

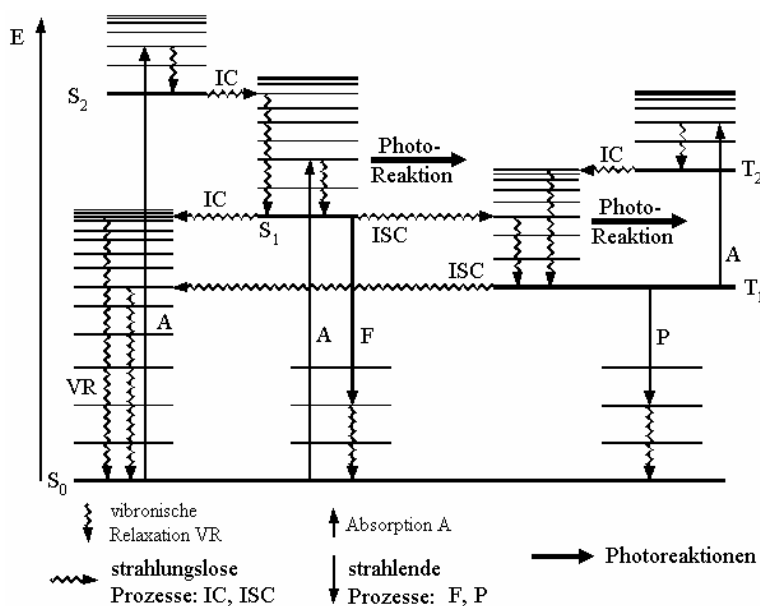
# Blitzlichtphotolyse

## Grundlagen

Mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse lassen sich kurzlebige Zwischenprodukte photochemischer Reaktionen, die als Transienten bezeichnet werden, spektroskopisch untersuchen. Mit den stationären absorptions- und emissionsspektroskopischen Methoden ist dies nicht möglich, da die Konzentration der Transienten die Nachweisgrenze nicht erreicht. Außerdem muss die Dauer des Anregungslichtimpulses erheblich geringer sein als die Lebensdauer des Transienten, ansonsten stört das intensive Streulicht den Nachweis des schwachen Signals. Durch eine hohe Intensität des Impulses lassen sich hohe Konzentrationen an Molekülen im angeregten Zustand erzeugen. Die folgende Tabelle zeigt die Dauer der Absorption und sämtlicher physikalischer Desaktivierungsmöglichkeiten, sowie die Möglichkeit zu deren Untersuchung:

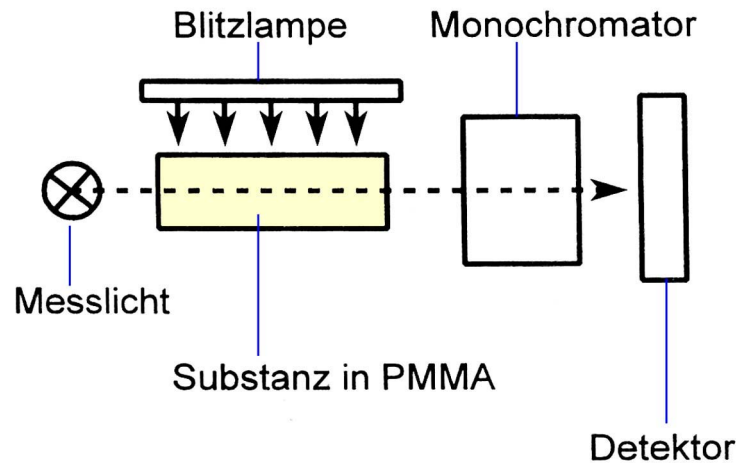
| Art des Vorgangs      | Dauer                           | Blitzlampe      | Impulsdauer                     |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|
| Absorption            | $10^{-15} - 10^{-16} \text{ s}$ |                 |                                 |
| Fluoreszenz           | $10^{-6} - 10^{-9} \text{ s}$   | Laser           | $10^{-8} - 10^{-12} \text{ s}$  |
| Phosphoreszenz        | $10^{-2} - 10^{-4} \text{ s}$   | Photoblitzlampe | $10^{-5} \text{ s}$             |
| Internal Conversion   | $10^{-12} \text{ s}$            | spezielle Laser | $10^{-11} - 10^{-12} \text{ s}$ |
| Intersystem Crossing  | $10^{-4} - 10^{-12}$            |                 |                                 |
| Schwingungsrelaxation | $> 10^{-12} \text{ s}$          |                 |                                 |

Die Absorption und die verschiedenen physikalischen Desaktivierungsmöglichkeiten werden sehr übersichtlich in einem Jablonski-Diagramm dargestellt:



## Versuchsapparatur und Messung

Die Abbildung zeigt die schematische Versuchsanordnung.



Eine Lichtquelle emittiert das Nachweislicht, das durch den Probenraum gesendet wird. Beim Entstehen und Zerfall der Transienten ändern sich die Absorption und die Transmission in Abhängigkeit der Zeit und der Wellenlänge des Nachweislichtes. Am anderen Ende des Probenraumes empfängt ein Detektor die Änderung des Signals. Durch das Lambert-Beersche Gesetz wird die Extinktion  $E$  mit der Konzentration  $c$  des angeregten Zustands verknüpft:

$$E = \lg \frac{I_0}{I(t)} = \varepsilon \cdot c(t) \cdot d$$

$\varepsilon$ : dekadischer Extinktionskoeffizient

$c(t)$ : Konzentration zur Zeit  $t$

$d$ : Schichtdicke der absorbierenden Spezies

$I(t)$ : Intensität Lichtes zur Zeit  $t$

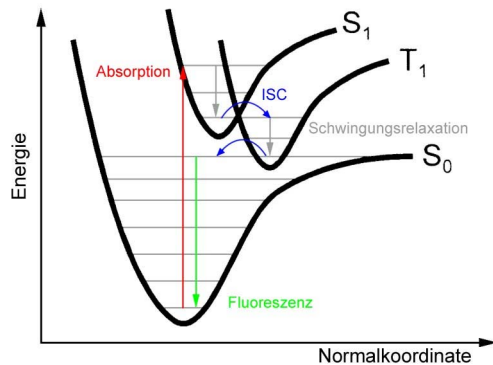
$I_0$ : Intensität des Lichtes zu Beginn

Im Praktikumsversuch soll die Kinetik der Entvölkerung von Triplettzuständen untersucht werden. Bei einer kleinen Gleichgewichtsstörung kann man von einem Abklingvorgang erster Ordnung ausgehen. Setzt man die Extinktion in das entsprechende Geschwindigkeitsgesetz des untersuchten Vorgangs ein, so kann leicht die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  bestimmt werden.

Zur Messung von  $k_1$  der Konzentrationsänderung der angeregten Moleküle, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten.

## Messung der Absorption

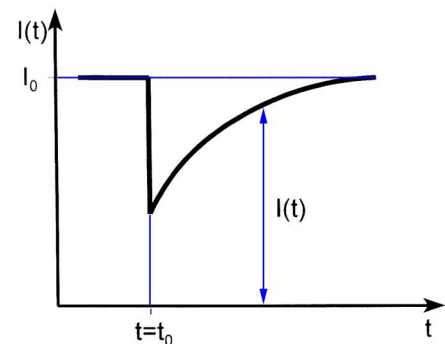
Coronen absorbiert Licht der Wellenlänge 465 nm. Dabei werden Moleküle vom Grundzustand  $S_0$  in einen angeregten Zustand des  $S_1$ -Niveaus überführt. Nach strahlungsloser Schwingungsrelaxation in den  $S_1$ -Grundzustand kann ein ISC in einen angeregten  $T_1$ -Zustand erfolgen, von wo aus eine erneute Schwingungsrelaxation zum  $T_1$ -Grundzustand führt.



Da die Coronen-Moleküle im Triplettzustand ein anderes Spektrum als im Singulettzustand aufweisen, kann die Konzentration der Triplett-Spezies spektroskopisch mittels der Messung der Absorption der Probe in einem bestimmten Wellenlängenbereich gemessen werden.

Aus dem  $T_1$ -Grundniveau führen eine Phosphoreszenz oder ein ISC mit jeweils anschließender Schwingungsrelaxation in den  $S_0$ -Grundzustand zurück.

Im Versuch wird nach Einstrahlung des Lichtblitzes zur Zeit  $t_0$  die Veränderung der Intensität des durchtretenden Messlichtes bestimmt. Es ergibt sich der nebenstehende Graph für eine transiente Absorption 1. Ordnung.



Bei einer Änderung 1. Ordnung der Konzentration gilt:

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{oder linearisiert:} \quad \ln(c(t)) = -k \cdot t + \ln(c_0)$$

Eingesetzt in das Lambert-Beersche Gesetz erhält man die Geradengleichung

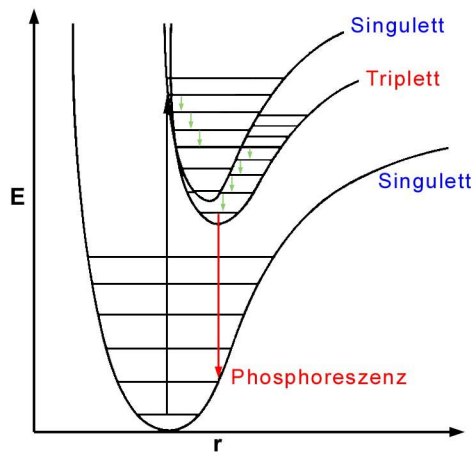
$$\ln \left[ \lg \frac{I_0}{I(t)} \right] = -k \cdot t + \ln(\varepsilon \cdot d \cdot c_0)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  kann somit direkt aus der Steigung abgelesen werden. Der Kehrwert von  $k$  stellt die Lebensdauer  $\tau$  dar:

$$\tau = \frac{1}{k}$$

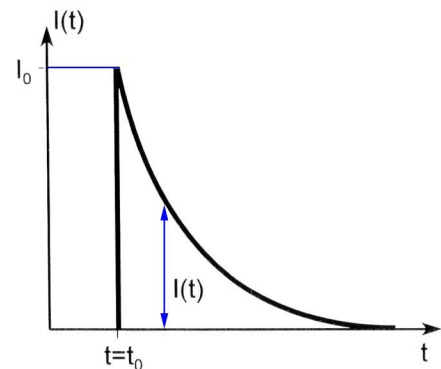
## Messung der Phosphoreszenz

Als Phosphoreszenz bezeichnet man den Übergang vom Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Triplettzustands in den Grundzustand  $S_0$ . Übergänge mit Spinumkehr



sind eigentlich quantenmechanisch verboten. Dennoch beobachtet man einen Übergang mit geringer Intensität, da durch Spin-Bahn-Kopplung das Übergangsverbot teilweise aufgehoben wird. Die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand ist als Lichtenergie sichtbar und wird vom Detektor gemessen.

Gegen die Zeit aufgetragen ergibt sich das untenstehende Diagramm.



Die Konzentration der Moleküle, welche die gemessene Strahlung emittieren, ist direkt proportional zu der Emission der Strahlung, also

$$I(t) = \text{const} \cdot c(t)$$

Bei einer Änderung 1. Ordnung der Konzentration gilt:

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{oder linearisiert:} \quad \ln(c(t)) = -k \cdot t + \ln(c_0)$$

Eingesetzt in das Lambert-Beersche Gesetz erhält man folgende Geradengleichung:

$$\ln I(t) = -k \cdot t + \ln(\text{const} \cdot c_0)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  kann somit direkt aus der Steigung abgelesen werden. Der Kehrwert von  $k$  stellt die Lebensdauer  $\tau$  dar:

$$\tau = \frac{1}{k}$$

## Quantentheoretische Betrachtung

Das Übergangsdipolmoment ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung wird beschrieben durch

$$M \sim \langle S | \hat{e}r | T \rangle \cdot \langle \alpha | \beta \rangle \quad \text{mit } \langle \alpha | \beta \rangle = \begin{cases} 0 & \text{für } \Delta S \neq 0 \\ 1 & \text{für } \Delta S = 0 \end{cases}$$

S: Bahnwellenfunktion des Singulettzustandes

T: Bahnwellenfunktion des Triplettzustandes

$\alpha$ : Spinfunktion des Singulettzustandes

$\beta$ : Spinfunktion des Triplettzustandes

$\hat{e}r$ : Operator für M

$\Delta S$ : Änderung der Gesamtspinzustandszahl

Da beim Singulett-Triplett-Übergang Spinumkehr ( $\Delta S \neq 0$ ) stattfindet, wird das Übergangsdipolmoment  $M = 0$  (Interkombinationsverbot).

Die Spin-Bahn-Kopplung wird nun in Form eines Störoperators im Hamiltonoperator berücksichtigt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SB}$$

$\hat{H}_0$ : ungestörter Hamiltonoperator,

$\hat{H}_{SB}$ : Störoperator der Spin-Bahn-Kopplung

Als Lösungsfunktionen für  $\hat{H}$  ergeben sich aus der Störungsrechnung Linearkombinationen aus ungestörten Funktionen unterschiedlicher Multiplizität, und für einen  $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang gilt:

$$S' = S_0 + \sum_q \frac{\langle T_q | \hat{H}_{SB} | S_0 \rangle}{E(T_1) - E(S_r)} \cdot T_q = S_0 + m \cdot \sum_q T_q$$

$$T' = T_1 + \sum_r \frac{\langle T_r | \hat{H}_{SB} | T_1 \rangle}{E(T_1) - E(S_r)} \cdot T_r = T_1 + n \cdot \sum_r S_r$$

mit  $S', T'$ : ungestörte Wellenfunktionen,

$T_q, S_r$ : höhere ungestörte Triplett-/Singulettfunktionen,

E: Energieeigenwerte,

m, n: Amplitudenfaktoren

Den ungestörten Ausgangsfunktionen werden also gewichtete Fremdfunktionen beigemischt. Mit der Näherung

$$S' = S_0 \quad \text{und} \quad T' = T_1 + n \cdot S_1$$

erhält man für das Übergangsdipolmoment:

$$M \sim \langle S' | \hat{e}r | T' \rangle = \langle S_0 | \hat{e}r | T_1 \rangle + n \cdot \langle S_0 | \hat{e}r | S_1 \rangle$$

Mit  $\langle S_0 | \hat{e} \hat{r} | T_1 \rangle = 0$  und  $\langle S_0 | \hat{e} \hat{r} | S_1 \rangle \neq 0$  ergibt sich eine Aufhebung des Interkombinationsverbots. Allerdings ist  $M$  sehr viel kleiner als für spinerlaubte Zustände, da  $m$  und  $n$  sehr kleine Zahlen sind.

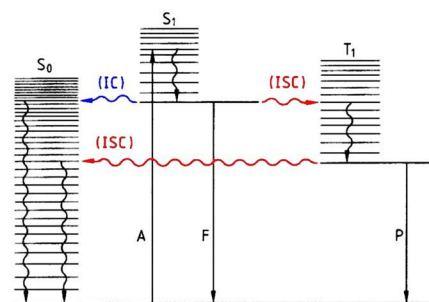
Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  der Phosphoreszenz ergibt sich:

$$k_p \sim \left| \frac{\langle S^{\text{el}} | \hat{e} \hat{r} | T^{\text{el}} \rangle}{\Delta E_{\text{ST}}} \right|^2 \cdot |\langle \chi_u | \chi_0 \rangle|^2 = \frac{M_{\text{el}}^2 \cdot F}{\Delta E_{\text{ST}}^2}$$

mit  $S^{\text{el}}, T^{\text{el}}$ : ungestörte elektronische Wellenfunktionen,  
 $\chi_u, \chi_0$ : Kernschwingungswellenfunktionen,  
 $M_{\text{el}}$ : elektronisches Übergangsdipolmoment,  
 $F$ : Franck-Condon-Faktor, Quadrat des vibronischen Überlappungsintegrals

Der Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Daten für die Geschwindigkeitskonstante ergibt, dass der die Triplettlebensdauer bestimmende Mechanismus nicht die Phosphoreszenz ist, sondern ein strahlungsloser Übergang sein muss. Dabei handelt es sich um internal conversion- und intersystem crossing-Prozesse.

Diese Prozesse sind in der nebenstehenden Abbildung schematisch dargestellt.



Die quantenmechanische Behandlung eines strahlungslosen Prozesses ist sehr kompliziert, da aufgrund der Berücksichtigung der Kernbewegungen die zeitabhängige Schrödingergleichung angewendet werden muss. Hier sei nur das Ergebnis für die Geschwindigkeitskonstante eines ISC-Prozesses angegeben:

$$k_{\text{isc}} \sim \rho \cdot \left| \frac{\langle S_0 | \hat{H}_{\text{vib}} | T_1 \rangle}{\Delta E_{\text{ST}}} \right|^2 \cdot |\langle \chi_u | \chi_0 \rangle|^2 = \rho \cdot \frac{C^2}{\Delta E_{\text{ST}}^2} \cdot F$$

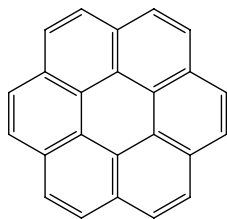
mit  $\rho$ : Dichte der Zustände aus denen strahlungsloser Übergang möglich ist,  
 $C^2$ : Kopplungsmatrixelement

Bei aromatischen Kohlenwasserstoffen wird der ISC-Prozess hauptsächlich über C–H-Bindungen bewerkstelligt, da nur diese die Schwingungsenergie effektiv an die Umgebung abgeben können. Die Siebrand-Korrelation beschreibt den existierenden Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der C- und H-Atome im Molekül und der Lebensdauer  $\tau_{\text{isc}}$ . Sie besagt, dass sich eine Gerade ergibt, wenn man  $\log \tau_{\text{isc}}$  gegen  $\frac{N_{\text{H}} + N_{\text{C}}}{N_{\text{H}}} \cdot (E_{\text{T}} - E')$  aufträgt. Hier bedeutet  $N_{\text{H/C}}$ : Anzahl der H-/C-Atome im Molekül,

$E_{\text{T}}$ : Triplettenergie und  $E' = 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

## Sicherheit

### Coronen



### C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>

#### R 20/21/22

Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut

#### S 22

Staub nicht einatmen

#### S 26

Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren

#### S 36

Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen

## Durchführung

Die zu untersuchende Coronen-Probe ist einer Polymethylmetacrylat-Matrix fixiert. Der PMMA-Block wird in das Spektrometer eingesetzt und mit Hilfe eines Computers für den Absorptionsvorgang und die Phosphoreszenz vier verschiedene Messungen durchgeführt.

## Messergebnisse und Auswertung

Pro Messung wurden vom Computer 500 Messwerte protokolliert. Die Auftragung der Intensität  $I$  gegen die Zeit  $t$  liefert die Zerfallskurven der Triplettmoleküle.

### Absorption

Für die Messung der  $T_1$ - $T_n$ -Absorption wurde die Intensität mittels folgender Formel linearisiert:

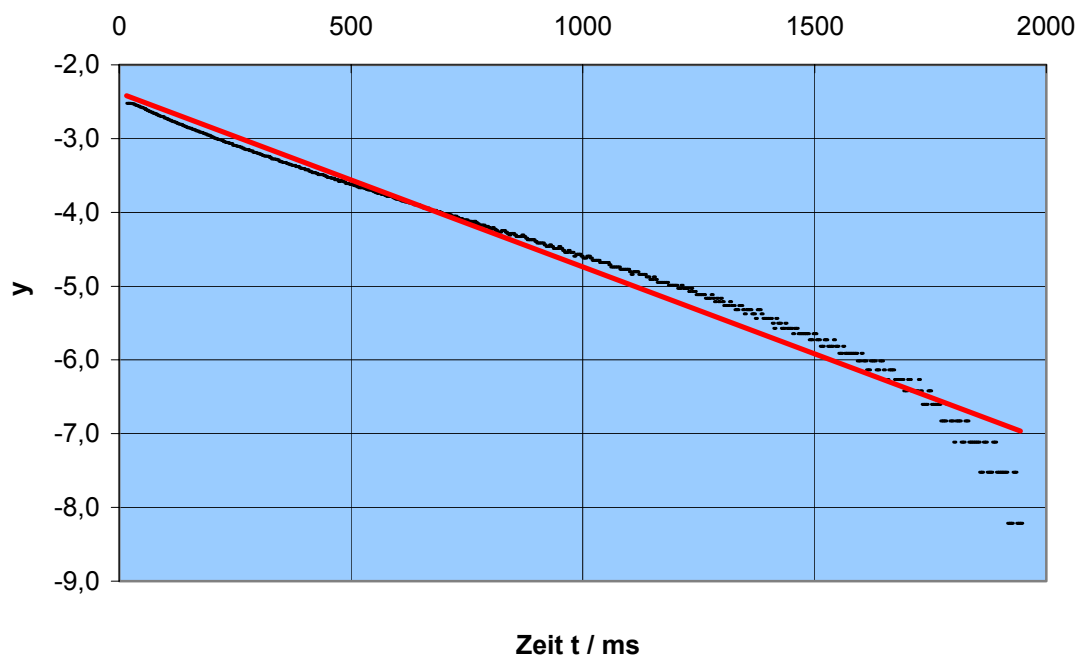
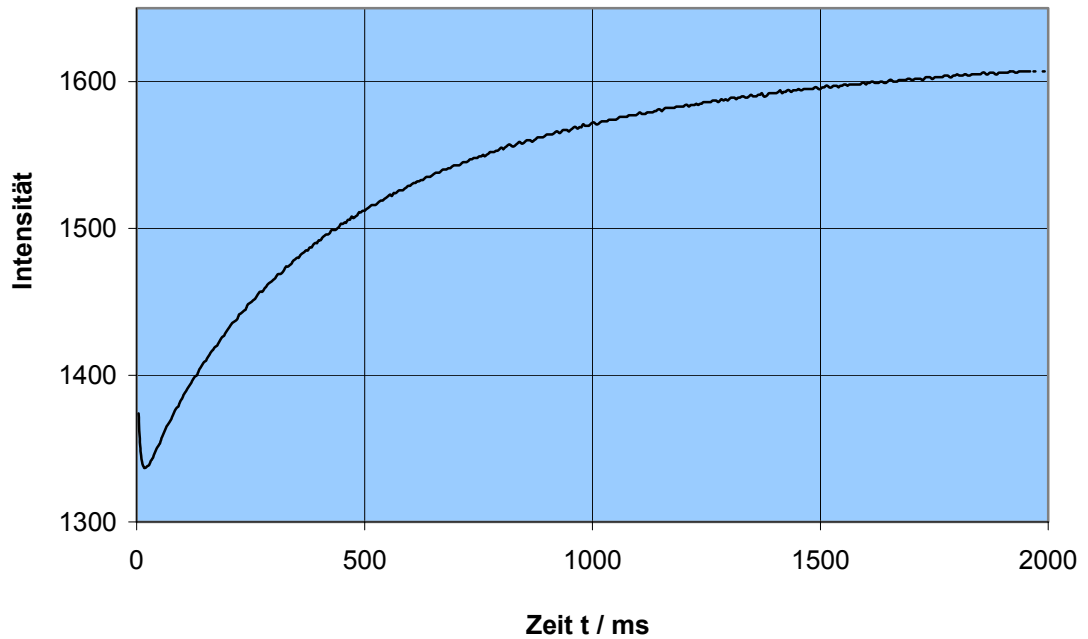
$$\ln \left[ \lg \frac{I_0}{I(t)} \right] = -k \cdot t + \ln(\varepsilon \cdot d \cdot c_0)$$

$I_0$  ist die maximale Extinktion der Probe, also der Maximalwert der Messung. Es wurden nur Werte nach dem Minimum der Kurve (also zur Zeit  $t_0$ , siehe Abbildung auf Seite 3) verwendet.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist die Steigung der Geraden, ihr Kehrwert entspricht der Lebensdauer  $\tau$ .

Die Funktion  $\ln \left( \lg \frac{I_0}{I} \right)$  geht für  $I \rightarrow I_0$  gegen  $\infty$ . Die Auswertung wurde nach dem ersten Auftreten des Maximalwerts abgebrochen.

## Absorption 2 Sekunden

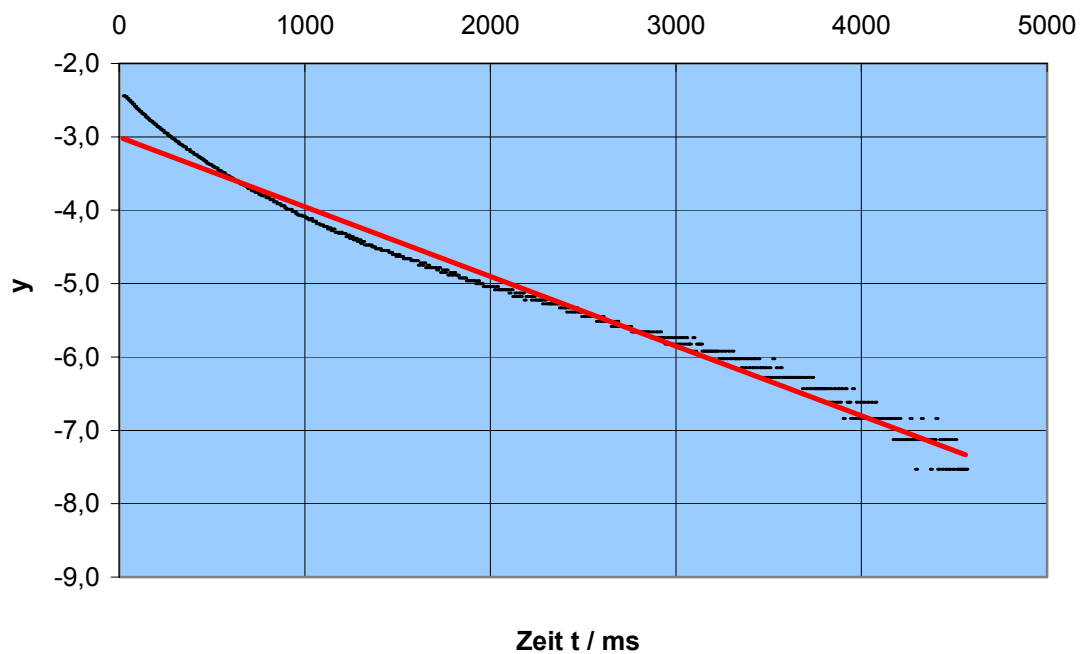
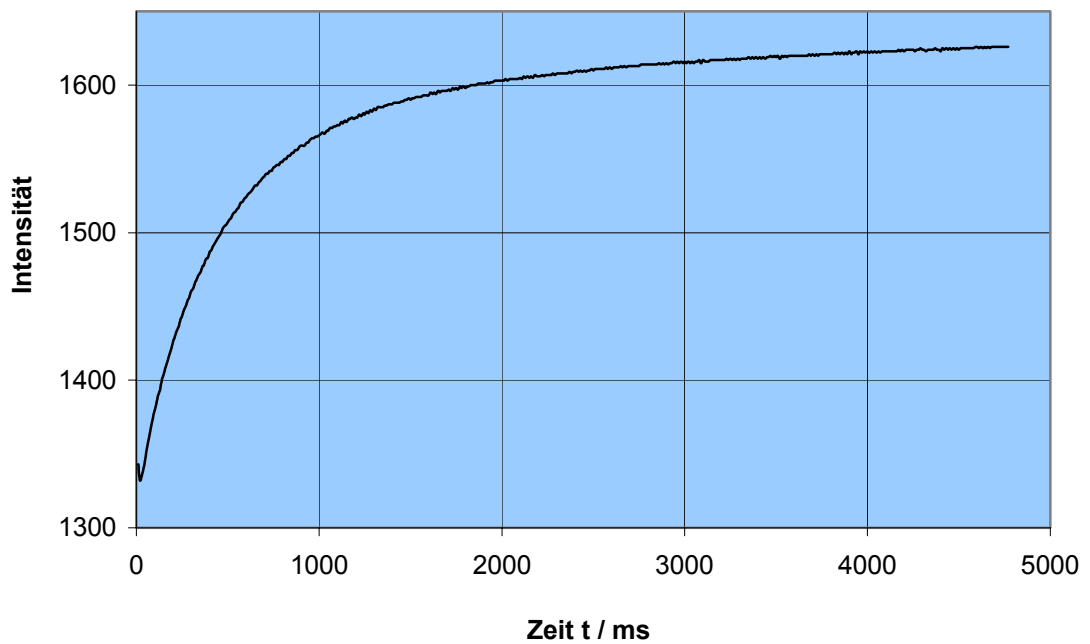


$$y = -2.357 \cdot 10^{-3} \cdot x - 2.3811$$

$$\tau_2 = 424.27 \frac{1}{\text{ms}}$$



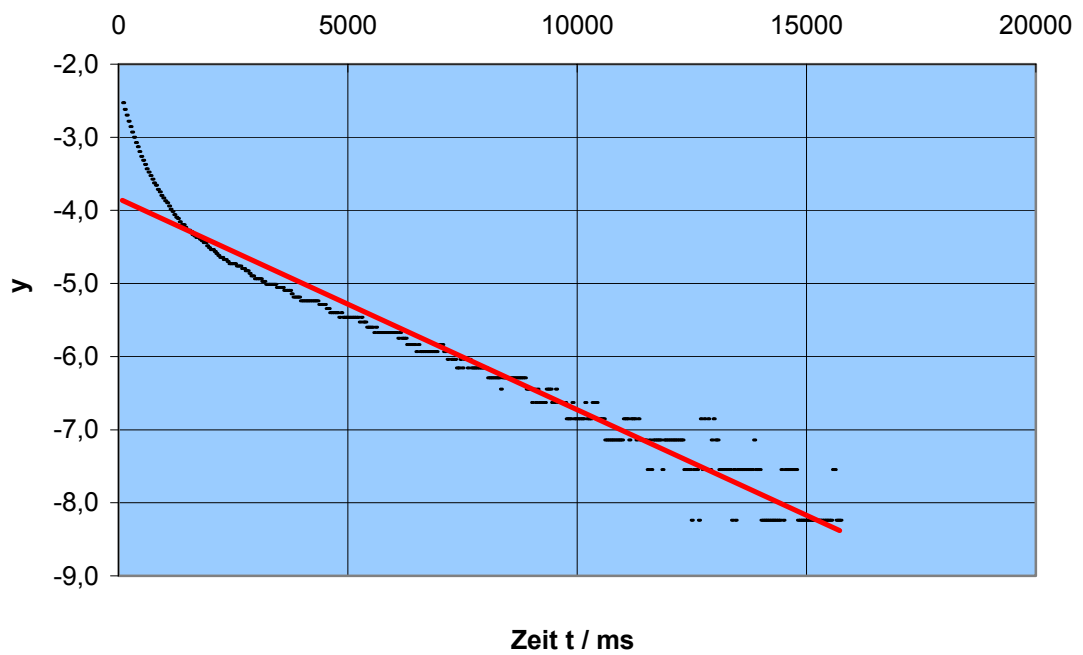
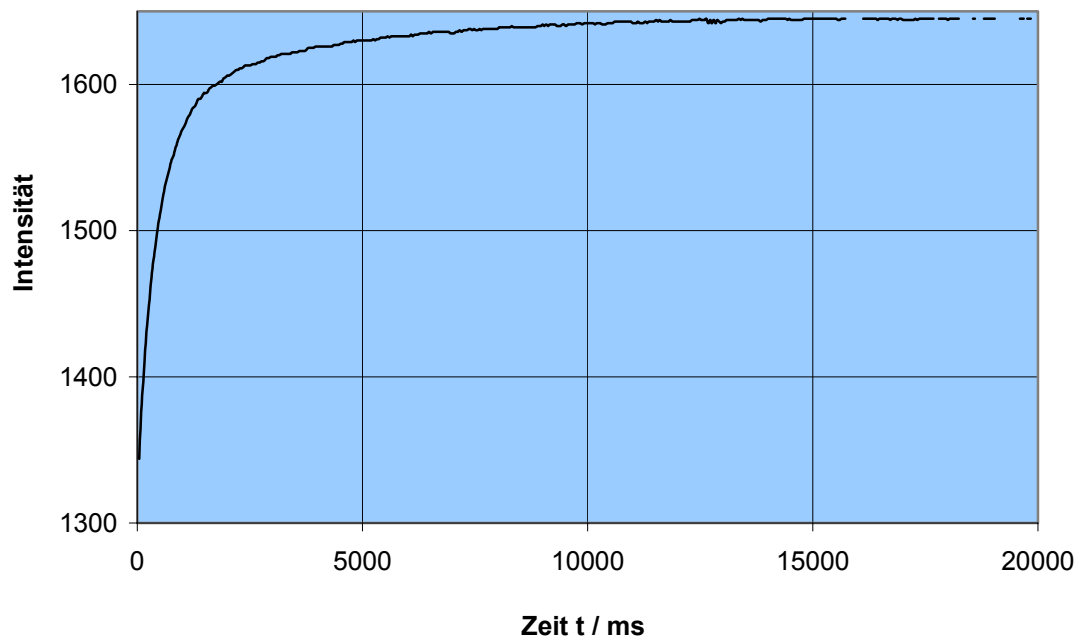
## Absorption 5 Sekunden



$$y = -9.489 \cdot 10^{-4} \cdot x - 3.0034$$

$$\tau_5 = 1053.85 \frac{1}{\text{ms}}$$

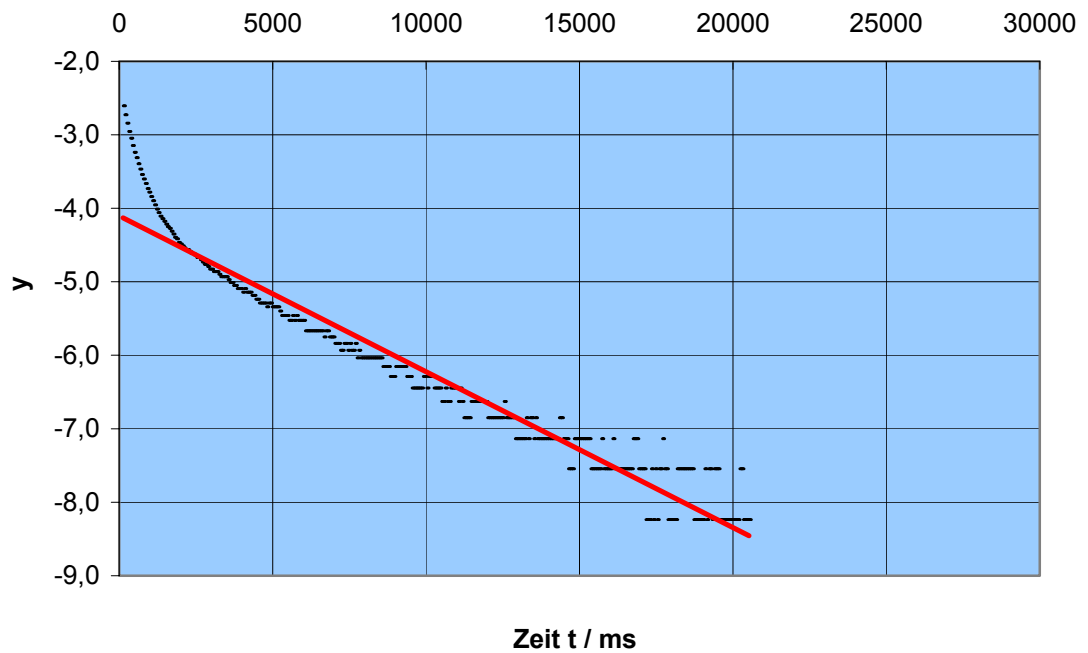
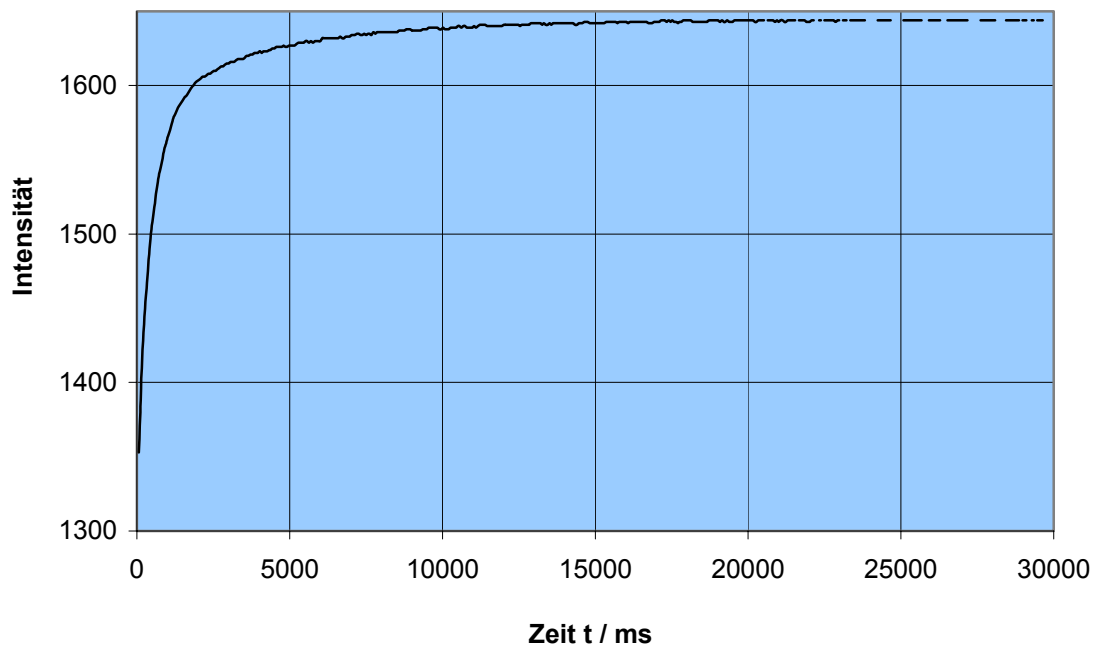
## Absorption 20 Sekunden



$$y = -2.887 \cdot 10^{-4} \cdot x - 3.8394$$

$$\tau_{20} = 3463.80 \frac{1}{\text{ms}}$$

## Absorption 30 Sekunden



$$y = -2.121 \cdot 10^{-4} \cdot x - 4.105$$

$$\tau_{30} = 4714.76 \frac{1}{\text{ms}}$$

## Phosphoreszenz

Für die Phosphoreszenzmessung wurde die Intensität mittels folgender Formel linearisiert:

$$\ln I(t) = -k \cdot t + \ln(\text{const} \cdot c_0)$$

Es wurden Werte vom Zeitpunkt  $t_0$  bis zum ersten Auftreten des Maximalwertes in die Ausgleichsgerade mit einbezogen.

Die Lebensdauer

## Siebrand-Korrelation

Ein Intersystem Crossing findet meist in einen angeregtes Niveau des Zielzustandes statt, von wo aus mittels Schwingungsrelaxation der Übergang in das Grundniveau des Zustandes erfolgt.

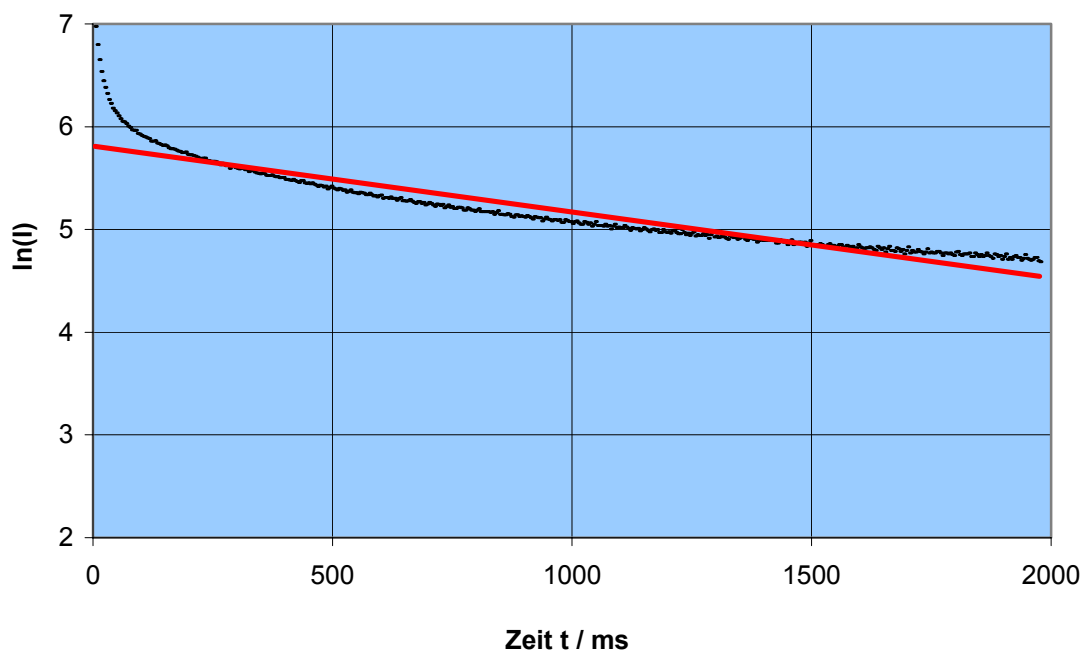
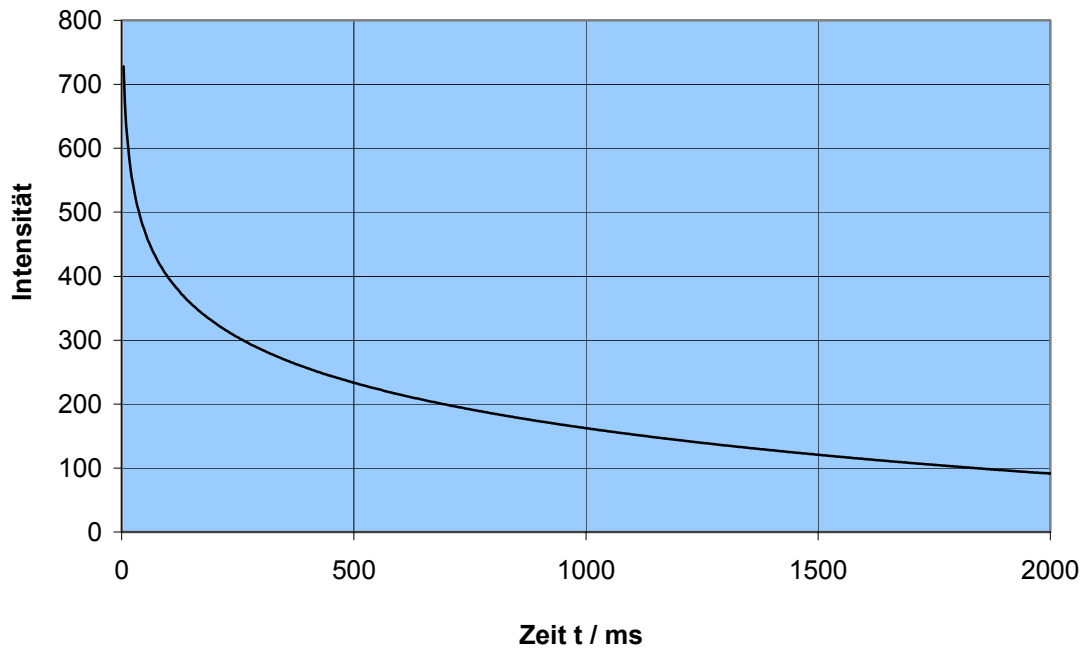
Bei kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen findet diese hauptsächlich über die C–H–Schwingungen statt, die als einzige die Energie an die Matrix ableiten können. Daher muss ein Zusammenhang zwischen der Lebensdauer  $\tau_{\text{ISC}}$  des ISC und der Anzahl der C– und H–Atome existieren. Diesen findet man in der so genannten Siebrand-Korrelation. Dabei wird  $\log \tau_{\text{ISC}}$  gegen  $\frac{N_{\text{H}} + N_{\text{C}}}{N_{\text{H}}} \cdot (E_{\text{T}} - E')$  aufgetragen, wobei sich eine

Gerade ergibt.

|                |                        |
|----------------|------------------------|
| $N_{\text{H}}$ | Anzahl der H-Atome     |
| $N_{\text{C}}$ | Anzahl der C-Atome     |
| $E_{\text{T}}$ | Triplet-Energie        |
| $E'$           | $4000 \text{ cm}^{-1}$ |

Da im Versuch nur die Lebensdauer für Coronen gemessen wurde, ist mangels weiterer Werte für  $\tau_{\text{ISC}}$  leider keine Siebrand-Korrelation möglich.

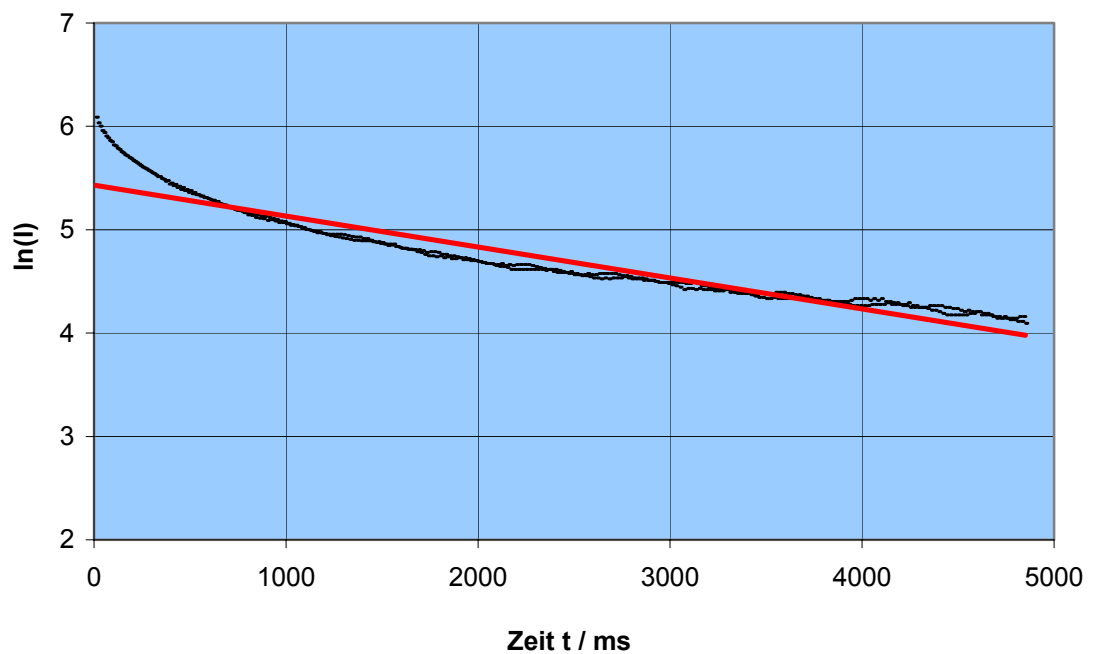
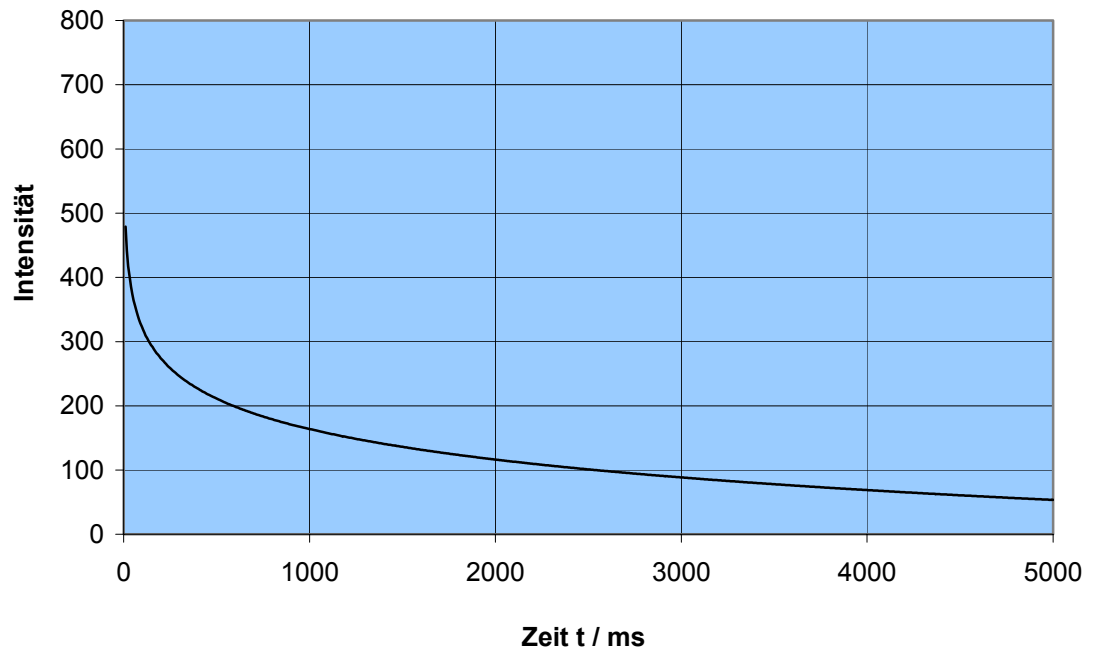
## Phosphoreszenz 2 Sekunden



$$y = -6.415 \cdot 10^{-4} + 5.812$$

$$\tau_2 = 1558.85 \frac{1}{\text{ms}}$$

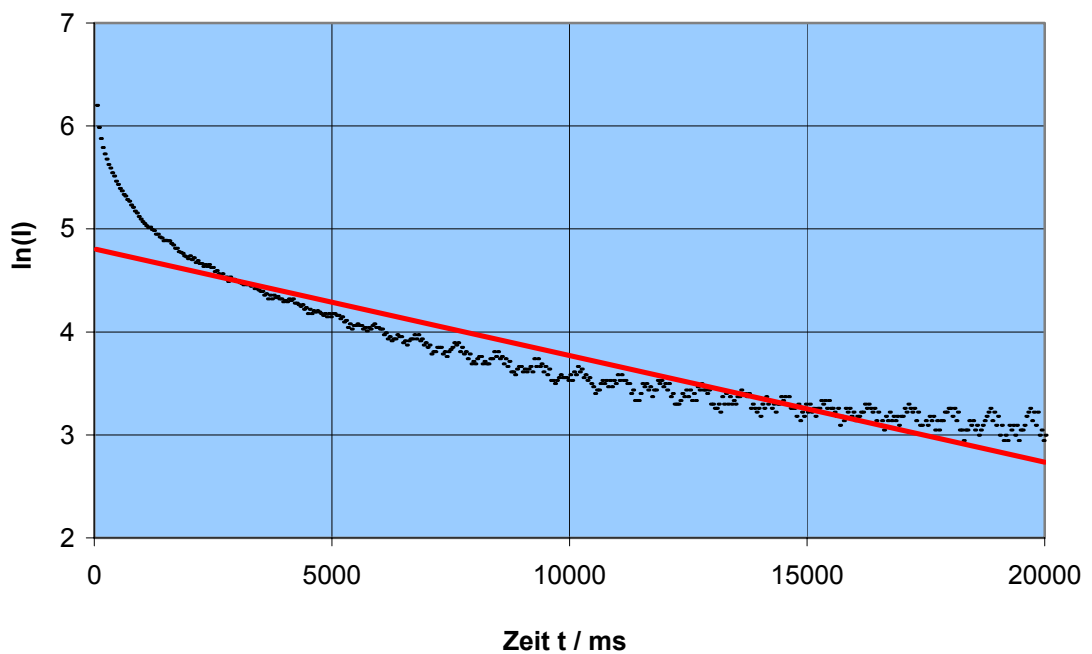
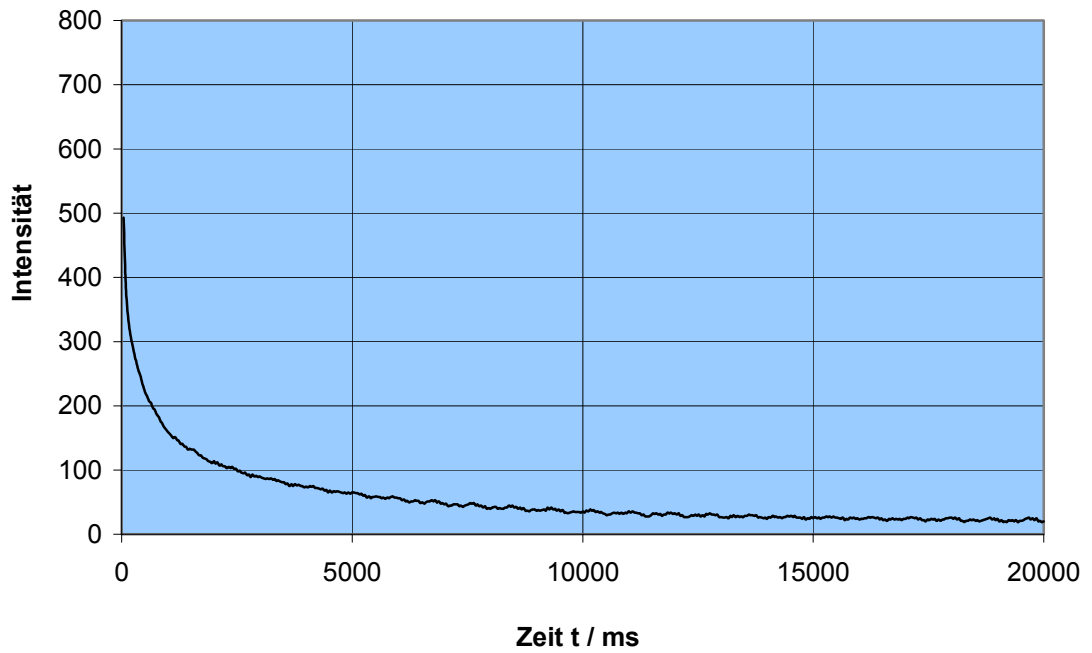
## Phosphoreszenz 5 Sekunden



$$y = -2.994 \cdot 10^{-4} \cdot x + 5.432$$

$$\tau_5 = 3340.01 \frac{1}{\text{ms}}$$

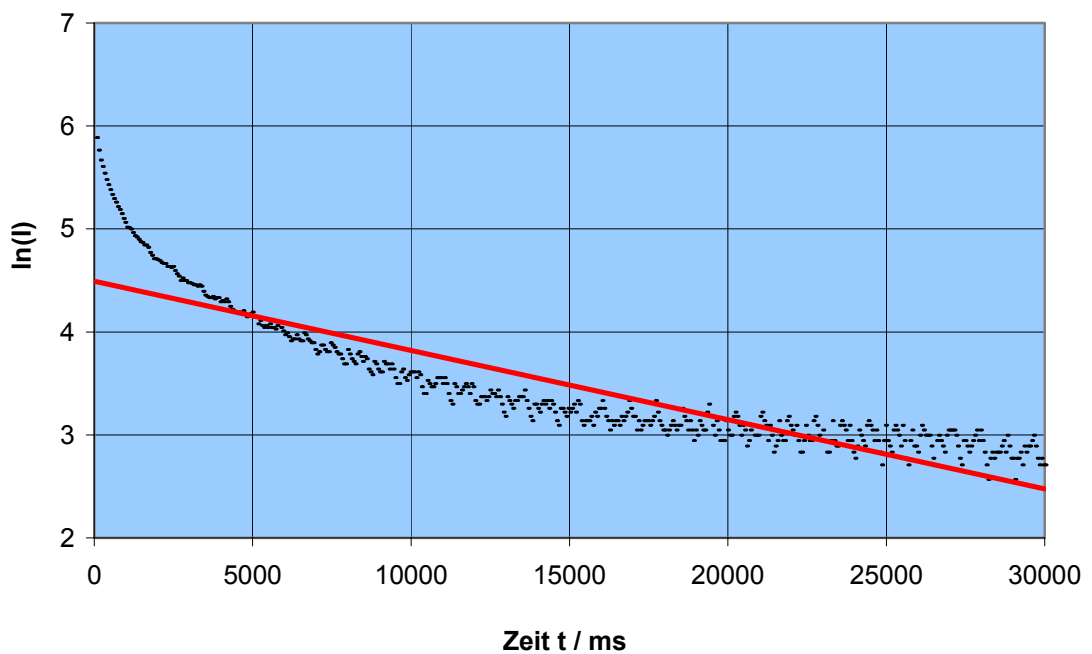
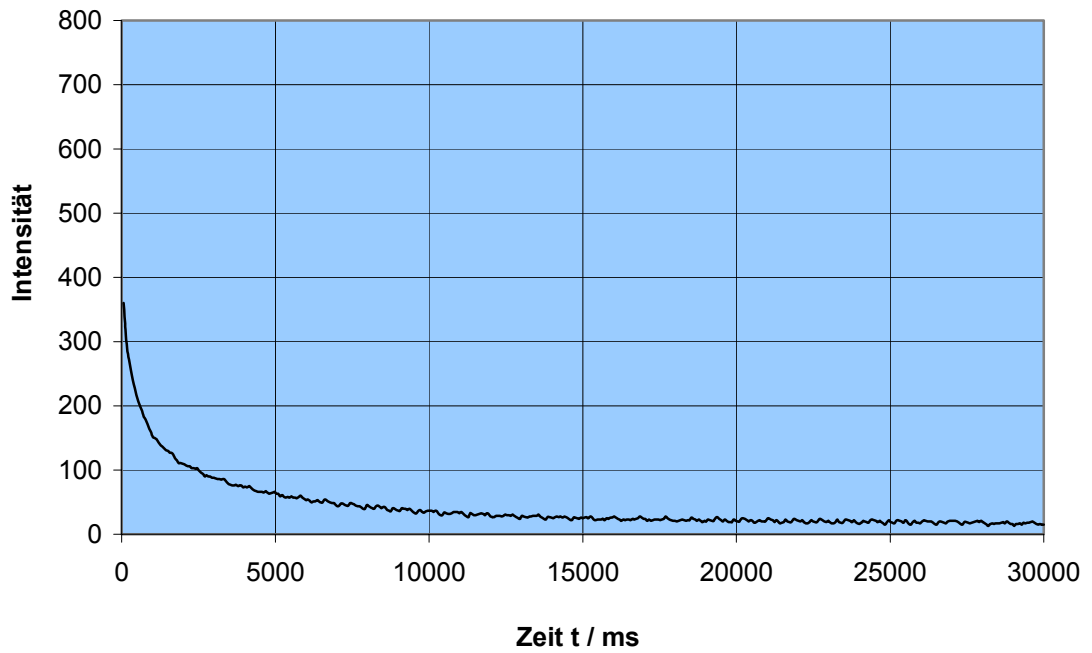
## Phosphoreszenz 20 Sekunden



$$y = -1.035 \cdot 10^{-4} \cdot x + 4.807$$

$$\tau_{20} = 9661.84 \frac{1}{\text{ms}}$$

## Phosphoreszenz 30 Sekunden



$$y = -6.724 \cdot 10^{-5} \cdot x + 4.493$$

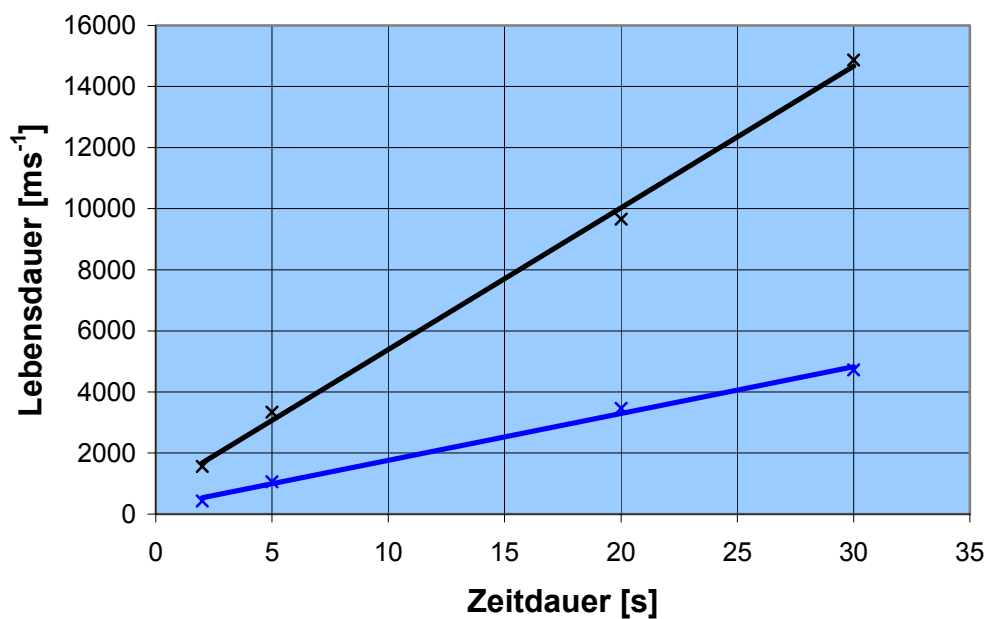
$$\tau_{30} = 14872.10 \frac{1}{\text{ms}}$$



**Fehlerbetrachtung**

| Zeitdauer   | Absorption | Phosphoreszenz |
|-------------|------------|----------------|
| 2 Sekunden  | 424.27     | 1558.85        |
| 5 Sekunden  | 1053.85    | 3340.01        |
| 20 Sekunden | 3463.80    | 9661.84        |
| 30 Sekunden | 4714.76    | 14872.10       |

Die Lebensdauer der Zustände sollte innerhalb einer Messmethode gleich sein. Der streng lineare Anstieg der Lebensdauer der Absorption (blau) und der Phosphoreszenz (schwarz) lässt auf einen systematischen Fehler schließen, der jedoch nicht gefunden werden konnte.



---

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.