

# 1 Einleitung

Mit der Entwicklung der ersten Laser in den 1960er Jahren wurde für die Wissenschaft ein neues Forschungsfeld geschaffen, welches sich innerhalb weniger Jahrzehnte in die Industrie und Medizin erfolgreich eingegliedert hat. Der erste konstruierte Laser, ein gepulster Rubinlaser, geht auf T. Maiman aus dem Jahre 1960 zurück<sup>[1]</sup>. Im gleichen Jahr schaffte es A. Javan, W. R. Bennett und D. R. Herriott mit dem He-Ne-Laser einen kontinuierlich betriebenen Gaslaser zu konstruieren<sup>[2]</sup>. Rubinlaser mit Q-Switch erreichen Pulsdauern von 40 ns, was für die Ultrakurzzeitspektroskopie noch nicht ausreichend ist. Um sehr schnelle Dynamik angeregter Zustände wie Schwingungen spektroskopisch detektieren zu können, sind Auflösungen im Piko- bis Femtosekundenbereich nötig<sup>[3-5]</sup>. Mit der Entwicklung der *Chirped Pulse Amplification* (CPA)<sup>[6]</sup> wurde die Möglichkeit gegeben, ultrakurze Pulse mit hoher Energie zu erzeugen, die zur Entwicklung passender Messsysteme nötig waren. Diese Entwicklung wurde im Jahre 2018 mit dem Nobelpreis an D. Strickland und G Mourou gewürdigt. Das Prinzip der zeitaufgelösten Spektroskopie in Form von Anregungs-Abfrage-Experimenten wurde von A. Zewail entwickelt, der dafür 1999 den Nobelpreis erhielt<sup>[7]</sup>. Mit diesen beiden Entwicklungen wurde es möglich, über gepulste Laser extrem schnelle Prozesse nach Photoanregung wie chemische Reaktionen, Schwingungen und andere Relaxationsprozesse zeitaufgelöst zu detektieren.

Wie sich ein Molekül nach Anregung verhält, hängt von verschiedenen Faktoren wie seiner chemischen Zusammensetzung als auch von seiner Umgebung ab<sup>[8-9]</sup>. Für das Verständnis chemischer Reaktionen ist es notwendig, diese Prozesse aufzuklären, wozu die Femtosekundenspektroskopie einen wichtigen Beitrag leistet<sup>[10]</sup>. Insbesondere die Detektion nichtstrahlender Prozesse, welche für eine chemische Reaktion verantwortlich sind, wurden über diese Technik zugänglich.

Wie bereits erwähnt, werden die zeitlichen Abfolgen nach Photoanregung eines Moleküls über Anregungs-Abfrage-Experimente zugänglich. Elektronische Anregungen finden im UV-Vis-Bereich statt<sup>[11-17]</sup>, sodass primär Laser in diesem Wellenlängenbereich dafür genutzt werden. Mittlerweile haben sich statt der herkömmlichen Einzelwellenlängen-Abfrage die Breitbandspektren etabliert. Dafür werden Moleküle mit einem spektral schmalen Puls angeregt, und über einen spektral sehr breiten Puls, idealerweise einem Weißlicht, abgefragt. Letzteres wird detektiert und kann so Aufschluss über das Molekül im angeregten Zustand geben. Eine erweiterte Abfrage im NIR kann Aufschlüsse über Triplett-Zustände<sup>[18]</sup>, Ladungstransferzustände<sup>[19]</sup> und Radikale<sup>[20]</sup> geben. Oftmals überlagern sich die Signale mehrerer Prozesse, sodass eine Differenzierung erschwert wird. Umso wichtiger ist es, Methoden zu entwickeln welche in der Lage sind, Prozesse möglichst unabhängig voneinander zu detektieren. In diesem Zusammenhang ist die Quantenausbeute angeregter Prozesse ein extrem wichtiger Anhaltspunkt. Sie ist ein Maß für die Effektivität eines Übergangs.

Bevor Moleküle in der Medizin, Biologie oder auch Materialwissenschaften ihre Anwendung finden, ist eine genaue Charakterisierung unerlässlich. Eine genaue Identifikation der Prozesse im angeregten Zustand, erlaubt eine gezieltere Molekulararchitektur, welche auf die gewünschte Eigenschaft abgestimmt ist. Auch der Einfluss des Lösungsmittels sollte in diesen Untersuchungen eine Rolle spielen. Diese Thematik war Teil der Arbeit des GRK 2039 am KIT. Primär wurde dabei auf eine biologische Anwendung der Moleküle abgezielt, was eine Zusammenarbeit von chemischer Synthese, physikalischer Analytik und biologischen Tests in der Anwendung erforderte. In der biologischen Bildgebung können die hier untersuchten Moleküle in Form von Fluoreszenz oder auch Phosphoreszenz zur Aufklärung wichtiger Zellmechanismen beitragen, die auch einen medizinischen Beitrag leisten können.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich primär mit intramolekularen Prozessen, wie Protonentransfer im angeregten Zustand und der Interkombination, einem Spin-verbotenem Prozess, welcher sowohl durch die Molekulararchitektur als auch -umgebung stark beeinflusst werden kann.

Ein Protonentransfer im angeregten Zustand kann sowohl über fünf- als auch sechsgliedrige Übergangszustände ablaufen. Mit einem Hydroxyflavon, welches in ein cyclisches Peptid eingebaut wurde, wird ein fünfgliedriges System betrachtet<sup>[21]</sup>. Zusätzlich ist das Molekül über eine Dimethylamino-Gruppe in der Lage, einen Ladungstransfer durchzuführen, welcher sich stabilisierend auf die Protonenumlagerung auswirken kann. Hier zeigt sich ein interessanter Effekt: Das Hydroxyflavon fluoresziert über zwei Zustände und zeigt dementsprechend zwei Fluoreszenzbanden. In der Anwendung als biologischer Marker ist es daher sinnvoll, ein Molekül zu entwickeln, welches einen charakteristischen Protonentransfer durchführt und über beide angeregte Zustände eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute aufweist. Damit kann der Marker eindeutig identifiziert werden und ist leicht detektierbar. Es gilt also, neben dem Protonentransfer und der Fluoreszenz, möglichst keine oder nur gering konkurrierende Prozesse innerhalb des Moleküls zu haben.

Alizarinrot S zeigt ebenfalls einen Protonentransfer im angeregten Zustand, wurde aber bis zu dieser Arbeit nie in Form von Nanopartikeln auf einer Femtosekundenzeitskala untersucht. Alizarin und seine Derivate sind speziell auf intramolekularen Protonen- und intermolekularen Elektronentransfer sehr gut untersucht. Früher lediglich als Farbstoff verwendet, eignet sich Alizarin zum Einfärben von Knochengewebe und bietet mit dem Elektronentransfer auf Titandioxid ein gutes Modell zur Entwicklung von Solarzellen<sup>[22-23]</sup>. Daneben stellt es mit seinem sechsgliedrigen Übergangszustand im intramolekularen Protonentransfer ein Standardmodell dar, was einen wichtigen Beitrag zur Grundlagenforschung photoinduzierter Reaktionen leistet<sup>[24]</sup>.

Ein weiterer wichtiger Prozess, der in angeregten Zuständen häufig auftritt, ist die Interkombination. Er bildet die Grundlage für extrem langanhaltende Emission in Form von Phosphoreszenz. Sowohl die Interkombination als auch die Phosphoreszenz sind Spin-verbotene Prozesse, die durch spezielle Umstände in Molekülen ermöglicht wird<sup>[25]</sup>. Dass beides auch von der Molekülumgebung abhängt, wird seltener in Betracht gezogen. Abgesehen von der Phosphoreszenz kann auf eine Interkombination auch eine chemische Reaktion folgen<sup>[26-27]</sup>. In Verbindungen mit Übergangsmetallen tritt die Interkombination deutlich häufiger auf, da die Präsenz von Atomen hoher Ordnungszahlen eine Spin-Bahn-Kopplung begünstigt. Eine Möglichkeit, solche Metalle in Verbindungen einzubauen, ist die Nutzung von Phosphin-basierten Liganden<sup>[28-29]</sup>. Diese Verbindungen finden aufgrund der hohen Effizienz emittierender Strahlung großen Anteil in der OLED-Forschung. In der Entwicklung von OLED-Farbstoffen ist es wichtig, eine hohe Quantenausbeute der Interkombination und der Phosphoreszenz zu erreichen, da dies der entscheidende Faktor für deren Effizienz ist<sup>[30]</sup>. Prozesse wie die innere Konversion müssen effektiv vermieden werden, dies würde zulasten der Leuchtkraft und des Energieverbrauchs führen. Zu einem Verständnis dieser Prozesse muss die Femtosekundenspektroskopie beitragen, da dies nicht über theoretische Methoden bestimmt werden kann.

In Xanthenfarbstoffen tritt die Interkombination ebenso auf. Hier ist der Schweratomeffekt nicht durch koordinierte Metalle ausschlaggebend, sondern durch kovalent gebundene Halogene<sup>[31]</sup>. Je nach Anwendungsgebiet, ist es in dieser Farbstoffklasse wichtiger, eine Interkombination mit sehr geringer, oder sehr hoher Quantenausbeute zu besitzen. Aufgrund ihrer Eigenschaft, Singulett-Sauerstoff zu generieren, sind sie eine ernst zu nehmende Möglichkeit in der Phototherapie gegen Tumore<sup>[32-33]</sup>. Des Weiteren kommen sie in der Zellfärbung<sup>[34]</sup> und auch als Laserfarbstoffe zum Einsatz<sup>[35]</sup>. Bengalrosa neigt aufgrund seiner vier substituierten Iodatome zu einer Interkombination mit extrem hoher Quantenausbeute<sup>[36]</sup>, käme also von den drei genannten Anwendungsgebieten für ersteres infrage. Dass die Interkombination stark durch das Lösungsmittel beeinflusst wird, ist bereits lange bekannt<sup>[31]</sup>, jedoch ist es ein neuer Ansatz, diese rein durch das Mischungsverhältnis frei zu variieren.

Die transiente Femtosekundenspektroskopie dient dazu, die Phänomene der aufgezählten Verbindungen genauer zu erkunden und im Idealfall aufzuklären, wovon zukünftige Synthesen neuartiger Moleküle und die Moleküle selbst in ihrer Anwendung optimiert werden. Dies bereitet den Weg für den Einsatz der Chemie in Medizin, Biologie und auch der Industrie.

## 2 Theoretische Grundlagen

Die folgenden Unterkapitel sollen die physikalischen Prinzipien und Methoden erklären, auf welchen diese Arbeit basiert. Dabei soll es sowohl um die photophysikalischen und -chemischen Prozesse gehen, die sich in Molekülen nach Anregung ereignen, als auch um die spektroskopischen Methoden, welche zur Detektion dieser Prozesse angewandt werden. Mit einer Betrachtung der globalen Analyse transientser Spektren soll auch die Datenauswertung weiter in den Vordergrund gerückt werden.

### 2.1 Photophysikalische und -chemische Prozess in Molekülen

#### 2.1.1 Physikalische Grundlagen zur Photoanregung

Die Wechselwirkung von Materie mit Licht ist ein grundlegendes Phänomen, das sich in Form vieler spektroskopischer Methoden detektieren lässt und die Basis für eine Vielfalt an instrumenteller Analytik bildet. Trifft ein Photon auf ein Molekül oder Atom, kann damit ein Effekt ausgelöst werden, der sich, je nach Energie  $E$  des Photons, in unterschiedlicher Weise äußert. Entsprechend Gleichung (2.1) skaliert die Energie eines Photons mit Zunahme der Frequenz  $\nu$ , das heißt mit abnehmender Wellenlänge  $\lambda$ .

$$E = h\nu = h \frac{c_0}{\lambda} \quad (2.1)$$

Der Parameter  $c_0$  ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Vakuum,  $h$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum, eine Naturkonstante, welche nach ihrem Entdecker benannt ist. Photonen mit geringer Energie im Bereich von Mikrowellen regen Rotationsübergänge an, Infrarotstrahlung (IR) dagegen Schwingungsübergänge<sup>[37]</sup>. Mit dem Eintritt in den sichtbaren Bereich (Vis) bis hin zu ultravioletter Strahlung (UV) werden elektronische Übergänge angeregt<sup>[38]</sup>. Eine weitere Erhöhung der Energie in den Röntgenbereich führt zu einem Austritt von Elektronen aus den Atomschalen<sup>[39]</sup>. In dieser Arbeit geht es ausschließlich um die Anregung im UV-Vis-Bereich, darum soll sich im Folgenden auf diese Art der Anregung konzentriert werden.

Die Grundlage für die Anregung elektronischer Übergänge bildet das Lambert-Beer'sche Gesetz<sup>[40-44]</sup>:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (2.2)$$

Die Absorbanz  $A$  wird in der Praxis häufig mit  $OD$  (Optische Dichte) abgekürzt. Sie berechnet sich aus dem Produkt des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ , der Konzentration  $c$  und der Schichtdicke  $d$ . Gleichzeitig ist die Absorbanz  $A$  der dekadische Logarithmus des Quotienten aus eingestrahltem aus austretendem Licht aus der Probe. Ab einer kritischen Konzentration wird dieser Ausdruck ungültig, da dann Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eintreten, welche in der Gleichung nicht berücksichtigt werden.

Das molekulspezifische Maß in dieser Gleichung stellt der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  dar, welcher die Intensität eines Übergangs wiedergibt, also die Wahrscheinlichkeit für die Wechselwirkung mit Photonen einer bestimmten Wellenlänge<sup>[45]</sup>.

Da ein Übergang nicht nur bei einer Wellenlänge, sondern über einen ganzen Bereich stattfinden kann, muss auch über den gesamten Bereich integriert werden, um die Gesamtintensität  $A_{ges}$  zu bestimmen. Zur korrekten Berechnung von  $A_{ges}$  ist es notwendig, auf einer Energieskala zu rechnen, daher ist in Gleichung (2.3) die Frequenz  $\nu$  statt der Wellenlänge  $\lambda$  angegeben.

$$A_{ges} = \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (2.3)$$

Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  lässt sich über die Messung von  $OD$  experimentell bestimmen.  $A_{ges}$  verknüpft diese Größe mit dem Übergangsdipolmoment  $\mu$ , welches ein theoretisch bestimmtes Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit ist.  $A_{ges}$  lässt sich über (2.4) aus  $\mu$  berechnen<sup>[46]</sup>.

$$A_{ges} = \frac{4 \cdot \pi \cdot m_e \cdot \nu_{10}}{3 \cdot e^2 \cdot \hbar \cdot c_0} \cdot N_A \cdot |\mu_{10}|^2 \quad (2.4)$$

Die Zentralfrequenz  $\nu_{10}$  bezieht sich auf den Übergang der betrachtet wird,  $m_e$  ist die Masse des Elektrons und  $e$  die Elementarladung. Die Parameter  $\hbar$  (basiert auf der Planck-Konstante  $h$ ), der Avogadro-Zahl  $N_A$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c_0$  fließen weitere Naturkonstanten in die Gleichung ein. Das Übergangsdipolmoment ist die Beschreibung eines Übergangs zwischen dem Ausgangszustand 0 und dem Endzustand 1. Es wird über Gleichung (2.5) aus dem Übergangsdipolmomentoperator  $\vec{\mu}$  berechnet, welcher auf die Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands wirkt.

$$\mu_{10} = \langle \Psi_1 | \vec{\mu} | \Psi_0 \rangle \neq 0 \quad (2.5)$$

Diese Wellenfunktionen  $\Psi$  beruhen auf der Born-Oppenheimer-Näherung, welche sich aus dem elektronischen Teil  $\Psi_e$  und der Funktion des Kerns  $\Psi_N$  zusammensetzen. In der Berechnung von  $\mu_{10}$  muss jeder Beitrag berücksichtigt werden, was mathematisch über einen Separationsansatz erfolgt. Dabei werden die Wellenfunktionen in beide einfließenden Beiträge aufgeteilt, woraus sich der Ausdruck wie in Gleichung (2.6) formuliert. Die Born-Oppenheimer-Näherung besagt, dass Kernbewegungen um mehrere Größenordnungen langsamer sind, als die elektronische Anregung<sup>[47]</sup>. Es bleibt in der Anregung nur der elektronische Übergang, eine Abhängigkeit von den Kernkoordinaten wird in dieser Näherung vernachlässigt.

$$\begin{aligned} \mu_{10} &= \langle \Psi_{1,e} \Psi_{1,K} | \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N | \Psi_{0,e} \Psi_{0,K} \rangle \\ &\approx \langle \Psi_{1,e} | \vec{\mu}_e | \Psi_{0,e} \rangle \cdot \langle \Psi_{1,K} | \Psi_{0,K} \rangle \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$= \langle \Psi_{1,e} | \vec{\mu}_e | \Psi_{0,e} \rangle \cdot S$$

Damit hängt die Intensität eines Übergangs nur vom elektronischen Anteil des Übergangsdipolmomentoperators ab. Dieser bildet ein Produkt mit der Überlappung aus den Wellenfunktionen der Schwingungsniveaus aus Grundzustand und angeregtem Zustand, welcher in  $S$  zusammengefasst wird. Nimmt man davon das Betragsquadrat  $|S|^2$  erhält man den Franck-Condon-Faktor. Dieser ist in der Regel maximal, wenn ein Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands erfolgt. Ob ein Übergang nach den Auswahlregeln erlaubt ist, ergibt sich aus den Auswahlregeln des Dipolmoments und basiert auf Fermis goldener Regel, welche der Störungstheorie zugrunde liegt<sup>[48]</sup>. Zu beachten ist demnach, dass ein Übergang exakt mit Energie des einstrahlenden Photons stattfindet.

Dem liegt das Franck-Condon-Prinzip zugrunde, welches besagt, dass die höchste Wahrscheinlichkeit für einen elektronischen Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand erfolgt<sup>[49-50]</sup>. Da sich die Kernabstände während einer elektronischen Anregung in einem vernachlässigbar geringen Maß ändern, finden elektronische Anregungen über sogenannte vertikale Übergänge statt, wie es in Abbildung 2.1 gezeigt ist<sup>[46]</sup>.

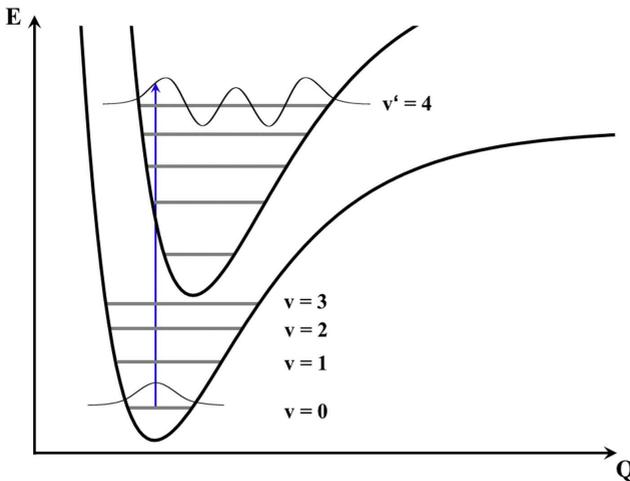


Abbildung 2.1: Vereinfachte Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Der blaue Pfeil stellt eine Anregung dar. E: Energie, Q: Normalkoordinate.

Im angeregten Zustand ist der mittlere Radius größer als im Grundzustand. Grund dafür ist die Änderung der Elektronenverteilung im Molekül, dem sich die Kerne anpassen und sich neu ordnen. Durch die Anregung eines Elektrons in ein antibindendes Molekülorbital erhöht sich im Gesamten der antibindende Charakter des Moleküls, der mittlere Radius wird erweitert. Von dieser Verschiebung sind auch die Potentiale der Schwingungsniveaus betroffen. Daher ist der

Übergang von  $v = 0 \rightarrow v' = n$  am wahrscheinlichsten, der den höchsten Franck-Condon-Faktor hat.

### 2.1.2 Strahlende und nichtstrahlende Übergänge

Nach erfolgter Anregung über Photonen der Energie  $h\nu$  erfolgen im Molekül unterschiedliche Prozesse, welche dieses wieder in den Grundzustand überführen. Die Lebensdauer des angeregten Zustands hängt von der Relaxationsgeschwindigkeit der Prozesse ab. Abhängig vom angeregten Molekül, können viele verschiedene Prozesse stattfinden, daher soll dieses Kapitel nur die grundlegenden behandeln. Prinzipiell kann man zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Prozessen unterscheiden.

Der häufigste Prozess, der unmittelbar nach Anregung stattfinden ist die Schwingungsrelaxation (VR, engl. *Vibrational Relaxation*) im angeregten Zustand. Wie in Kapitel 2.1.1 erklärt, befindet sich ein Molekül nach Absorption eines passenden Photons in einem angeregten Schwingungsniveau des angeregten elektronischen Zustands. Diese überschüssige Energie kann entweder über intramolekulare Schwingungsumverteilung<sup>[51]</sup> (IVR, engl. *Intramolecular Vibrational Redistribution*) oder intermolekular an Lösungsmittelmoleküle abgegeben werden, letzteres findet über Stöße statt<sup>[51-53]</sup>. Durch den hohen Überschuss an Lösungsmittelmolekülen kann die Energie über die Vielzahl an möglichen Schwingungs-, Rotations- und Translationszuständen in Form von Wärme abgeführt werden<sup>[51]</sup>.

Mit der inneren Konversion (IC, engl. *Internal Conversion*) wird ein Übergang eines angeregten Zustands in einen anderen Zustand gleicher Spin-Multiplizität beschrieben, z. B.  $S_0 \leftarrow S_1$ . Dieser Prozess ist ein isoenergetischer Übergang aus dem elektronisch angeregten Zustand in ein hohes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands<sup>[54]</sup>. Da sich die Spin-Multiplizität dabei nicht ändert, handelt es sich nach den Auswahlregeln um einen erlaubten Übergang.

Dem entgegen steht die Interkombination (ISC, engl. *Intersystem Crossing*), welche ebenfalls isoenergetisch abläuft, jedoch Spin-verboten ist. Dabei geht das Molekül aus dem angeregten Singulett-Zustand in einen angeregten Triplett-Zustand über, was laut den Auswahlregeln nicht erlaubt ist<sup>[55]</sup>. Trotzdem kann dieser Prozess aufgrund unterschiedlicher Effekte ablaufen. Der prominenteste davon ist der Schweratomeffekt, wodurch die Präsenz von Elementen hoher Ordnungszahlen die Spin-Bahn-Kopplung deutlich mehr begünstigt, als bei solchen mit niedriger Ordnungszahl. Die Spin-Bahn-Kopplung ist in vierter Potenz von der Ordnungszahl eines Atoms abhängig, daher die signifikante Verstärkung des Effekts<sup>[25]</sup>. Jedoch kann auch die Substitution bestimmter funktioneller Gruppen ein ISC begünstigen, wie eine Nitro- oder Carbonylgruppe. Warum dies der Fall ist, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Es liegt jedoch die Theorie vor, dass diese Gruppen im angeregten Zustand einen biradikalischen Charakter des Moleküls fördern, welcher wiederum ein ISC begünstigt<sup>[56-57]</sup>.

Die strahlenden Prozesse lassen sich in zwei unterschiedliche Formen einteilen. Mit der Fluoreszenz liegt ein Spin-erlaubter Prozess vor, welcher nach Kashes Regel für gewöhnlich aus dem niedrigsten elektronisch angeregten Zustand erfolgt. Es gibt Ausnahmen wie z. B. Azulen, das auch aus höheren angeregten Zuständen fluoresziert<sup>[58-59]</sup>. Für gewöhnlich liegen Fluoreszenzlebensdauern in ns-Bereich, es finden sich jedoch auch Systeme mit schnelleren Lebensdauern im ps-Bereich<sup>[60-61]</sup>, oder auch sehr langen bis hin zu  $\mu\text{s}$ <sup>[62]</sup>.

Die Phosphoreszenz ist ein Spin-verbotener Übergang und erfolgt in der Regel von einem Triplett- in einen Singulett-Zustand. Dies setzt ein vorangegangenes ISC voraus, da der Triplett-Zustand zunächst besetzt werden muss. Die Lebensdauern (ms-s)<sup>[63-64]</sup> sind aufgrund dieser quantenmechanischen Hürde deutlich länger als die der Fluoreszenz. Ebenso ist eine Phosphoreszenz stets rotverschoben zur Fluoreszenz, da der Triplett-Zustand energetisch unterhalb des Singulett-Zustands liegt<sup>[65-66]</sup>.

Zusammenfassend lassen sich alle bis dahin beschriebenen Prozesse in Abbildung 2.2 mit einem Jabłoński-Diagramm darstellen<sup>[67]</sup>.

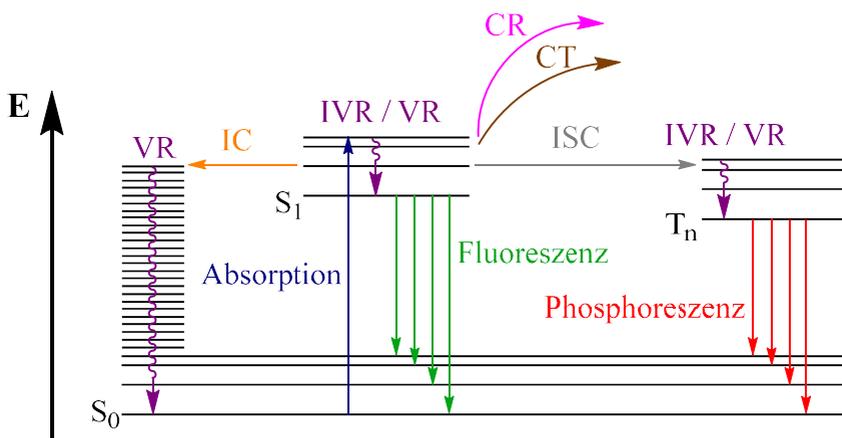


Abbildung 2.2: Jabłoński-Diagramm für grundlegende Relaxationsprozesse nach Photoanregung. S: Singulett-Zustand; T: Triplett-Zustand; IVR: Intramolekulare Schwingungsumverteilung; VR: Schwingungsrelaxation; IC: Innere Konversion; ISC: Interkombination; CR: Chemische Reaktion; CT: Ladungstransfer.

Es sind nach einer Photoanregung noch viele weitere Prozesse möglich, wie Ladungstransfer (CT, engl. *Charge Transfer*) oder auch chemische Reaktionen. Ersteres geschieht über ein intramolekulares Donor-Akzeptor-System. Wie funktionelle Gruppen in Molekülen darauf Einfluss nehmen, ist über die Hammet-Parameter erklärbar<sup>[68]</sup>.

Die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Prozesse werden in den Einleitungen zu den Kapiteln 4-8 genauer beschrieben. Eine Ausnahme sollen die Fluoreszenz und die Interkombination sein, da dies grundlegend wichtige Prozesse sind, welche einen signifikanten Teil der Arbeit einnehmen.

### 2.1.3 Fluoreszenzquantenausbeute und -Lebensdauer

Die Fluoreszenz ist einer der bekanntesten Prozesse, welcher nach Photoanregung beobachtet werden kann, dessen Charakterisierung über die Quantenausbeute und Lebensdauer über einfache Messmethoden erfolgt. Die Quantenausbeute  $\Phi$  beschreibt den prozentualen Anteil eines Prozesses, den er zur gesamten Relaxation des Moleküls beiträgt. Bei reiner Singulett-Dynamik stehen dabei in erster Linie die VR (nach einer IC) und die Fluoreszenz zur Verfügung. Die Fluoreszenzquantenausbeute stellt den Quotienten aus emittierten und absorbierten Photonen dar und kann, wie in Formel (2.7) gezeigt, auch über die Geschwindigkeitskonstanten aus strahlenden (Index  $r$ , engl. *radiative*) und nichtstrahlenden (Index  $nr$ , engl. *nonradiative*) Prozessen ausgedrückt werden<sup>[69]</sup>.

$$\Phi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.7)$$

Experimentell kann die Fluoreszenzquantenausbeute direkt mit einer Ulbrichtkugel oder indirekt über die Messung eines Referenzsystems bestimmt werden<sup>[70]</sup>. Die Fluoreszenzlebensdauer  $\tau_F$  ist der Kehrwert der Zerfallsrate  $k_r$ . Praktisch wird bei der Lebensdauer des angeregten Zustands nicht die reine Fluoreszenz gemessen, sondern die Summe aus IC im angeregten Zustand und der Fluoreszenz. Daraus ergibt sich die Lebensdauer  $\tau_{eff}$  woraus sich  $\tau_F$  über Gleichung (2.8) berechnen lässt<sup>[71]</sup>.

$$\tau_F = \frac{1}{k_r} = \frac{\tau_{eff}}{\Phi_F} \quad (2.8)$$

Damit lassen sich die getrennten Zerfallsraten  $k_r$  und  $k_{nr}$  über die Gleichungen (2.9) und (2.10) bestimmen.

$$k_r = \frac{\Phi_i}{\tau_{eff}} \quad (2.9)$$

$$k_{nr} = \frac{1 - \Phi_i}{\tau_{eff}} \quad (2.10)$$

In der Praxis ist die exakte Bestimmung beider Zerfallsraten erschwert, da  $\Phi_F$  auch von der Konzentration abhängig ist. So kann es bei zu hohen Konzentrationen zu Stößen zwischen den Molekülen kommen, welche zu einem Fluoreszenzquenchen führen. Aus diesem Grund werden zur Bestimmung von  $\Phi_F$  niedrige Konzentrationen eingestellt. Des Weiteren kann die Streuung in Probe und Referenz unterschiedlich sein, was die Anzahl der absorbierten und emittierten Photonen jeweils verzerrt, da dies in den gängigen Detektionsmethoden nicht berücksichtigt wird.

### 2.1.4 Lösungsmittelabhängige Interkombination

Die ISC-Lebensdauern lassen sich nicht nur über die Architektur des Moleküls beeinflussen, sondern auch über ihre Umgebung. Ein bekanntes Konzept ist, das ISC über die Zugabe von Ethyliodid zu forcieren<sup>[72-74]</sup>. Damit wird indirekt über den Schweratomeffekt ein ISC begünstigt, obwohl das beobachtete Molekül selbst kein schweres Element eingebaut hat, sondern nur dessen Stoßpartner. Allein der Schweratomeffekt ist nicht prinzipiell für Quantenausbeute und Zeitkonstante des ISC verantwortlich, z. B. ist bereits gut bekannt und mehrfach untersucht, dass  $\tau_{sc}$  auch über die Wahl des Lösungsmittels variiert werden kann<sup>[75-77]</sup>. So zeigt das Thioxanthon ein sehr schnelles ISC mit  $\tau_{sc} \leq 15$  ps unter unpolar aprotischen Bedingungen (Toluol, n-Hexan und Cyclohexan)<sup>[75]</sup>. In polar aprotischen Lösungsmitteln erhöht sich dieser Wert bis auf 105 ps (DMSO) und übersteigt 1 ns beim Übergang zu Alkoholen. Dieser Trend kann aber nicht pauschalisiert werden, sondern ist für jede Verbindung individuell<sup>[76]</sup>.

Über ein gezieltes Tuning des ISC mithilfe von Lösungsmittelgemischen ist bisher wenig publiziert. Ein ISC direkt zu messen ist aufgrund fehlender Emission praktisch erschwert. Einfacher ist es, die Fluoreszenz zu messen und daraus Rückschlüsse über das ISC zu ziehen, wie anhand einer Furanverbindung gezeigt worden ist<sup>[77]</sup>. Sowohl die Quantenausbeute als auch die Lebensdauer der Fluoreszenz sind direkt bestimmbare Größen, daher ist dies methodisch deutlich einfacher durchführbar. Da das ISC ein direkt konkurrierender Prozess ist, lässt sich über die Informationen der Fluoreszenz abschätzen, welchen Einfluss das Lösungsmittel auf den angeregten Zustand hat. Carloti *et al.* fokussierten sich in ihrer Studie auf den Einfluss der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ , ein Maß für die Polarität des Lösungsmittels. Hier zeigte sich, dass eine Verringerung von  $\epsilon$  zu einer Beschleunigung von  $\tau_{sc}$  sorgt<sup>[77]</sup>. Auch in anderen Systemen wie Bengalrosa in Alkoholen erhöht sich  $\tau_{sc}$  mit Verringerung der Polarität<sup>[31]</sup>.

Die Interaktion zwischen gelöstem Molekül und Lösungsmittel findet über die Solvathülle statt. Ein wichtiger Faktor zu deren Bildung ist die Protizität eines Lösungsmittels. Wasserstoffbrückenbindungen sind der wichtigste Beitrag zur Bildung einer ausreichend starken Oberflächenspannung, welche für die Bildung eines Lösungsmittelkäfigs um ein solvatisiertes Molekül essentiell ist. Diese sinkt mit zunehmenden aliphatischen Anteil in polar protischen Lösungsmitteln<sup>[78]</sup>. Damit ist eine Interaktion zwischen Lösungsmittelmolekülen und gelöstem Molekül aus dieser Betrachtung heraus unwahrscheinlicher, je geringer die Protizität ist. In diesem Kapitel soll die Betrachtung auf das protische Modell beschränkt bleiben, da dies für die Diskussion in Kapitel 5 relevant ist. Hat ein Molekül mehrere Möglichkeiten, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, sorgt dies für eine massive Veränderung der Struktur und nimmt damit auch Einfluss auf die Relaxationsdynamiken. Wie in Kapitel 2.1.1 erklärt, führt eine Anregung zu einer Verzerrung des Moleküls. Berücksichtigt man dabei noch die Einflüsse der protischen Wechselwirkungen aufgrund des Lösungsmittels, müssen sich angeregte Zustände abhängig von der Solvation signifikant voneinander