Absorption (oranger Pfeil) ist zunächst der ${}^1\pi\pi^{*b}$ bevölkert. Die ultraschnelle Relaxation dieses Zustands führt zu einer Kreuzung mit dem ${}^1\pi\pi^{*d}$ Zustand und dessen Besetzung. In mäßig polaren Medien (hier am Beispiel AcN) ist ein ${}^3n\pi^*$ Zustand (rot/grau) zugänglich, der die ISC Ratenkonstante erhöht. In polar protischen Medien (hier am Beispiel Wasser) ist dieser (blau/grau) energetisch angehoben. In keinem Medium konnten spektrale Signaturen eines oberen Tripletts beobachtet werden. Die Abbildung wurde Anlehnung an Ref. [101] erzeugt.

5.3. Wie läuft der photoinduzierte Elektrontransfer in Phthalimiden ab?

Wie im vorigen Abschnitt 5.2 bereits aufgeführt, entstand die These eines langlebigen oberen Tripletts durch den Vergleich von unreaktiven mir reaktiven Derivaten. Fehlende Änderungen der kinetischen Verläufe von Fluoreszenz- sowie Phosphoreszenzmessungen liefern keine Hinweise auf einen Reaktionskanal. Die bisher aufgeführten experimentellen und berechneten Daten sprechen jedoch gegen die Beteiligung eines oberen Triplettzustands. Es stellt sich daher weiterhin die Frage, wie photochemische Reaktionen in P's ablaufen.

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit dem Verlauf der Photoreaktion. Hierzu wird das unter Abschnitt 1.2 bereits erwähnte reaktive Derivat HP mit dem Grundchromophor MP verglichen. HP wurde basierend auf den Studien der photophysikalischen und -chemischen Prozesse durch Griesbeck et al.^[10,15,21,22] ausgewählt. Dieses Derivat verhält sich bezüglich der stationären und zeitaufgelösten spektralen Charakteristika sehr ähnlich zum unreaktiven MP.^[21,22] Dies lässt den Schluss zu, dass die N-substituierte Carboxylsäure die photophysika-lischen Eigenschaften des Grundchromophors im Wesentlichen nicht beeinflusst. Aufgrund des relativ starren zyklischen Rings im Substituenten wird die Möglichkeit zur Ausbildung intramo-lekularer Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt.^[10] HP zeichnet sich weiterhin durch hohe Reaktionsquantenausbeuten in den angegebenen Lösemitteln aus.^[21] In Gegenwart von Wasser wird das Produkt der intramolekularen Zyklisierung in moderaten Ausbeuten gewonnen.^[21,29]



Abbildung 5.21.: Vorgeschlagener Mechanismus der Photoreaktion von Trans-4-N-(phthalimidomethyl)cyclohexancarboxylsäure (HP) in Gegenwart von Wasser. Erstellt in Anlehnung an Ref. [21]

Die Untersuchung der Photochemie von P's fand in einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Axel Griesbeck des Departments für Chemie der Universität zu Köln statt. In diesem Arbeitskreis wurde HP durch Dr. Sabrina Molitor synthetisiert, aufarbeitet und für diese Studie bereitgestellt. Im Folgenden wird zunächst ein erster Vergleich von HP mit MP

angeführt. Anhand stationärer Absorptions- und Fluoreszenzmessungen wird die Auswirkung des Carboxylsäurerests auf die Photophysik des Grundchromophors untersucht. Anschließend werden die kinetischen Zerfälle der in Frage kommenden Zustände untersucht. Hierzu werden die Fluoreszenz- sowie intrinsischen Triplettlebensdauern von MP und HP verglichen.

In wässriger Lösung dissoziiert die Carboxylgruppe und liegt somit als Anion vor. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für die Bildung des Reaktionsprodukts beinhaltet zunächst einen PET. Nach der elektronischen Anregung des Phthalimidchromophors wird von der Carboxylatgruppe ein Elektron auf das angeregte Chromophor übertragen (siehe Abb. 5.21). An diesem bildet sich dabei ein Radikalanion aus. Mit Hilfe der transienten Absorption wird der zeitliche Verlauf nach Photoanregung auf die spektrale Signatur dieser Spezies untersucht. Ein für N-(2,5-di-tert-butylphenyl)phthalimid (DTBPP) publiziertes Spektrum des Radikalanions^[134], sowie ein berechnetes Spektrum für das Radikalanion von MP werden zum Vergleich herangezogen. Letzteres wurde von Adrian Heil am Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie berechnet und mit Genehmigung in dieser Arbeit übernommen.

Wie eingangs bereits erwähnt, liefern die kinetischen Verläufe der relevanten Zustände von HP keine Hinweise auf eine Reaktion. Aus diesem Grund wurde zusätzlich das Derivat PG für einen Vergleich herangezogen. PG verfügt ebenfalls über eine Carboxylgruppe als möglichen Donor. Mit einem deutlich geringeren Abstand zwischen Akzeptor und Donor r_{AD} (siehe Abb. 5.22) kann für dieses Derivat jedoch ein schnellerer PET erwartet werden. Die Untersuchung von PG fand



Abbildung 5.22.: Darstellung ür die Abschätzung des Akzeptor-Donor-Abstands (r_{AD}) von HP (links) und PG (rechts). Die Geometrien wurde in Avogadro mit der von Merck entwickelten Kraftfeld-Methode MMFF94 optimiert.

durch Michelle Rademacher im Rahmen ihrer Bachelorarbeit^[104] statt und kann im Detail dort nachgeschlagen werden. An den Vergleich zwischen MP und HP anschließend sind die zentralen Ergebnisse dieser Studien kurz zusammengefasst.

Der für HP postulierte Reaktionsmechanismus (Abb. 5.21) beschreibt den PET ausgehend von der dissoziierten Carboxylgruppe. Für die aufgezeigten Untersuchungen an HP sowie PG wurde daher gewährleistet, dass in wässriger Lösung ein vollständiger Dissoziationsgrad vorlag (siehe Abschnitt 4.7). Aufgrund der teilweise stark solvensabhängigen Eigenschaften von P's wurde die Photoreaktion von HP auch im aprotisch polaren AcN untersucht.

5.3.1. Elektrontransferenergetik

Eine Aufstellung der energetischen Lagen der elektronischen Zustände relativ zum Grundzustand soll aufklären, aus welchem Zustand die Bildung des Radikalpaars erfolgen kann. Für diese Betrachtung wurden näherungsweise die berechneten Singulett- und Triplettenergien des Grundchromophors MP (vgl. Abb. 5.14) herangezogen.

Die Abschätzung der freien Reaktionsenthalpie eines PET ΔG_{PET}^0 (vgl. Gl. 2.18 Abschnitt 2.3) nach Rehm und Weller beinhaltet die adiabatische Anregungsenergie E_{0-0} des Ausgangszustands für den ET sowie die entsprechenden Redoxpotentiale im Grundzustand. Anhand dieser Potentiale kann ebenfalls die energetische Lage des Radikalpaars relativ zum Grundzustand E_{RP} ermittelt werden. Der PET läuft spontan ab, wenn $G_{PET}^0 < 0$ ist. Die Anregungsenergie E_{0-0} konnten spektroskopisch (vgl. Abb. 5.4) bzw. quantenchemisch (vgl. Abb. 5.14 und 5.18) ermittelt werden. Die Redoxpotentiale beziehen sich auf folgende Halbreaktionen:

$MP + e^- \longrightarrow MP^{}$	$E_{(A/A^{\bullet-})}$
$COO^{\bullet} + e^{-} \longrightarrow COO^{-}$	$E_{(D^{\bullet}/D^{-})}$
$MP + COO^- \longrightarrow MP^{\bullet-} + COO^{\bullet}$	$-e_0(E_{(A/A^{\bullet-})} - E_{(D^{\bullet}/D^{-})})$

Das Reduktionspotential von MP in AcN beträgt $E_{Fc,red}^0$ (AcN)=-1,89 V gegen Ferrocen/ Ferrocenium.^[10] Dieser Standard weist im Vergleich zur Standardwasserstoffelektrode (SHE) eine Verschiebung von +0,624 V auf.^[135] Für die SHE kann somit ein Standardpotential von $E_{SHE,red}^0$ (AcN)=-1,266 V für MP angegeben werden. Für das Oxidationspotential des Carboxylats (-COO⁻) wurde das Potential des n-Hexansäureanions herangezogen, dieses beträgt $E_{SCE,ox}^0$ =1,156 V gegen eine Kalomelelektrode.^[136] Diese Elektrode weist im Vergleich zur SHE in AcN eine Verschiebung von +0,244 V auf.^[135] Somit ergibt sich ein Standardpotential von $E_{SHE,ox}^0$ (AcN)=1,4 V.

Die angegebenen Redoxpotentiale beziehen sich auf AcN als Lösemittel und gelten im Fall der Carbonsäuren für die, aus entsprechenden Salzen erzeugte, deprotonierte Form. In den spektroskopischen Experimenten in AcN an HP und PG lag jedoch die Carbonsäurefunktion protoniert vor. Das aufgeführte Potential des Carboxylats hat daher für die spektroskopischen Messungen an HP und PG in AcN wenig Aussagekraft. In wässriger Lösung wurde eine vollständige Deprotonierung gewährleistet. Hier ist zu berücksichtigen, dass der PET zu einem Ladungstransfer führt anstatt zur Ausbildung eines Ionenpaars. Eine Näherung ist die Annahme, dass Unterschiede in den Solvatationsenergien von AcN und Wasser für dieses System vernachlässigt werden können.

Diese Näherung soll nun gerechtfertigt werden. Die angegebenen Potentiale gelten für AcN,

in Wasser muss von einer Verschiebung des Potentials durch die stärkere Stabilisierung der lonen in diesem Solvens ausgegangen werden. Für Carboxylate beträgt die Verschiebung des Potentials von AcN hin zu Wasser etwa +1,1 V.^[137] Das im Anschluss an den PET ausgebildete Radikalanion von MP spricht, aufgrund der gebildeten Reaktionsprodukte^[21], für eine Lokalisierung an der Imidgruppe des Phthalimid. Eine mögliche Grenzstruktur stellt dabei ein Alkoholat dar (siehe Abb. 5.21). Deren Potential zeigt in Wasser, ähnlich wie Carboxylate, ebenfalls eine Verschiebung von +1,1 V verglichen mit dem weniger polaren AcN.^[137] Durch die Berücksichtigung beider Verschiebungen heben sich diese gegenseitig auf. Dabei wird vernachlässigt, dass die negative Ladung an der Imidgruppe eine größere Delokalisierung aufweist als in einem Alkoholat. In wässriger Lösung führt der PET zur Verschiebung einer negativen Ladung und nicht zur Ausbildung zwei gegensätzlicher Ladungen. Aus diesem Grund entfällt der Arbeitsterm.



Abbildung 5.23.: Zusammenfassendes Energieschema für den Elektrontransfer von der Säuregruppe (D) zum Phthalimidchromophor (A). Rote Markierungen entsprechen den Energien in AcN, blaue in wässriger Lösung. Die adiabatischen S_1 und T_1 -Energien entsprechen den DFT/MRCI-Energien von MP bzw. 2H₂O·MP im jeweiligen implizitem Solvens.

Letztendlich resultiert aus dieser Abschätzung für die Lage des Radikalpaars E_{RP} in AcN und Wasser in etwa die selbe Energie E_{RP} =21500 cm⁻¹. Diese wird daher im Folgenden nicht mehr in Abhängigkeit des Lösemittels unterschieden. Für einen Vergleich wurden die quantenchemisch berechneten adiabatischen Energien des untersten Singulett und Tripletts herangezogen. Diese wurden bereits in den Abschnitten 5.1 und 5.2 aufgeführt. Die Energien der beiden Zustände können für die entsprechende relaxierte Geometrie aus den berechneten Energieprofilen (siehe Abb. 5.14 und 5.18) entnommen werden, da diese auf den relaxierten Grundzustand bezogen sind. Der direkte Vergleich von E_{RP} mit der adiabatischen Triplettenergie zeigt (siehe Abb. 5.23), dass die Reaktion aus allen elektronisch angeregten Zuständen exergonisch erfolgen kann. Die Energie des Radikalpaars liegt etwa ~2500 cm⁻¹ unterhalb der Triplettenergie. Beide Energien sind mit gewissen Unsicherheiten behaftet und können daher nur als Näherung betrachtet werden. Es ist daher nicht vollständig auszuschließen, dass die energetische Lage des Radikalpaars oberhalb der Triplettenergie liegt und aus diesem somit kein PET stattfinden kann.

5.3.2. Vergleich von HP und MP - stationär

Die Form der langwelligsten Absorptions- sowie die Fluoreszenzbanden beider untersuchten Derivate zeigen in dem jeweiligen Lösemittel nur sehr geringe Unterschiede (siehe Abbildung 5.24). Das Absorptionsmaximum von HP weist gegenüber MP in AcN keine und im Puffer eine bathochrome Verschiebung von etwa 1 nm auf. Das Fluoreszenzmaximum λ_{em} des reaktiven Derivats ist in beiden Lösemitteln um etwa 4 nm rotverschoben. In AcN sind die Absorptionskoeffizienten von HP um 2,6% erhöht und die Fluoreszenzquantenausbeute mit Φ_{Fl} =10,5·10⁻⁴ um 25%. Anders in wässriger Lösung, hier zeigen die Absorptionskoeffizienten eine Abnahme von etwa 3%. Ebenso weist die Fluoreszenz mit Φ_{Fl} =6,4·10⁻³ eine Verringerung um ~10% auf. Die stationären Absorptions- und Fluoreszenzspektren lassen vermuten, dass der Substi-



Abbildung 5.24.: Vergleich der Absorptionskoeffizienten- (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linie) von MP (schwarz) und HP (rot) in AcN (links) und Puffer (rechts). Die Anregungswellenlänge der Fluoreszenzspektren betrug 305 nm. Diese wurden mit dem Faktor λ^2 auf eine konstante Wellenzahlachse umgerechnet und normiert. Die Fluoreszenzspektren wurden auf die jeweilige Fluoreszenzquantenausbeute skaliert.

tuent des reaktiven HP nur geringen Einfluss auf die primären photophysikalischen Prozesse des Chromophors nimmt. Es kann daher angenommen werden, dass die unter Abschnitt 5.1 aufgeführten Ergebnisse auch für dieses Derivat zutreffen. Die geringen Unterschiede der Fluoreszenzquantenausbeuten zeigen, dass der PET ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf die Lebensdauer des emittierenden Zustands nehmen kann.

5.3.3. Kinetische Untersuchung des Reaktionsverlaufs

Ein erster Vergleich des reaktiven HP mit MP zeigt keine Anzeichen, die auf eine Änderung der photophysikalischen Abläufe innerhalb des Grundchromophors hinweisen. Zeitaufgelöste Messungen an MP zeigen detektierbare Population des ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ -, ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ - und des T_{1} -Zustands (${}^{3}\pi\pi^{*}$) (siehe Abschnitte 5.1 und 5.2. Die sehr kurze Lebensdauer des ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ spricht gegen dessen Beteiligung am PET. Aufgrund des großen Abstands zwischen Akzeptor und Donor in HP (r_{AD} =7,6Å) kann ein eher langsamer PET erwartet werden. Es stellt sich daher die Frage aus welchem der langlebigeren Zustände der PET erfolgt. Kann die Reaktion aus beiden Zuständen erfolgen, setzt sich die Gesamtreaktionsquantenausbeute Φ_{Rkt} additiv aus den beiden Reaktionsquantenausbeuten des unteren Singuletts Φ_{Rkt,S_1} und der des tiefsten Triplettzustands zusammen (siehe Gleichung (5.5)).

$$\Phi_{Rkt} = \Phi_{Rkt,S_1} + \Phi_{T_1} \cdot \eta_{Rkt,T_1} \tag{5.5}$$

Die Reaktionsquantenausbeute des Tripletts setzt sich dabei aus dessen Quantenausbeute Φ_{T_1} zusammen und einem Parameter $\eta_{Rkt,T_1} \leq 1$, der die Effizienz einer Reaktion aus diesem Zustand charakterisiert.

5.3.3.1. Reaktion aus dem untersten Singulett

Mittels TCSPC wurden die Fluoreszenzlebensdauern τ_{Fl} von MP und HP in AcN sowie Puffer bestimmt. Die Anregung fand im jeweiligen Absorptionsmaximum statt, die Detektion im entsprechenden Fluoreszenzmaximum. Während dieser Messungen fand innerhalb der Messzelle kein Probenaustausch statt. Dies kann aufgrund der Photoreaktivität von HP die für dieses Derivat ermittelte $\tau_{Fl,HP}$ verfälschen. Spätere fs-TA Messungen (vgl. Abschnitt 5.3.4.1) in denen ein kontinuierlicher Probenaustausch gewährleistet wurde, bestätigen jedoch die aufgeführten Ergebnisse des TCSPC. Die Vergleichsmessungen von MP und HP in dem jeweiligen Lösemittel fanden innerhalb eines Tages statt. Die resultierenden Fluoreszenzzerfälle (siehe 5.25) konnten mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion gut zur Deckung gebracht werden. Die Faltung der IRF Funktion erfolgte numerisch.

Die Fluoreszenzlebensdauer des reaktiven Derivats $\tau_{Fl,HP}$ zeigt in AcN mit 305 ps eine 19% ige Erhöhung gegenüber MP. In wässriger Lösung nimmt $\tau_{Fl,HP}$ mit 2855 ps um etwa 1% ab. Dieses Ergebnis stimmt mit den stationären Fluoreszenzmessungen überein. Für HP kann somit keine Löschung der Fluoreszenz durch einen PET beobachtet werden. Eine genauere



Abbildung 5.25.: Vergleich der Fluoreszenzzerfälle von MP (schwarz) und HP (rot) in AcN (rechts) und in gepufferter Lösung (links) gemessen mit TCSPC. Ebenfalls enthalten die, mittels Streullichtreferenz gemessene, IRF (cyan) und die ermittelten Fit-Kurven (gepunktete Linien; MP in grau, HP in orange). Anregung und Detektion erfolgten im jeweiligen Absorptions- (λ_{abs}) bzw. Fluoreszenzmaximum (λ_{em}) . Die optische Dichte betrug ~1 pro cm im jeweiligen Absorptionsmaximum, dies entspricht einer Konzentration von ~0,5 mM.

Betrachtung der Kinetik soll dies verdeutlichen.

Sowohl die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{Fl} als auch die Fluoreszenzlebensdauer τ_{Fl} von MP und HP sind sehr ähnlich. Das Verhältnis von Fluoreszenzquantenausbeute und -lebensdauer $\frac{\Phi_{Fl}}{\tau_{Fl}}$ erlaubt die Berechnung der strahlenden Ratenkonstante k_{rad} (vgl. Abschnitt 2.1 Gl. 2.11). Die daraus resultierenden Ratenkonstanten k_{rad} (siehe Tab. 5.6) der beiden Derivate sind ebenfalls nahezu gleich groß. Die Zeitkonstante τ_{Fl} ist gegeben durch die reziproke Summe aller Ratenkonstanten, die zum Zerfall des emittierenden Zustands beitragen. Diese können in strahlende k_{rad} und strahlungslose k_{nr} Prozesse unterteilt werden. Somit kann ebenfalls die Ratenkonstante k_{nr} für MP und HP aus den bekannten Größen bestimmt werden (Gl. 5.6).

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau_{Fl}} - k_{rad} \tag{5.6}$$

Wie bereits die strahlenden Ratenkonstanten k_{rad} von MP und HP zeigen die ermittelten strahlungslosen Ratenkonstanten k_{nr} keinen nennenswerten Unterschied. Letztere kann als Summe der strahlungslosen Prozesse k_{nr}^{total} verstanden werden ($k_{nr} = k_{nr}^{total}$), die weiterhin in reaktive k_{nr}^{Rkt} und nicht-reaktive k_{nr}^{nRkt} Prozesse unterteilt werden können. Unter der Annahme, dass die Reaktion ausschließlich über den untersten Singulettzustand stattfindet ($\Phi_{Rkt,S_1} = \Phi_{Rkt}$), muss dieses eine entsprechende k_{nr}^{Rkt} aufweisen. Der praktisch nicht vorhandene Unterschied der Ratenkonstanten k_{nr}^{total} beider Derivate spricht jedoch dagegen, sofern die Ratenkonstante k_{nr}^{nRkt} von HP nicht eine Abnahme aufweist. Die entsprechende Änderung kann anhand der Reaktionsquantenausbeute Φ_{Rkt} ^[21] abgeschätzt werden (vgl. Gl. 5.7). Eine vollständige Besetzung des S_1 ($\Phi_{S_1} = 1$) wird hierzu vorausgesetzt.

$$\Phi_{Rkt} = \Phi_{S_1} \cdot \frac{k_{Rkt}}{k_{rad} + \underbrace{k_{nr}^{Rkt} + k_{nr}^{nRkt}}_{k_{nr}^{total}}}$$
(5.7)

Die Berechnung der Reaktionsratenkonstante k_{Rkt} liefert anschließend die Möglichkeit ($k_{Rkt} = k_{nr}^{Rkt}$) zur Bestimmung der Ratenkonstante strahlungsloser und nicht-reaktiver Prozesse k_{nr}^{nRkt} (siehe Tab. 5.6). Für das unreaktive MP ist die Ratenkonstante der Reaktion vernachlässigbar klein $k_{nr}^{Rkt} \rightarrow 0$ und dementsprechend ist $k_{nr}^{nRkt} \rightarrow k_{nr}^{total}$. Findet die Reaktion von HP vollständig aus dem untersten Singulett statt, muss im Zuge dessen die Ratenkonstante für strahlungslose nicht-reaktive Prozesse k_{nr}^{nRkt} um ein Drittel abnehmen. Dies wirft unweigerlich die Frage auf warum, aufgrund einer Reaktion, die Ratenkonstanten für strahlungslose Prozesse, die nicht zur Reaktion führen, eine Änderung erfahren sollten.

Tabelle 5.6.: Zusammengefasste Eigenschaften der Singulettzustände von MP und HP in Acetonitril und Puffer. Verglichen werden die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima (λ_{abs} bzw. λ_{em}), sowie die entsprechenden Absorptionskoeffizienten $\epsilon(\lambda_{abs})$. Weiterhin die gegen MP in Wasser referenzierte Fluoreszenzquantenausbeuten Φ_{Fl} und die mittels TCSPC gemessene Fluoreszenzlebensdauern τ_{Fl} . Die daraus resultierenden strahlenden Ratenkonstanten k_{rad} und die für strahlungslose Prozesse k_{nr}^{total} sind ebenfalls gelistet. Anhand der Reaktionsquantenausbeuten Φ_{Rkt} ^[21] wurden für HP die Ratenkonstante der Reaktion k_{nr}^{Rkt} sowie die der strahlungslosen Prozesse, die nicht zu einer Reaktion führen k_{nr}^{nRkt} abgeschätzt. Für Details siehe Text.

Lösemittel	Aceto	onitril	Pu	ffer
Probe	MP	HP	MP	HP
$\overline{\lambda_{abs}} \ / \ {\sf nm}$	292	292	299	300
λ_{em} / nm	395	399	420	424
$\epsilon(\lambda_{abs}) \ / \ M^{-1} cm^{-1}$	1705	1750	2090	2030
Φ_{Fl}	$8 \cdot 10^{-4}$	10.10^{-4}	$7,1.10^{-3}$	6,4·10 ⁻³
$ au_{Fl}$ / ps	248	305	2892	2855
$k_{rad} \ / \ 10^{6} \ {\rm s}^{-1}$	3,23	3,28	2,46	2,24
k_{nr}^{total} / 10 ⁸ s ⁻¹	40,29	32,75	3,43	3,48
Φ_{Rkt} ^[21]	0,001	0,2	0,01	0,3
k_{nr}^{Rkt} / 10 $^{8}~{ m s}^{-1}$	$\rightarrow 0$	6,56	$\rightarrow 0$	1,05
k_{nr}^{nRkt} / 10 ⁸ s ⁻¹	$\rightarrow k_{nr}^{total}$	26,2	$\rightarrow k_{nr}^{total}$	2,43

5.3.3.2. Reaktion aus dem untersten Triplett

Der unterste Triplettzustand von Phthalimiden zeigt eine relativ starke Selbstquenchingratenkonstante k_{SQ} . Für einen geeigneten Vergleich der Triplettlebensdauern wurden daher die intrinsischen Lebensdauern τ_{INT,T_1} bestimmt. In Abhängigkeit verschiedener Konzentrationen wurde die jeweilige Triplettlebensdauer unter Ausschluss von Sauerstoff ermittelt. Hierzu wurden mit ns-TA Messungen im Maximum der Triplettabsorptionsbande bei 335 nm Zeitverläufe aufgenommen. In wässriger Lösung können die Verläufe von MP und HP mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion gut zur Deckung gebracht werden (siehe Abb. 5.26). In AcN (nicht gezeigt) wurde zur Reproduktion der Zeitverläufe eine biexponentielle Zerfallsfunktion benötigt. Aufgrund dessen wurde die Bestimmung der intrinsischen Triplettlebensdauer nur für wässrige Lösung durchgeführt.

Die angepassten Zeitkonstanten wurden reziprok gegen die Konzentration aufgetragen und k_{SQ} sowie τ_{INT,T_1} durch Anlegen einer Regressionsgeraden bestimmt. (vgl. Abschnitt 5.26). Für MP konnte eine Ratenkonstante von $k_{SQ,MP}$ =6,4·10⁷M⁻¹s⁻¹ und sowie eine intrinsische Triplettlebensdauer von $\tau_{INT,T_1,MP}$ =40,9 μ s bestimmt werden (siehe Abb. 5.26). Die ermittelte Selbstlöschratenkonstante von HP beträgt $k_{HP,SQ}$ =1,3·10⁷M⁻¹s⁻¹ und ist damit um einen Faktor fünf kleiner als $k_{SQ,MP}$. Die über den Aschenabschnitt bestimmte Triplettlebensdauer ist $\tau_{INT,T_1,HP}$ =55,5 μ s. Analog zum Vergleich der Singulettlebensdauern weist das reaktive



Abbildung 5.26.: Bestimmung der intrinsischen Triplettlebensdauer sowie Selbstquenchingratenkonstante von MP in Wasser (links) und HP in Puffer (rechts). Diese erfolgt durch die lineare Anpassung der Abhängigkeit von reziproker Triplettlebensdauer $(1/\tau_{T_1})$ und der Konzentration c.

Derivat eine höhere intrinsische Lebensdauer auf. Dieser Umstand spricht gegen eine Reaktion aus diesem Zustand. Die Frage, welche Spezies als Vorläufer für den PET dient, bleibt daher weiterhin bestehen.

5.3.4. Die Suche nach spektralen Signaturen des Radikalanions

Durch den ET wird aus dem neutralen Phthalimidchromophor ein Radikalanion. Für dieses wurde mit dem DFT/MRCI Formalismus (Details siehe Abschnitt 4.8) ein Absorptionsspektrum ermittelt. Im Folgenden werden die transienten Spektren von HP im Femto- bis Mikrosekundenbereich untersucht und mit Messungen von MP verglichen. Anhand des berechneten Radikalanionenspektrums von MP wird nach dessen Signatur gesucht. Analog zu MP (vgl. Abschnitt 5.1.1.4) zeigen die Untersuchungen an HP keine Hinweise auf die Anwesenheit solvatisierter Elektronen.

5.3.4.1. Transiente Absorption im Femto- bis Nanosekundenbereich

Das zeitliche Verhalten der angeregten Zustände wurde mit einer Auflösung im Femtosekundenbereich untersucht. In AcN betrug die Anregungswellenlänge 266 nm. Für die Charakterisierung von MP in verschiedenen Solvens wurde eine Anregungswellenlänge von 300 nm ausgewählt



Abbildung 5.27.: Transiente Absorption mit fs-Auflösung von MP (links) und HP (rechts) in AcN. Die Konturplots liefern einen Eindruck über das spektrale und zeitliche Verhalten, die Farblegende gilt für beide Datensätze. Links der Konturplots zeigen ausgewählte Zeitverläufe bei 335 (blau, A), 400 (grün, B) und 650 nm (orange, C) das zeitliche Verhalten. Die spektrale Lage der Zeitverläufe ist durch unterbrochene Linien entsprechender Farben in der Konturdarstellung gekennzeichnet. Oberhalb der Darstellung sind ausgewählte Spektren nach verschiedenen Zeitpunkten (100 fs (hellgrau), 1 ps (grau)) und das Offset-Spektrum (schwarz) abgebildet. Die optische Dichte auf 0,5 mm bei der Anregungswellenlänge von 266 nm betrug 0,5 für MP und 0,46 für HP. Dies entspricht Konzentrationen von \sim 13,8 mM bzw. 13,2 mM. Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen optischen Dichten wurden die Zeitverläufe des MP mit einem Faktor von 0,92 auf die optische Dichte von HP skaliert.
(vgl. Abb. 5.7). Die unterschiedlichen Anregungsenergien zeigen jedoch keine signifikanten Auswirkungen auf das spektrale oder zeitliche Verhalten (siehe Abb. 5.27, links).

Die Messungen von MP und HP erfolgten innerhalb eines Tages. MP und HP liefern ein sehr ähnliches Bild mit ausschließlich positiven Signalbeiträgen. Zu frühen Zeiten zeigt MP ein scharfes Maximum bei 325 nm, HP bei 327 nm, sowie eine breite Bande bei etwa 720 nm. Dieses Signal, das dem emittierenden Zustand zugeschrieben wurde, klingt für MP und HP in etwa der gleichen Zeit ab. Anschließen kann das Spektrum der Spezies beobachtet werden, die dem untersten Triplett zugeordnet wurde. Diese zeigt für MP ein scharfes Maximum bei 335 nm, HP weist wiederum eine leichte bathochrome Verschiebung um 2 nm auf.



Abbildung 5.28.: Vergleich ausgewählter Spektren (oben) und Zeitverläufe (unten) der fs-TA Messung an MP (schwarz) und HP (rot) in AcN. Die optische Dichte bezogen auf 0,5 mm bei der Anregungswellenlänge von 266 nm betrug 0,5 für MP und 0,46 für HP. Dies entspricht Konzentrationen von ~13,8 mM bzw. 13,2 mM. Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen optischen Dichten wurden die Spektren des MP mit einem Faktor von 0,92 auf die optische Dichte von HP skaliert.

Ein nennenswerter Unterschied, der nicht auf unterschiedliche optische Dichten zurückgeführt werden kann, ist die Signalzunahme der HP Probe. Verglichen mit MP zeigt HP zu sehr frühen Zeiten über den gesamten spektralen Bereich eine nahezu konstante Absorptionszunahme (siehe Abb. 5.28, oben, 0,1 ps, rot). Mit einer Zeit von etwa 1 ps zeigt die Absorptionszunahme im Bereich von 350-450 nm und ab einer Wellenlänge von 650 nm eine etwas stärkere Ausprägung. Ab einigen 100 ps sind die transienten Spektren fast wieder deckungsgleich. Nur in einem Bereich von 335-450 nm zeigt HP weiterhin ein erhöhtes Signal.

Im direkten Vergleich mit MP zeigen die Zeitverläufe von HP (siehe Abb. 5.28, unten) im Bereich früher Zeiten bis zu einigen 100 ps eine Signalzunahme von min. 15%. Besonders ausgeprägt ist dieser Signalunterschied für Wellenlängen über 350 nm. Mit dem Zerfall des primär gebildeten Zustands gleichen sich die Signalhöhen beider Signale wieder auf ein Niveau

 an. Bei einer Wellenlänge von 355 nm verlaufen die Signale innerhalb des gesamten Zeitfensters parallel zueinander. Dies lässt sich auf eine leichte Rotverschiebung der scharfen Bande bei etwa 335 nm von HP zurückführen.



Abbildung 5.29.: Amplitudenspektren der fs-TA Messungen an MP (links) und HP (rechts) in AcN.

Das zeitliche Verhalten von HP weist keine zusätzliche Zeitsignatur auf, daher wurden zur Analyse der Datensätze, wie in Abschnitt (5.1.1.4) erläutert, vier Zeitkonstanten verwendet. Die resultierenden DAS (siehe Abb. (5.29)) zeigen nur geringe Unterschiede. Für die Datensätze beider Derivate wird die gleiche kurze Zeit τ_1 gefunden. Die zugehörigen Amplituden zeigen im kurzwelligen Bereich des Spektrums (<400 nm) eine ähnlich starke Ausprägung. MP weist oberhalb einer Wellenlänge von 400 nm ausschließlich positive Amplituden auf. Diese Abweichung zur Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 300 nm (vgl. Abb. 5.7) kann auf die verhältnismäßig geringen Signalstärken, sowie eine ungeeignete Anpassung des Zeitnullpunkts zurückgeführt werden. Die zweite Zeitkonstante τ_2 , die zuvor Relaxationsprozessen zugeordnet wurde, zeigt sich bei dem reaktiven Derivat etwas verkürzt. Die zugehörigen DAS₂ beider Derivate zeigen keine nennenswerte Unterschiede. Ebenso verhält es sich mit dem DAS₃ der solvensabhängigen Spezies, sowie dem DAS₄ der unendlichen langen Lebensdauer. Unter vergleichbaren Bedingungen erfolgten die Messungen von MP in Wasser und HP in Puffer innerhalb von zwei Tagen bei einer Anregungswellenlänge von 300 nm. Analog zu MP weist das reaktive HP im gegebenen Zeitfenster ausschließlich positive Signale auf (siehe Abb. 5.30). Beide Derivate zeigen zu frühen Zeiten ein scharfes Maximum bei einer Wellenlänge von ~325 nm mit einer Schulter, die um ~420 nm ein weiteres schwaches Maximum andeutet. Zusätzlich zeigen beide Derivate eine breite Absorptionsbande bei etwa 720 nm. Im zeitlichen Verlauf zeigen die Maxima im kurz- und langwelligen Bereich des Spektrum mit einigen Pikosekunden eine Zunahme, bevor die spektrale Signatur allgemein abklingt. Der vollständige Zerfall kann innerhalb des gegebenen Zeitfensters nicht vollständig observiert werden.



Abbildung 5.30.: Transiente Absorption mit fs-Auflösung von MP (links) in Wasser und HP (rechts) in Puffer. Die Konturplots liefern einen Eindruck über das spektrale und zeitliche Verhalten, die Farblegende gilt für beide Datensätze. Links der Konturplots zeigen ausgewählte Zeitverläufe bei 325 (rot, A), 400 (grün, B) und 720 nm (blau, C) das zeitliche Verhalten. Die spektrale Lage der Zeitverläufe ist durch unterbrochene Linien entsprechender Farben in der Konturdarstellung gekennzeichnet. Oberhalb der Darstellung sind ausgewählte Spektren nach verschiedenen Zeitpunkten (100 fs (hellgrau), 1 ps (grau)) und das Offset-Spektrum (schwarz) abgebildet. Die optische Dichte bezogen auf 0,5 mm bei der Anregungswellenlänge von 300 nm betrug für MP 0,46 OD und 0,39 OD für HP, dies entspricht Konzentrationen von 4,9 mM bzw. 3,8 mM. Der Probenansatz erfolgte durch Luiz Schubert, die Messung wurde von Torben Villnow durchgeführt.

Ein Vergleich der spektralen Signaturen von MP und HP in wässriger Lösung (siehe Abb. 5.31, oben) verdeutlicht die Unterschiede der beiden Derivate. Diese zeigen sich vor allem für Wellenlängen unter 600 nm. Hier weist das reaktive HP ein deutlich höheres Signal auf als MP. Die erhöhten Signalstärken können nicht auf einen Konzentrationsunterschied zurückgeführt werden, da für die Messung an HP eine geringere Konzentration eingesetzt wurde. Gegen

eine apparative Abweichung zwischen den Messungen, beispielsweise des Abfragevolumens spricht, dass die Signalunterschiede wellenlängenabhängig sind. Im Bereich des Maximums um 720 nm weisen beide Derivate ähnliche Signalstärken auf. Bei genauerer Betrachtung weist HP in dieser breiten Bande ein scharfes Maximum auf. Dieses liegt zu frühen Zeiten bei einer Wellenlänge von 720 nm und weist zu späteren Zeitpunkten eine bathochrome Verschiebung um 5 nm auf. Aufgrund der relativ stark ausgeprägten Signatur dieser Bande in Wasser ist jedoch fraglich, ob es sich um ein echtes Signal handelt. Die Zeitverläufe von MP und HP zeigen unter Vernachlässigung der Signalunterschiede ein sehr ähnliches Verhalten (vgl. Abb. 5.31). Für Wellenlängen unterhalb 400 nm ist das Signal von HP um einen Faktor zwei erhöht.



Abbildung 5.31.: Ausgewählte Spektren (oben) und Zeitverläufe (unten) der fs-TA Messung an MP (schwarz) in Wasser und HP (rot) in Puffer. Die optische Dichte bezogen auf 0,5 mm bei der Anregungswellenlänge von 300 nm betrug für MP 0,46 OD und 0,39 OD für HP, dies entspricht Konzentrationen von 4,9 mM bzw. 3,8 mM.

Die in den Abschnitten 5.3.2 und 5.3.3 aufgeführten Vergleiche lassen eine geringe Auswirkung des N-ständigen Substituent auf die photophysikalischen Prozesse des Grundchromophor vermuten. Die aufgezeigten Signalunterschiede der fs-TA Messung von MP und HP sind ein erster Hinweis auf den Einfluss des Substituenten auf die ESA.

5.3.4.2. Transiente Absorption im Nano- bis Mikrosekundenbereich

In den fs-TA Messungen wurden kaum Unterschiede der Lebensdauern von MP und HP beobachtet. Zusätzlich sind die spektralen Signaturen der beiden Derivate sehr ähnlich. Dies spricht gegen einen PET auf der Piko- bis Nanosekunden-Zeitskala. Daher wurde die Suche nach der spektralen Signatur des Radikalanions auf Verzögerungszeiten im Nano- bis Mikrosekundenbereich ausgedehnt. In AcN und Puffer wurden MP und HP bei 266 nm angeregt und die spektralen Änderungen der Absorption im Bereich von 250-620 nm abgefragt. Im Gegensatz zur fs-TA liefert diese Methode einen zusätzlichen Einblick in die spektralen Anderungen unter 300 nm.

Analog zu den fs-TA Messungen zeigt das reaktive HP auch auf der langsamen Zeitskala sehr große Ähnlichkeit mit MP. HP zeigt bei etwa 335 nm ein Maximum und eine schwache Absorption im langwelligen Bereich des Spektrums. In AcN ist für Wellenlängen unter 280 nm eine weitere Bande angedeutet (siehe Abb. 5.32). Verglichen mit MP zeigt diese sich für das reaktive HP etwas ausgeprägter und weist eine ähnliche Signalintensität wie das Maximum bei 335 nm auf. Die beobachteten Signale klingen in einer Zeit von einigen 10 µs ab. Die schnellere Zerfallszeit von MP gegenüber HP in AcN kann auf den Konzentrationsunterschied der eingesetzten Probelösungen zurückgeführt werden. Dies gilt jedoch nicht für die erhöhte Signalstärke von HP.



Abbildung 5.32.: Transiente Absorption mit ns-Auflösung von MP (links) und HP (rechts) in AcN. Die farbcodierte Konturdarstellung repräsentiert das spektrale und zeitliche Verhalten, die Farblegende gilt für beide Abbildungen. Links der Konturplots zeigen ausgewählte Zeitverläufe bei 250 (hellblau), 300 (rot) und 335 nm (grün) das zeitliche Verhalten. Die spektrale Lage der Zeitverläufe ist durch unterbrochene Linien entsprechender Farben in der Konturdarstellung gekennzeichnet. Oberhalb der Darstellung sind ausgewählte Spektren nach verschiedenen Zeitpunkten (0,5 µs (hellgrau), 5 µs (grau), 10 µs (dunkelgrau), 20 µs (schwarz)) abgebildet. Die optischen Dichten bei der Anregungswellenlänge von 266 nm betrugen 0,75 OD bzw. 0,37 OD (pro cm). Dies entspricht Konzentrationen von 1,1 mM für MP und 531 µM für HP. Beide Lösungen wurden durch Sättigung mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Probenansatz sowie Durchführung der Messung erfolgten durch Kristoffer Thom.

In wässriger Lösung liefert der Vergleich zwischen MP und HP auf den ersten Blick ein sehr ähnliches Bild (siehe Abb. 5.33). Im Bereich von 335 nm weisen beide Derivate ein Absorptionsmaximum auf. Verglichen mit dem aprotischen Solvens AcN weist dieses Maximum jedoch eine gewisse Verbreiterung auf (vgl. Abb. 5.32). Unterschiede zwischen MP und HP finden sich vor allem im kurzwelligen Bereich des Spektrums. Unterhalb einer Wellenlänge von 280 nm deutet sich für MP ein Maximum an. Für HP kann hingegen ein starkes Absorptionsmaximum bei 260 nm beobachtet werden. Bei einer Wellenlänge von etwa 300 nm weisen MP und HP ein Minimum auf. In diesem Bereich liegt das energieärmste Absorptionsmaximum des Grundzustands. Das Minimum in den TA-Spektren Messung ist somit auf ein GSB im Zuge der Triplettbevölkerung zurückzuführen. Beide Derivate zeigen in Wasser vergleichbare Triplettquantenausbeuten (Φ_T =0,2-0,3).^[20,21] Das Minimum von HP zeigt jedoch eine deutlich stärkere Ausprägung und könnte somit auf einen zusätzlichen GSB-Beitrag durch eine Reaktion hinweisen.



Abbildung 5.33.: Transiente Absorption mit ns-Auflösung von MP (links) und HP (rechts) in Puffer. Die farbcodierte Konturdarstellung repräsentiert das spektrale und zeitliche Verhalten, die Farblegende gilt für beide Abbildungen. Links der Konturplots zeigen ausgewählte Zeitverläufe bei 250 (hellblau), 300 (rot) und 335 nm (grün) das zeitliche Verhalten. Die spektrale Lage der Zeitverläufe ist durch unterbrochene Linien entsprechender Farben in der Konturdarstellung gekennzeichnet. Oberhalb der Darstellung sind ausgewählte Spektren nach verschiedenen Zeitpunkten (0,5 μ s (hellgrau), 5 μ s (grau), 10 μ s (dunkelgrau), 20 μ s (schwarz)) abgebildet. Die optischen Dichten bei der Anregungswellenlänge von 266 nm betrugen 0,48 OD bzw. 0,33 OD (pro cm). Dies entspricht Konzentrationen 856 μ M für MP und 689 μ M für HP. Beide Lösungen wurden durch Sättigung mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Probenansatz sowie Durchführung der Messung erfolgten durch Kristoffer Thom. Das Zeitfenster von HP in Puffer wurde von 900 μ s auf 90 μ s reduziert.

Das Signal bei 335 nm beider Derivate zerfällt in mehreren 10 µs, klingt jedoch nicht vollständig ab. Der Zerfall der Absorptionsbande am kurzwelligen Rand des Spektrums kann innerhalb des gegebenen Zeitfensters nicht vollständig beobachtet werden. Dies impliziert, dass es sich um zwei verschiedene Spezies handeln muss.

5.3.5. Gegenüberstellung quantenchemischer und experimenteller Spektren

In den Abschnitten 5.1.2 und 5.2.2 wurden die Ergebnisse von DFT/MRCI Rechnungen an MP vorgestellt. Diese konnten mit dem Experiment gut zur Deckung gebracht werden. Die Übergangsenergien und -stärken des Radikalanions wurden ebenfalls mit dem DFT/MRCI Ansatz bestimmt. Die Berechnung erfolgte jedoch unter Verwendung abweichender Basissätze und Korrelationsfunktionale (siehe Abschnitt 4.8). Im Gegensatz zu den zuvor aufgeführten DFT/MRCI Rechnungen des neutralen MP wurde für die Berechnungen des Radikalanions kein Solvenseinfluss berücksichtigt. Für eine qualitative Gegenüberstellung dieser Methoden mit den vorherigen wurde zusätzlich das Grundzustands- und Triplettspektrum von MP (vgl. Abb. 5.34, links bzw. Mitte, grünes Spektrum) berechnet. Die Rechnung kann das experimentelle Grundzustandsspektrum (hier in CX) gut reproduzieren. Dies gilt sowohl für die Lage der Banden, als auch deren Absorptionskoeffizienten. Letzteres trifft auch auf das scharfe Maximum bei ~340 nm und eine breite Bande im langwelligen Bereich (~600 nm) des Triplettspektrums zu.



Abbildung 5.34.: Links, Mitte: Vergleich der berechneten Grundzustands- (Links) Triplettspektren (Mitte). Rechts: Gegenüberstellung des berechneten Spektrums für das MP-Radikalanion mit dem gemessenem Radikalanionenspektrum von DTBPP, letzteres entnommen aus Ref. [134].

Zur Beurteilung des berechneten Radikalanion-Spektrums von MP im Vakuum wurde ein Vergleich, mit einem der Literatur entnommenen Spektrum, angeführt.^[134] Dieses wurde elektrochemisch mit N-(2,5-di-tert-butylphenyl)phthalimid (DTBPP) in Dimethylformamid (DMF) und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (Bu_4NPF_6) als Gegenion generiert. Der Vergleich des Radikalanion-Spektrums von DTBPP mit dem berechneten Spektrum des Radikalanions von MP zeigt eine gute Übereinstimmung (siehe Abb. 5.34, links). Beide Spektren zeigen eine scharfe Bande bei ~250 nm und eine etwas schwächere bei ~400 nm. Die Rechnung kann das Verhältnis dieser Banden (1:5) wiedergeben. Im Bereich um 800 nm ist in beiden Spektren zusätzlich eine schwache Absorptionseigenschaft angedeutet. Die guten Übereinstimmungen stimmen optimistisch das berechnete Spektrum des MP Radikalanions für weitere Vergleiche einsetzen zu können.

5.3.5.1. Das Radikalanion im Femto- bis Nanosekundenbereich

Der einsehbare Spektralbereich des fs-TA Aufbaus beschränkt sich auf einen Wellenlängenbereich von ~310-750 nm. Für Wellenlängen kleiner 300 nm kann für das Radikalanion eine charakteristische Bande erwartet werden, deren mögliche Bildung somit nicht an dieser Apparatur beobachtet werden kann. Zusätzlich weist das Spektrum des Radikalanions eine Absorptionsbande im Bereich von 400 nm auf. Unter Abschnitt 5.1 wurde gezeigt, dass nach wenigen Pikosekunden mit großer Wahrscheinlichkeit der unterste Singulett vorliegt. Im Gegensatz zu HP liefern Messungen an PG (vgl. Abschnitt 5.3.6) Hinweise auf einen sehr schnellen PET. Damit ausgeschlossen werden kann, dass im Fall von HP ein ähnlich schneller PET stattfindet, wurden auch die Spektren nach frühen Verzögerungszeiten einem Vergleich mit dem Radikal-Anion unterzogen.

In AcN zeigen die Signalstärken früher Spektren der fs-TA Messung von HP verglichen mit MP eine nahezu konstante Erhöhung über den kompletten spektral Bereich (vgl. Abb. 5.28, oben). Diese liefern somit keinen Hinweis auf die spektrale Signatur des Radikalanions. In wässriger Lösung weist das Signal von HP eine Erhöhung im relevanten Bereich auf (~400 nm, siehe Abb. 5.35) und könnte damit ein Hinweis auf den PET sein. Zusätzlich zeigt HP auch im Bereich von 325 nm eine starke Signalzunahme gegenüber MP. Diese kann jedoch nicht durch die schwache Absorption des Radikalanions in diesem Bereich gerechtfertigt werden.



Abbildung 5.35.: Vergleich von fs-TA Spektren (durchgezogene Linien) einer 10 ps Verzögerungszeit von MP (schwarz) und HP (rot) in wässriger Lösung (rechte Achse) mit dem mittels DFT/MRCI berechneten Radikalanionspektrum (gestrichelte Linie) in Vakuum.

Die Offset-Spektren von MP und HP in AcN zeigen übereinstimmend ein scharfes Maxi-

mum bei 335 nm (siehe Abb. 5.36). Dieses kann unter Vernachlässigung der bathochromen Verschiebung von ~10 nm mit dem berechneten Triplettspektrum von MP in AcN zur Deckung gebracht werden. Ebenso kann das berechnete Triplettspektrum die schwache Absorptionsbande im langwelligen Bereich des Spektrums reproduzieren. Im Gegensatz zur Rechnung weisen die experimentellen Spektren im Ausläufer des Maximums bei 335 nm eine schwache Absorption auf, die für das reaktive HP etwas stärker ausgeprägt ist (siehe Abb. 5.36, grauer Pfeil). In diesem Bereich weist das berechnete Spektrum des Radikalanions eine Absorptionsbande auf. Dies könnte ein möglicher Hinweis auf die Bildung einer ionischen Spezies in aprotischen Lösemitteln sein.



Abbildung 5.36.: Vergleich der fs-TA Offset-Spektren (durchgezogene Linien) von MP (schwarz) und HP (rot) in AcN (links) und wässriger Lösung (rechts) mit DFT/MRCI berechneten Triplett- (gepunktete Linien) und Radikalanionspektrum (gestrichelte Linie). Die Triplettspektren wurden für MP in AcN (rot) und 2H₂O·MP in Wasser (blau) berechnet, das Radikalanionspektrum (grün) ohne Solvensbedingungen.

In wässriger Lösung kann der solvensabhängige Zerfall des emittierenden Zustands nicht vollständig beobachtet werden. Für einen Vergleich der im Anschluss gebildeten Spezies wurden daher Offset-Spektren für MP und HP extrapoliert (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die extrapolierten Spektren von MP und HP weisen Gemeinsamkeiten und Abweichungen auf. Beide zeigen eine starke Absorptionsbande um etwa 330 nm und ein schwaches Maximum im langwelligen Bereich des Spektrums. Dies stimmt mit dem berechneten Triplettspektrum von 2H₂O·MP in Wasser überein. Die kurzwellige Bande des extrapolierten Spektrums von MP weist mit 20 nm eine deutliche bathochrome Verschiebung auf. Zusätzlich zeigt dieses Spektrum im Bereich von 400-450 nm eine ausgeprägte Absorptionsbande, die in ihrer Lage mit dem langwelligen Maximum des Radikalanions übereinstimmt. Für MP ist jedoch aufgrund des fehlenden Donors nicht zu erwarten, daher ist fraglich ob diese Zuordnung zutreffend ist. Im Gegensatz zu MP weist die kurzwellige Bande des extrapolierten Offset-Spektrums von HP ein Maximum in 325 nm. Dies zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Triplettspektrum von

2H₂O·MP in Wasser. Das kurzwellige Absorptionsmaximum von HP zeigt, verglichen mit MP, zu höheren Wellenlängen eine sehr viel geringere Steigung. Dies könnte durch die Überlagerung mit einer weiteren Absorptionsbande im Bereich von 375-450 nm (siehe Abb. 5.36, grauer Pfeil) hervorgerufen werden. Aufgrund der Übereinstimmung mit dem langwelligen Absorptionsmaximum des Radikalanions liefert dies einen Hinweis für den PET. Da alle untersuchten fs-TA Spektren Indizien für das Radikalanion liefern und weiterhin die Beobachtung der charakteristischen Bande bei ~250 nm nicht möglich ist, ist jedoch fraglich inwiefern diese Hinweise belastbar sind.

5.3.5.2. Das Radikalanion im Nano- bis Mikrosekundenbereich

Mit der ns-TA Apparatur können auch spektrale Änderungen im Wellenlängenbereich von 250-620 nm verfolgt werden. In diesem Zeitfenster ist die Beobachtung der charakteristischen Absorptionsbande bei ~250 nm des MP-Radikalanions dementsprechend möglich. MP und HP liegen in den untersuchten Lösemitteln nach Photoanregung zumindest teilweise im untersten Triplettzustand vor. Für eine geeignete Zuordnung der gemessenen Signale für Wellenlängen unter 300 nm wurden daher von MP in AcN und für $2H_2O$ ·MP in Wasser Triplettspektren mit 40 Übergängen erzeugt. Im kurzwelligen Bereich (\leq 320 nm) weisen diese Spektren in Abhängigkeit des Lösemittels größere Unterschiede auf. Beide zeigen ein Absorptionsmaximum bei ~225 nm mit deutlich geringeren Absorptionskoeffizienten für $2H_2O$ ·MP in Wasser. Die beiden Absorptionsmaxima resultieren in einem Bandenverhältnis von 1:2 in AcN und 1:1,4 in Wasser. Zusätzlich findet sich für beide Lösemittel bei Wellenlängen um ~280 nm die Andeutung eines weiteren Maximums, dieses ist in Wasser deutlich stärker ausgeprägt.



Abbildung 5.37.: Vergleich der spektralen Signaturen früher (transparent) und später (opak) ns-TA Spektren (durchgezogene Linien) von MP (schwarz) und HP (rot) in AcN (links) und Puffer (rechts) mit DFT/MRCI berechneten Triplett- (gepunktete Linien) und Radikalanionspektren (unterbrochene Linie). Die Triplettspektren wurden für MP in AcN (orange) und 2H₂O·MP in Wasser (blau) berechnet, das Radikalanionspektrum (grün) ohne Solvensbedingungen.

Frühe Spektren der ns-TA Messung von MP und HP in AcN zeigen im direkten Vergleich (siehe Abb. 5.37, links) eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Triplettspektrum. Neben dem Maximum bei 325 nm weist das berechnete Spektrum eine scharfe Bande mit einem Maximum bei 225 nm auf. Diese zeigt eine gute Übereinstimmung mit der im Experiment beobachtbaren Andeutung eines Absorptionsmaximums für Wellenlängen ≤300 nm. Mit der Verzögerungszeit klingt die Signatur des Tripletts zunehmend ab. Für den Fall, dass der Triplett als Ausgangszustand für den PET dient, kann mit dessen Zerfall das Entstehen weiterer Banden erwartet werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. In AcN kann keine Signatur beobachtet werden, die auf den PET hinweist.

Wie die Berechnung des Triplettspektrums von MP·2H₂O in Wasser prognostiziert, zeigt sich in wässriger Lösung eine Verbreiterung der Absorptionsbande bei etwa ~340 nm. Beide Derivate weisen weiterhin ein Absorptionsmaximum bei 260 nm auf. Dieses ist, verglichen mit den Signalstärken der Bande bei 340 nm, für HP stärker ausgeprägt. Unterhalb einer Wellenlänge von 255 nm deutet sich für MP ein weiteres Absorptionsmaximum an. Die beiden Absorptionsmaxima von MP können das Bandenverhältnis des berechneten Triplettspektrums (1:1,4) wiedergeben. Mit einem Verhältnis von 1:2 trifft dies nicht auf HP zu. Die spektrale Lage der Bande bei 260 nm fällt mit der charakteristischen Absorptionsbande des berechneten Radikalanion-Spektrums bei ~250 nm zusammen. Es ist jedoch fraglich inwiefern diese Zuordnung zutreffend ist, da nicht nur das reaktive HP diesen Signalanstieg aufweist. Zudem weisen beide Derivate im Bereich von 350-450 nm einen deckungsgleichen Verlauf auf, der keine Hinweise auf das langwellige Maximum des Radikalanions zeigt. Mit dem Zerfall der Signatur, die eindeutig dem untersten Triplett zuzuordnen ist, können keine Signalanstiege beobachtet werden. Somit scheidet auch in wässriger Lösung dieser Zustand als Vorläufer für den PET aus.

5.3.6. Beschleunigter PET in PG?

Die unter Abschnitt 5.3.1 aufgeführte Abschätzung der energetischen Lage des Radikalpaars von HP wurde ebenfalls für PG durchgeführt. Ein Unterschied zwischen diesen Derivaten besteht dabei in dem Oxidationspotenzial der Carboxylgruppe. Für PG wurde dieses durch das Acetat-Anion ($E_{SCE,ox}^0$ =1,239 V) angenähert.^[136] Daraus resultiert für die Energie des Radikalpaars lediglich eine Erhöhung von 0,083 V, die umgerechnet 670 cm⁻¹ entspricht. Mit einer absoluten Energie von E_{RP} =22 010 cm⁻¹ für das Radikalpaar kann gemäß dieser Näherung, analog zu HP, keiner der angeregten Zustände als direkter Vorläufer für den PET ausgeschlossen werden (vgl. Abb. 5.23). Der entscheidende Unterschied für die Kinetik des PET in PG ist jedoch der stark verringerte Abstand zwischen Akzeptor und Donor. Dieser lässt einen stark beschleunigten PET erwarten.

Analog zu HP zeigt das Absorptionsverhalten von PG in Wasser keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Bandenform und -lage im Vergleich zu MP. Abweichend kann eine Erhöhung der Absorptionskoeffizienten im Maximum (ε_{max} =2400 M⁻¹cm⁻¹) festgehalten werden. Im Gegensatz zu MP und HP konnte für PG keine eindeutige Fluoreszenz nachgewiesen werden. Diese stark verringerte Fluoreszenzquantenausbeute deuten auf einen sehr effektiven PET hin. Erstaunlicherweise lieferten erste Bestimmungen der Reaktionsquantenausbeuten jedoch nur einen Wert von $\Phi_{Rkt} \approx 0,1$.



Abbildung 5.38.: Transiente Absorption mit fs-Auflösung von PG in Wasser. Die Konturplots liefern einen Eindruck über das spektrale und zeitliche Verhalten. Links der Konturplots zeigen ausgewählte Zeitverläufe bei 340 (schwarz), 600 (pink) und 700 nm (türkis) das zeitliche Verhalten, die spektrale Lage der Zeitverläufe ist durch unterbrochene Linien entsprechender Farben in der Konturdarstellung gekennzeichnet. Rechts sind ausgewählte Spektren nach verschiedenen Zeitpunkten (100 fs, 10 ps und 3000 ps) abgebildet. Die optische Dichte bezogen auf 0,5 mm bei der Anregungswellenlänge von 300 nm betrug für 0,95 OD, dies entspricht Konzentrationen von 8,2 mM. Der Probenansatz erfolgte durch Michelle Rademacher, die Messung wurde von Oliver Nolden durchgeführt. Die Abbildung wurde mit Genehmigung aus Ref. [104] entnommen.

Weiterhin wurde PG mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich untersucht. Unmittelbar nach Photoanregung zeigen die Spektren von PG in Wasser große Ähnlichkeit mit der spektralen Signatur, die anhand der Charakterisierung von MP dem emittierenden Zustand zugeschrieben wurde. Das beobachtete Signal zerfällt mit einer Zeitkonstante von τ =190 fs vollständig (siehe Abb. 5.38). Im Anschluss kann kein weiteres Signal beobachtet werden. Der schnelle Zerfall dieser Spezies kann die (bisher) nicht messbare Fluoreszenzquantenausbeute erklären, wirft jedoch Fragen bezüglich der geringen Reaktionsquantenausbeute auf. Sofern der schnelle Zerfall des initial besetzten Zustands die Folge eines PET's ist, fehlt im Anschluss die Signatur des Radikalanions oder eines anderen Reaktionsprodukts. Ebenso deutet das Abklingen dieser Spezies auf einen vollständigen PET Umsatz hin und lässt somit hohe Reaktionsquantenausbeuten erwarten.

5.3.7. Erstes Fazit: Reaktionsverlauf

In den untersuchten Lösemitteln zeigt die N-substituierte Cyclohexansäure nur geringe Einflüsse auf die photophysikalischen Eigenschaften des Grundchromophors. Die Fluoreszenz- sowie intrinsischen Triplettlebensdauern liefern keine Hinweise auf einen PET als desaktivierenden Kanal.

Im aprotisch polaren Lösemittel AcN zeigt HP gegenüber MP eine einheitliche Erhöhung der Signalstärken des emittierenden Singuletts sowie des untersten Tripletts auf. Spektrale Signaturen für das, im Anschluss an den PET, gebildete Radikalanion können nicht beobachtet werden. In AcN ist somit ein anderer Mechanismus anzunehmen.

In wässriger Lösung zeigen die transienten Spektren im Femto- bis Nanosekundenbereich von HP ein etwas höheres Signal als MP. In diesem Bereich weist das Radikalanion ein Absorptionsmaximum (\sim 400 nm) auf. Dies könnte ein Hinweis für den emittierenden Zustand als Vorläufer der Reaktion sein. Eine eindeutige Zuordnung ist aufgrund des eingeschränkten spektral Bereichs (\geq 300 nm) jedoch nicht möglich. Transiente Spektren der ns-TA Apparatur liefern Einblick in einen erweiterten Spektralbereich (\leq 300 nm). Während dieser Messung können, sowohl für MP als auch für HP, zwei unterschiedlich langlebige Spezies beobachtet werden. Die kurzlebige wurde bereits unter Abschnitt 5.2 dem untersten Triplettzustand zugeordnet. Die langlebige Spezies, deren Zerfall innerhalb des untersuchten Zeitfensters nicht beobachtet werden kann, weist Übereinstimmungen jedoch auch Unterschiede zu dem berechneten Spektrum des Radikalanions auf. Da diese Signatur mit leichten Abweichungen jedoch auch für MP beobachtet werden kann, ist fraglich, ob es sich bei dieser Spezies um das Radikalanion handelt.

Der verringerte Abstand zwischen Akzeptor und Donor in PG verspricht einen sehr schnellen PET. Erste Untersuchungen in Wasser zeigen eine stark verkürzte Lebensdauer des emittierenden Zustands. Da im Anschluss an diesen Zustand keine weiteren Signaturen beobachtet werden können, kann dieser Zerfall nicht eindeutig auf einen PET zurückgeführt werden.

Abschließend kann nicht eindeutig geklärt werden, wie der PET in P's abläuft. Weder der emittierende Zustand noch der unterste Triplett können als Vorläufer für den PET ausgeschlossen werden. Zur Klärung, aus welchem Zustand letztendlich die Reaktion hervorgeht, sind weitere Untersuchungen notwendig.

6. Resümee

Phthalimide sind aufgrund des elektronenarmem Charakters potente Elektronenakzeptoren. Dies macht sie unter anderem für die organischen Photochemie zu interessanten Edukten zum Aufbau komplexer Heterozyklen. Mit geeigneter Substitution liefert diese Substanzklasse einen Zugang zu regioselektiven Synthesen durch Lichtinduktion. Zahlreiche Studien konnten die photophysikalischen Prozesse nach Photoanregung nicht abschließend klären. Zur Untersuchung der Photophysik von P's wurde ein Kooperationsprojekt zwischen den Arbeitsgruppen für präparative Photochemie von Prof. Dr. Axel Griesbeck der Universität zu Köln und analytischer Photochemie von Prof. Dr. Peter Gilch der Universität Düsseldorf aufgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Phthalimidchromophor zum ersten Mal mittels hoch zeitaufgelöster Spektroskopie untersucht. Die Interpretation der gewonnen Daten fand anhand quantenchemischer Rechnungen, in enger Zusammenarbeit mit PD Dr. Oliver Weingart sowie Adrian Heil des Instituts für Theoretische Chemie und Computerchemie, statt. Bezüglich der Photophysik von P's wurden während dieser Arbeit, entsprechend der Gliederung von Einleitung und Ergebnisteil, drei zentrale Fragen bearbeitet.

Die Ursache der großen Stokes-Verschiebung

Anhand experimenteller Ergebnisse wurde zunächst eine Hypothese für die Ursache der ungewöhnlich großen Stokes-Verschiebung abgeleitet. Quantenchemische Rechnungen mit dem DFT/MRCI Formalismus zeigen eine sehr gute Übereinstimmungen mit dem Experiment und unterstützen die aufgestellte These.

Nach dieser ist das energieärmste Absorptionsmaximum der Phthalimide im wesentlichen durch den ${}^{1}(\pi_{HOMO-1} \rightarrow \pi^{*}_{LUMO})$ Übergang $(S^{*}_{bright}, {}^{1}\pi\pi^{*b})$ bestimmt. Der energetisch tiefer liegende ${}^{1}(\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^{*}_{LUMO})$ Übergang $(S^{*}_{dim}, {}^{1}\pi\pi^{*d})$ weist eine sehr geringere Absorptionsstärke auf und wird daher nicht direkt angeregt. Aufgrund einer Kreuzung mit dem S^{*}_{bright} wird der S^{*}_{dim} effektiv besetzt und emittiert im Anschluss die beobachtete Fluoreszenz. In drei unterschiedlichen Medien von sehr unpolar (CX) über mäßig polar (AcN) und polar protisch (Wasser) wurden Experiment und Rechnung verglichen. In allen Lösemitteln stehen die experimentellen und quantenchemischen Ergebnisse im Einklang mit der aufgestellten These.

Frühere Ergebnisse^[19] sprechen dem S^*_{dim} einen $n\pi^*$ Charakter zu. Diese zeigen in der Regel einen starken Einfluss auf die Polarität und vor allem die Protizität des Lösemittels. Jedoch zeigen weder die Lage des Fluoreszenzmaximums noch die große Stokes-Verschiebung einen nennenswerten Einfluss auf das Lösemittel. Die Gültigkeit der aufgestellten Hypothese



Abbildung 6.1.: Graphische Zusammenfassung der experimentellen und berechneten Ergebnisse für die Ursache der großen Stokes-Verschiebung. Das energetisch tiefste Absorptionsmaximum (orange) ist maßgeblich durch den ${}^{1}\pi\pi^{*b}$ Zustand bestimmt. Durch eine Kreuzung (nicht eingezeichnet) mit dem ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustand (cyan) wird letzterer effektiv bevölkert (grau/roter Pfeil). Dieser ist letztlich für die schwache und stark Stokes verschobene Emission (cyan) verantwortlich. Die MO's illustrieren den $\pi\pi^{*}$ -Charakter beider Zustände.

vorausgesetzt, können der absorbierende und emittierende Singulett nur geringe Unterschiede in deren Dipol aufweisen. Dies spricht für den $\pi\pi^*$ -Charakter beider Zustände.

Langlebiger oberer Triplettzustand

Nach dem Zerfall des emittierenden Singulettzustands $({}^{1}\pi\pi^{*d})$ kann in allen Lösemitteln eine Signatur beobachtet werden, die bis in den Mikrosekundenbereich keine spektralen Änderungen zeigt (vgl. Abb. 6.2 am Beispiel für AcN). Dieser langlebige Zustand zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit einem berechneten Spektrum für den untersten Triplettzustand ${}^{3}(\pi_{HOMO} \rightarrow \pi^{*}_{LUMO})$. Spektrale Hinweise auf die Bildung einer Spezies zwischen ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ und T_{1} wurden in keinem Lösemittel beobachtet. Sofern im Anschluss an den ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustand zunächst ein oberer Triplett (T_{upper}) bevölkert wird, muss dieser eine sehr kurze Lebensdauer ($\tau_{T_{upper}} < \tau_{1\pi\pi^{*d}}$) aufweisen. Dies ist im Widerspruch zu der unter Abschnitt 5.2 aufgeführten Abschätzung für die Lebensdauer eines reaktiven oberen Tripletts.

Quantenchemische Rechnungen finden einen ${}^{3}n\pi^{*}$ Zustand in energetischer Nähe zum ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Übergang. In unpolaren und mäßig polaren Medien (CX und AcN) liegt die Energie dieses ${}^{3}n\pi^{*}$ Zustands unterhalb des relaxierten ${}^{1}\pi\pi^{*d}$. In diesen Lösemitteln besteht somit die Möglichkeit für einen El-Sayed erlaubten ${}^{1}\pi\pi^{*} \rightarrow {}^{3}n\pi^{*}$ Übergang und somit für eine schnelle ISC Ratenkonstante k_{ISC} .^[133] Dies erklärt die für MP in AcN bestimmte eine Triplettquantenaus-



Abbildung 6.2.: Graphische Zusammenfassung der experimentellen und berechneten Ergebnisse für die Relaxation von Phthalimiden nach Photoanregung in polar aprotischem AcN. Transiente Absorptionsmessungen zeigen nach kurzen Verzögerungszeiten (~1 ps) eine Signatur die dem emittierenden ${}^{1}\pi\pi^{*d}$ Zustand (cyan) zugeschrieben werden kann. Im Anschluss entsteht das Spektrum des untersten Tripletts (${}^{3}\pi\pi^{*}$, braun). Eine vibronisch vermittelte ISC könnte die hohe Ratenkonstante k_{ISC}^{vib} dieses ${}^{1}\pi\pi \rightarrow {}^{3}\pi\pi$ Übergangs erklären. Spektrale Signaturen für einen oberen Triplett werden nicht beobachtet. Rechnungen finden in energetischer Reichweite einen ${}^{3}n\pi^{*}$ Zustand (grau). Vor allem in aprotischen und mäßig polaren Lösemitteln ist dieser zugänglich und liefert eine erhöhte ISC Ratenkonstante k_{ISC} in diesen Solvens. Die nachfolgende IC in den unteren Triplett muss sehr viel schneller sein als die ISC und obere Triplettzustände entsprechend kurzlebig.

beute von $\Phi_T=0,8.^{[20]}$ Im sehr unpolaren CX liegt der ${}^3n\pi^*$ Zustand energetisch deutlich unter dem ${}^1\pi\pi^{*d}$. Stark unpolare Medien lassen daher eine Triplettquantenausbeute nahe 1 $(0,8 \le \Phi_T \le 1)$ erwarten. Diese Vorhersage konnte bisher nicht belegt werden und gilt es zu prüfen. Im wässrigen Solvens liefert der protische Einfluss eine Verschiebung des ${}^3n\pi^*$, sodass dieser nicht mehr in Reichweite für den ${}^1\pi\pi^{*d}$ liegt. Die Abwesenheit von ${}^3n\pi^*$ Zuständen spricht für einen ${}^1\pi\pi^* \rightarrow {}^3\pi\pi^*$ Übergang. Diese sind El-Sayed verboten und lassen somit langsame Ratenkonstanten für die ISC erwarten.^[133] MP zeigt in Wasser jedoch ebenfalls eine hohe Triplettquantenausbeute ($\Phi_T \ge 0,2$).^[20] Dies könnte möglicherweise auf HT aktive Moden hinweisen, die vibronisch eine schnelle ISC Ratenkonstante fördern.

Photochemische Reaktion der Phthalimide

In dieser Arbeit wurden vergleichende Messungen eines unreaktiven (MP) mit einem reaktiven (HP) Derivat erstmals mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich (fs-TA) sowie Pikosekundenbereich (TSCPC) angeführt. Die daraus ermittelten Lebensdauern für den schwach emittierenden untersten Singulett zeigen nur geringe Unterschiede. Wie bereits in früheren Studien^[16,17] berichtet fehlt somit der direkte Hinweis auf einen desaktivierenden Kanal durch den PET. Ebenso lieferten zuvor ermittelte^[17,20,21] Lebensdauern des untersten Triplettzustands keine Anhaltspunkte für eine Reaktion. Unter Berücksichtigung der Selbstlöschung von P's wurde eine intrinsische Lebensdauer extrapoliert. Im Vergleich zu MP zeigt diese für das



Abbildung 6.3.: Gegenüberstellung der Zeitverläufe von MP und HP in wässriger Lösung auf kurzer und langer Zeitskala. Bei der Wellenlänge von 350 nm zeigen sowohl der unterste Singulett (cyan) als auch der Triplett (braun) eine starke Absorption. Weiterhin ist eine Mögliche Erklärung für die gleicher Lebensdauern trotz desaktivierendem Reaktionskanal gegeben. Diese geht mit einer Abnahme der nicht-strahlenden Ratenkonstante einher.

reaktive HP eine Erhöhung. Somit liefert auch der Triplettzustand keinen Anhaltspunkt für den PET.

Weiterhin konnten keine langlebigen oberen Triplettzustände für das Phthalimidchromophor MP nachgewiesen werden. Ein solcher scheidet somit als Vorläufer für den PET aus. Eine mögliche Erklärung für die hohen Reaktionsquantenausbeuten beruht auf der Reaktivität des untersten Singuletts sowie der des untersten Tripletts. Die Lebensdauern beider Zustände zeigen keine Abnahme durch den zusätzlichen desaktivierenden Kanal. Dient lediglich einer dieser Zustände als Vorläufer für den PET, ist dies nur durch eine starke Änderung der Ratenkonstante für alle strahlungslose Prozesse, die nicht zu einer Reaktion führen, zu rechtfertigen. Findet der PET ausschließlich aus dem untersten Singulett statt, muss im Zuge dessen die entsprechende Ratenkonstante für strahlungslose Prozesse um ein Drittel abnehmen. Dies erscheint jedoch nicht plausibel. Eine anteilige Reaktion, die aus beiden Zuständen erfolgt, scheint daher naheliegender (siehe Abb. 6.3).

Ohne eine Änderung des Donor-Akzeptor Systems ist die Ratenkonstante des ET für starr verknüpfte Komplexe im Wesentlichen eine abstandsabhängige Größe (vgl. Abschnitt 2.3, Gl. 2.21). Im Fall des Derivats HP weisen Akzeptor und Donor einen relativ großen Abstand auf, für den PET kann somit eine langsame Ratenkonstante erwartet werden. Erste Untersuchungen

für ein verknüpftes Donor-Akzeptor System mit verkürztem Abstand wurden bereits an dem Derivat PG angestellt. In wässriger Lösung zeigt dieses eine sehr schnelle Reaktion, die noch nicht eindeutig auf einen PET zurückgeführt werden kann. Sofern die gefundene Kinetik für PG durch den PET hervorgerufen wird, spricht die Schnelligkeit des Prozesses dafür, dass für dieses Derivat die Ratenkonstante nahezu ihr Maximum erreicht. Für den Prozess ist somit zu erwarten, dass dieser nahezu aktivierungslos ($\Delta G^{\ddagger} = 0$) abläuft. Entsprechend der Marcus-Theorie (vgl. Abschnitt 2.3) sind für diesen Fall einer exergonen Reaktion der Betrag der freien Reaktionsenthalpie | ΔG^0 | und die Reorganisationsenergie λ gleichgroß. Für HP konnte kein eindeutiger Hinweis für den PET gefunden werden. Dies könnte für eine vergleichsweise langsame Ratenkonstante für den PET sprechen. In zukünftigen Studien könnten zusätzliche Variationen des Abstands in diesem Donor-Akzeptor System den entscheiden Hinweis zur Entschlüsselung des PET Mechanismus liefern.

Nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus^[21] führt der PET zur Ausbildung eines Radikalanions am Phthalimidchromophor. Für dieses wurde ein Spektrum berechnet und mit den spektralen Signaturen der transienten Absorptionsmessungen auf verschieden Zeitskalen (100 fs-3 ns; ~100 ns-~100 μ s) verglichen. Die aufgeführten Vergleiche zeigen Übereinstimmungen und Unterschiede, die keine eindeutige Zuordnung erlauben. Zusätzlich zeigen das unreaktive MP und das reaktive HP im direkten Vergleich keine Unterschiede, die zweifelsfrei auf die Bildung des Radikalanions hinweisen. Die während dieser Arbeit eingesetzte Apparatur zum Erfassen transienter Absorptionsspektren mit einer Zeitauflösung im Femtosekundenbereich deckt einen spektralen Bereich oberhalb ~300 nm ab. Das Radikalanion weist außerhalb dieses Bereichs eine charakteristische Signatur auf. Findet ein PET nach kurzen Zeiten statt, kann die mögliche Entstehung des Radikalanions somit nicht an diesem Aufbau observiert werden.

Dieses Problem kann durch die zeitaufgelöste Analyse der Reaktion mit alternativen spektroskopischen Methoden vermieden werden. Strukturelle Änderungen lassen sich mittels Schwingungsspektroskopie verfolgen. Hierzu bietet sich beispielsweise die IR-Spektroskopie an. Durch den Ladungstransfer bzw. der Verschiebung von Elektronendichte von der Carboxylgruppe zum Phthalimid sind ebenfalls strukturelle Änderungen zu erwarten. Weiterhin wird in Folge des PET's die Carboxylgruppe abgespalten. Die Reaktion kann daher durch den Zerfall der entsprechende Carbonylbande und das Entstehen von gelöstem Kohlendioxid verfolgt werden. Die IR-Spektroskopie scheint somit sehr geeignet PET sowie Reaktionsverlauf zeitaufgelöst verfolgen zu können.

Literaturverzeichnis

- Ahmad Shaabani, R Maleki-Moghaddam, Ali Maleki, and AH Rezayan. Microwave assisted synthesis of metal-free phthalocyanine and metallophthalocyanines. *Dyes and pigments*, 74(2):279–282, 2007.
- [2] Chihiro Shinji, Takanori Nakamura, Satoko Maeda, Minoru Yoshida, Yuichi Hashimoto, and Hiroyuki Miyachi. Design and synthesis of phthalimide-type histone deacetylase inhibitors. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 15(20):4427–4431, 2005.
- [3] Jean L Santos, Paulo R Yamasaki, Chung Man Chin, Célio H Takashi, Fernando R Pavan, and Clarice QF Leite. Synthesis and in vitro anti mycobacterium tuberculosis activity of a series of phthalimide derivatives. *Bioorganic & medicinal chemistry*, 17(11):3795–3799, 2009.
- [4] Barbara A Roe, Constantine G Boojamra, Jennifer L Griggs, and Carolyn R Bertozzi. Synthesis of β-c-glycosides of n-acetylglucosamine via keck allylation directed by neighboring phthalimide groups. *The Journal of organic chemistry*, 61(18):6442–6445, 1996.
- [5] Xugang Guo, Felix Sunjoo Kim, Samson A Jenekhe, and Mark D Watson. Phthalimidebased polymers for high performance organic thin-film transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 131(21):7206–7207, 2009.
- [6] Yasuyuki Kita, Jun-ichi Nishida, Shota Nishida, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda, Yasukazu Hirao, and Takeshi Kawase. Charge-transfer and arrangement effects on delayed photoluminescence from phthalimide cocrystals. *ChemPhotoChem*, 2(1):42–52, 2018.
- [7] Margareta Horvat, Kata Mlinaric-Majerski, and Nikola Basaric. Photochemistry of Nalkyl and N-aryl Substituted Phthalimides: H-Abstractions, Single Elelctron Transfer and Cycloadditions. *Croatica chemica acta*, 83(2):179, 2015.
- [8] G. Oksdath-Mansilla, A. A. Heredia, J. E. Arguello, and A. B. Penenory. Photochemistry of N-(selenoalkyl)-phthalimides. Formation of N, Se-heterocyclic systems. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 14:726–736, 2015.
- [9] M. Smith and J. March. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, And Structure. MARCH'S ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY. Wiley-Interscience, 2007.

- [10] Michael Oelgemöller, Andreas Haeuseler, Michael Schmittel, Axel G Griesbeck, Johann Lex, and Yoshihisa Inoue. Hydrogen bonding in phthalimido carboxylic acids: cyclic voltammetric study and correlation with photochemical reactivity. part 2. 1 aliphatic and aromatic acids. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (3):676– 686, 2002.
- [11] John Mortensen and Jürgen Heinze. The electrochemical reduction of benzene—first direct determination of the reduction potential. Angewandte Chemie International Edition in English, 23(1):84–85, 1984.
- [12] Margareta Horvat, Kata Mlinarić-Majerski, Axel G Griesbeck, and Nikola Basarić. Photoinduced decarboxylation of 3-(n-phthalimido) adamantane-1-carboxylic acid and radical addition to electron deficient alkenes. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10(4):610–617, 2011.
- [13] Ung Chan Yoon and Patrick S Mariano. The synthetic potential of phthalimide set photochemistry. Accounts of chemical research, 34(7):523-533, 2001.
- [14] N.J. Turro, V. Ramamurthy, and J.C. Scaiano. *Principles of Molecular Photochemistry*. *An Introduction*. University Sciences Books, Sausalito, California, 2009.
- [15] Axel G Griesbeck, Norbert Hoffmann, and Klaus-dieter Warzecha. Photoinducedelectron-transfer chemistry: from studies on pet processes to applications in natural product synthesis. Accounts of chemical research, 40(2):128–140, 2007.
- [16] Coyle J. D., Newport G. L., and Harriman A. Nitrogen-substituted phthalimides: fluorescence, phosphorescence, and the mechanism of photocyclization. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, pages 133–137, 1978.
- [17] John D Coyle, Anthony Harriman, and Graham L Newport. Reversible photorearrangement of n-substituted phthalimides: a flash photolysis study. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (6):799–802, 1979.
- [18] P Berci Filho, VG Toscano, and MJ Politi. Solvent-induced changes in the photophysical properties of n-alkylphthalimides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 43(1):51–58, 1988.
- [19] Jacek Gawronski, Franciszek Kazmierczak, Krystyna Gawronska, Urszula Rychlewska, Bengt Nordén, and Anders Holmén. Excited states of the phthalimide chromophore and their exciton couplings: a tool for stereochemical assignments. *Journal of the American Chemical Society*, 120(46):12083–12091, 1998.

- [20] A. G. Griesbeck and H. Görner. Laser flash photolysis study of N-alkylated phthalimides. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 129(3):111–119, 1999.
- [21] H. Görner, A. G. Griesbeck, T. Heinrich, W. Kramer, and M. Oelgemöller. Time-Resolved Spectroscopy of Sulfur- and Carboxy-Substituted N-Alkylphthalimides. *Chemistry – A European Journal*, 7(7):1530–1538, 2001.
- [22] H. Görner, M. Oelgemöller, and A. G. Griesbeck. Photodecarboxylation Study of Carboxy-Substituted N-Alkylphthalimides in Aqueous Solution: Time Resolved UV-Vis Spectroscopy and Conductometry. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(7):1458– 1464, 2002.
- [23] Satobhisha Mukherjee, Biplab Maji, Adrian Tlahuext-Aca, and Frank Glorius. Visiblelight-promoted activation of unactivated c (sp3)-h bonds and their selective trifluoromethylthiolation. *Journal of the American Chemical Society*, 138(50):16200–16203, 2016.
- [24] J.R. Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition. Springer, New York, 2006.
- [25] Xichen Cai, Masanori Sakamoto, Mamoru Fujitsuka, and Tetsuro Majima. Higher triplet excited states of benzophenones and bimolecular triplet energy transfer measured by using nanosecond-picosecond two-color/two-laser flash photolysis. *Chemistry-A European Journal*, 11(22):6471–6477, 2005.
- [26] A.N. Macpherson and T. Gillbro. Solvent Dependence of the Ultrafast $S_2 -S_1$ Internal Coversion Rate of β – Carotene. J. Phys. Chem. A, 102:5049–5058, 1998.
- [27] T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, C. M. Marian, and P. Gilch. The Chimeric Behaviour of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: I Experiments. J. Phys. Chem. A, 118(50):11696–11707, 2014.
- [28] T Michael Bockman, Stephan M Hubig, and Jay K Kochi. Direct observation of carboncarbon bond cleavage in ultrafast decarboxylations. *Journal of the American Chemical Society*, 118(18):4502–4503, 1996.
- [29] Axel G Griesbeck. Photochemical transformations of proteinogenic and nonproteinogenic amino acids. CHIMIA International Journal for Chemistry, 52(6):272–283, 1998.
- [30] Nicholas J Turro. Modern molecular photochemistry. Univ Science Books, 1991.

- [31] P. Klán and J. Wirz. Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice. Wiley-Blackwell, Chichester, 2009.
- [32] W. W. Parson. Modern Optical Spectroscopy, With Exercises and Examples from Biophysics and Biochemistry, Student Edition. Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, 2009.
- [33] Hermann Haken and Hans C Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer-Verlag, 2013.
- [34] Theo Mayer-Kuckuk. Atomphysik: Eine Einführung. Springer-Verlag, 2013.
- [35] Günther von Bünau and Thomas Wolff. Photochemie. VCH, Weinheim, 1987.
- [36] Robert C Hilborn. Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. American Journal of Physics, 50(11):982–986, 1982.
- [37] S. Strickler and R. Berg. Relationship between Absorption Intensity and Fluoresence Lifetime of Molecules. J. Chem. Phys., 37(4):814–822, 1962.
- [38] Bernhard Welz, Helmut Becker-Ross, Stefan Florek, and Uwe Heitmann. High-resolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry. John Wiley & Sons, 2006.
- [39] David W Oxtoby. Dephasing of molecular vibrations in liquids. Advances in Chemical Physics, pages 1–48, 1979.
- [40] Heinz Mustroph. Potential-energy surfaces, the born-oppenheimer approximations, and the franck-condon principle: Back to the roots. *ChemPhysChem*, 17(17):2616–2629, 2016.
- [41] TE Sharp and HM Rosenstock. Franck—condon factors for polyatomic molecules. The Journal of Chemical Physics, 41(11):3453–3463, 1964.
- [42] Anatolio Pigliucci, Guillaume Duvanel, Latevi Max Lawson Daku, and Eric Vauthey. Investigation of the influence of solute- solvent interactions on the vibrational energy relaxation dynamics of large molecules in liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(28):6135–6145, 2007.
- [43] F Wondrazek, A Seilmeier, and W₋ Kaiser. Ultrafast intramolecular redistribution and intermolecular relaxation of vibrational energy in large molecules. *Chemical physics letters*, 104(2-3):121–128, 1984.

- [44] JC Owrutsky, D Raftery, and RM Hochstrasser. Vibrational relaxation dynamics in solutions. Annu. Rev. Phys. Chem., 45(1):519–555, 1994.
- [45] Alberto Baiardi, Julien Bloino, and Vincenzo Barone. General time dependent approach to vibronic spectroscopy including franck-condon, herzberg-teller, and duschinsky effects. *Journal of chemical theory and computation*, 9(9):4097-4115, 2013.
- [46] G Orlandi and W Siebrand. Theory of vibronic intensity borrowing. comparison of herzberg-teller and born-oppenheimer coupling. *The Journal of Chemical Physics*, 58(10):4513–4523, 1973.
- [47] Susanne Salzmann, Jörg Tatchen, and Christel M Marian. The photophysics of flavins: What makes the difference between gas phase and aqueous solution? *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 198(2-3):221–231, 2008.
- [48] Giovanna Longhi, Ettore Castiglioni, Jun Koshoubu, Giuseppe Mazzeo, and Sergio Abbate. Circularly polarized luminescence: a review of experimental and theoretical aspects. *Chirality*, 28(10):696–707, 2016.
- [49] Yanli Liu, Javier Cerezo, Giuseppe Mazzeo, Na Lin, Xian Zhao, Giovanna Longhi, Sergio Abbate, and Fabrizio Santoro. Vibronic coupling explains the different shape of electronic circular dichroism and of circularly polarized luminescence spectra of hexahelicenes. *Journal of chemical theory and computation*, 12(6):2799–2819, 2016.
- [50] R Suβmann, R Neuhauser, and HJ Neusser. Herzberg-teller active van der waals modes in p-difluorobenzene-ar detected by rotationally resolved uv spectroscopy. *Chemical physics letters*, 229(1-2):13–20, 1994.
- [51] John T Yi, Leonardo Alvarez-Valtierra, and David W Pratt. Rotationally resolved s 1← s 0 electronic spectra of fluorene, carbazole, and dibenzofuran: Evidence for herzberg-teller coupling with the s 2 state. The Journal of chemical physics, 124(24):244302, 2006.
- [52] Noel S Bayliss and Elon G McRae. Solvent effects in organic spectra: dipole forces and the franck-condon principle. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(11):1002–1006, 1954.
- [53] George Wypych. Handbook of solvents. ChemTec Publishing, 2001.
- [54] B. Bagchi and B. Jana. Solvation dynamics in dipolar liquids. Chem. Soc. Rev., 39(6):1936–1954, 2010.

- [55] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, and M. Maroncelli. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. J. Phys. Chem., 99:17311– 17337, 1995.
- [56] Manuela Merchán and Luis Serrano-Andrés. Ultrafast internal conversion of excited cytosine via the lowest $\pi\pi^*$ electronic singlet state. *Journal of the American Chemical Society*, 125(27):8108–8109, 2003.
- [57] Christel M. Marian. Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2(2):187–203, 2012.
- [58] R. A. Marcus and P. Siders. Theory of highly exothermic electron transfer reactions. J. Phys. Chem., 86(5):622–630, 1982.
- [59] Chao-Ping Hsu. The electronic couplings in electron transfer and excitation energy transfer. Accounts of Chemical Research, 42(4):509–518, 2009.
- [60] Rudolph A Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*, 65(3):599–610, 1993.
- [61] Paul F Barbara, Thomas J Meyer, and Mark A Ratner. Contemporary issues in electron transfer research. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13148–13168, 1996.
- [62] M. Bixon and J. Jortner. Vibrational coherence in nonadiabatic dynamics. J. Chem. Phys., 107(5):1470–1482, 1997.
- [63] Günter Grampp. Der inverse marcus-bereich-von der theorie zum experiment. Angewandte Chemie, 105(5):724–726, 1993.
- [64] R. A. Marcus. Relation between charge-transfer absorption and fluorescence-spectra and the inverted region. J. Phys. Chem., 93:3078–3086, 1989.
- [65] S. Arzhantsev and M. Maroncelli. Design and characterization of a femtosecond fluorescence spectrometer based on optical Kerr gating. *Appl. Spectrosc.*, 59(2):206–220, 2005.
- [66] C. Rullière, editor. Femtosecond laser pulses: principles and experiments. Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2nd edition, 2005.
- [67] Giulio Cerullo and Sandro De Silvestri. Ultrafast optical parametric amplifiers. *Review of Scientific Instruments*, 74(1):1–18, January 2003.

- [68] R.W. Boyd. Nonlinear Optics. Third Edition. Academic Press, Amsterdam, Boston, 2008.
- [69] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schriever, C.F. Sailer, and E. Riedle. Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground. *Appl. Phys. B-Lasers Opt.*, 96(2-3):215–231, 2009.
- [70] S. Laimgruber, H. Schachenmayr, B. Schmidt, W. Zinth, and P. Gilch. A femtosecond stimulated Raman spectrograph for the near ultraviolet. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 85(4):557–564, 2006.
- [71] Sascha Fröbel, Lucilla Levi, Sabine M Ulamec, and Peter Gilch. Photoinduced electron transfer between psoralens and dna: Influence of dna sequence and substitution. *Chemphyschem*, 17(9):1377–1386, 2016.
- [72] JW Lewis and DS Kliger. Rotational diffusion effects on absorbance measurements: Limitations to the magic-angle approach. *Photochemistry and photobiology*, 54(6):963– 968, 1991.
- [73] M. Ziolek, R. Naskrecki, and J. Karolczak. Some temporal and spectral properties of femtosecond supercontinuum important in pump-probe spectroscopy. *Optics Comm.*, 241(1-3):221–229, 2004.
- [74] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, and J. Wachtveitl. Noncollinear optical parametric ampifiers with output parameters improved by the application of a white light continuum generated in CaF₂. *Optics Comm.*, 194(4-6):443–448, 2001.
- [75] A. Brodeur and S. L. Chin. Band-Gap Dependence of the Ultrafast White-Light Continuum. Phys. Rev. Lett., 80:4406–4409, May 1998.
- [76] Johanna Brazard, Laurie A Bizimana, and Daniel B Turner. Accurate convergence of transient-absorption spectra using pulsed lasers. *Review of Scientific Instruments*, 86(5):053106, 2015.
- [77] M. Lorenc, M. Ziolek, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, and A. Maciejewski. Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 74(1):19–27, 2002.
- [78] Roberto Righini. Ultrafast optical kerr effect in liquids and solids. Science, 262(5138):1386–1390, 1993.
- [79] Dieter Meschede. Optik, Licht und Laser. Teubner B.G. GmbH, 1999.

- [80] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, and P. Gilch. A broadband Kerr shutter for femtosecond fluorescence spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 76:809–814, 2003.
- [81] R. Mundt, G. Ryseck, and P. Gilch. Femtosecond fluorescence spectroscopy based on the optical Kerr effect. LOT-QuantumDesign Application Note, May 2014.
- [82] Ramona Mundt, Torben Villnow, Christian Torres Ziegenbein, Peter Gilch, Christel Marian, and Vidisha Rai-Constapel. Thioxanthone in apolar solvents: ultrafast internal conversion precedes fast intersystem crossing. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pages 6637–6647, 2016.
- [83] Ramona Mundt. Femtosekunden-Fluoreszenzspektroskopie an kurzlebigen UV-Chromophoren. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2016.
- [84] Ramona Mundt, Christian Torres Ziegenbein, Sascha Frobel, Oliver Weingart, and Peter Gilch. Femtosecond spectroscopy of calcium dipicolinate a major component of bacterial spores. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(35):9376–9386, 2016.
- [85] Gerald Raoul Ryseck. Methyliertes 2(1H)-Pyrimidinon als Modell der Sekundären Photochemie von DNA. PhD thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2013.
- [86] S. Kinoshita, H. Ozawa, Y. Kanematsu, I. Tanaka, N. Sugimoto, and S. Fujiwara. Efficient optical Kerr shutter for femtosecond time-resolved luminescence spectroscopy. *Rev. Scientific Instruments*, 71(9):3317–3322, 2000.
- [87] M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland. Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption. *Phys. Rev. Lett.*, 65:96–99, Jul 1990. Band Gap Scaling for Third Order Nonlinearity.
- [88] Y. Barad, H. Eisenberg, M. Horowitz, and Y. Silberberg. Nonlinear scanning laser microscopy by third harmonic generation. *Appl. Phys. Lett.*, 70(8):922–924, 1997.
- [89] Arnold Noah Lowan and Gertrude Blanch. Tables of planck's radiation and photon functions. JOSA, 30(2):70–81, 1940.
- [90] Gorachand Ghosh et al. Sellmeier coefficients and dispersion of thermo-optic coefficients for some optical glasses. Appl. Opt., 36(7):1540–1546, 1997.
- [91] Ida Z. Kozma, Patrizia Krok, and Eberhard Riedle. Direct measurement of the groupvelocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet. J. Opt. Soc. Am. B, 22(7):1479–1485, Jul 2005.

- [92] Jörg Rheims, Jan Köser, and Thomas Wriedt. Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer. *Measurement Science and Technology*, 8(6):601, 1997.
- [93] S Felekyan, R Kühnemuth, V Kudryavtsev, C Sandhagen, W Becker, and CAM Seidel. Full correlation from picoseconds to seconds by time-resolved and time-correlated single photon detection. *Review of scientific instruments*, 76(8):083104, 2005.
- [94] W Becker, A Bergmann, MA Hink, K König, K Benndorf, and C Biskup. Fluorescence lifetime imaging by time-correlated single-photon counting. *Microscopy research and technique*, 63(1):58–66, 2004.
- [95] T Louis, GH Schatz, P Klein-Bölting, AR Holzwarth, Giancarlo Ripamonti, and Sergio Cova. Performance comparison of a single-photon avalanche diode with a microchannelplate photomultiplier in time-correlated single-photon counting. *Review of scientific instruments*, 59(7):1148–1152, 1988.
- [96] Ivo H.M. van Stokkum, Delmar S. Larsen, and Rienk van Grondelle. Global and target analysis of time-resolved spectra. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1657(2):82–104, 2004.
- [97] H. Satzger and W. Zinth. Visualization of transient absorption dynamics towards a qualitative view of complex reaction kinetics. *Chem. Phys.*, 295(3):287–295, December 2003.
- [98] Jorge J Moré. The levenberg-marquardt algorithm: implementation and theory. In Numerical analysis, pages 105–116. Springer, 1978.
- [99] Luiz Schubert. Reaktive obere triplettzustände in phthalimiden?, 2015.
- [100] N. Boens, W. Qin, N. Basarić, J. Hofkens, M. Ameloot, J. Pouget, J.-P. Lefèvre, B. Valeur, E. Gratton, M. vandeVen, N. D. Silva, Y. Engelborghs, K. Willaert, A. Sillen, G. Rumbles, D. Phillips, A. J. W. G. Visser, A. van Hoek, J. R. Lakowicz, H. Malak, I. Gryczynski, A. G. Szabo, D. T. Krajcarski, N. Tamai, and A. Miura. Fluorescence Lifetime Standards for Time and Frequency Domain Fluorescence Spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 79(5):2137–2149, 2007. PMID: 17269654.
- [101] Anna Reiffers, Christian Torres Ziegenbein, Luiz Schubert, Janina Diekmann, Kristoffer A Thom, Ralf Kühnemuth, Axel Griesbeck, Oliver Weingart, and Peter Gilch. On the large apparent stokes shift of phthalimides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(9):4839– 4853, 2019.

- [102] Christian Torres Ziegenbein, Sascha Fröbel, Maria Glöß, Roberto S Nobuyasu, Przemyslaw Data, Andrew Monkman, and Peter Gilch. Triplet harvesting with a simple aromatic carbonyl. *ChemPhysChem*, 18(17):2314–2317, 2017.
- [103] Stephen E Smith and Michael D Rawlins. Variability in human drug response. Elsevier, 2013.
- [104] Michelle Rademacher. Photoinduzierter-Elektrontransfer in carboxylsubstituierten Phthalimiden, 2019.
- [105] Paul Mueller and Fabienne Lacrampe. Rhodium (ii)-catalyzed inter-and intramolecular enantioselective cyclopropanations with alkyl-diazo (triorganylsilyl) acetates. *Helvetica chimica acta*, 87(11):2848–2859, 2004.
- [106] J. Tomasi, B. Mennucci, and E. Cancès. The IEF version of the PCM solvation method: An overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level. J. Mol. Struct. (Theochem), 464:211–226, 1999.
- [107] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian09 Revision A.02. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [108] Stefan Grimme and Mirko Waletzke. A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. J. Chem. Phys., 111(13):5645–5655, 1999.
- [109] Martin Kleinschmidt, Christel M Marian, Mirko Waletzke, and Stefan Grimme. Parallel multireference configuration interaction calculations on mini-β-carotenes and βcarotene. J. Chem. Phys., 130(4):044708, 2009.

- [110] R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, N. Crawford, P. Deglmann, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, C. Hättig, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, P. Nava, C. Ochsenfeld, H. Öhm, H. Patzelt, D. Rappoport, O. Rubner, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis, and H. Weiss. TURBOMOLE (Vers. 5.10). Technical report, Universität Karlsruhe, 2008.
- [111] Kestutis Aidas, Celestino Angeli, Keld L. Bak, Vebjørn Bakken, Radovan Bast, Linus Boman, Ove Christiansen, Renzo Cimiraglia, Sonia Coriani, Pål Dahle, Erik K. Dalskov, Ulf Ekström, Thomas Enevoldsen, Janus J. Eriksen, Patrick Ettenhuber, Berta Fernández, Lara Ferrighi, Heike Fliegl, Luca Frediani, Kasper Hald, Asger Halkier, Christof Hättig, Hanne Heiberg, Trygve Helgaker, Alf Christian Hennum, Hinne Hettema, Eirik Hjertenæs, Stinne Høst, Ida-Marie Høyvik, Maria Francesca lozzi, Branislav Jansík, Hans Jørgen Aa. Jensen, Dan Jonsson, Poul Jørgensen, Joanna Kauczor, Sheela Kirpekar, Thomas Kjærgaard, Wim Klopper, Stefan Knecht, Rika Kobayashi, Henrik Koch, Jacob Kongsted, Andreas Krapp, Kasper Kristensen, Andrea Ligabue, Ola B Lutnæs, Juan I. Melo, Kurt V. Mikkelsen, Rolf H. Myhre, Christian Neiss, Christian B. Nielsen, Patrick Norman, Jeppe Olsen, Jógvan Magnus H. Olsen, Anders Osted, Martin J. Packer, Filip Pawlowski, Thomas B. Pedersen, Patricio F. Provasi, Simen Reine, Zilvinas Rinkevicius, Torgeir A. Ruden, Kenneth Ruud, Vladimir V. Rybkin, Pawel Sałek, Claire C. M. Samson, Alfredo Sánchez de Merás, Trond Saue, Stephan P. A. Sauer, Bernd Schimmelpfennig, Kristian Sneskov, Arnfinn H. Steindal, Kristian O. Sylvester-Hvid, Peter R. Taylor, Andrew M. Teale, Erik I. Tellgren, David P. Tew, Andreas J. Thorvaldsen, Lea Thøgersen, Olav Vahtras, Mark A. Watson, David J. D. Wilson, Marcin Ziolkowski, and Hans Ågren. The Dalton quantum chemistry program system. WIREs Comput. Mol. Sci., 4(3):269-284, 2014.
- [112] David E Breen and Richard A Keller. Intramolecular energy transfer between triplet states of weakly interacting chromophores. i. compounds in which the chromophores are separated by a series of methylene groups. *Journal of the American Chemical Society*, 90(8):1935–1940, 1968.
- [113] G Eber, F Grüneis, S Schneider, and F Dörr. Dual fluorescence emission of azulene derivatives in solution. *Chemical Physics Letters*, 29(3):397–404, 1974.
- [114] G Binsch, E Heilbronner, R Jankow, and D Schmidt. On the fluorescence anomaly of azulene. *Chemical Physics Letters*, 1(4):135–138, 1967.

- [115] J Robert Huber and Mary Mahaney. S2→ s0 fluorescence in an aromatic thioketone, xanthione. Chemical Physics Letters, 30(3):410–412, 1975.
- [116] V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demeter, and T. Bérces. Spectroscopic properties of aromatic dicarboximides. Part1.-N-H and N-methyl-substituted naphthalimides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 90(3):411–421, 1994.
- [117] M. L. Horng, J. A. Gardecki, A. Papazyan, and M. Maroncelli. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics: Coumarin 153 Revisited. *The Journal of Physical Chemistry*, 99:17311–17337, 1995.
- [118] D. Onidas, D. Markovitsi, S. Marguet, A. Sharonov, and T. Gustavsson. Fluorescence Properties of DNA Nucleosides and Nucleotides: A Refined Steady-State and Femtosecond Investigation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(43):11367–11374, 2002.
- [119] J. Peon and A. H. Zewail. DNA/RNA nucleotides and nucleosides: direct measurement of excited-state lifetimes by femtosecond fluorescence up-conversion. *Chem. Phys. Lett.*, 348(3-4):255–262, 2001.
- [120] J. M. L. Pecourt, J. Peon, and B. Kohler. DNA excited-state dynamics: Ultrafast internal conversion and vibrational cooling in a series of nucleosides. J. Am. Chem. Soc., 123(42):10370–10378, 2001.
- [121] G. V. Buenau J. B. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley-Interscience, London, 1970.
- [122] Thomas Gustavsson, Alexei Sharonov, and Dimitra Markovitsi. Thymine, thymidine and thymidine 5'-monophosphate studied by femtosecond fluorescence upconversion spectroscopy. Chem. Phys. Lett., 351(3):195–200, 2002.
- [123] M Assel, R Laenen, and A Laubereau. Retrapping and solvation dynamics after femtosecond uv excitation of the solvated electron in water. *The Journal of chemical physics*, 111(15):6869–6874, 1999.
- [124] Henning Marciniak and Stefan Lochbrunner. On the interpretation of decay associated spectra in the presence of time dependent spectral shifts. *Chemical Physics Letters*, 609:184–188, 2014.
- [125] S.A. Kovalenko, S. Schanz, H. Hennig, and N.P. Ernsting. Cooling Dynamics of an Optically Excited Molecular Probe in Solution from Femtosecond Broadband Transient Absorption Spectroscopy. J. Chem. Phys., 115:3256–3273, 2001.

- [126] Z-P Liang and Jian Li. N-methylphthalimide. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 62(10):o4274–o4275, 2006.
- [127] Frank Neese. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling. *Coordination Chemistry Reviews*, 253(5-6):526–563, 2009.
- [128] George A. Jeffrey. An introduction to hydrogen bonding, volume 32. Oxford university press New York, 1997.
- [129] Vincenzo Balzani, Paola Ceroni, and Alberto Juris. *Photochemistry and photophysics:* concepts, research, applications. John Wiley & Sons, 2014.
- [130] Benjamin Lasorne, Joaquim Jornet-Somoza, Hans-Dieter Meyer, David Lauvergnat, Michael A Robb, and Fabien Gatti. Vertical transition energies vs. absorption maxima: Illustration with the uv absorption spectrum of ethylene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 119:52–58, 2014.
- [131] Francisco J Avila Ferrer, Javier Cerezo, Emiliano Stendardo, Roberto Improta, and Fabrizio Santoro. Insights for an accurate comparison of computational data to experimental absorption and emission spectra: beyond the vertical transition approximation. *Journal* of chemical theory and computation, 9(4):2072–2082, 2013.
- [132] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, and T. Gandolfi. Handbook of Photochemistry, Third Edition. Taylor & Francis, Boca Raton, FL, USA, 2006.
- [133] M.A. El-Sayed. Spin-orbit coupling and the radiationless processes in nitrogen heterocyclics. J. Chem. Phys., 38:2834–2838, 1963.
- [134] David Gosztola, Mark P Niemczyk, Walter Svec, Aaron S Lukas, and Michael R Wasielewski. Excited doublet states of electrochemically generated aromatic imide and diimide radical anions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(28):6545–6551, 2000.
- [135] V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C. *Inorg. Chim. Acta*, 298(1):97–102, 2000.
- [136] Mónica Galicia, Miguel A González-Fuentes, Drochss P Valencia, and Felipe J González. The effect of substituents on the anodic oxidation of aliphatic carboxylates and the passage towards a pseudo-kolbe reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 672:28– 33, 2012.

[137] Lennart Eberson. Theories of electron transfer in organic chemistry. In *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, pages 20–38. Springer, 1987.

A. Anhang

Theoretische Details

MP in implizitem Cyclohexan

Tabelle A.1.: DFT-MRCI Übergänge ausgehend und relativ zum Grundzustandsminimum von MP in implizitem CX. Angegeben sind der Charakter sowie die beteiligten Orbitale mit Gewichtungsfaktor der Übergänge, weiterhin die Energie und Oszillatorstärke.

				Energie		
Zustand	Charakter	Übergang	Gewichtung	${\sf cm}^{-1}$	nm	Oszillatorstärke
S_1	$n\pi^*$	$(H-3) \rightarrow L$	0,822	33 772	296,1	0,00081
S_2	$\pi\pi^*$	$H\toL$	0,853	35 587	281,0	0,00009
S_3	$\pi\pi^*$	$(H\text{-}1) \to L$	0,668	35 829	279,1	0,04525
S_4	$n\pi^*$	(H-4) ightarrow L	0,745	37 821	264,4	0,00001
S_5	$\pi\pi^*$	$(H-2) \rightarrow L$	0,761	45 005	222,2	0,33171
S_6	$\pi\pi^*$	$H \to (L{+}1)$	0,586	48 544	206,0	0,95167
S_7	$n\pi^*$	$(\text{H-3}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,721	48 780	205,0	0,00002
S_8	$\pi\pi^*$	$(\text{H-1}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,744	51 335	194,8	0,49807
S_9	$\pi\pi^*$	$(\text{H-2}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,745	51 867	192,8	0,01208

				Energie		
Zustand	Charakter	Übergang	Gewichtung	${\sf cm}^{-1}$	nm	Oszillatorstärke
S_1	$n\pi^*$	$(H-3) \rightarrow L$	0,822	33 772	296,1	0,00081
S_2	$\pi\pi^*$	$H\toL$	0,853	35 587	281,0	0,00009
S_3	$\pi\pi^*$	$(H\text{-}1) \to L$	0,668	35 829	279,1	0,04525
S_4	$n\pi^*$	$(H ext{-}4) ightarrow L$	0,745	37 821	264,4	0,00001
S_5	$\pi\pi^*$	$(H-2) \rightarrow L$	0,761	45 005	222,2	0,33171
S_6	$\pi\pi^*$	$H \to (L{+}1)$	0,586	48 544	206,0	0,95167
S_7	$n\pi^*$	$(\text{H-3}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,721	48 780	205,0	0,00002
S_8	$\pi\pi^*$	$(\text{H-1}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,744	51 335	194,8	0,49807
S_9	$\pi\pi^*$	$(\text{H-2}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,745	51 867	192,8	0,01208

Tabelle A.2.: DFT-MRCI Zustände relativ zum $\pi\pi^{*b}$ -Zustand von MP in implizitem CX. Angegeben sind der Charakter sowie die beteiligten Orbitale mit Gewichtungsfaktor der Übergänge, weiterhin die Energie und Oszillatorstärke.

MP in implizitem Acetonitril

Tabelle A.3.: DFT-MRCI Übergänge ausgehend und relativ zum Grundzustandsminimum von MP in implizitem AcN. Angegeben sind der Charakter sowie die beteiligten Orbitale mit Gewichtungsfaktor der Übergänge, weiterhin die Energie und Oszillatorstärke.

				Energie		
Zustand	Charakter	Übergang	Gewichtung	${\rm cm}^{-1}$	nm	Oszillatorstärke
S_1	$\pi\pi^*$	$H\toL$	0,857	34 507	289,8	0,00067
S_2	$n\pi^*$	$(H-3) \rightarrow L$	0,832	34 855	286,9	0,00083
S_3	$\pi\pi^*$	$(H\text{-}1) \to L$	0,698	35 186	284,2	0,05856
S_4	$n\pi^*$	$(H ext{-}4) ightarrow L$	0,760	38 790	257,8	0,00000
S_5	$\pi\pi^*$	$(H-2) \rightarrow L$	0,757	45 065	221,9	0,32398
S_6	$\pi\pi^*$	$H \to (L{+}1)$	0,610	48 054	208,1	0,89749
S_7	$n\pi^*$	$(\text{H-3}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,718	50 556	197,8	0,00002
S_8	$\pi\pi^*$	$(\text{H-1}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,747	51 099	195,7	0,46512
S_9	$\pi\pi^*$	$(\text{H-2}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,737	53 079	188,4	0,02804

Tabelle A.4.: DFT-MRCI vertikale Übergänge zum Grundzustand von MP in implizitem AcN an der relaxierten $\pi\pi^{*b}$ Geometrie. Alle Energien sind relativ zum Grundzustandsminimum. Angegeben sind der Charakter sowie die beteiligten Orbitale mit Gewichtungsfaktor der Übergänge, weiterhin die Energie und Oszillatorstärke. Die angegebenen Orbitale entsprechen der Ausgabe der Rechnung. Es ist zu vermerken, dass während dieser Rechnung das HOMO und HOMO-1 (entsprechend markiert) in ihren Positionen vertauschen.

				Energie		
Zustand	Charakter	Übergang	Gewichtung	${\sf cm}^{-1}$	nm	Oszillatorstärke
S_1	$\pi\pi^{*d}$	(H-1) $ ightarrow$ L	0,83	31 250	320	0,00200
S_2	$\pi\pi^{*b}$	$\textbf{H} \rightarrow \textbf{L}$	0,71	31 447	318	0,08411
S_3	$n\pi^*$	$(H-3) \rightarrow L$	0,83	32 258	301	0,00055
S_4	$n\pi^*$	$(H-4) \rightarrow L$	0,77	35 842	279	0,00000

MP·2H₂O in implizitem Wasser

Tabelle A.5.: DFT-MRCI Übergänge ausgehend und relativ zum Grundzustandsminimum von MP·H₂O in implizitem Wasser. Angegeben sind der Charakter sowie die beteiligten Orbitale mit Gewichtungsfaktor der Übergänge, weiterhin die Energie und Oszillatorstärke.

				Energie		
Zustand	Charakter	Übergang	Gewichtung	cm^{-1}	nm	Oszillatorstärke
S_1	$\pi\pi^*$	$H\toL$	0,859	33 686	296,9	0,00198
S_2	$\pi\pi^*$	$(H\text{-}1) \to L$	0,726	34 606	289,0	0,07474
S_3	$n\pi^*$	$(H-3) \rightarrow L$	0,811	35 808	279,3	0,00107
S_4	$n\pi^*$	$(H ext{-}4) ightarrow L$	0,636	39 017	256,3	0,00020
S_5	$\pi\pi^*$	$(H-2) \rightarrow L$	0,744	45 099	221,7	0,33742
S_6	$\pi\pi^*$	$H \to (L{+}1)$	0,632	47 704	209,6	0,86968
S_7	$\pi\pi^*$	$(\text{H-1}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,747	50 893	196,5	0,43455
S_8	$n\pi^*$	$(\text{H-3}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,687	51 954	192,5	0,00003
S_9	$\pi\pi^*$	$(\text{H-2}) \rightarrow (\text{L+1})$	0,693	53 914	185,5	0,04304

Vergleiche aus der Literatur

$\downarrow \! von \backslash nach \! \rightarrow$	$\rm Fc^+/Fc$	NHE	SCE	SHE
Fc^+/Fc	0	+630	+380	+624
NHE	-630	0	-250	-6
SCE	-380	+250	0	+244
SHE	-624	+6	-244	0
Anhang zum verwendeten Manuskript

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unveränderte und angepasste Abbildungen aus der Publikation "On the large apparent Stokes shift of phthalimides" (Ref. [101]) verwendet. In dieser Publikation stehe ich als erster Autor. Die weiteren Autoren sind Christian Torres Ziegenbein, Luiz Schubert, Janina Diekmann, Kristoffer A. Thom, Ralf Kühnemuth, Axel Griesbeck, Oliver Weingart und Peter Gilch. Aus dieser Arbeit wurden folgende Abbildungen unverändert entnommen:

- 1) Abbildung 5.3 (Figure 1 in Ref. [101])
- 2) Abbildung 5.4 (Figure 2 in Ref. [101])
- 3) Abbildung 5.5 (Figure 3 in Ref. [101])
- 4) Abbildung 5.6 (Figure 4 in Ref. [101])
- 5) Abbildung 5.7 (Figure 5 in Ref. [101])
- 6) Abbildung 5.9 (Figure 7 in Ref. [101])
- 7) Abbildung 5.10 (Figure 9 in Ref. [101])
- 8) Abbildung 5.14 (Figure 12 in Ref. [101])
- 9) Abbildung 5.18 (Figure 14 in Ref. [101])

In leicht veränderter Form wurden die folgenden Abbildungen in dieser Arbeit übernommen:

- 10) Abbildung 5.8 (Figure 6 in Ref. [101])
- 11) Abbildung 5.11 (Figure 10 in Ref. [101])
- 12 Abbildung 5.12 (Figure 11 (links) in Ref. [101])
- 13) Abbildung 5.13 (mitte) (Figure 11 (rechts) in Ref. [101])
- 14) Abbildung 5.19 (links) (Figure 13 (rechts) in Ref. [101])
- 15) Abbildung 5.16 (Figure 15 in Ref. [101])

Große Änderungen wurden an nachfolgenden Abbildungen durchgeführt:

- 16) Abbildung 5.17 (Figure 8 in Ref. [101])
- 17) Abbildung 5.15 (Figure 13 (rechts) in Ref. [101])
- 18) Abbildung 5.20 (Figure 15 in Ref. [101])

Im Rahmen dieses Projekts habe ich die Messungen der Fluoreszenz mit Femtosekunden-Zeitauflösung durchgeführt. An dieser Apparatur wurde ebenfalls das Fluoreszenzspektrum von MP in CX aufgenommen. Die Abschätzung von Fluorzenzeigenschaften anhand stationärer und zeitaufgelöster Daten erfolgte in Zusammenarbeit mit Peter Gilch.

Die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten und Fluoreszenzquantenausbeuten von MP in AcN, EtOH und Wasser erfolgte von Luiz Schubert im Rahmen seiner Bachelorarbeit. Die Fluoreszenzquantenausbeuten wurden durch mich am Aufbau des Kerr-Schalters reproduziert.

Die Planung und das Ansetzen der Proben für die TCSPC Messungen wurden habe ich angestellt, die Durchführung und Auswertung erfolgte durch Ralf Kühnemuth.

Die Messungen der transienten Absorption mit Femtosekunden-Zeitauflösung von MP in CX, AcN und Wasser erfolgten durch Torben Villnow. Die Proben wurden von Luiz Schubert angesetzt. Die Messung von MP in EtOH wurde von Janina Diekmann durchgeführt. Der Vergleich zwischen MP und DCB in AcN sowie die finale Auswertung aller fs-TA Daten wurde vollständig von mir durchgeführt.

Die Messungen der transienten Absorption mit Nanosekunden-Zeitauflösung wurden von Kristoffer Thom und Christian Torres Ziegenbein durchgeführt. Die Auswertung der Daten wurde von mir angestellt.

Die quantenchemischen Rechnungen dieser Publikation wurden von Oliver Weingart durchgeführt. Die Konzeptionierung und Interpretation der Rechnungen erfolgte in Zusammenarbeit von Oliver Weingart, Peter Gilch und mir.

Alle Abbildungen wurden von mir erstellt, die Konzeptionierung der graphischen Darstellung erfolgte in Zusammenarbeit mit Peter Gilch.

Die allgemeine Entwicklung der Messstrategie sowie die Interpretation der Daten erfolgte in Zusammenarbeit mit Peter Gilch. Weiterhin trug er zum Verfassen des Manuskripts sowie der Überarbeitung bei.

Eidesstattliche Erklärung

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.

Ort, Datum

Anna Reiffers