

4.7 TRANSIENTEN-ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE¹

4.7.1 Bestimmung von k_{RC} durch TAS-Messungen

Bei der Transienten-Absorptionsspektroskopie (TAS) wird ein ps-Laserpuls über einen Strahlenteiler geführt. Ein Teil der Pulsenergie wird quer zum Detektor in die Probe geleitet, was zur elektronischen Anregung eines Großteils der im Strahlengang befindlichen Diaden führt. Der zweite Teilstrahl löst in einer mit D₂O gefüllten Küvette einen Meßpuls aus, der ein Kontinuum im sichtbaren Bereich aufweist. Dieser Meßpuls wird über eine Verzögerungsstrecke auf die vom Anregungspuls belichtete Probe geführt und anschließend detektiert. Durch Variation der Wegstreckenunterschiede zwischen Anregungs- und Meßpuls lassen sich im Labor Zeitdifferenzen von einigen 10 Nanosekunden realisieren.

Die Auswertung der zeitabhängigen Absorptionsspektren nach Anregung in den S₁-Zustand erlaubt prinzipiell Aussagen über Absorptionseigenschaften, Bildungsraten und Lebensdauer der einzelnen in **Abbildung 4-59** gezeigten Zustände, während bei der Fluoreszenzspektroskopie nur die Gesamtrate der S₁-Entleerung beobachtet werden kann.

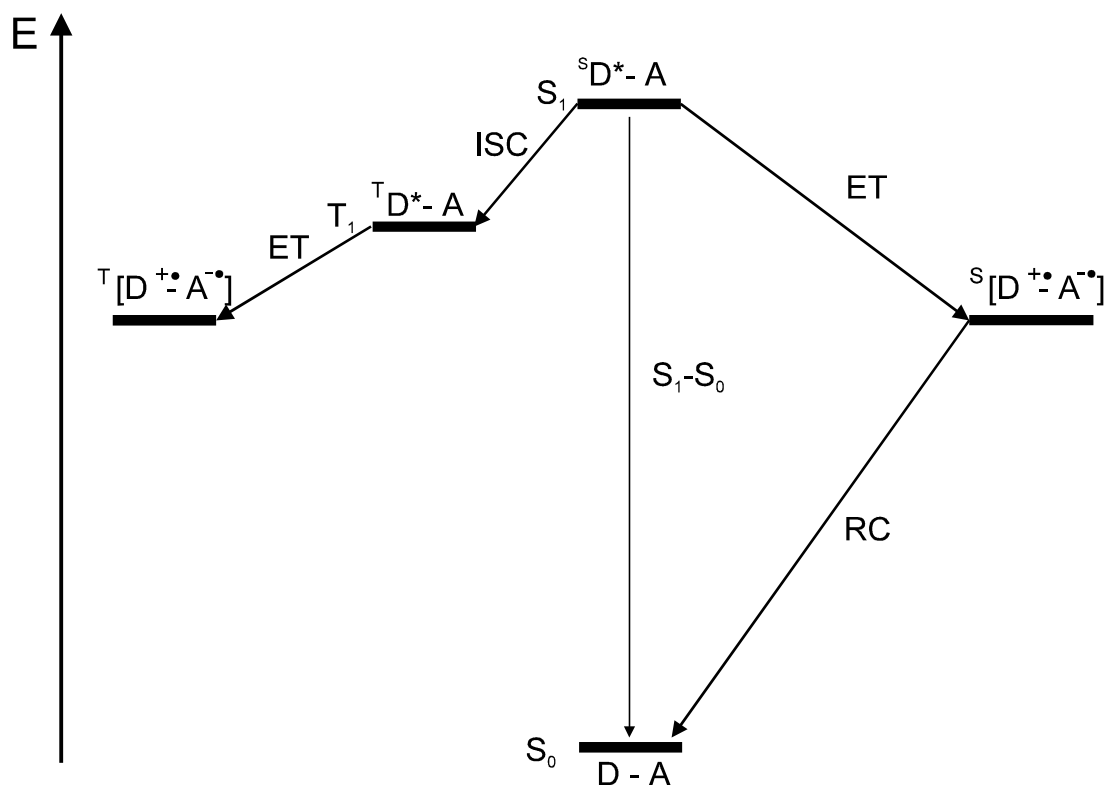


Abbildung 4-59: Durch Transienten-Absorptionsspektroskopie untersuchbare Übergänge in Diaden

¹ Die Transienten-Absorptionsmessungen wurden von Till von Feilitzsch (AG Röder, HU Berlin) durchgeführt.

Da man nach Lichtanregung alle in **Abbildung 4-59** gezeigten S_1 -Desaktivierungsmechanismen vorfindet, überlagern sich nach der Lichtanregung sowohl Singulett- als auch Triplettzustände. Bei der Zuordnung ist man auf vergleichende Messungen an Referenzverbindungen ohne Donor angewiesen, die langlebigere und damit leichter identifizierbare S_1 - und T_1 -Zustände besitzen. Zusätzlich werden die Absorptionsspektren durch die Fluoreszenz der Probe überlagert, so daß in jedem Fall zusätzlich zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen und eine rechnergestützte Auswertung der Meßwerte erforderlich sind.

4.7.2 Bestimmung von k_{RC} an cyclohexylenverknüpften Diaden

Unmittelbar nach dem Laserpuls ist der S_0 -Zustand entvölkert und der S_1 -Zustand (gegebenenfalls nach *Internal Conversion*) besetzt. Dies macht sich im zeitaufgelösten Absorptionsspektrum in einem Ausbleichen der $S_{(0-0)}$ -Bande bemerkbar (bei Porphyrinen: $Q_{x(0-0)}$; bei Chlorinen: $Q_{y(0-0)}$). Der Rücktransfer erfolgt bei einer Referenzverbindung ohne Akzeptor innerhalb einiger Nanosekunden über den Weg S_1-S_0 , während die Lebensdauer des gleichzeitig gebildeten Triplettzustands im Mikro- bis Millisekundenbereich liegt.¹

In den Diaden findet nun aus dem S_1 -Zustand der Elektronentransfer in den ladungstrennten Zustand $^S[D^+-A^-]$ statt. Da die Ladungstrennung in den Diaden mit hohen Ausbeuten nahe bei Eins abläuft und die Triplettzustände nicht zur meßbaren Wiederauffüllung des S_0 -Zustands auf der TAS-Zeitskala beitragen, verläuft die Auffüllung des S_0 -Zustands praktisch nur aus dem ladungstrennten Singulett-Zustand $^S[D^+-A^-]$. Die Bildung der Triplettzustände macht sich allerdings durch die nicht vollständige Wiederherstellung der $S_{(0-0)}$ -Bandenintensität innerhalb der TAS-Zeitskala bemerkbar.

In dieser Arbeit war die Rekombination (RC) aus dem ladungstrennten Zustand in den Diaden mit starrer Cyclohexylenbrücke von besonderem Interesse, da CS-INDO-Rechnungen für die Verknüpfungsposition 10 eine geringere HOMO-Elektronendichte ergeben als für die Position 5 (Siehe **Abschnitt 4.2.4**).² Die Rekombination des ladungstrennten Zustands sollte also bei Diaden mit C(10)-Donor langsamer ablaufen als mit C(5)-Donor.³

¹ M. Gouterman, "The Porphyrins", Band 3, Kap. 4; D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press, New York (1978).

² M. Fuhs, H. Mößler, M. Huber, *Magn. Res. Chem.* **35**, 566 (1997).

³ Die Ergebnisse an butylenverknüpften Diaden werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da bei ihnen eine Rückfaltung nicht ausgeschlossen werden kann.

Die TAS-Messungen fanden in dem aprotischen Lösungsmittel Toluol statt. Toluol besitzt gegenüber dem bei der zeitaufgelösten Fluoreszenzmessung verwendeten Dichlormethan den Vorzug, daß während der Messung keine Bildung von Hydrochinon zu erwarten ist (siehe **Abschnitt 4.6.2**). Die ermittelten Werte für $\tau(S_1 \rightarrow S_0)$, $\tau(\text{ISC})$, und τ_{RC} sind in **Tabelle 4-18** zusammengefaßt.¹

	τ_{RC}	$k_{\text{RC}} [\text{s}^{-1}]$	$\tau(S_1 \rightarrow S_0)^{\text{a)}$	$\tau(\text{ISC})^{\text{a)}$
Chlorin-Chinone				
C(5)-Cy-Q	475 ps	$2.1 \cdot 10^9$	21.2 ns	14.2 ns
ZnC(5)-Cy-Q	209 ps	$4.8 \cdot 10^9$	5.5 ns	2.4 ns
C(10)-Cy-Q	873 ps	$1.1 \cdot 10^9$	21.2 ns	14.2 ns
ZnC(10)-Cy-Q	226 ps	$4.4 \cdot 10^9$	5.5 ns	2.4 ns
Referenz ohne Akzeptor				
TPC	-	-	21.2 ns	14.2 ns
ZnTPC	-	-	5.5 ns	2.4 ns

Tabelle 4-18: Zeitkonstanten für die Entleerung des S_1 -Zustands und Rücktransferraten des ladungstrennten Zustands von cyclohexylenverknüpften Diaden in Toluol (± 10 ps); a) Ermittelt aus Vergleichsmessungen an den Referenzverbindungen **TPC** und **ZnTPC**

Die Rekombinationsraten k_{RC} aus dem ladungsseparierten Zustand sind durchweg langsamer als die Hintransferraten k_{ET} (siehe **Tabelle 4-17**). Die Diade **C(5)-Cy-Q** läßt gegenüber **C(10)-Cy-Q** einen um den Faktor 2 schnelleren Rücktransfer erkennen. Dies kann eine Folge der anisotropen Verteilung des Chlorin-HOMO sein (siehe **Abschnitt 4.2.4**). Die entsprechenden Zink-Komplexe besitzen dagegen annähernd identische Rücktransferraten.

Eine verbindliche Interpretation der Meßergebnisse, insbesondere eine Aussage über die Abhängigkeit der Rücktransferrate k_{RC} von Dichteverteilung des Chlorin-HOMO, ist nach dem bisherigen Erkenntnisstand noch nicht angebracht, sollte aber nach weiteren Messungen in Lösungsmitteln mit verschiedener Polarität möglich sein.

¹ Im Rahmen der TAS-Messungen in Toluol wurden auch die analogen Porphyrin-Chinone untersucht. Es konnten jedoch keine eindeutigen k_{RC} -Werte ermittelt werden, so daß hier auf die Präsentation dieser Meßwerte verzichtet wird.