

**Kinetische Untersuchungen zur photochemischen
Erzeugung von Radikationen und persistenten
Kontaktpaaren in festen Edelgasen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Björn Gödicke

aus Homberg/Efze

Marburg/Lahn 2000

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation am 12. Dezember 2000 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. A. Schweig.

Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Bäßler

Tag der mündlichen Prüfung am 18. Dezember 2000.

“Mehr Licht.“

Goethe

*In Dankbarkeit
für meine Eltern und Sandra*

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. Resonant two-photon ionization of N,N,N',N'-tetramethyl-p-phenylenediamine in CCl₄ and CH₂Cl₂ doped solid argon.
Hermann Meyer, Andreas Richter, Björn Gödicke, Christian Kutschera, Armin Schweig,
Chemical Physics Letters 287 (1998) 57.
2. Formation of persistent contact ion pairs in solid argon.
Björn Gödicke, Andreas Langenscheidt, Hermann Meyer, Armin Schweig,
Chemical Physics Letters 318 (2000) 102.
3. Photoinduced formation of persistent contact ion pairs (CIPs) in solid noble gases:
UV/Vis spectroscopic, photokinetic and energetic investigations.
Björn Gödicke, Andreas Langenscheidt, Hermann Meyer, Armin Schweig,
Chemical Physics, 261 (2000) 339.

Weiterhin ist erschienen:

4. Fluorescence spectroscopic studies on the radical cations of tetrathiafulvalenes.
Klaus Zimmer, Björn Gödicke, Markus Hoppmeier, Hermann Meyer, Armin Schweig;
Chemical Physics 248 (1999) 263.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Experimentelle und theoretische Methoden	3
2.1	Matrixpräparation	3
2.2	Bestrahlungen	4
2.3	UV/Vis-Absorptionsspektroskopie	5
2.4	Messung der Phosphoreszenzlebensdauer	6
2.5	Chemikalien	7
2.6	Rechenverfahren	7
2.6.1	Quantenchemische Rechnungen	7
2.6.2	Simulationsrechnungen zur Reaktionskinetik	8
3	Zweiphotonenionisierung von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD)	9
3.1	UV/Vis-Absorptionsspektrum des TMPD-Radikalkations	9
3.2	Beispiel eines Konzentrations-Bestrahlungszeit-Verlaufs	13
3.3	Kinetisches Modell der Photoionisierung	14
3.4	Ermittlung des Ionisierungsquerschnittes mit Hilfe einer Näherungsformel	18
3.5	Simulationsrechnungen zur Photokinetik	19
3.5.1	Erweiterung des kinetischen Modells der Photoionisierung	19
3.5.2	Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten	23
3.6	Wellenlängenabhängigkeit des Ionisierungsquerschnittes	28
4	Bildung persistenter Kontaktionenpaare (CIPs) aus TMPD und Tetrachlormethan	31
4.1	UV/Vis-Absorptionsspektren der Kontaktionenpaare	31
4.1.1	CIPs in Argonmatrix	31
4.1.2	CIPs in Xenonmatrix	34
4.2	Quantenchemische Rechnungen zur Interpretation der UV/Vis-Absorptionsspektren der CIPs	36
4.3	Photoionisierung von TMPD in Tetrachlormethan- und Dichlormethan-Matrizen	38

4.4	Kinetik der simultanen Bildung von Radikalkationen und CIPs in Edelgasmatrizen	39
4.5	Kinetik der Photoionisierung von TMPD in Tetrachlormethan- und Dichlormethan-Matrizen	46
4.6	Quantenausbeute der CIP-Bildung	48
4.7	Abschätzung der Molekülradien	50
4.8	Selektives Ausbleichen der CIPs	51
4.9	Zum Sättigungsverhalten der CIP-Bildung	52
4.10	Energiebetrachtungen zur CIP-Bildung	54
	4.10.1 Thermodynamische Aspekte	54
	4.10.2 Kinetische Aspekte	59
	4.10.3 Zur Dissoziation des Radikalanions	60
5	Zusammenfassung	62
6	Anhang	64
7	Literaturverzeichnis	66

1 Einleitung und Zielsetzung

Die unter Einwirkung von Licht erfolgende Übertragung eines Elektrons von einem Donator D auf einen Akzeptor A (photoinduzierter Elektronentransfer, PET [1]) stellt einen elementaren Reaktionstyp der Photochemie dar. Die entstehenden Radikationen sind als wichtige transiente Zwischenprodukte in der organischen Chemie bekannt [2 - 8]. Auf Grund ihrer Kurzlebigkeit sind sie experimentellen Untersuchungen jedoch nur schwer zugänglich. Über lange Zeit stabil sind solche Spezies, wenn man die PET-Reaktionen in Tieftemperatur-Edelgasmatrizen durchführt. Die Radikationen können unter diesen Bedingungen spektroskopisch sehr gut untersucht werden.

Über die Kinetik des photoinduzierten Elektronentransfers in Edelgasmatrizen ist nur wenig bekannt. Die bisherigen Untersuchungen beziehen sich im wesentlichen auf Phenol und N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD) als Donatoren und Dichlormethan (CH_2Cl_2) als Akzeptor in Argonmatrizen, die mit ultraviolettem (UV) Licht (Wellenlängen $\lambda = 254 \text{ nm}$ und 313 nm) einer Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt wurden [9, 10]. Die Photoionisierung des Donators verläuft dabei nach einem Zweiphotonenmechanismus (Two-Photon Ionization, TPI), wobei die Ablösung des Elektrons durch Absorption eines Photons vom Donator im energieniedrigsten Triplett-Zustand erfolgt. Entgegen der Erwartung wurde für die Photoionisierung von TMPD in festem Argon bei Verwendung des Akzeptors Tetrachlormethan (CCl_4) ein Einphotonenmechanismus (One-Photon Ionization, OPI) angegeben [11]. Um diesen Widerspruch zu klären, werden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zur Kinetik der Photoionisierung von TMPD in mit CCl_4 dotierten Argonmatrizen vorgestellt. Die durch UV-Strahlung ($\lambda = 313 \text{ nm}$) einer Quecksilber-Hochdruck (Hg-HD) -Lampe induzierte Umwandlung von TMPD zum Radikalkation $\text{TMPD}^{\bullet+}$ wird mit Hilfe der UV/Vis (ultraviolet / visible) -Absorptionsspektroskopie quantitativ verfolgt. Die experimentellen Konzentrations-Zeit-Verläufe dienen als Grundlage für die Prüfung kinetischer Modelle. Hierzu werden die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen numerisch gelöst (Simulationsrechnungen), näherungsweise auch analytisch. Der Vergleich von Theorie und Experiment erlaubt es u.a., den Photoionisierungsquerschnitt σ_i von TMPD im ersten elektronisch angeregten Triplett-Zustand zu ermitteln. Bemerkenswerterweise ist für kein anderes Molekül in einem

elektronisch angeregten Triplett-Zustand ein σ_i -Wert bekannt. Die Wellenlängenabhängigkeit von σ_i ist ein weiterer Untersuchungsbereich dieser Arbeit.

Die Bildung freier Radikalkationen (Free Radical Cations, FRCs) durch PET in Edelgasmatrizen ist nur gewährleistet, wenn die Konzentrationen von Donator und Akzeptor so niedrig sind, dass für die Ionen große Abstände resultieren. In der vorliegenden Arbeit wird auch die Bildung persistenter Kontaktionenpaare (Contact Ion Pairs, CIPs) beschrieben. Sie entstehen durch PET – zusätzlich zu FRCs – wenn die Konzentration der Dotiersubstanzen so weit erhöht wird, dass sich Kontaktpaare aus (neutralen) D- und A-Molekülen bilden. Für das D / A-System TMPD / CCl₄ in Argon- und Xenonmatrizen werden UV/Vis-Absorptionsspektren der gebildeten CIPs vorgestellt. Durch Vergleich mit den gemessenen Spektren der FRCs sowie quantenchemisch (mit dem LNDO/S PERTCI (local neglect of differential overlap / for spectroscopy) PERTCI (perturbational configuration interaction) -Verfahren [12, 13])) berechneten Spektren von FRCs und CIPs lassen sich Einblicke in die Eigenschaften der CIPs gewinnen. Photokinetische Untersuchungen zur CIP-Bildung sowie energetische Betrachtungen zur Thermodynamik und Kinetik dieser PET-Reaktion sollen dazu beitragen, ein in sich konsistentes Bild von der CIP-Bildung in Edelgasmatrizen zu erhalten. CIPs in persistenter Form waren bisher nicht bekannt, im Unterschied zu transienten CIPs, die bei Elektronentransfer-Reaktionen in flüssiger Lösung auftreten (siehe z.B. [14 - 16]).

2 Experimentelle und theoretische Methoden

2.1 Matrixpräparation

Die Matrixexperimente wurden unter Verwendung eines AIR PRODUCTS DISPLEX CSW-202 Kryostaten mit geschlossenem Heliumkreislauf durchgeführt (zur Tieftemperaturmatrix-Technik siehe z.B. [17 - 19]).

Die Edelgasmatrizen wurden durch Kondensation der Edukte (Donator und Akzeptor) mit großem Überschuss an Argon bzw. Xenon auf einem Saphir-Träger präpariert. Hierbei wurde unter Verwendung eines MKS-Baratron-Messkopfes und eines piezoelektrischen Vakuumkopfes extern eine Gasmischung aus Akzeptor (CCl_4 bzw. CH_2Cl_2) und Edelgas (Argon bzw. Xenon) hergestellt. Die verwendeten Mischungsverhältnisse lagen zwischen 1:10 und 1:8000. Die Anfangskonzentration des Akzeptors wurde unter der Annahme bestimmt, dass das Mischungsverhältnis zwischen Edelgas und Akzeptor in der Gasmischung gleich dem im festen Medium ist. Die Dichte von festem Argon bzw. Xenon wurde mit $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ [20] bzw. $3,4 \text{ g cm}^{-3}$ [17] berücksichtigt. Die Akzeptor / Edelgas-Mischung wurde mit dem Donator TMPD in einem Gaseinlasssystem vermischt und auf den kalten Matrixträger kondensiert. Die Kondensation der Argonmatrizen erfolgte, wie auch die späteren spektroskopischen Experimente, bei 13 K. Zur Verbesserung der optischen Qualität (geringere Trübung) der Xenonmatrizen wurden diese bei 40 K (optimaler Temperaturbereich: 25-35 % der Schmelztemperatur [17]) aufkondensiert.

Für die Matrizen ohne Edelgas, in denen der Akzeptor selbst als Matrixmedium diente, wurde dieser im Verhältnis zum Donator in sehr großem Überschuss verwendet. Zur Verbesserung der optischen Qualität wurden diese Matrizen wie die Xenonmatrizen bei 40 K aufgedampft und anschließend für die Bestrahlungen und spektroskopischen Untersuchungen auf die Endtemperatur von 13 K abgekühlt.

Die Schichtdicken der Matrizen wurden interferometrisch mit Hilfe eines Helium-Neon-Lasers (UNIPHASE 1307P) und einer Silizium-Photodiode (EG&G HUV-1100BQ) mit eingebautem Vorverstärker gemessen. Der Brechungsindex von festem Argon bzw. Xenon wurde mit 1,29 [21] bzw. 1,45 [22] berücksichtigt. Für CH_2Cl_2 und CCl_4 wurden die Brechungsindices der Flüssigkeiten bei Raumtemperatur verwendet [23, 24]. Die erhaltene Schichtdicke wurde unter Berücksichtigung der

konvexen Matrixform sowie der ortsabhängigen Strahlleistung des UV/Vis-Spektrometer-Probenstrahls korrigiert [25]. Typische Schichtdicken betragen 50 μm .

Die Bestrahlung der Matrix und die Aufnahme der UV/Vis-Absorptionsspektren erfolgte durch Suprasilfenster. Das Isolations-Ultrahochvakuum und das Probenraum-Hochvakuum wurden mit einem gekoppelten Pumpstand, bestehend aus einer EDWARDS EO4-Öldiffusionspumpe und einer EDWARDS EDM20A-Drehschieberpumpe, in Verbindung mit einer Flüssig-Stickstoff Kühlfalle erzeugt und während des gesamten Experimentes aufrechterhalten.

2.2 Bestrahlungen

Für die Bestrahlung der Tieftemperaturmatrizen wurde ein Quecksilber-Hochdruckstrahler (ORIEL, Lampe: OSRAM HBO 500 W/2 L2) verwendet. Der Strahler wurde mit einem Ventilator zur gleichmäßigen Lampenkühlung und einer Ozon-Absaugvorrichtung versehen. Zur Absorption von Wärmestrahlung wurde der Strahler mit einem gekühlten Wasserfilter versehen. Parallelisiertes Licht wurde mit Hilfe eines Kondensors erzeugt.

Zur Ionisierung der Proben wurden die von der Bestrahlungsquelle emittierten Spektrallinien bei 254, 297, 302, 313, 334 und 365 nm mit Hilfe von Interferenzfiltern (CORION: G10-250-F, G10-295, G10-302, P10-310-F, P10-334 und P10-365-F) genutzt. Die Halbwertsbreiten der Filter betragen zwischen 10 und 20 nm. Für Rückstrahlexperimente wurden Kantenfilter (SCHOTT: WG345 bzw. GG445) eingesetzt.

Die Bestrahlungsstärke $E_{ph,0}$ an der Oberfläche der Matrix wurde auf einer optischen Bank unter Verwendung des jeweiligen Filters mit Hilfe einer Silizium-Photodiode (HAMAMATSU Modell S1337-1010BQ) ermittelt. Die Photodiode wurde dabei im gleichen Abstand wie die Matrix vor dem Strahler angeordnet. Um die Strahlungsintensität im linearen Arbeitsbereich der Diode zu messen, wurde die Photodiode mit einem Neutraldichtefilter ND2 (MELLES GRIOT FNQ 023) versehen. Der resultierende Photostrom wurde mit einem Amperemeter (KEITHLEY Model 485 Autoranging Picoamperemeter) gemessen. Aus dem Photostrom, der spektralen Empfindlichkeit der Photodiode bei der jeweiligen Wellenlänge sowie den Transmissionswerten des Interferenzfilters, des Neutraldichtefilters, des Suprasil-

fensters und des Matrixträgers wurde die Bestrahlungsstärke an der Oberfläche der Matrix berechnet. Unterschiedliche Bestrahlungsintensitäten wurden durch Kombination von zusätzlichen Neutraldichtefiltern (CORION: QD-30-S, QD-60-S, QD-100-S bzw. QD-130-S) erzeugt.

Die Präparation von Matrizen mit nahezu identischer Konzentration und optischen Eigenschaften ist äußerst schwierig. Aus diesem Grund wurden die zur Unterscheidung zwischen Ein- und Zweiphotonenionisierung notwendigen Messreihen mit zwei verschiedenen Bestrahlungsstärken an zwei symmetrisch zum Matrixzentrum angeordneten, räumlich getrennten Matrixbereichen durchgeführt. Der Matrixträger wurde dazu mit einer Maske mit zwei spaltförmigen Öffnungen versehen [26]. Während der Bestrahlung des einen Spaltes wurde der andere durch eine Abdeckung vor Bestrahlung geschützt. Die Bestrahlung der Matrix wurde zur Aufnahme von UV/Vis-Spektren unterbrochen. Die Dauer der Bestrahlungsintervalle wurde schrittweise von 30 Sekunden bis auf 30 Minuten gesteigert.

2.3 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie

Die UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem SHIMADZU UV-260 Spektrometer (Aufnahmebereich 190 – 900 nm) bei einer spektralen Auflösung von 0,8 nm registriert und unter Verwendung des Programms FLUO [27] mit einem Computer aufgezeichnet und ausgewertet. Die abgebildeten UV/Vis-Spektren sind, soweit nicht anders vermerkt, Differenzspektren (siehe nachstehend).

Um die Ausgangskonzentration einer unbestrahlten Matrix an TMPD zu bestimmen, wurde vom UV/Vis-Ausgangsspektrum das Absorptionsspektrum des unbedampften kalten Saphir-Trägers und der Suprasilfenster abgezogen. Zusätzlich wurde der Matrixuntergrund mit Hilfe einer Geraden und einer zu λ^{-4} proportionalen Funktion (Berücksichtigung der Rayleigh-Streuung) korrigiert.

Zur Ermittlung der Konzentration des Radikalkations bzw. des neutralen Donators in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit wurde von jedem nach einem Bestrahlungsintervall erhaltenen Absorptionsspektrum das nicht untergrundkorrigierte Ausgangsspektrum abgezogen.

Interferenzerscheinungen im langwelligen Bereich der Spektren resultieren aus der Überlagerung des Spektrometerstrahls an der Oberfläche der Matrix und dessen

Reflexion an der Grenzfläche zwischen der Matrix und dem Matrixträger. Diese Interferenzen traten verstärkt bei besonders dünnen Matrizen auf.

2.4 Messung der Phosphoreszenzlebensdauer

Für die Phosphoreszenzabklingmessungen wurde die gleiche Bestrahlungseinheit wie für die Untersuchungen der Reaktionskinetik eingesetzt (Hg-HD-Strahler mit Kondensor, Wasserfilter, Neutralsichtfiltern und Interferenzfilter). Vor die Probe wurde ein elektronisch gesteuerter und auf schnelle Verschlusszeiten optimierter Photoverschluss (PRONTOR MAGNETIC E/40) lichtdicht aufgeschraubt. Hinter der Probe war ein geeigneter Kantenfilter (SCHOTT GG475) und eine mit einem Vorverstärker (LASER COMPONENTS GmbH PA-7-70) verbundene Photodiode (HAMAMATSU S1337-1010BQ) ebenfalls lichtdicht aufgeschraubt. Die Photodiode und der Photoverschluss waren mit einem eigens dafür entwickelten Steuergerät elektronisch verbunden. Gesteuert wurde die Apparatur von einem PC (IBM kompatibler INTEL PENTIUM 233 MHz), der mit einer Analog/Digital-Wandlerkarte

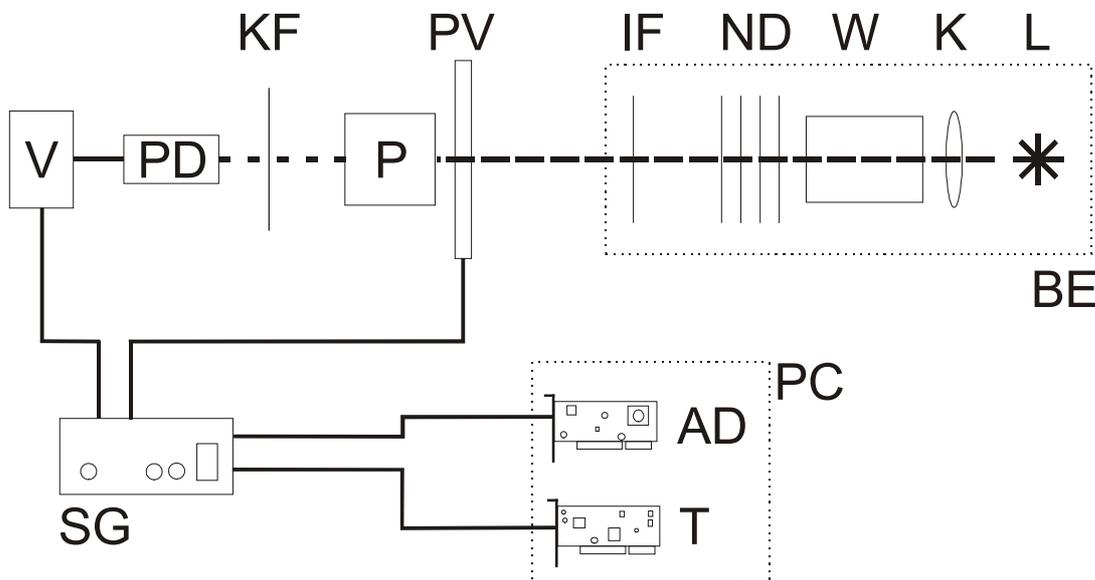


Abbildung 1: Schematische Skizze der Phosphoreszenzabkling-Apparatur bestehend aus Bestrahlungseinheit BE (Lampe L, Kondensor K, Wasserfilter W, diverse Neutralsichtfilter ND und Interferenzfilter IF), Photoverschluss PV, Probe P, Kantenfilter KF, Photodiode PD, Vorverstärker V, Steuergerät SG und Computer PC (inkl. Timerkarte T, Analog/Digital-Wandlerkarte AD und *ABKLING* Software).

(PLUG-IN ELECTRONIC GmbH CIO-DAS 801) und einer Timerkarte (QUANCOM GmbH Timer9 ISA) ausgerüstet war. Die Messungen wurden mit dem speziell entwickelten Programm ABKLING durchgeführt. Die Schaltpläne sind im Anhang gezeigt.

2.5 Chemikalien

Argon und Xenon (Reinheit > 99,990 %, Messer Griesheim GmbH) sowie CH_2Cl_2 und CCl_4 (Reinheit > 99,9 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) wurden in der erhaltenen Qualität eingesetzt. TMPD (Reinheit > 98,0 %, Fluka Chemie AG) wurde zur Reinigung zweifach sublimiert.

2.6 Rechenverfahren

2.6.1 Quantenchemische Rechnungen

Die Optimierung von Grundzustands-Geometrien wurde mit dem AM1 (Austin model Version 1) [28] UHF (unrestricted Hartree-Fock) Verfahren (MOPAC Programmpaket Version 6 [29]) durchgeführt.

Vertikale Elektronenanregungsenergien und Oszillatorenstärken wurden mit der LNDO/S (local neglect of differential overlap / for spectroscopy) PERTCI (perturbational configuration interaction) -Methode berechnet [12, 13]. In dieser semiempirischen All-Valenzelektronen-Methode werden Korrelationseffekte berücksichtigt, indem alle ein- und zweifach angeregten Konfigurationen (erzeugt aus den zwölf energiehöchsten besetzten und den zwölf energieniedrigsten unbesetzten MOs (Molekülorbitalen)), bezogen auf die Hauptkonfiguration(en), in die Rechnungen eingehen. Im Fall eines FRCs wurden die MOs aus der SCF (self-consistent field) -Rechnung des entsprechenden neutralen Moleküls D mit der Geometrie des Radikalkations $\text{D}^{\bullet+}$ erhalten. Im Fall eines Radikalkations in Gegenwart eines Fluoridions (F^-) als Gegenion wurde die SCF-Rechnung für das Closed-Shell-System ($\text{D}\cdots\text{F}^-$) durchgeführt, wobei für D die Geometrie von $\text{D}^{\bullet+}$ verwendet und für F^- unterschiedliche Positionen gewählt wurden. Zur Erzeugung der Konfigurationen wurden die an F lokalisierten MOs weggelassen; auf diese Weise ergab sich für F eine Ladung von nahezu -1 . Alle Konfigurationen, die zu mehr als 4 % (Wert des

entsprechenden Koeffizienten-Quadrates) zu den resultierenden PERTCI-Wellenfunktionen beitragen, wurden als Hauptkonfigurationen betrachtet.

2.6.2 Simulationsrechnungen zur Reaktionskinetik

Die numerische Lösung des zum kinetischen Modell der Photoionisierung gehörenden Differentialgleichungssystems erfolgte mit dem Verfahren von Gear [30]. Das verwendete Programm DIFFGL [31] ist speziell an die Matrixuntersuchungen angepasst [10]: Die Matrixschicht der Dicke d kann in Teilschichten unterteilt werden, um Konzentrationsunterschiede innerhalb der Matrix berücksichtigen zu können. Die Bestrahlungsstärke auf der Oberfläche einer Teilschicht wird unter Berücksichtigung der Absorption der davor liegenden Teilschichten berechnet. Innerhalb jeder Teilschicht wird eine mittlere Bestrahlungsstärke berechnet. Aufgrund der zeitlichen Veränderung der Substanzkonzentrationen in den Matrixschichten ändert sich ebenfalls die Bestrahlungsstärke an jeder Teilschichtoberfläche (mit Ausnahme der ersten Teilschicht) mit der Bestrahlungszeit. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, kann die Gesamtzeit in kleine Zeitscheiben unterteilt werden. Die zur Aufnahme von Absorptionsspektren notwendigen Bestrahlungsunterbrechungen können berücksichtigt werden, indem für die Dauer der Bestrahlungspausen die Bestrahlungsstärke auf Null gesetzt wird, womit nur die Dunkelreaktionsschritte berücksichtigt werden.

Für die durchgeführten Rechnungen erwiesen sich 10 Teilschichten als ausreichend, da bei größerer Anzahl der Schichten keine nennenswerten Änderungen der Ergebnisse resultierten. Es wurden rund 200 Zeitscheiben mit Dauern von 1 bis 100 Sekunden gewählt. Bei kleinen Bestrahlungszeiten wurden relativ viele Zeitscheiben verwendet, um der anfangs höheren Produktbildungsgeschwindigkeit Rechnung zu tragen. Die Dunkelphasen wurden entsprechend den experimentellen Bestrahlungspausen berücksichtigt.

3 Zweiphotonenionisierung von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD)

Die Photoionisierung des Donators TMPD in mit CH₂Cl₂ dotiertem festem Argon verläuft bei der Bestrahlung mit einer Hg-ND-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm (4,88 eV) nach einem Zweiphotonenmechanismus [10, 32]. Dabei handelt es sich, bedingt durch die relativ niedrige Strahlungsintensität einer Hg-Lampe, um einen resonanten Prozess, d.h. die Ionisierung erfolgt mit dem zweiten Photon aus dem langlebigen energieniedrigsten Triplett-Zustand des TMPD.

Im Widerspruch dazu wurde die Photoionisierung von TMPD in Gegenwart von CCl₄ bei der Bestrahlung mit einer Hg-HD-Lampe bei einer Wellenlänge von 313 nm (3,96 eV) als Einphotonenprozess angegeben [11].

Die Ionisierungsschwelle (energy gap) E_g von TMPD in festem Argon ist nicht bekannt; der Wert kann aber wie folgt abgeschätzt werden: Die adiabatische Ionisierungsenergie I_a von TMPD in der Gasphase beträgt 6,20 eV [33]. Für Benzol in festem Argon ist $E_g - I_a = -0,73$ eV [34]. Dieser Wert ist die Summe der Energie $V_0 = 0,51$ eV (d.h. der Energie der Unterkante des Leitungsbandes relativ zum Vakuumniveau) und der Polarisationsenergie $P_+ = -1,24$ eV des Benzol-Radikalkations in festem Argon [35]. Nimmt man für TMPD die gleichen Werte an, so resultiert $E_g = 5,47$ eV. Dieser Wert sollte als untere Grenze für E_g angesehen werden, da $|P_+|$ für das relativ große TMPD^{•+}-Ion eher kleiner ist als für das Benzol^{•+}-Ion. Folglich kann ein einzelnes Photon mit einer Energie von 3,96 eV (selbst eine Energie von 4,88 eV) nicht ausreichen, um ein TMPD-Molekül in einem Einphotonenprozess zu ionisieren. Diese einfache Abschätzung soll durch die folgenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen bestätigt werden.

3.1 UV/Vis-Absorptionsspektrum des TMPD-Radikalkations

In Abb. 2 sind die UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) von TMPD (gepunktete Linie) und von TMPD^{•+} (durchgezogene Linie) dargestellt. Die Spektren wurden vor bzw. nach der Bestrahlung einer mit CH₂Cl₂ dotierten Argonmatrix (Temperatur $T = 13$ K, $d = 45$ μm , Anfangskonzentrationen $c_{\text{TMPD},0} = 0,96 \cdot 10^{-2}$ M und $c_{\text{CH}_2\text{Cl}_2,0} = 0,08$ M) mit einer Hg-HD-Lampe ($\lambda = 313$ nm, $E_{ph,0} = 5,67 \cdot 10^{15}$ s⁻¹cm⁻², Bestrahlungsdauer

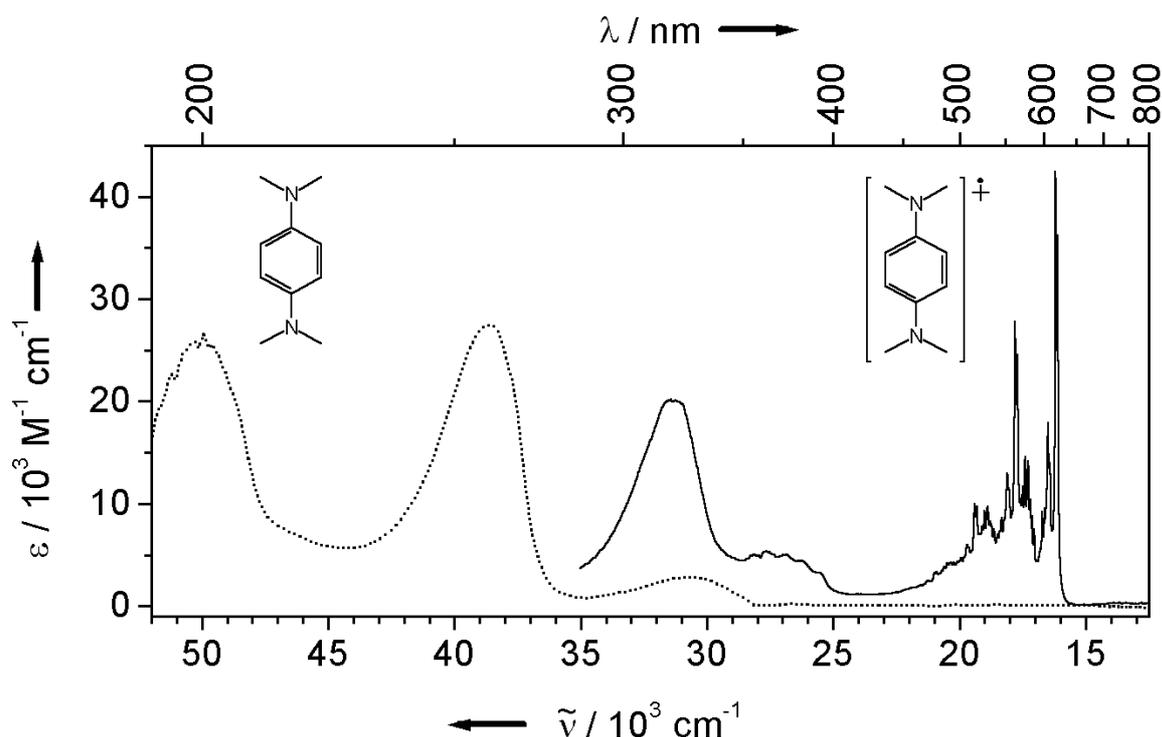


Abbildung 2: UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) von TMPD (gepunktete Linie) und seines Radikalkations (TMPD \bullet^+) (durchgezogene Linie) in einer mit CH₂Cl₂ dotierten Argonmatrix bei 13 K. Das Spektrum des Radikalkations wurde durch Bestrahlung der Matrix mit UV-Licht ($\lambda = 313$ nm) erhalten.

$t = 15$ min) erhalten. Das gemessene TMPD \bullet^+ -Spektrum stimmt mit in 3-Methylpentan bei 77 K aufgenommenen Spektren überein [36], jedoch sind einige Banden von TMPD und TMPD \bullet^+ in festem Argon bezüglich Höhe und/oder Form sehr viel stärker ausgeprägt als im Fall anderer Medien (bei allerdings höheren Temperaturen) [11, 37 - 39]. Das Spektrum von TMPD \bullet^+ zeigt eine besonders ausgeprägte Schwingungsstruktur im langwelligen Bereich ($\lambda = 450 - 630$ nm), und andeutungsweise ist auch noch der Bereich von 350 bis 400 nm schwingungsaufgelöst. Das absolute Maximum des Spektrums (bei $\lambda = 617,6$ nm) ist rund doppelt so hoch wie im Fall anderer Medien [11, 37 - 39].

In Abb. 3a ist ein UV/Vis-Absorptionsspektrum (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) von TMPD \bullet^+ abgebildet, das sich von dem in Abb. 2 dargestellten Spektrum dadurch unterscheidet, dass der Akzeptor CH₂Cl₂ durch CCl₄ ersetzt wurde. Die übrigen experimentellen Parameter

sind vergleichbar ($T = 13 \text{ K}$, $d = 50 \mu\text{m}$, $c_{\text{TMPD},0} = 1,03 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $c_{\text{CCl}_4,0} = 0,01 \text{ M}$, $E_{ph,0} = 3,19 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $\lambda = 313 \text{ nm}$, $t = 15 \text{ min}$).

Das Balkendiagramm (Oszillatorenstärke f gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) in Abb. 3b zeigt die mit dem LNDO/S PERTCI-Verfahren berechneten vertikalen elektronischen Anregungsenergien und Oszillatorenstärken von

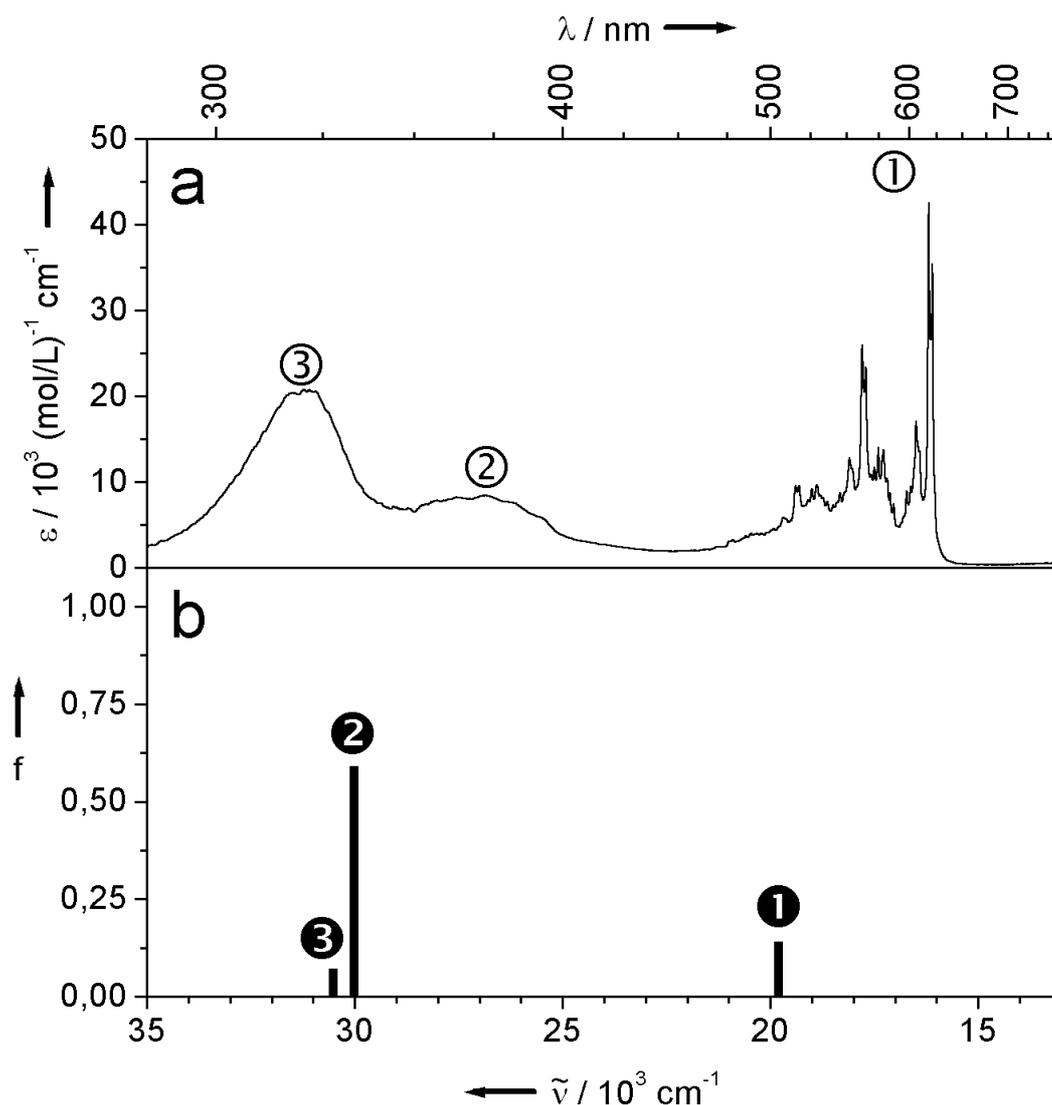


Abbildung 3: Vergleich des gemessenen UV/Vis-Absorptionsspektrums (molarer Absorptionskoeffizient ϵ gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ mit dem mit der LNDO/S (local neglect of differential overlap / for spectroscopy) PERTCI (perturbational configuration interaction) -Methode berechneten Balkendiagramm (Oszillatorenstärke f gegen $\tilde{\nu}$ und λ). Die Banden bzw. Balken sind in energetisch aufsteigender Folge nummeriert.

TMPD^{•+}. Es wurden nur Übergänge mit $f \geq 0,001$ berücksichtigt. Die Geometrie des Kations wurde mit dem AM1-Verfahren berechnet.

Entsprechend Untersuchungen von TMPD^{•+} in organischen Gläsern [37] können die Banden im Bereich von 16000 bis 23000 cm⁻¹ einem einzigen elektronischen Übergang zugeordnet werden. Dies steht im Einklang mit den LNDO/S PERTCI-Rechnungen. Diese zeigen, dass der entsprechende elektronische Übergang von TMPD^{•+} (Punktgruppe D_{2h}) aus dem Grundzustand ²B_{2g} (n₋) in den ersten angeregten Zustand ²B_{3u} (n₊) erfolgt. Beides sind Koopmans-Zustände mit einem einzelnen Elektron im HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital, highest occupied MO) bzw. NHOMO (nächsthöchstes besetztes MO, next highest occupied MO). Diese π -Orbitale besitzen ihre größten Atomorbital-Koeffizienten an den N-Atomen. Die ausgeprägte Schwingungsprogression der TMPD^{•+}-Bande (mit scharfen Spitzen bei 16190 und 17790 cm⁻¹, Abstand 1600 cm⁻¹) ist der Streckschwingung des Kohlenstoffrings zuzuordnen, die auch im ionischen Grundzustand beobachtet wird, und zwar als starke Raman-Bande bei 1628 cm⁻¹ [40] oder 1632 cm⁻¹ [41]. Die zwei weiteren berechneten Zustände (²B_{3u} und ²A_u) sind Nicht-Koopmans-Zustände, wobei ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (MO) des Grundzustandes in das erste bzw. zweite π^* -Orbital angeregt ist. Die berechneten Wellenzahlen (in 10³ cm⁻¹) und Oszillatorenstärken (in Klammern) lauten 19,8 (0,14), 30,0 (0,59) und 30,5 (0,07).

Der energieniedrigste berechnete Übergang ❶ in Abb. 3b stimmt mit der entsprechenden experimentell bestimmten Bande ① in Abb. 3a gut überein und ist ihr eindeutig zuzuordnen (s.o.). Da die beiden folgenden Banden ② und ③ nahe beieinander liegen und sich teilweise überlappen, ist die Zuordnung zu den berechneten Übergängen schwieriger. Anhand der unterschiedlichen Intensitäten werden die Banden ② und ③ den berechneten Übergängen ❸ und ❷ zugeordnet. Diese Zuordnung wird bestätigt durch Vergleich der Richtungen der theoretischen Übergangsmomente mit experimentellen Bandenpolarisationen von TMPD^{•+} in organischen Gläsern [37].

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von TMPD^{•+} in Abb. 2 und Abb. 3a unterscheiden sich nur unwesentlich, wenngleich für die Photoionisierung im einen Fall CH₂Cl₂ und im anderen CCl₄ als Akzeptor eingesetzt wurde (dies gilt jedoch nur für relativ geringe Donator- und Akzeptor-Konzentrationen; siehe hierzu Kapitel 4).

3.2 Beispiel eines Konzentrations-Bestrahlungszeit-Verlaufs

Eine mit TMPD und CCl_4 dotierte Argonmatrix ($T = 13 \text{ K}$, $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$, $c_{\text{TMPD},0} = 0,27 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $c_{\text{CCl}_4,0} = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurde mit einer Hg-HD-Lampe ($\lambda = 313 \text{ nm}$) bestrahlt. Für zwei voneinander getrennte Bereiche der Matrix wurden die Bestrahlungsstärken $E_{ph,0} = 0,51 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und $1,64 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ verwendet. Die Zunahme der $\text{TMPD}^{\bullet+}$ -Konzentration wurde UV/Vis-spektrometrisch verfolgt.

In Abb. 4 wird die gemessene Konzentration von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ $c_{\text{TMPD}^{\bullet+}}$ als Funktion der Bestrahlungszeit t wiedergegeben. Zu Beginn der Reaktion steigt $c_{\text{TMPD}^{\bullet+}}$ linear mit der Zeit an, danach immer langsamer. Der anfänglich lineare Verlauf von $c_{\text{TMPD}^{\bullet+}}$ legt es nahe, dass für die ersten Bestrahlungsperioden Effekte wie Veränderungen in der Absorbanz infolge von Veränderungen in der Zusammensetzung der festen Lösung, Rückreaktionsprozesse oder Sättigung des Photoionisierungsprozesses zu vernachlässigen sind. Hierbei ist zu bemerken, dass die Photoionisierung, bedingt

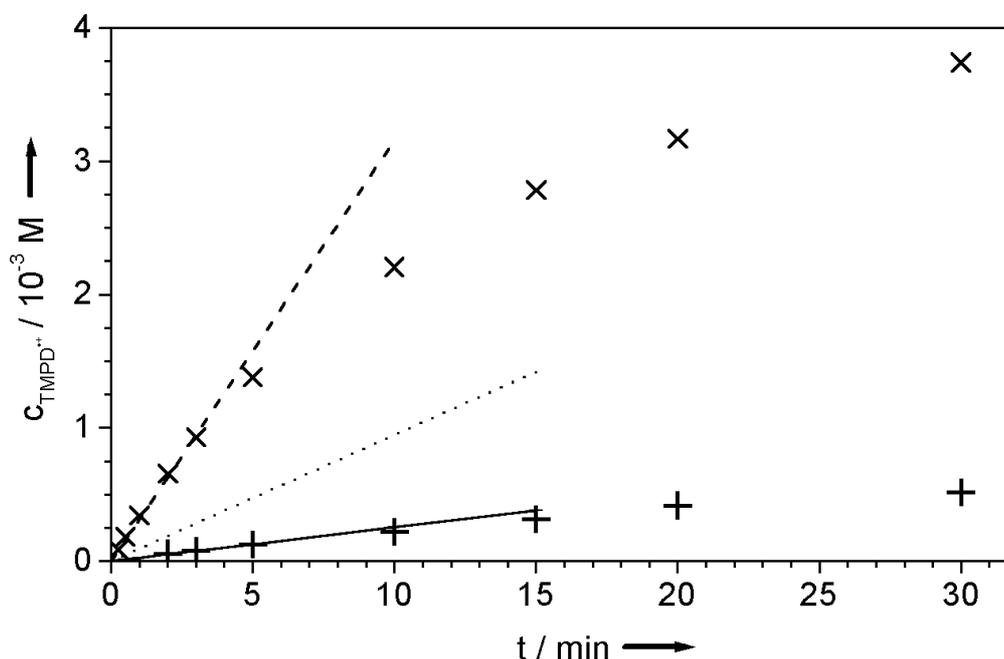


Abbildung 4: Konzentration von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ $c_{\text{TMPD}^{\bullet+}}$ gegen die Bestrahlungszeit t . Die Werte wurden durch Bestrahlung (Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$) einer mit TMPD und CCl_4 dotierten Argonmatrix erhalten. Die mit + bzw. x gekennzeichneten Datenpunkte wurden bei zwei verschiedenen Bestrahlungsstärken erhalten. Die durchgezogene gezeichnete Gerade (—) wurde den ersten bei niedriger Bestrahlungsstärke erhaltenen Datenpunkten angepasst. Ausgehend von dieser Geraden wurden die gepunktet (····) und gestrichelt (----) gezeichneten Geraden durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Bestrahlungsstärken bzw. dessen Quadrat erhalten.

durch die starke Absorption des eingestrahnten Lichts in der Matrix, ein inhomogener Prozess ist. Somit sind die Konzentrationen der verschiedenen Spezies als gemittelte Größen bezüglich des Wegs der Strahlung in der Matrix zu verstehen.

Die Geraden in Abb. 4 wurden auf folgende Weise erhalten: Die durchgezogen gezeichnete Gerade wurde durch lineare Regression der bei kurzen Bestrahlungszeiten (hier bis 5 min) und niedriger Bestrahlungsstärke erhaltenen Datenpunkte berechnet. Die gepunktet gezeichnete Gerade wurde durch Multiplikation der durchgezogen gezeichneten Geraden mit dem Bestrahlungsstärkeverhältnis erhalten. Die gestrichelt gezeichnete Gerade wurde durch Multiplikation der durchgezogen gezeichneten Geraden mit dem Quadrat des Bestrahlungsstärkeverhältnisses ermittelt. Die gestrichelt gezeichnete Gerade verläuft bei niedrigen Bestrahlungszeiten nahezu perfekt durch die zur hohen Bestrahlungsstärke gehörenden Datenpunkte. Die (Anfangs-)Geschwindigkeit der Radikalkationen-Bildung ist somit proportional dem Quadrat der Bestrahlungsstärke. Zur Interpretation dieses Ergebnisses siehe die detaillierten Betrachtungen zur Kinetik der Photoionisierung im folgenden Kapitel.

3.3 Kinetisches Modell der Photoionisierung

Die Reaktionsschritte des kinetischen Modells, die zur Bildung des Radikalkations über einen Zweiphotonenmechanismus führen, sind in Abb. 5 schematisch dargestellt (ein erweitertes kinetisches Modell ist in Kapitel 3.5.1 beschrieben). Die durchgezogen gezeichneten Pfeile stehen für Strahlungsprozesse, die gepunkteten Pfeile für strahlungslose Prozesse. σ_a und σ_i bezeichnen den Absorptions- bzw. Ionisierungsquerschnitt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz, der Phosphoreszenz, des Intersystem Crossings und der strahlungslosen Desaktivierung (non-radiative deactivation) des ersten elektronisch angeregten Triplett-Zustandes sind mit k_f , k_p , k_{isc} und k_{nr} bezeichnet.

Die Anregung von TMPD erfolgt mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 [42, 43]. Ein strahlungsloser Übergang vom S_1 -Zustand in den Grundzustand S_0 ist bei tiefen Temperaturen (hier 13 K) für aromatische Moleküle zu vernachlässigen [44]. Der S_1 -Zustand wird nur durch Fluoreszenz zum Grundzustand S_0 und durch Intersystem Crossing zum ersten angeregten Triplett-Zustand T_1 depopuliert. Im Vergleich zu Lasern besitzen Hg-HD-Strahler einen niedrigen Photonenfluss, d.h. bedingt durch die kurze Lebensdauer des

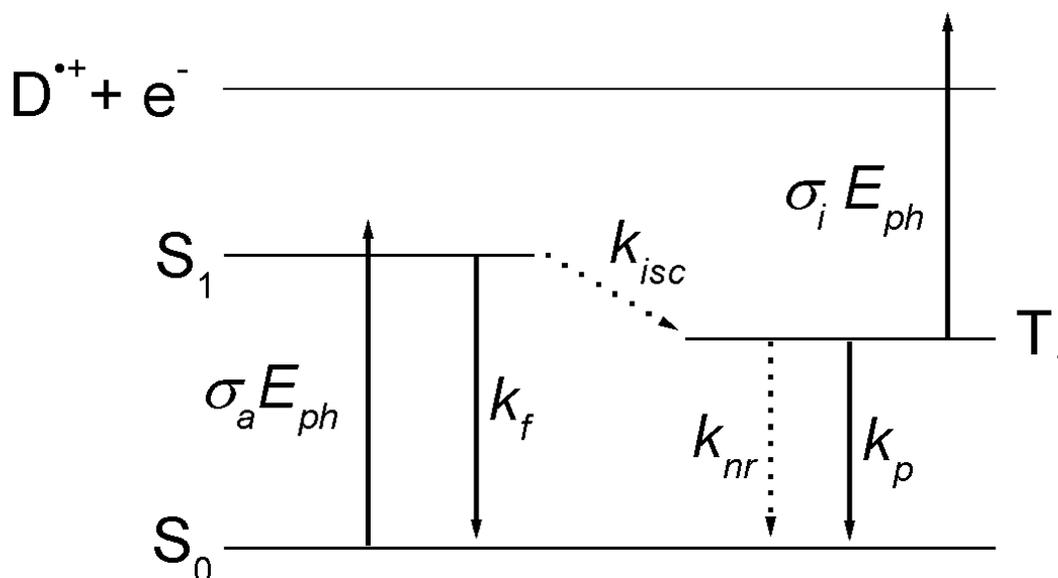


Abbildung 5: Schematisches Energieniveaudiagramm mit den Reaktionsschritten des kinetischen Modells der Zweiphotonenionisierung von TMPD in CCl_4 -dotierten Edelgasmatrizen. Strahlungsprozesse: durchgezogene Pfeile; strahlungslose Prozesse: gepunktete Pfeile; Singulett- bzw. Triplett-Zustände S bzw. T; Absorptionsquerschnitt σ_a , Ionisierungsquerschnitt σ_i ; Geschwindigkeitskonstanten: Fluoreszenz k_f ; Phosphoreszenz k_p ; Intersystem Crossing k_{isc} ; strahlungslose Desaktivierung (non-radiative deactivation) k_{nr} ; Bestrahlungsstärke E_{ph} ; Donator-Radikalkation $\text{D}^{\bullet+}$; Elektron e^- .

S_1 -Zustandes (Fluoreszenzlebensdauer $\tau_f = 7,4$ ns, gemessen in organischen Gläsern [45]) ist die Ionisierung von TMPD in diesem Zustand durch ein zweites Photon zu vernachlässigen. Die Ionisierung erfolgt somit aus dem langlebigen T_1 -Zustand (Phosphoreszenzlebensdauer $\tau_p = 2,45$ s, siehe auch Kapitel 4.4). Der T_1 -Zustand wird zusätzlich durch Phosphoreszenz und strahlungslose Desaktivierung depopuliert. Das freigesetzte Elektron wird vom Akzeptor abgefangen. Der beschriebene Mechanismus ist dem in organischen Gläsern bei 77 K sehr ähnlich [46].

Die folgenden Überlegungen sind auf den Zeitbereich der Photoionisierung beschränkt, in dem die Bildungsgeschwindigkeit des Radikalkations $v_{\text{D}^{\bullet+}}$ als konstant angesehen werden kann, d.h. solange Absorbanzänderungen (bedingt durch Änderungen in der Zusammensetzung der festen Lösung) und Sättigung des Photoionisierungsprozesses vernachlässigt werden können ($[i]$: Konzentration der Spezies i).

$$v_{D^{\bullet+}} = \frac{d[D^{\bullet+}]}{dt} = \sigma_i E_{ph} [T_1] \quad (1)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{isc} [S_1] - (k_p + k_{nr}) [T_1] - \sigma_i E_{ph} [T_1] \quad (2)$$

$$\frac{d[S_1]}{dt} = \sigma_a E_{ph} [S_0] - (k_f + k_{isc}) [S_1] \quad (3)$$

Nimmt man einen stationären Zustand für $[T_1]$ und $[S_1]$ an, so erhält man aus (1) bis (3) unter Berücksichtigung von $\sigma_i E_{ph} \ll k_p + k_{nr}$

$$v_{D^{\bullet+}} = \sigma_i \sigma_a E_{ph}^2 [S_0] \cdot \frac{k_{isc}}{k_{isc} + k_f} \cdot \frac{1}{k_p + k_{nr}} \quad (4)$$

Setzt man die Konzentration der im Singulett-Grundzustand befindlichen Donatormoleküle gleich der Anfangskonzentration des Donators $c_{D,0}$, so lässt sich Gl. (4) unter Berücksichtigung der Phosphoreszenzlebensdauer τ_p (siehe Gl. (5)) und der Quantenausbeute des Intersystem Crossings ϕ_{isc} (siehe Gl. (6)) zu Gl. (7) umformen.

$$\tau_p = \frac{1}{k_p + k_{nr}} \quad (5)$$

$$\phi_{isc} = \frac{k_{isc}}{k_{isc} + k_f} \quad (6)$$

$$v_{D^{\bullet+}} = \sigma_i \sigma_a E_{ph}^2 c_{D,0} \phi_{isc} \tau_p \quad (7)$$

Da die Matrix, bedingt durch den Donator, das ionisierende Licht stark absorbiert, hängt die örtliche Bestrahlungsstärke $E_{ph}(x)$ und somit auch die örtliche Bildungsgeschwindigkeit des Radikalkations stark vom Abstand x von der Matrix-Oberfläche ab (Bestrahlungsstärke an der Matrix-Oberfläche $E_{ph,0}$; molarer dekadischer Absorptionskoeffizient ϵ).

$$E_{ph}(x) = E_{ph,0} \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c_{D,0} \cdot x} \quad (8)$$

$$v_{D^{*+}} \equiv v_{D^{*+}}(x) = \left(\frac{d[D^{*+}]}{dt} \right)_x \equiv \frac{d[D^{*+}]}{dt} \quad (9)$$

Die mittlere Anfangsgeschwindigkeit $\bar{v}_{D^{*+}}$ erhält man gemäß

$$\bar{v}_{D^{*+}} = \frac{1}{d} \int_0^d v_{D^{*+}}(x) dx. \quad (10)$$

Mit Gl. (7) und (9) folgt aus (11)

$$\bar{v}_{D^{*+}} = \frac{1}{d} \sigma_i \sigma_a c_{D,0} \phi_{isc} \tau_p \int_0^d E_{ph}^2 dx. \quad (11)$$

Mit Gln. (12) und (13) kommt man schließlich zu Gl. (14) (Avogadrosche Konstante N_A ; Absorbanz A).

$$\sigma_a = \frac{\varepsilon \cdot \ln 10}{N_A} \quad (12)$$

$$A = \varepsilon \cdot c_{D,0} \cdot d \quad (13)$$

$$\bar{v}_{D^{*+}} = \frac{1}{2 \cdot N_A \cdot d} \cdot \phi_{isc} \cdot \tau_p \cdot \sigma_i \cdot E_{ph,0}^2 \cdot (1 - 10^{-2A}) \quad (14)$$

Die Anfangsgeschwindigkeit der Zweiphotonenionisierung ist entsprechend der durch Gl. (14) gegebenen Näherungsformel proportional zum Quadrat der verwendeten Bestrahlungsstärke. Die Photoionisierung einer mit TMPD und CCl_4 dotierten und mit UV-Licht der Wellenlänge 313 nm bestrahlten Argonmatrix zeigt eine quadratische Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Bestrahlungsstärke (siehe Kapitel 3.2). Somit kann auf eine Zweiphotonenionisierung geschlossen

werden. Es sollte erwähnt werden, dass die Absorbanzen A bezüglich der beiden Spalte ein und der selben Matrix leicht unterschiedlich sein können. In solchen Fällen ist auch die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von A gemäß Gl. (14) zu berücksichtigen.

3.4 Ermittlung des Ionisierungsquerschnittes mit Hilfe einer Näherungsformel

Durch Messung der Anfangsgeschwindigkeit der Photoionisierung von TMPD zu $\text{TMPD}^{\bullet+}$ ist mit Hilfe der durch Gl. (14) gegebenen Näherungsformel die Berechnung des Ionisierungsquerschnitts von TMPD im ersten elektronisch angeregten Triplett-Zustand möglich (zu den Werten von ϕ_{isc} und τ_p siehe Kapitel 3.5.1). Die dabei erhaltenen Werte sind aufgrund der durchgeführten Vereinfachungen nur Näherungswerte und können von den aus Simulationsrechnungen erhaltenen σ_i -Werten abweichen (vergleiche hierzu auch Kapitel 3.4.2). In Tab. 1 sind σ_i -Werte,

Tabelle 1: Werte des Ionisierungsquerschnittes σ_i von TMPD, berechnet mit der Näherungsformel (Gl. (14)) aus der Anfangsgeschwindigkeit der Photoionisierung von TMPD in mit CCl_4 dotierten Argonmatrizen, die mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm bestrahlt wurden (Donator- bzw. Akzeptor-(Anfangs-)Konzentration $c_{D,0}$ bzw. $c_{A,0}$; Bestrahlungsstärke an der Matrixoberfläche $E_{ph,0}$).

$\frac{c_{D,0}}{\text{M}}$	$\frac{c_{A,0}}{\text{M}}$	$\frac{E_{ph,0}}{10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}}$	$\frac{\sigma_i}{10^{-18} \text{ cm}^2}$
0,0107	0,020	1,63	15,4
0,0111	0,020	3,15	11,7
0,0092	0,010	1,64	17,5
0,0061	0,010	1,64	15,9
0,0064	0,010	3,27	13,2
0,0025	0,005	0,51	11,2
0,0029	0,005	1,64	14,1
0,0327	0,160	0,49	19,4
0,0306	0,160	1,63	18,1
0,0115	0,160	0,27	14,7
0,0093	0,160	0,52	16,7
0,0081	0,200	0,42	10,2
0,0083	0,200	1,08	10,6

die mit der Näherungsformel berechnet wurden, aufgelistet. Die gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten stammen aus Photoionisierungs-Experimenten an mit TMPD und CCl_4 dotierten Argonmatrizen bei der Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 313$ nm. Der durchschnittliche Ionisierungsquerschnitt für TMPD beträgt $14,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$. Ein Vergleich dieses Wertes mit Ionisierungsquerschnitten, die aus Simulationsrechnungen gewonnen wurden, folgt im Kapitel 3.4.3. Ionisierungsquerschnitte, die aus Experimenten mit anderen Bestrahlungswellenlängen ($\lambda = 245, 297, 302, 334$ und 365 nm) erhalten wurden, sind in Kapitel 3.5 aufgeführt.

3.5 Simulationsrechnungen zur Photokinetik

3.5.1 Erweiterung des kinetischen Modells der Photoionisierung

In Abb. 6 ist das durch zusätzliche Reaktionsschritte erweiterte kinetische Modell der Photoionisierung von TMPD schematisch dargestellt. Im Unterschied zum kinetischen Modell in Kapitel 3.3 wird der Rekombinationsprozess von Kation und Elektron, der zum S_1 bzw. T_1 -Zustand des Donators führt, und die dissoziative Elektronenanlagerung (dissociative electron attachment) an den Akzeptor berücksichtigt (Geschwindigkeitskonstanten k_{S_1} , k_{T_1} und k_{dea}). Zur dissoziativen Elektronenanlagerung ist anzumerken, dass von einer nur unvollständig erfolgenden Dissoziation ausgegangen wird (es entsteht das Radikalanion $\text{Cl}_2\text{CCl}^\bullet \cdots \text{Cl}^-$ [47], siehe auch Kapitel 4.1.1). Der Fall einer vollständigen Dissoziation wird im Kapitel 4.10.3 diskutiert.

Keinen Eingang in das Modell finden FTIR (Fourier-Transformations- Infrarot) -spektroskopisch nachgewiesene Reaktionsprodukte wie das Trichlormethylanion (CCl_3^-) und das Trichlormethylradikal (CCl_3^\bullet), da die zu deren Bildung führenden Elementarreaktionen noch unbekannt sind. Auch ist die quantitative Bestimmung dieser Produkte aufgrund der unbekanntenen experimentellen integralen Absorptionskoeffizienten der entsprechenden IR-Banden bisher nicht möglich [10, 47]. Weiterhin wird der Prozess der lichtinduzierten Elektronenabspaltung aus dem Radikalanion nicht berücksichtigt, da er bei der Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 313$ nm nicht beobachtet wird [48].

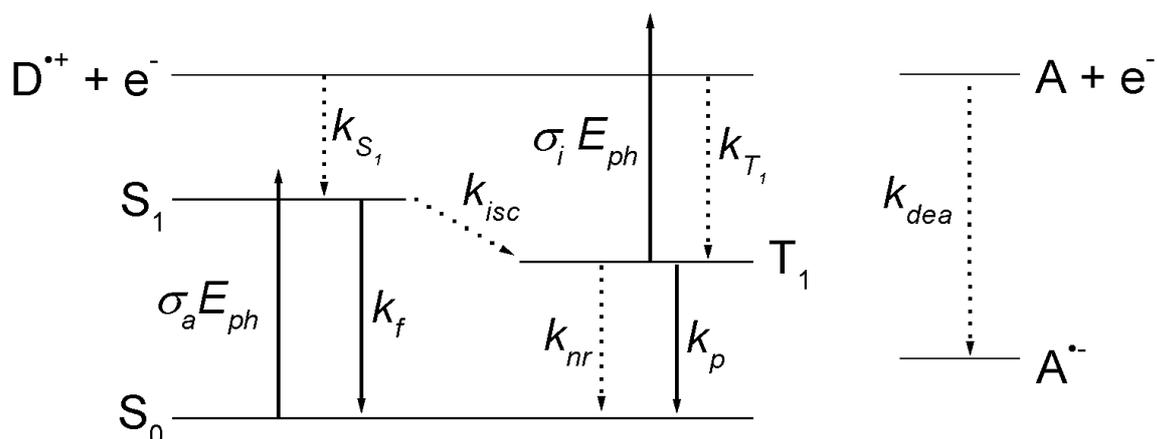


Abbildung 6: Schematisches Energieniveaudiagramm mit den Reaktionsschritten des erweiterten kinetischen Modells der Zweiphotonenionisierung von TMPD in CCl₄-dotierten Edelgasmatrizen. Strahlungsprozesse: durchgezogene Pfeile; strahlungslose Prozesse: gepunktete Pfeile; Singulett- bzw. Triplett-Zustände S bzw. T; Absorptionsquerschnitt σ_a , Ionisierungsquerschnitt σ_i ; Geschwindigkeitskonstanten: Fluoreszenz k_f ; Phosphoreszenz k_p ; Intersystem Crossing k_{isc} ; strahlungslose Desaktivierung (non-radiative deactivation) k_{nr} ; Kation / Elektron-Rekombination zum S₁ bzw. T₁-Zustand: k_{S_1} bzw. k_{T_1} ; dissoziative Elektronenanlagerung (dissoziative electron attachment) k_{dea} ; Bestrahlungsstärke E_{ph} ; Akzeptor bzw. Radikalanion: A bzw. A^{•-}; Radikalkation D^{•+}; Elektron e⁻.

Das folgende Gleichungssystem berücksichtigt sechs Spezies (die Konzentration des Radikalanions A^{•-} als siebter Spezies hat für die Lösung des Gleichungssystems keine Bedeutung):

$$\frac{d[S_0]}{dt} = -\sigma_a E_{ph} [S_0] + k_f [S_1] + (k_p + k_{nr}) [T_1] \quad (15)$$

$$\frac{d[S_1]}{dt} = \sigma_a E_{ph} [S_0] - k_f [S_1] - k_{isc} [S_1] + k_{S_1} [D^{•+}] [e^-] \quad (16)$$

$$\frac{d[T_1]}{dt} = k_{isc} [S_1] - (k_p + k_{nr}) [T_1] - \sigma_i E_{ph} [T_1] + k_{T_1} [D^{•+}] [e^-] \quad (17)$$

$$\frac{d[D^{•+}]}{dt} = \sigma_i E_{ph} [T_1] - (k_{S_1} + k_{T_1}) [D^{•+}] [e^-] \quad (18)$$

$$\frac{d[e^-]}{dt} = \sigma_i E_{ph} [T_1] - (k_{S_1} + k_{T_1}) [D^{\bullet+}] [e^-] - k_{dea} [A] [e^-] \quad (19)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{dea} [A] [e^-] \quad (20)$$

Die Bedeutung der verwendeten Symbole sowie die zur Lösung des Differentialgleichungssystems verwendeten Werte der Geschwindigkeitskonstanten k und der Querschnitte σ sind Tab. 2 zu entnehmen. Nur die Konstanten σ_a und $k_p + k_{nr}$ wurden aus Experimenten dieser Arbeit in festem Argon bestimmt. Die Konstanten k_f und k_{isc} wurden aus der unter vergleichbaren Bedingungen in organischen Gläsern bei 77 K gemessenen Quantenausbeute für das Intersystem Crossing [46] und der Fluoreszenzlebensdauer [45] erhalten. Die Temperaturabhängigkeit von k_{dea} im Bereich von 300 bis 1000 K ist sehr gering, und da für die Temperatur der Matrixexperimente (13 K) kein k_{dea} -Wert verfügbar ist, wurde in den Simulations-

Tabelle 2: Querschnitte σ und Geschwindigkeitskonstanten k der Elementarschritte des in Abb. 6 schematisch dargestellten kinetischen Modells der Zweiphotonenionisierung von TMPD in mit CCl_4 dotierten Argonmatrizen bei der Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$.^a

		Reaktionsschritt	σ bzw. k	
S_0	$\xrightarrow{h\nu}$	S_1	Lichtabsorption	$\sigma_a = 8,41 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$
S_1	\longrightarrow	S_0	Fluoreszenz	$k_f = 9,87 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$
S_1	\longrightarrow	T_1	Intersystem crossing	$k_{isc} = 3,65 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
T_1	\longrightarrow	S_0	Phosphoreszenz	$k_p + k_{nr} = 0,408 \text{ s}^{-1}$
T_1	$\xrightarrow{h\nu}$	$D^{\bullet+} + e^-$	Photoionisierung	$\sigma_i = 1,69 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$
$D^{\bullet+} + e^-$	\longrightarrow	S_1	Kation / Elektron-Rekombination zu S_1	$k_{S_1} = 1,72 \cdot 10^{17} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$D^{\bullet+} + e^-$	\longrightarrow	T_1	Kation / Elektron-Rekombination zu T_1	$k_{T_1} = 3 k_{S_1}$
$A + e^-$	\longrightarrow	$A^{\bullet-}$	Dissoziative Elektronenanlagerung	$k_{dea} = 2,11 \cdot 10^{14} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

a) Erklärung der Symbole: Elektronenzustände des Donators TMPD: S_0 S_1 T_1 ; Elektron: e^- ; Radikalkation des Donators TMPD: $D^{\bullet+}$; Akzeptor CCl_4 : A ; Radikalanion des Akzeptors: $A^{\bullet-}$; Absorptionsquerschnitt bzw. Ionisierungsquerschnitt von TMPD: σ_a bzw. σ_i ; Geschwindigkeitskonstanten: Fluoreszenz k_f ; Phosphoreszenz k_p ; Intersystem Crossing k_{isc} ; strahlungslose Desaktivierung (non-radiative deactivation) k_{nr} ; Kation / Elektron-Rekombination in den S_1 bzw. T_1 -Zustand: k_{S_1} bzw. k_{T_1} ; dissoziative Elektronenanlagerung (dissociative electron attachment) k_{dea} .

rechnungen ein Wert verwendet, der durch Mittelung mehrerer bei 300 K gemessener Werte erhalten wurde [49]. Aufgrund der dreifachen Entartung des Triplett-Zustandes wurde für k_{T_1} der dreifache Wert der Geschwindigkeitskonstante k_{S_1} angenommen. Die Konstanten σ_i und k_{S_1} wurden so variiert, dass die experimentellen Werte möglichst auf den durch Simulationsrechnung erhaltenen Kurven liegen.

Der Absorptionsquerschnitt σ_a wurde nach Gl. (12) aus dem molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ε bei 313 nm berechnet. Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Phosphoreszenz k_p und der strahlungslosen Desaktivierung k_{nr} des T_1 -Zustandes wurde aus der in Argon gemessenen Phosphoreszenzlebensdauer τ_p (siehe Kapitel 4.4) nach $k_p + k_{nr} = \tau_p^{-1}$ berechnet.

In Abb. 7 sind experimentell bestimmte Konzentrationen von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ und die entsprechenden, aus Simulationsrechnungen erhaltenen, Konzentrationen gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Die mit + gekennzeichneten Messwerte wurden bei Bestrahlung der Matrix ($c_{\text{TMPD},0} = 0,90 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $c_{\text{CCl}_4,0} = 0,20 \text{ M}^\#$; $d = 50 \mu\text{m}$) mit niedriger Bestrahlungsstärke ($E_{ph,0} = 0,42 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) erhalten. Die Messwerte und die entsprechende Kurve weisen einen relativ großen linearen Anfangsbereich ($t \approx 30 \text{ min}$) auf. Erst bei längeren Bestrahlungszeiten steigt die $\text{TMPD}^{\bullet+}$ -Konzentration immer langsamer mit der Zeit an. Die mit × gekennzeichneten Messwerte wurden durch Bestrahlen eines zweiten Bereichs der gleichen Matrix mit höherer Bestrahlungsstärke ($E_{ph,0} = 1,07 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) erhalten. Die obere Kurve entspricht dem simulierten Konzentrations-Zeit-Verlauf. Der lineare Anfangsbereich ist hier deutlich kürzer ($t \approx 10 \text{ min}$) als bei der niedrigen Bestrahlungsstärke, und die Abweichungen von der Linearität bei längerer Bestrahlung ist wesentlich stärker.

Die Anpassung einer Kurve (für jeden $E_{ph,0}$ -Wert) an die experimentellen Daten erfolgte, indem zunächst σ_i an Hand des linearen Anfangsbereiches der Daten ermittelt wurde. Anschließend wurde k_{S_1} variiert, um im weiteren Konzentrations-Zeit-Verlauf Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Werten zu erzielen. Mit dem so erhaltenen k_{S_1} -Wert wurde dann ein neuer Wert für σ_i ermittelt, mit dem k_{S_1} erneut optimiert wurde. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis (nach visueller

Bei hohen Anfangskonzentrationen der Dotiersubstanzen können neben den freien Radikalkationen zusätzlich Kontaktionenpaare gebildet werden (siehe Kapitel 4). Es wurden daher für die Simulationsrechnungen nur solche Experimente berücksichtigt, bei denen, bedingt durch eine hohe Bestrahlungsstärke (siehe Kapitel 4.4), die Bildung von Kontaktionenpaaren zu vernachlässigen ist.

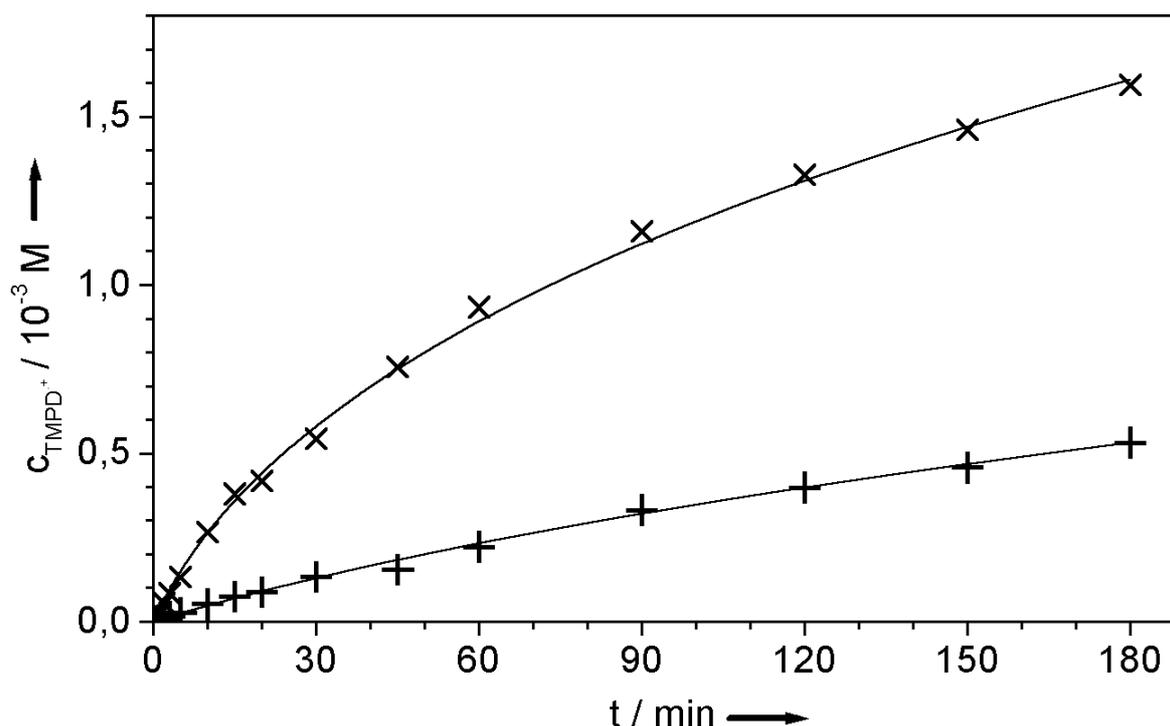


Abbildung 7: Experimentelle Konzentrations-Zeit-Verläufe für eine mit UV-Licht bestrahlte TMPD- und CCl_4 -dotierte Argonmatrix im Vergleich mit den aus entsprechenden Simulationsrechnungen erhaltenen Werten. Aus den Simulationsrechnungen wurde ein σ_i -Wert von $14 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ und ein k_{S_1} -Wert von $2,3 \cdot 10^{17} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ erhalten (Donator-Konzentration $c_{\text{TMPD},0} = 0,90 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; Akzeptorkonzentration $c_{\text{CCl}_4,0} = 0,20 \text{ M}$; Schichtdicke $d = 50 \mu\text{m}$, Bestrahlungsstärken: $E_{ph,0} = 0,42 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ (Datenpunkte: +) und $1,07 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ (Datenpunkte: x); Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$).

Beurteilung) eine möglichst gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Konzentrationen erzielt war.

Die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den aus den Simulationsrechnungen erhaltenen Konzentrationen ist über den gesamten Messbereich (3 h Gesamtbestrahlungszeit) sehr gut. Aus der zu Abb. 7 gehörenden Simulationsrechnung bei der niedrigen Bestrahlungsstärke wurden ein σ_i -Wert von $1,35 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ und ein k_{S_1} -Wert von $2,0 \cdot 10^{17} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ erhalten. Für die höhere Bestrahlungsstärke wurden ein σ_i -Wert von $1,25 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ und ein k_{S_1} -Wert von $2,6 \cdot 10^{17} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ermittelt.

3.5.2 Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten

Die durch die Simulationsrechnungen erhaltenen Werte von σ_i und k_{S_1} sollten, wenn das kinetische Modell der Realität entspricht, unabhängig von den Parametern

$c_{D,0}$, $c_{A,0}$ und $E_{ph,0}$ sein. Zur Überprüfung des vorgeschlagenen kinetischen Modells ist somit die Variation dieser Parameter über möglichst weite Wertebereiche notwendig. Nur wenn bei deutlich veränderten experimentellen Bedingungen die Simulationsrechnungen weiterhin Übereinstimmung mit den Experimenten ergeben, kann das vorgeschlagene kinetische Modell als bestätigt gelten. Zu diesem Zweck wurden in einer Vielzahl von Experimenten die Donator- und Akzeptor-Anfangskonzentrationen sowie die Bestrahlungsstärke über weite Wertebereiche variiert.

Experimentelle Konzentrations-Zeit-Verläufe, die als Grundlage für die Ermittlung verlässlicher σ_i - und k_{S_1} -Werte dienen sollen, müssen verschiedene, teilweise gegensätzliche Anforderungen erfüllen. Da σ_i aus der Anpassung an den linearen Anfangsbereich der Messwerte ermittelt wird, ist ein möglichst langer linearer Anfangsbereich wünschenswert. k_{S_1} wird an den gekrümmten Kurvenverlauf bei längeren Bestrahlungsdauern angepasst. Um verlässliche k_{S_1} -Werte zu erhalten, sind stark gekrümmte Kurvenverläufe zu bevorzugen. Somit eignet sich nicht jede Kombination der zu variierenden experimentellen Parameter gleichermaßen zur Ermittlung von σ_i und k_{S_1} . Daher ist in den Abb. 8 - 10 ggf. nur einer der beiden aus einer Simulationsrechnung erhaltenen Werte aufgetragen.

In Abb. 8 sind die aus den Simulationsrechnungen resultierenden σ_i - und k_{S_1} -Werte (+ bzw. ×) sowie die mit der Näherungsformel (Gl. (14)) erhaltenen σ_i -Werte (o) in Abhängigkeit von der Donator-Anfangskonzentration $c_{D,0}$ dargestellt. Die aus den Simulationsrechnungen erhaltenen σ_i -Werte verteilen sich gleichmäßig auf einen Wertebereich von ca. 11 bis $25 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Der Bereich der mit der Näherungsformel berechneten Werte liegt mit 9 bis $19 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ nur wenig unter den durch Simulationsrechnungen erhaltenen Werten. Eine Abhängigkeit von $c_{D,0}$ ist nicht zu erkennen. Die aus den Simulationsrechnungen erhaltenen k_{S_1} -Werte streuen zwar deutlich stärker als die σ_i -Werte (von 0,25 bis $3,5 \cdot 10^{17} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), jedoch ist eine Abhängigkeit dieser Werte von $c_{D,0}$ gleichfalls nicht festzustellen.

In Abb. 9 sind die gleichen Werte für σ_i und k_{S_1} wie in Abb. 8, jedoch in Abhängigkeit von der Akzeptor-Anfangskonzentration $c_{A,0}$ dargestellt. Ein scheinbarer Unterschied in der Anzahl der aufgetragenen Werte resultiert aus der exakten Überlagerung von Datenpunkten (dies gilt auch für Abb. 10). Sowohl für σ_i als auch für k_{S_1} ist im untersuchten Konzentrationsbereich keine Abhängigkeit von $c_{A,0}$ zu erkennen. In Abb. 10 sind die gleichen Daten wie in Abb. 8 und 9, diesmal jedoch

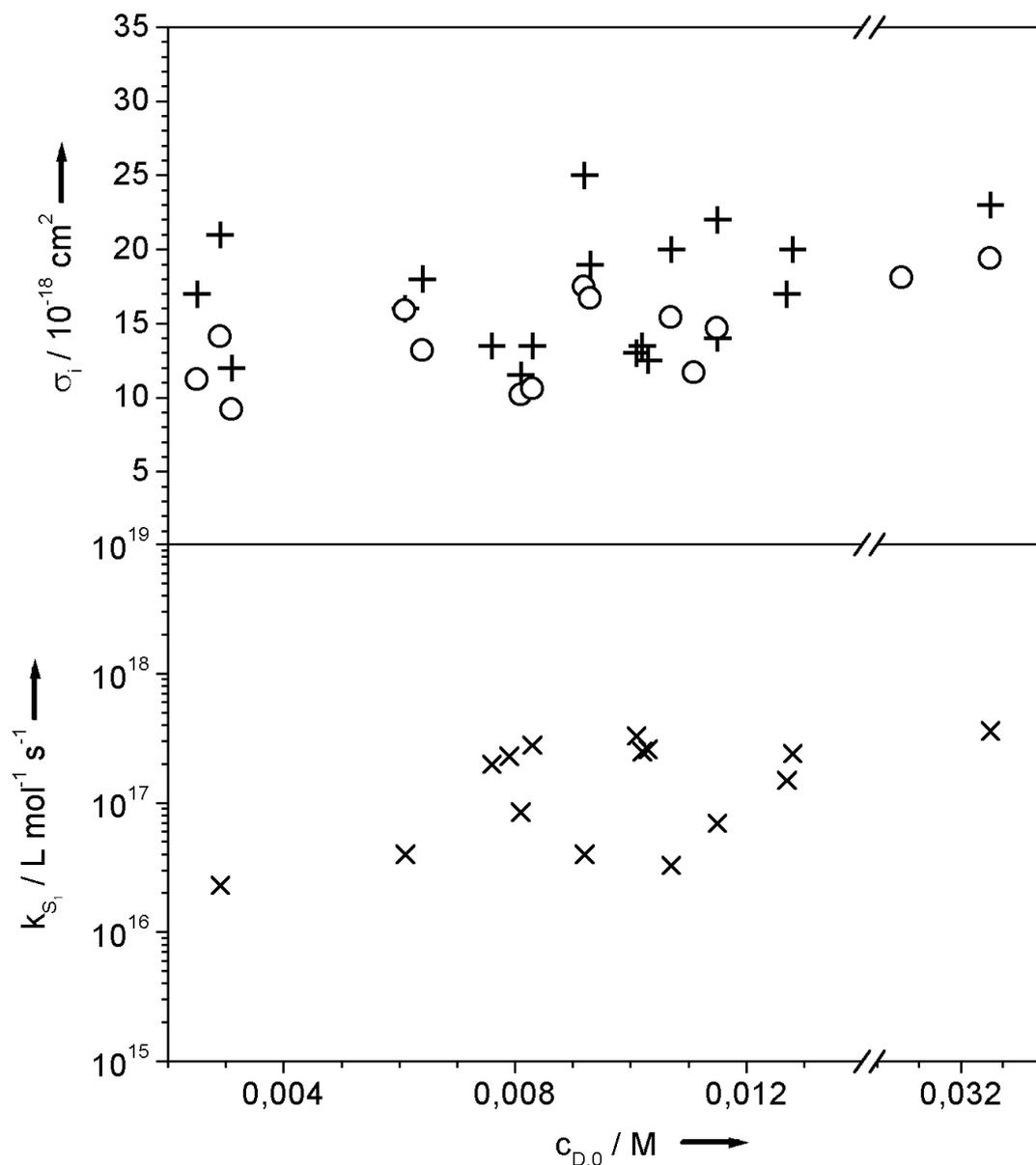


Abbildung 8: Ionisierungsquerschnitt σ_i und Geschwindigkeitskonstante k_{S_1} in Abhängigkeit von der Donator-Anfangskonzentration $c_{D,0}$. σ_i - bzw. k_{S_1} -Werte aus den Simulationsrechnungen: + bzw. x. σ_i -Werte aus der Näherungsformel: o.

gegen die Bestrahlungsstärke $E_{ph,0}$ aufgetragen. Es ist keine Abhängigkeit von $E_{ph,0}$ zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die durch Simulationsrechnungen erhaltenen Werte von σ_i und k_{S_1} keine Abhängigkeit von $c_{D,0}$, $c_{A,0}$ und $E_{ph,0}$ zeigen, was für die Realitätsnähe des in Kapitel 3.4.1 beschriebenen erweiterten kinetischen Modells spricht.

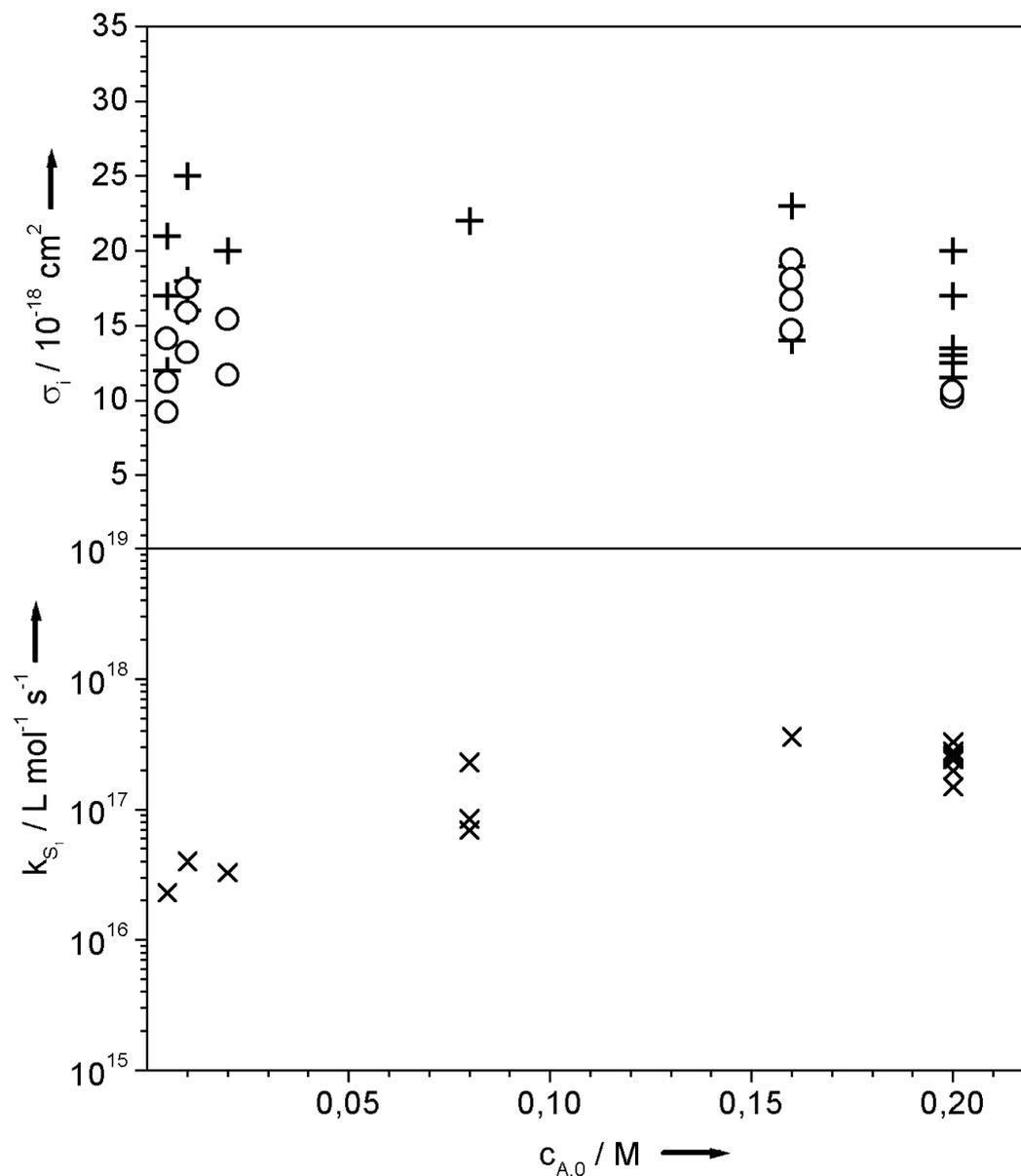


Abbildung 9: Ionisierungsquerschnitt σ_i und Geschwindigkeitskonstante k_{S_1} in Abhängigkeit von der Akzeptor-Anfangskonzentration $c_{A,0}$. σ_i - bzw. k_{S_1} -Werte aus den Simulationsrechnungen: + bzw. x. σ_i -Werte aus der Näherungsformel: o.

Der aus den Simulationsrechnungen erhaltene Mittelwert von σ_i (siehe Tab. 2) beträgt $1,69 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Der aus der Näherungsformel (Gl. (15)) berechnete Mittelwert lautet $1,49 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ (siehe Kapitel 3.3.2). Dass dieser Wert unterhalb des durch Simulationsrechnung erhaltenen Wertes liegt (um 12 %), ist verständlich, da die Näherungsformel auf der Annahme eines stationären Zustandes beruht, was eine sofortige Population des T_1 -Zustandes impliziert. Dieser wird jedoch erst im Verlauf

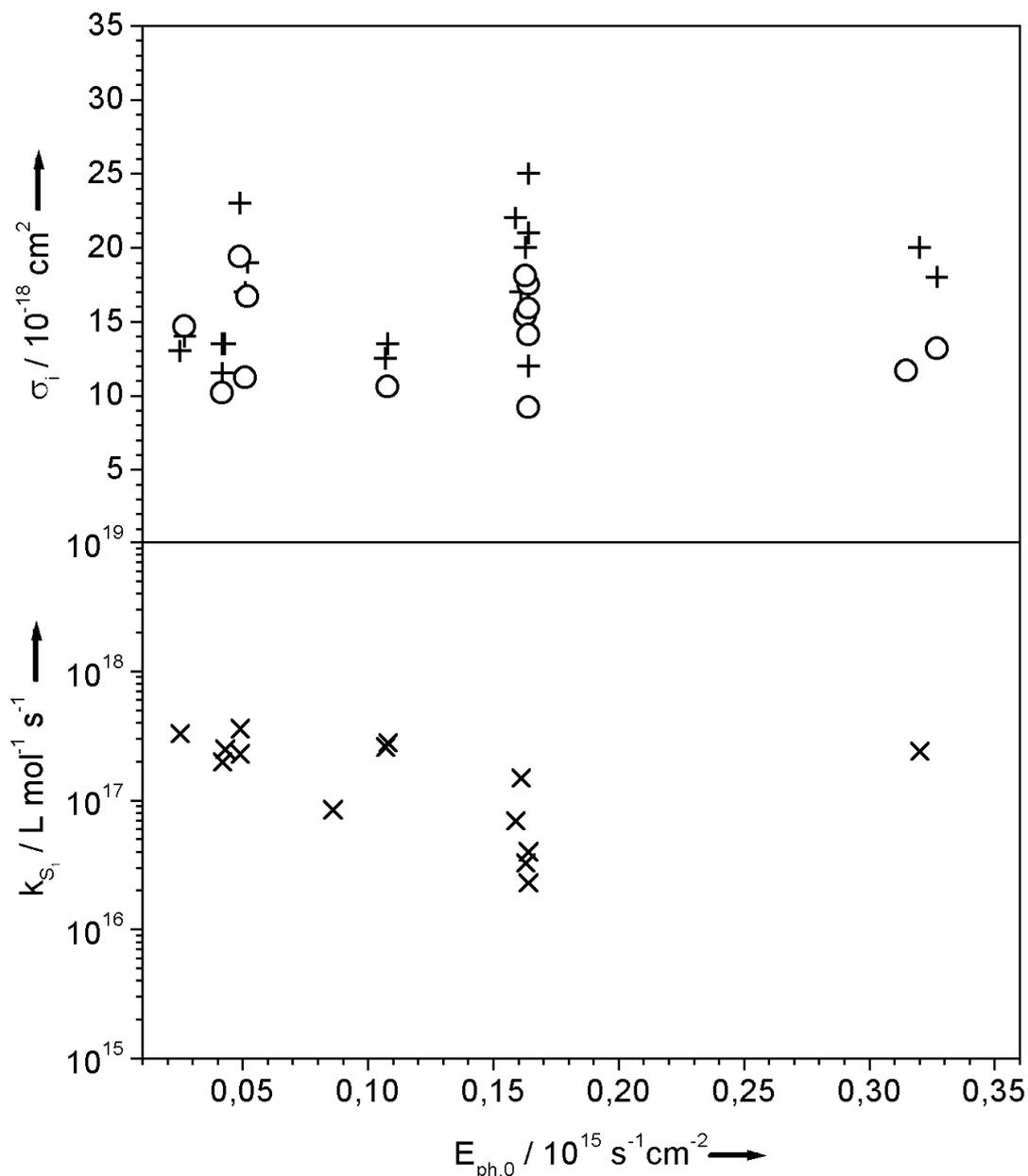


Abbildung 10: Ionisierungsquerschnitt σ_i und Geschwindigkeitskonstante k_{S_1} in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke $E_{ph,0}$. σ_i - bzw. k_{S_1} -Werte aus den Simulationsrechnungen: + bzw. x. σ_i -Werte aus der Näherungsformel: o.

von mehreren Sekunden populiert, was in den Simulationsrechnungen berücksichtigt wird. Für die Reaktionsgeschwindigkeit wird daher (bei gleichem σ_i -Wert) mit der Näherungsformel ein größerer Wert erhalten als aus den Simulationsrechnungen.

Der gemittelte σ_i -Wert liegt sehr nahe am Ionisierungsquerschnitt von Anilin im S_1 -Zustand in der Gasphase bei $\lambda = 294 \text{ nm}$ ($\sigma_i = 2,0 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$) [50].

Für k_{S_1} ergibt sich aus den Simulationsrechnungen ein Mittelwert von $1,72 \cdot 10^{17} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (siehe Tab. 2). Dieser Wert ist jedoch mit großer Unsicherheit behaftet. Zum einen streuen die aus den Simulationsrechnungen erhaltenen Einzelwerte erheblich, zum anderen hängen diese stark von der Wahl des Wertes für k_{dea} ab (vgl. Kapitel 3.5.1).

3.6 Wellenlängenabhängigkeit des Ionisierungsquerschnittes

Die bisherigen Untersuchungen des Ionisierungsquerschnittes wurden bei einer Bestrahlungswellenlänge von $\lambda = 313 \text{ nm}$ durchgeführt. Für TMPD im Grundzustand ist bekannt, dass der Photoionisierungsquerschnitt bei den verwendeten Wellenlängen von 190 bis 250 nm stark variiert [51]. Im folgenden wird untersucht, wie σ_i von TMPD im ersten angeregten Triplett-Zustand von λ abhängt. Hierzu werden die intensiven Emissionslinien des Hg-HD-Strahlers bei 254, 297, 302, 334 und 365 nm genutzt. Die mit der Näherungsformel (Gl. (14)) und durch Simulationsrechnungen erhaltenen Ergebnisse liegen nicht weit auseinander (siehe Kapitel 3.4.3). Der Einfachheit halber werden die σ_i -Werte deshalb mit Hilfe der Näherungsformel ermittelt.

In Abb. 11 ist der aus den Experimenten bei verschiedenen Bestrahlungswellenlängen erhaltene Ionisierungsquerschnitt σ_i in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und der Wellenlänge λ dargestellt. Zum Vergleich sind das in Argonmatrix bei 13 K aufgenommene UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ [10] (relative Absorbanz A_{rel} gegen $\tilde{\nu}$ und λ ; dieses Spektrum erstreckt sich im Unterschied zu den Spektren in Abb. 2 und 3 bis 222 nm) und das Triplett-Triplett (TT)- Absorptionsspektrum von TMPD (A_{rel} gegen $\tilde{\nu}$ und λ), aufgenommen in organischen Gläsern bei 77 K [52], abgebildet. σ_i ist im untersuchten Bereich stark wellenlängenabhängig. Es fällt auf, dass σ_i qualitativ mit dem TT- Absorptionsspektrum korrespondiert: der sehr niedrige σ_i -Wert bei 365 nm fällt mit dem absoluten Minimum im abgebildeten TT- Spektrum zusammen; der σ_i -Wert bei 334 nm korrespondiert mit einem lokalen Maximum im TT-Spektrum; bei 313 nm liegt der σ_i -Wert zwischen den Werten bei 365 und 334 nm, was zu einem weiteren lokalen Minimum im TT-Spektrum passt; σ_i erreicht bei 302 bzw. 297 nm den zweithöchsten bzw. höchsten berechneten Wert, was sich mit der Flanke (energieniedrige Seite) und dem Maximum der kürzestwelligen Bande im abgebildeten TT-Spektrum deckt.

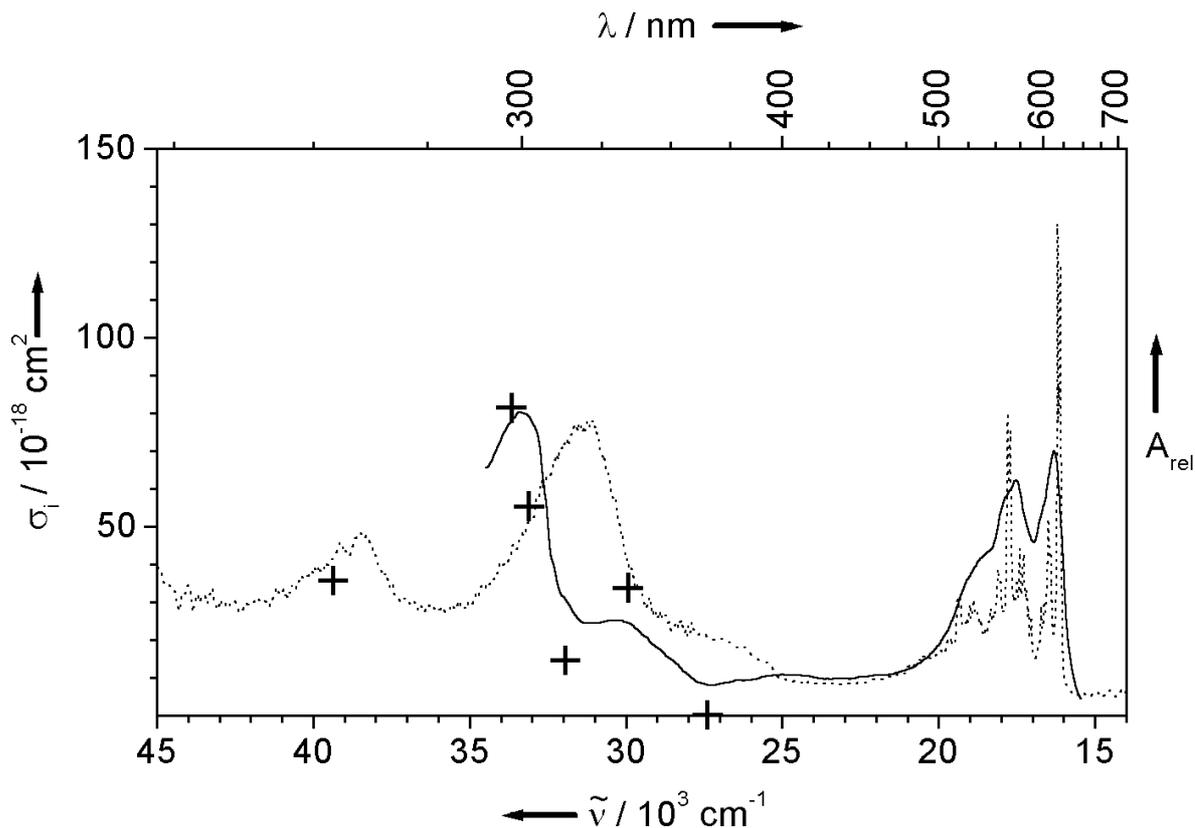


Abbildung 11: Ionisierungsquerschnitt σ_i (+) des ersten angeregten Triplett-Zustandes von TMPD, relative Absorbanz A_{rel} des UV/Vis-Absorptionsspektrums von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ (.....) [10], und A_{rel} des Triplett-Triplett-Absorptionsspektrums von TMPD (—) [52] in Abhängigkeit von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und der Wellenlänge λ .

Der σ_i -Wert bei 254 nm kann nicht direkt mit dem TT-Absorptionsspektrum verglichen werden, da dieses bei 290 nm endet. Vergleicht man jedoch das Absorptionsspektrum des Radikalkations mit dem TT-Absorptionsspektrum, so fällt auch hier die Ähnlichkeit der beiden Spektren auf. Die längstwellige Bande reicht in beiden Spektren von 470 bis 650 nm, und auch die entsprechenden Feinstrukturen korrelieren (unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Auflösung) miteinander. Die beiden folgenden Banden sind ebenfalls in beiden Spektren sichtbar und zeigen ein sehr ähnliches Intensitätsverhältnis sowie vergleichbare Bandenformen. Die beiden Banden im TT-Absorptionsspektrum sind jedoch zu kürzeren Wellenlängen verschoben (um ca. 2000 cm^{-1}). Geht man von der Annahme aus, dass sich das TT-Absorptionsspektrum auch bei Wellenlängen $\lambda < 295 \text{ nm}$ nicht wesentlich vom Spektrum des Radikalkations unterscheidet, so lässt sich auch der σ_i -Wert für 254 nm

unter Berücksichtigung der hypsochromen Verschiebung des TT-Spektrums mit diesem korrelieren.

Da der Ionisierungsquerschnitt bei nur sechs ausgewählten Wellenlängen ermittelt wurde, kann ein genauere Zusammenhang des TT-Absorptionsspektrums mit dem Kurvenverlauf des Ionisierungsquerschnitts nicht gegeben werden. Dies bleibt weiteren Arbeiten, z.B. mit einer durchstimmbaren Lichtquelle, vorbehalten. Es kann aber, begründet auf die stark unterschiedlichen Werte des Ionisierungsquerschnitts und deren Korrelation mit dem TT-Absorptionsspektrum, ein Zusammenhang der σ_i -Wellenlängenabhängigkeit mit der TT-Absorption angenommen werden. Es ist zu erwähnen, dass die in [53] angegebene Wellenlängenabhängigkeit von σ_i als Indiz für den Mechanismus der Autoionisation interpretiert wird.

4 Bildung persistenter Kontaktionenpaare (CIPs) aus TMPD und Tetrachlormethan

Wie bereits in Kapitel 3.1 in Abb. 2 und 3 erläutert, unterscheiden sich die UV/Vis-Absorptionsspektren von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ nur unerheblich, wenn CCl_4 statt CH_2Cl_2 als Akzeptor eingesetzt wird. Die Bildung matrixstabilisierter freier Radikalkationen (Free Radical Cations, FRCs) durch PET vom Donator- zum Akzeptormolekül in festem Edelgas ist allerdings nur gewährleistet, wenn die Konzentrationen der Dotierungsmittel ausreichend niedrig sind, was zu großen Abständen zwischen den erzeugten Ionen führt. Erhöht man die Ausgangskonzentrationen, wie z.B. für die in Kapitel 3.5 beschriebenen Simulationsrechnungen, so bilden sich beim Aufdampfen aus Donator- und Akzeptormolekülen teilweise Kontaktpaare und im Fall des $\text{TMPD} / \text{CCl}_4$ -Systems verändert sich die Form der längstwelligen Bande von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ – es werden zusätzlich zu den freien Radikationen Kontaktionenpaare (Contact Ion Pairs, CIPs) gebildet. Dieser Effekt wird im Fall des $\text{TMPD} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Systems nicht beobachtet (siehe auch Kapitel 3.5.1).

Im folgenden wird die Bildung persistenter CIPs durch PET in festen Edelgasen beschrieben. CIPs, die aus Radikationen organischer Moleküle gebildet werden, waren bisher nur als transiente Spezies bekannt, die beim Elektronentransfer (ET) in flüssiger Lösung (siehe z.B. [14 - 16]) auftreten.

4.1 UV/Vis-Absorptionsspektren der Kontaktionenpaare

4.1.1 CIPs in Argonmatrix

Abb. 12a zeigt den niederenergetischen Bereich des UV/Vis-Absorptionsspektrums von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ FRCs in festem Argon. Das Spektrum wurde mit CH_2Cl_2 als Akzeptor erhalten. Es unterscheidet sich nur geringfügig vom entsprechenden Spektrum, das mit CCl_4 erhalten wird, wenn dessen Ausgangskonzentration nicht merklich höher ist als 0,04 M (Ausgangskonzentration von $\text{TMPD} \lesssim 0,01$ M; bei diesen Werten ist ein Donatormolekül vom nächstgelegenen Akzeptormolekül im Durchschnitt etwa 20 Å entfernt, und nicht mehr als 3 % der Donatormoleküle sind in Kontakt mit einem Akzeptormolekül (siehe Kapitel 4.6).).

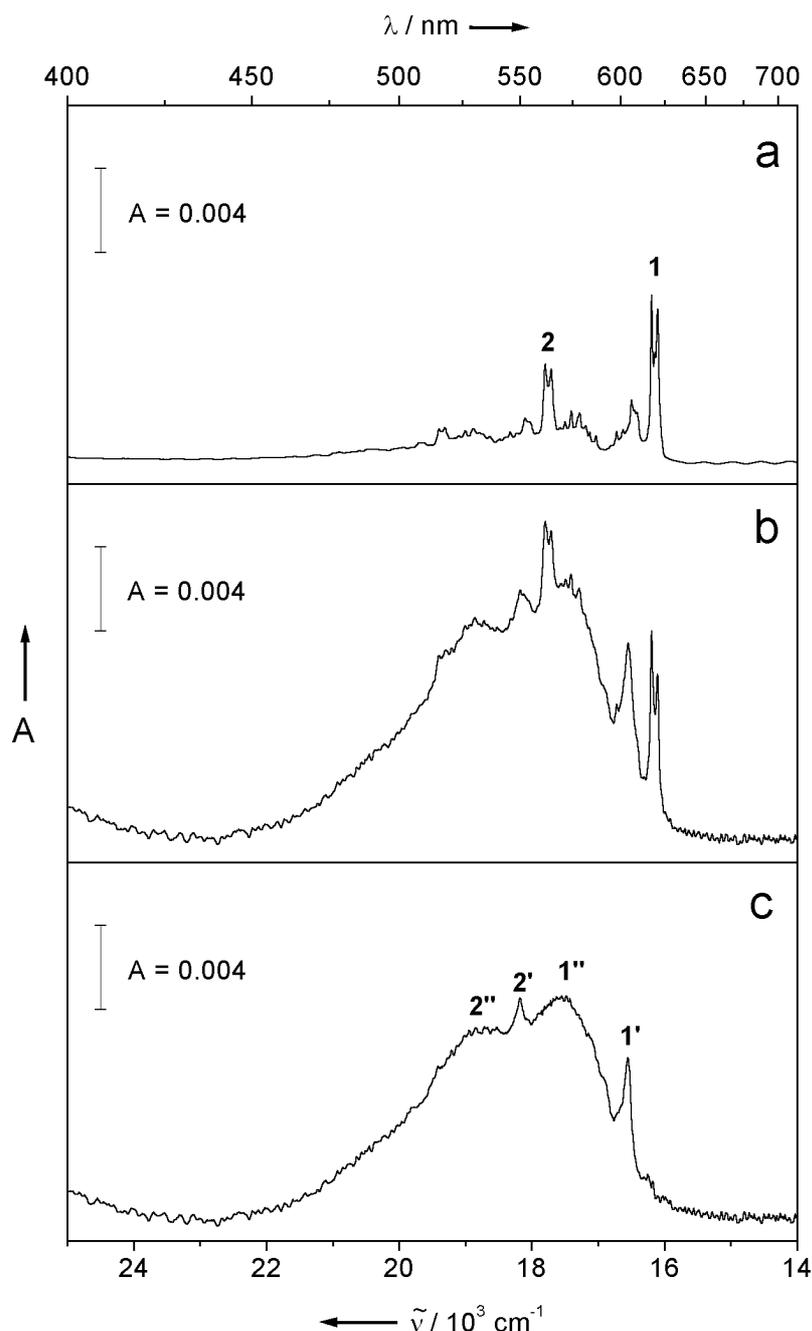


Abbildung 12: Gemessene UV/Vis-Absorptionsspektren (Absorbanz A gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) dotierter Argonmatrizen bei 13 K: (a) Spektrum der freien Radikalkationen (FRCs) von TMPD. (b) Spektrum einer TMPD- und CCl_4 -dotierten Matrix nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ bei relativ hoher Anfangskonzentration von CCl_4 (0,20 M). (c) Spektrum der Kontaktionenpaare (CIPs), erhalten durch Subtraktion des Spektrums in (a) von dem in (b). Die Schwingungsstrukturen 1' und 2' sowie 1'' und 2'' der CIP-Bande spiegeln unterschiedliche hypsochrome Verschiebungen der durch die Schwingungsteilbanden 1 und 2 charakterisierten FRC-Bande wieder.

Das Spektrum der Abb. 12b ist das Spektrum einer Argonmatrix, dotiert mit TMPD und einer großen Menge CCl_4 (Konzentrationen $0,81 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ bzw. $0,20 \text{ M}$), nach Bestrahlung mit einer Hg-HD-Lampe (Schichtdicke der Matrix $50 \mu\text{m}$, Bestrahlungswellenlänge 313 nm , Bestrahlungsstärke $0,42 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$, Bestrahlungszeit 10 min ; auch in den weiteren Experimenten zur CIP-Bildung ist im allgemeinen nur die Konzentration des Akzeptors erhöht). Das Spektrum unterscheidet sich erheblich vom Spektrum der FRCs. Allerdings treten die FRC-spezifischen Schwingungsteilbanden weiterhin auf. Dieser Befund legt nahe, dass das erhaltene Spektrum (Abb. 12b) aus der Überlagerung des FRC-Spektrums mit dem Spektrum eines oder mehrerer neuer Spezies resultiert. Wird eine Matrix an Stelle von CCl_4 mit CH_2Cl_2 dotiert, ergeben sich (selbst bei höherer Konzentration) keine Anzeichen für neue Spezies.

Abb. 12c zeigt das Differenzspektrum, das bei der Subtraktion des gewichteten Spektrums der FRCs (Abb. 12a) vom Spektrum in Abb. 12b erhalten wird. Der Gewichtungsfaktor wurde so gewählt, dass die dominierende Schwingungsteilbande der FRCs (bei 16190 cm^{-1}) im resultierenden Spektrum verschwindet. Das Spektrum besteht aus einer relativ unstrukturierten Bande mit zwei scharfen Spitzen 1' und 2' bei 16550 und 18170 cm^{-1} , einem breiten Maximum 1'' bei 17500 cm^{-1} und einer Schulter 2'' bei 19000 cm^{-1} .

Diese neue Bande wird $\text{TMPD}^{\bullet+}$ -Ionen, die sich in Kontakt mit ihren Gegenionen (vermutlich $\text{Cl}_2\text{CCl}^{\bullet}\dots\text{Cl}^-$ [47]) befinden, d.h. CIPs, zugeordnet. Diese Zuordnung basiert auf den folgenden Argumenten.

Die CIP-Bande ändert sich bei Variation der Anfangskonzentrationen des Donators und Akzeptors, der Bestrahlungsstärke und der Bestrahlungszeit nur hinsichtlich der Skalierung. Dies zeigt, dass das Spektrum zu einer Spezies gehört, die gegebenenfalls in verschiedenen Konfigurationen (verschiedenen Anordnungen eines Ions relativ zum anderen) mit konstanter Wahrscheinlichkeitsverteilung auftritt.

Die Intensität der CIP-Bande wächst mit der Anfangskonzentration der Akzeptor- *oder* Donatormoleküle (bei ansonsten unveränderten experimentellen Bedingungen). Folglich kann die zu untersuchende Spezies nicht aus Akzeptor- oder Donatormolekülen allein gebildet werden.

Wesentliche Merkmale der CIP-Bande ähneln denen der FRC-Bande: beide reichen von etwa 16 200 bis 23 000 cm^{-1} . Der integrale Absorptionskoeffizient beträgt für die FRCs $3,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-2}$ und für die CIPs $3,3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-2}$. Die beiden markanten Spitzen 1' und 2' des CIP-Spektrums liegen 1620 cm^{-1} auseinander. Dieser Wert stimmt nahezu mit der Wellenzahl von 1600 cm^{-1} überein, der der Differenz zwischen den Maxima der beiden Teilbanden 1 und 2 des FRC-Spektrums entspricht. Dies legt nahe, dass es sich bei beiden Spezies um die gleiche Schwingungsmode handelt. Das Maximum 1'' und die Schulter 2'' sind etwa 1500 cm^{-1} getrennt, was dem Abstand der Spitzen 1' und 2' sehr ähnlich ist.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass die CIP-Bande einer gewichteten Überlagerung von FRC-Banden zuzuschreiben ist. Diese sind, entsprechend unterschiedlicher CIP-Konfigurationen, verschiedenen stark relativ zur Bande der freien Radikalkationen (Abb. 1a) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Folglich resultieren die größten Beiträge zur CIP-Bande aus FRC-Banden die um etwa 1300 cm^{-1} (Abstand zwischen den absoluten Maxima der CIP- und FRC-Banden) verschoben sind.

Die Bandenverschiebungen der Kationen werden auf elektrostatische Effekte der Gegenionen zurückgeführt. Da die Form der CIP-Bande nicht von der Konzentration der Dotierungsmittel beeinflusst wird, kann der Abstand zwischen Ion und Gegenion nicht für die unterschiedlichen Verschiebungen verantwortlich sein. Die Verschiebungen sind vielmehr auf die unterschiedlichen Positionen zurückzuführen, die die Anionen relativ zu den Kationen innerhalb der CIPs annehmen. Zu erwähnen ist, dass eine kürzlich publizierte Pulsradiolyse-Untersuchung zeigt, dass die Absorptionsbande transienter CIPs aus 1,3,5-Trimethoxybenzol^{•+} und Cl^- ebenfalls relativ zur FRC-Bande leicht blauverschoben ist [54].

4.1.2 CIPs in Xenonmatrix

Abb. 13 zeigt das UV/Vis-Absorptionsspektrum einer mit TMPD und CCl_4 dotierten Xenonmatrix nach Bestrahlung. Das Spektrum in Abb. 13a wurde bei niedriger Akzeptorkonzentration ($[A]_0 = 0,04 \text{ M}$) erhalten und wird den FRCs zugeordnet. Verglichen mit dem Spektrum in Argon (Abb. 12a) ist die FRC-Bande in

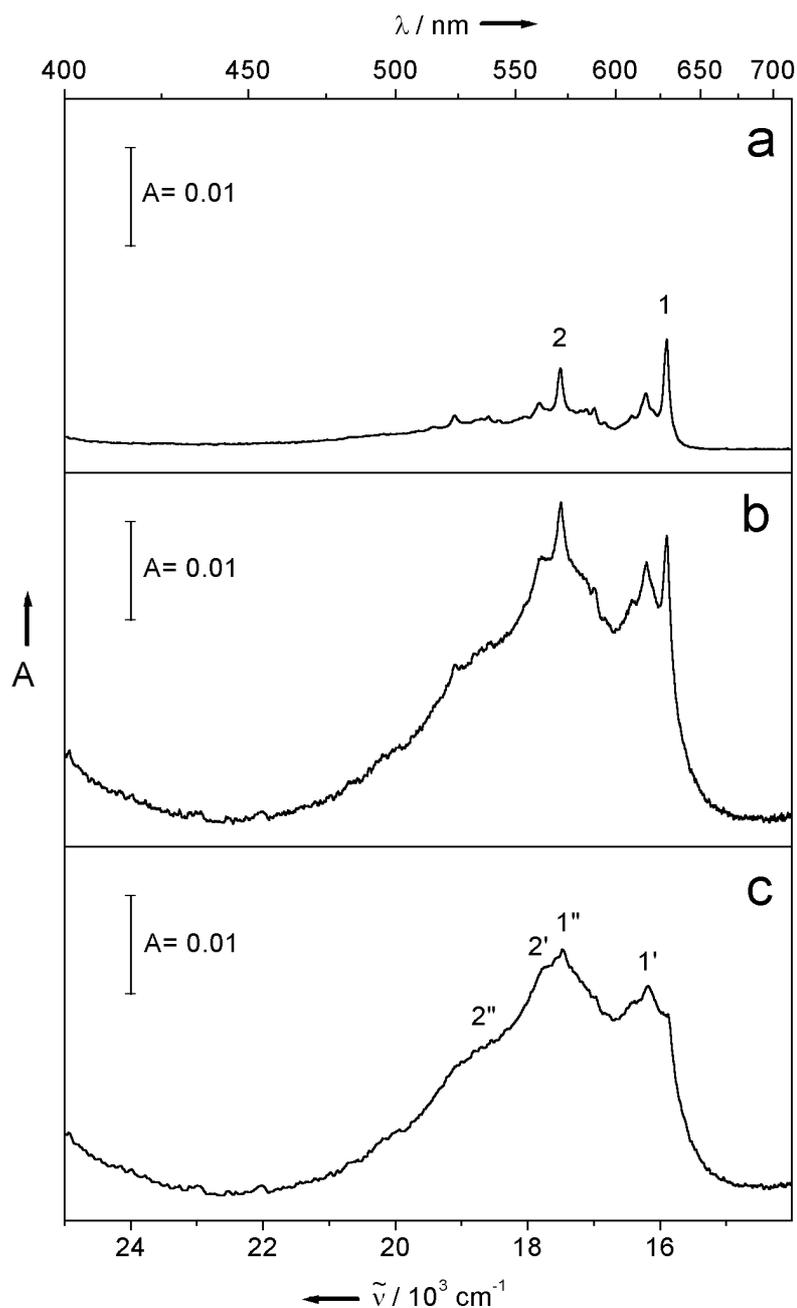


Abbildung 13: Gemessene UV/Vis-Absorptionsspektren (Absorbanz A gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) von TMPD- und CCl_4 -dotierten Xenonmatrizen bei 13 K: (a) Spektrum der freien $\text{TMPD}^{\bullet+}$ -Ionen (FRCs). (b) Spektrum nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ bei relativ hoher CCl_4 -Anfangskonzentration (0,20 M). (c) Spektrum der Kontaktionenpaare (CIPs), erhalten durch Subtraktion des Spektrums in (a) von dem in (b). Die Schwingungsstrukturen 1' und 2' sowie 1'' und 2'' der CIP-Bande spiegeln unterschiedliche hypsochrome Verschiebungen der durch die Schwingungsteilbanden 1 und 2 charakterisierten FRC-Bande wieder.

Abb. 13a weniger schwingungsaufgelöst und leicht zu längeren Wellenlängen verschoben. In Analogie zum entsprechenden Spektrum in Argon wird das bei hohen Akzeptorkonzentration ($[A]_0 = 0,20 \text{ M}$) erhaltene Spektrum (Abb. 13b, zu vergleichen mit Abb. 12b) auf gleichzeitige Bildung von FRCs und CIPs zurückgeführt. Demnach ist das entsprechende Differenzspektrum in Abb. 13c das Spektrum der CIPs. Wie im Fall von Argon (siehe Abb. 12c) ist das Spektrum als Überlagerung von mehr (etwa $1,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ für die Strukturen 1'' und 2'') oder weniger (etwa $0,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ für die Strukturen 1' und 2') stark verschobenen FRC-Banden zu verstehen. Die Schulter auf der niederenergetischen Seite von 1' ist ein verbliebener Rest der FRC-Bande 1.

Demnach ist die Bildung von Kontaktionenpaaren nicht auf Argon als Matrixmedium beschränkt. Auch in festem Xenon treten beim Bestrahlen des D/A-Systems TMPD / CCl_4 mit UV-Licht matrixstabilisierte Kontaktionenpaare auf. Vermutlich ist die Bildung matrixstabilisierter CIPs in Tieftemperaturmatrizen durch PET ein weiter verbreitetes Phänomen. Diese Annahme wird gestützt durch Untersuchungen des D/A-Systems N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin (TMB) / CCl_4 , wo ebenfalls CIPs in Argon- sowie Xenonmatrix entstehen [48, 55].

4.2 Quantenchemische Rechnungen zur Interpretation der UV/Vis-Absorptionsspektren der CIPs

Um die Interpretation der CIP-Bande als Überlagerung von verschobenen FRC-Banden zu stützen, wurden LNDO/S PERTCI-Rechnungen des $\text{TMPD}^{\bullet+}$ -Ions in Gegenwart von F^- als einfachem Gegenion durchgeführt (Chlor ist bisher in der LNDO/S PERTCI-Methode nicht parametrisiert). Das Anion wurde in verschiedenen repräsentativen (möglichen CIP-Konfigurationen entsprechenden) Positionen um das Kation angeordnet. Die Wellenzahlverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ wie auch die erhaltenen Oszillatorenstärken f des ersten elektronischen Übergangs von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ sind in Abb. 14 angegeben. Wenn F^- im Abstand von 3 bzw. 4 Å über dem Zentrum des $\text{TMPD}^{\bullet+}$ -Ringes liegt, werden hypsochrome Verschiebungen von 1800 bzw. 900 cm^{-1} berechnet. Diese Werte stehen im Einklang mit der für die Feinstrukturen 1'' und 2'' des gemessenen CIP-Spektrums (Abb. 12) ermittelten Verschiebung von 1300 cm^{-1} (siehe. Kapitel 4.1.1). Wenn F^- in der Molekülebene angeordnet wird, werden jedoch bathochrome Verschiebungen erhalten. Da solche Verschiebungen nicht im gemessenen Spektrum beobachtet werden, kann daraus geschlossen werden, dass CIP-

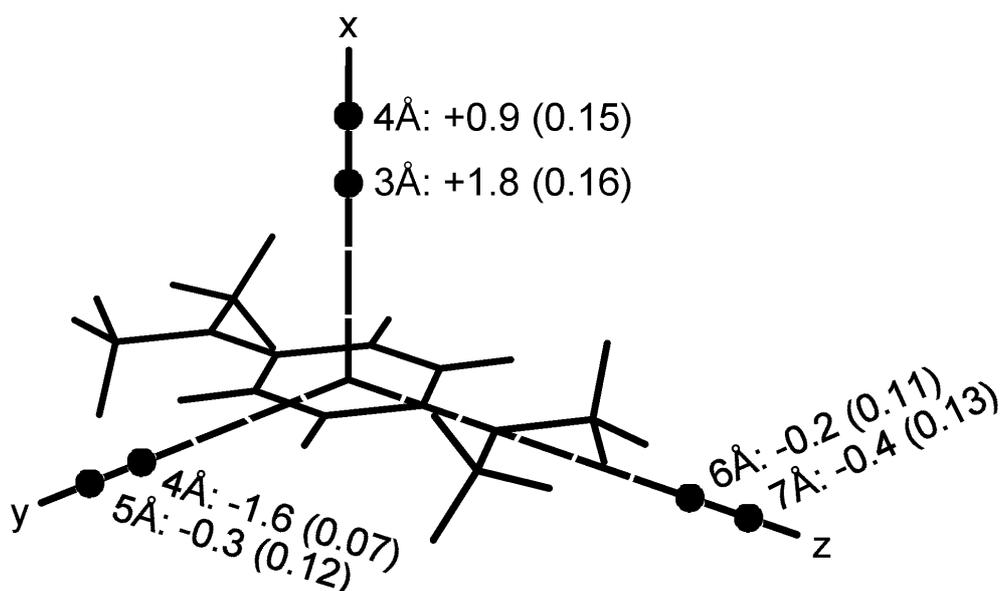


Abbildung 14: Wellenzahlverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ (in 10^3 cm^{-1}) und Oszillatorenstärken f (in Klammern), berechnet mit der LNDO/S (local neglect of differential overlap / for spectroscopy) PERTCI (perturbational configuration interaction) -Methode, für den ersten elektronischen Übergang des TMPD^{*+} -Ions in Gegenwart eines Fluoridions (F^-), das an den mit • gekennzeichneten Stellen auf den Achsen positioniert ist. Die Referenzwerte für das Kation in Abwesenheit von F^- sind $\tilde{\nu} = 19,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und $f = 0,14$.

Konfigurationen mit dem Anion in der Molekülebene nicht auftreten. Es ist zu vermuten, dass die PET-Reaktion in der entsprechenden Konfiguration des Neutrale-Molekül-Paares gehindert ist. Die relativ kleinen Verschiebungen der Strukturmerkmale 1' und 2' in Abb. 12 können CIP-Konfigurationen mit Anionen in speziellen Schräglagen zum Kation zugeordnet werden. Es ist hinzuzufügen, dass sich, den Rechnungen nach, die Bandenintensitäten von CIPs und FRCs nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Dies wird durch die gemessenen Spektren bestätigt (integraler Absorptionskoeffizient für FRCs und CIPs: $0,38$ bzw. $0,33 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-2}$).

4.3 Photoionisierung von TMPD in Tetrachlormethan- und Dichlormethan-Matrizen

Abb. 15a zeigt das Spektrum einer bestrahlten, mit TMPD versetzten CCl_4 -Matrix. Das Spektrum gleicht Spektren freier Radikalkationen in flüssiger Lösung bzw. organischen Gläsern bezüglich der Position der zwei charakteristischen Maxima und deren relativen Höhen (siehe z.B. [36, 37]). Merkmale, die auf die Bildung von

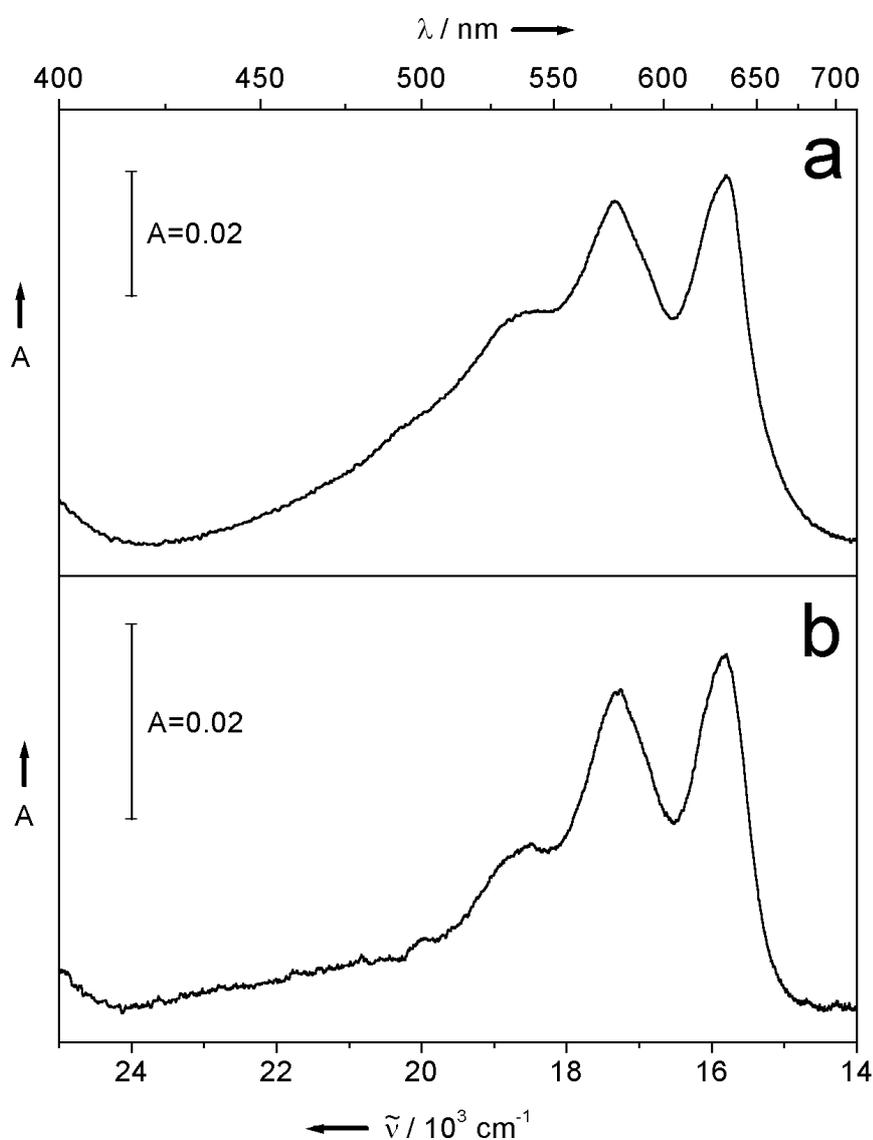


Abbildung 15: Gemessene UV/Vis-Absorptionsspektren (Absorbanz A gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) einer mit TMPD dotierten (a) CCl_4 -Matrix und (b) CH_2Cl_2 -Matrix bei 13 K nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm.

CIPs schließen lassen, sind in diesem Spektrum nicht zu beobachten. Es ist daher davon auszugehen, dass in der CCl_4 -Matrix (im wesentlichen) FRCs statt CIPs gebildet werden.

CH_2Cl_2 (mit TMPD) in festen Edelgasen zeigt keinerlei Tendenz zur Bildung von CIPs. Das Spektrum von bestrahltem TMPD in einer reinen CH_2Cl_2 -Matrix (Abb. 15b) unterscheidet sich nur unwesentlich vom entsprechenden Spektrum in der CCl_4 -Matrix (Abb. 15a). Dieser Befund stützt die obige Annahme, dass in festem CCl_4 FRCs anstelle der erwarteten CIPs gebildet werden. Das Ergebnis ist überraschend, da alle Donatormoleküle von Akzeptormolekülen umgeben sind. Eine Erklärung für den scheinbaren Widerspruch wird in Kapitel 4.5 gegeben.

4.4 Kinetik der simultanen Bildung von Radikalkationen und CIPs in Edelgasmatrizen

Um die gleichzeitige Bildung von CIPs und FRCs in den Matrix- Experimenten quantitativ verstehen zu können, wurden die entsprechenden Konzentrationen als Funktion der Bestrahlungszeit t bei verschiedenen Bestrahlungsstärken in zwei Regionen der gleichen Matrix untersucht. Abb. 16 zeigt ein typisches Ergebnis für TMPD / CCl_4 in Argon, Abb. 17 entsprechend für TMPD / CCl_4 in Xenon. Da die Ergebnisse für beide Edelgasmedien nicht wesensverschieden sind, werden die kinetischen Untersuchungen auf Argon beschränkt.

Bei niedrigen Umsätzen des Donators steigt die Konzentration der FRCs (Abb. 16a) und CIPs (Abb. 16b) linear mit t für die verwendeten Bestrahlungsstärken an. Bei höheren Umsätzen steigt die Konzentration mit t immer langsamer an. Die beobachtete Linearität deutet darauf hin, dass für die ersten Bestrahlungsperioden Effekte wie Veränderungen in der Absorbanz (bedingt durch Veränderungen in der Zusammensetzung der festen Lösung), Rückreaktionsprozesse oder Sättigung des Photoionisierungsprozesses in der gesamten Matrix zu vernachlässigen sind.

Die folgende Herleitung von Geschwindigkeitsgleichungen ist begrenzt auf den Zeitbereich, in dem die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes v_p (mit P = FRC oder CIP) konstant ist.

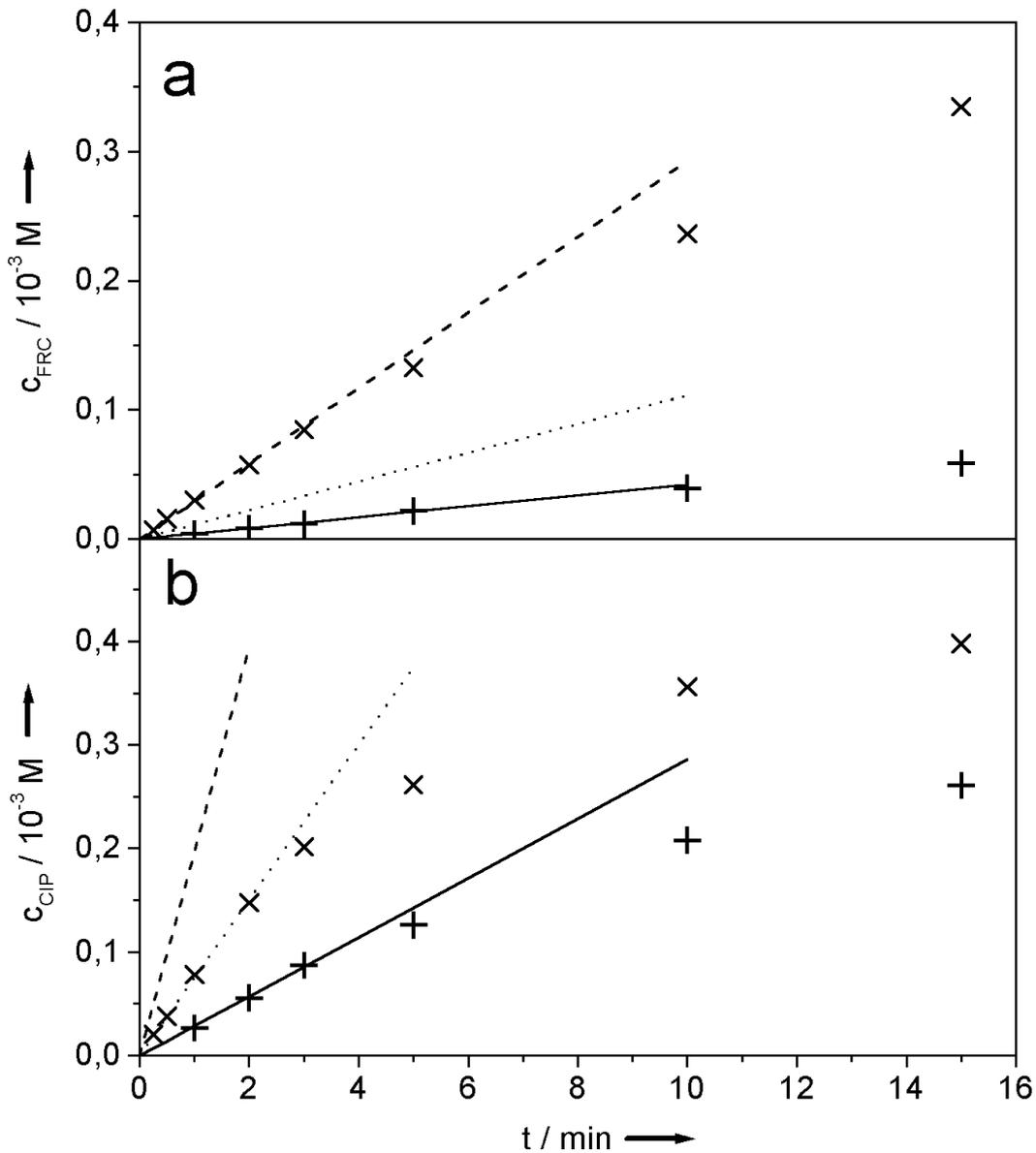


Abbildung 16: Konzentrationen von (a) freien Radikalkationen (FRCs) c_{FRC} und (b) Kontaktionenpaaren (CIPs) c_{CIP} als Funktion der Bestrahlungszeit t einer Argonmatrix der Schichtdicke $d = 50 \mu\text{m}$ bei 13 K, dotiert mit TMPD (0,0081 M) und CCl_4 (0,20 M) und bestrahlt mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$. Die gemessenen Datenpunkte für die niedrige ($0,42 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) bzw. hohe ($1,09 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) Bestrahlungsstärke $E_{\text{ph},0}$ sind mit + bzw. \times markiert. Die durchgezogen gezeichneten Geraden wurden durch lineare Anpassung an die bei der niedrigen Bestrahlungsstärke resultierenden Datenpunkte erhalten. Die gestrichelt bzw. gepunktet gezeichneten Geraden wurden, ausgehend von den durchgezogenen Geraden, durch Anwendung der Gln. (23) bzw. (26) (Anfangsgeschwindigkeiten der FRC- bzw. CIP-Bildung) erhalten. Die Abbildung zeigt, dass die FRC-Bildung ein Zweiphotonen- und die CIP-Bildung ein Einphotonenprozess ist.

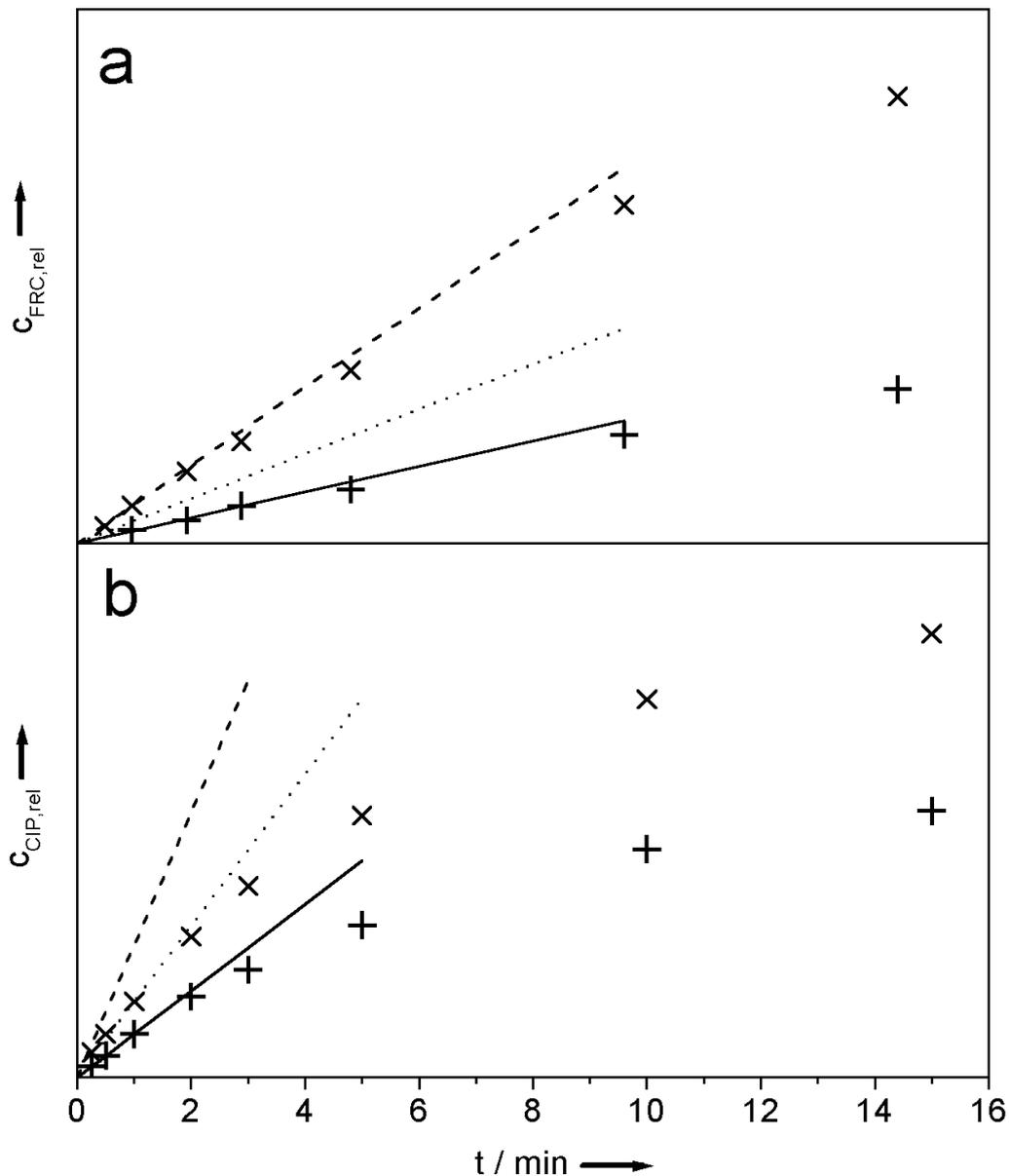


Abbildung 17: Relative Konzentrationen von (a) freien Radikalkationen (FRCs) $c_{\text{FRC,rel}}$ und (b) Kontaktionenpaaren (CIPs) $c_{\text{CIP,rel}}$ als Funktion der Bestrahlungszeit t einer Xenonmatrix der Schichtdicke $d = 6 \mu\text{m}$ bei 13 K, dotiert mit TMPD (0,011 M) und CCl_4 (0,16 M) und bestrahlt mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$. Die gemessenen Datenpunkte für die niedrige ($0,55 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) bzw. hohe ($0,98 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) Bestrahlungsstärke $E_{\text{ph},0}$ sind mit + bzw. \times markiert. Die durchgezogen gezeichneten Geraden wurden durch lineare Anpassung an die bei der niedrigen Bestrahlungsstärke resultierenden Datenpunkte erhalten. Die gestrichelt bzw. gepunktet gezeichneten Geraden wurden, ausgehend von den durchgezogenen Geraden, durch Anwendung von Gl. (23) bzw. (26) (Anfangsgeschwindigkeiten der FRC- bzw. CIP-Bildung) erhalten. Die Abbildung zeigt, dass die FRC-Bildung ein Zweiphotonen- und die CIP-Bildung ein Einphotonenprozess ist.

$$v_p \equiv v_p(x) = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_x \equiv \frac{d[P]}{dt} \quad (21)$$

Da die Matrix das ionisierende Licht, bedingt durch den Donator, stark absorbiert, sind die lokalen Produktbildungsgeschwindigkeiten deutlich vom Abstand x von der Matrixoberfläche abhängig. Folglich muss $v_p(x)$ über die gesamte Matrixdicke d gemittelt werden:

$$\bar{v}_p = \frac{1}{d} \int_0^d v_p(x) dx \quad (22)$$

Es wird angenommen, dass sich nur ein kleiner Anteil α der D-Moleküle so in Kontakt zu A-Molekülen befindet, dass CIPs gebildet werden können. Alle anderen D-Moleküle werden als *freie* Spezies angesehen, die durch TPI zu FRCs umgesetzt werden können (siehe Kapitel 3.2). Weiterhin wird angenommen, dass der Elektronentransfer, der zur Bildung der CIPs führt, aus dem S_1 -Zustand erfolgt und somit als OPI-Prozess abläuft.

Die Bildung der CIPs aus dem S_1 -Zustand steht im Einklang mit Phosphoreszenz-Experimenten an TMPD- und CCl_4 -dotierten Argonmatrizen. Die für Matrizen unterschiedlicher CCl_4 -Konzentrationen erhaltenen Phosphoreszenzabklingkurven unterscheiden sich, abgesehen von Skalierungsfaktoren, nicht von den Kurven für CCl_4 -freie Matrizen (siehe Abb. 18). Weiterhin zeigt TMPD in CCl_4 -Matrix keine Phosphoreszenz und nur äußerst schwache Fluoreszenz. Diese Beobachtungen legen nahe, dass die gemessene Phosphoreszenz nur auf TMPD-Molekülen beruht, die nicht geeignet positioniert sind, um CIPs zu bilden, und dass der einphotoneninduzierte Elektronentransfer nur dann auftritt, wenn Donator- und Akzeptormoleküle in Kontakt sind; in diesem Fall wird das Elektron ausschließlich aus dem S_1 -Zustand übertragen.

Die Reaktionsschritte des verwendeten kinetischen Modells zur Bildung der FRCs durch TPI und der CIPs durch OPI sind schematisch in Abb. 19 dargestellt (durchgezogene Pfeile: Strahlungsprozesse, gepunktete Pfeile: strahlungslose Prozesse; σ_a und σ_i : Absorptions- bzw. Ionisierungsquerschnitt; E_{ph} : Bestrahlungsstärke; k_f , k_{isc} , k_p und k_{nr} : Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz, des Intersystem Crossings, der Phosphoreszenz und der strahlungslosen (non-radiative)

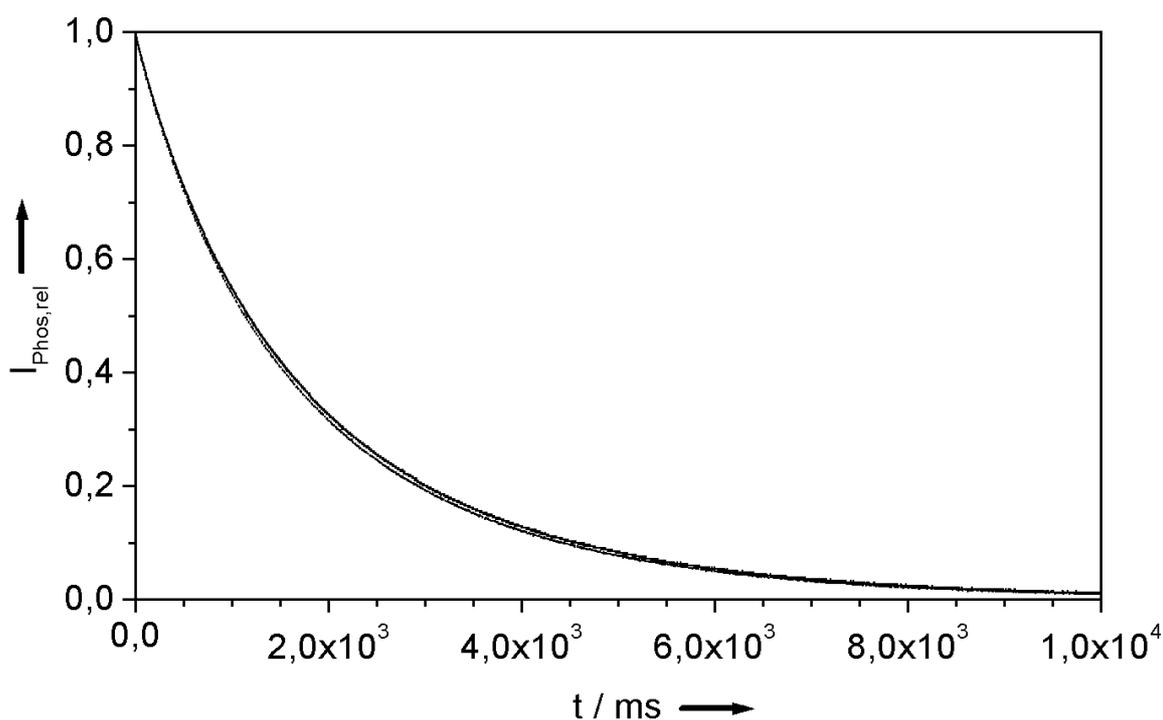


Abbildung 18: Phosphoreszenzabklingkurven (relative Phosphoreszenzintensität $I_{Phos,rel}$ in Abhängigkeit von der Abklingzeit t) zweier mit TMPD dotierter Argonmatrizen. Im einen Fall ist die Matrix zusätzlich mit CCl_4 dotiert (obere Kurve), im andern Fall wurde kein Akzeptor zugesetzt (untere Kurve). Die Kurven sind nahezu gleich ($c_{CCl_4} = 0,40$ M, $c_{TMPD} = 0,99 \cdot 10^{-2}$ M bzw. $1,20 \cdot 10^{-2}$ M).

Desaktivierung des Triplett-Zustandes; k_{CIP} und k_{DA} : Geschwindigkeitskonstanten der CIP-Bildung und der strahlungslosen Desaktivierung von $^1D^*$ in Kontakt mit A; der S_1 -Zustand von D wird durch die Absorption eines Photons direkt oder über einen höher angeregten Zustand, der schnell durch innere Umwandlung (Internal Conversion) desaktiviert wird, erreicht).

Berücksichtigt man, dass sich nur ein kleiner Anteil α der D-Moleküle so in Kontakt zu A-Molekülen befindet, dass CIPs gebildet werden können, so folgt aus Gl. (14):

$$\bar{v}_{FRC} = \frac{1}{2 N_A d} \cdot \frac{k_{isc}}{k_f + k_{isc}} \cdot \frac{1}{k_p + k_{nr}} (1 - \alpha) \sigma_i E_{ph,0}^2 (1 - 10^{-2A}) \quad (23)$$

Für die CIP-Bildung gelten folgende Gleichungen:

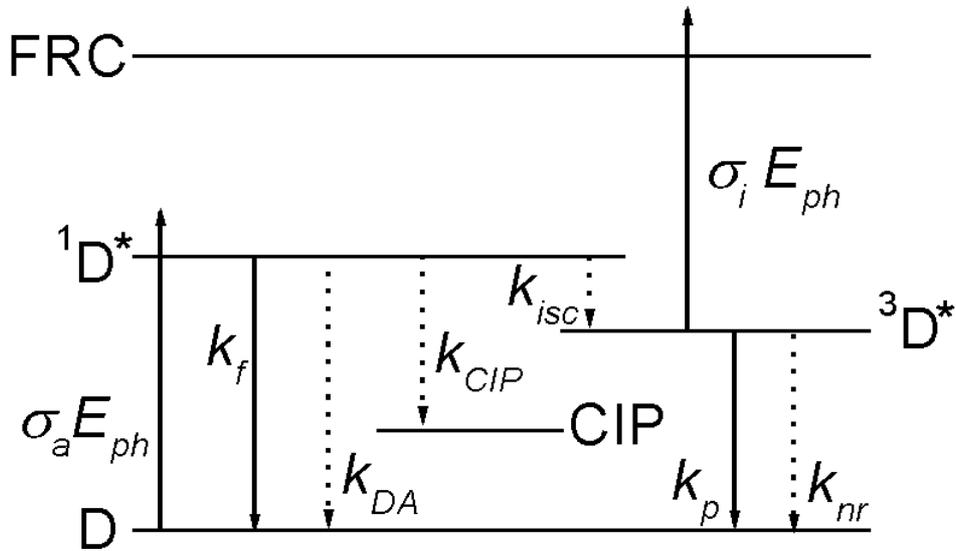


Abbildung 19: Schematisches Energieniveaudiagramm mit den Reaktionsschritten des kinetischen Modells, das die gleichzeitige Bildung von Kontaktionenpaaren (CIPs) und freien Radikalkationen (FRCs) in Edelgasmatrix beschreibt. CIPs werden durch Einphotonenionisierung (OPI) aus den jeweiligen Donatormolekülen (D) gebildet, die sich in geeigneter Position in Kontakt mit Akzeptormolekülen (A) befinden. Die übrigen Donatormoleküle können FRCs durch Zweiphotonenionisierung (TPI) bilden. Durchgezogene Pfeile: Strahlungsprozesse; gepunktete Pfeile: strahlungslose Prozesse; $^1D^*$ und $^3D^*$: D im angeregten Singulett- bzw. Triplett-Zustand; σ_a und σ_i : Querschnitte der Absorption bzw. der Ionisierung; E_{ph} : Bestrahlungsstärke; k_f , k_{isc} , k_p und k_{nr} : Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz, des Intersystem Crossings, der Phosphoreszenz und der strahlungslosen Desaktivierung des Triplett-Zustandes; k_{CIP} und k_{DA} : Geschwindigkeitskonstanten der CIP-Bildung bzw. der strahlungslosen Desaktivierung von $^1D^*$ in Kontakt mit A.

$$v_{CIP} = k_{CIP} [^1D^*], \quad (24)$$

$$\frac{d[^1D^*]}{dt} = \sigma_a E_{ph} [D] \alpha - (k_{CIP} + k_{DA} + k_f + k_{isc}) [^1D^*] = 0, \quad (25)$$

wobei $^1D^*$ sich hier auf diejenigen Donatormoleküle bezieht, die im Stande sind, CIPs mit benachbarten A Molekülen zu bilden, und

$$\bar{v}_{CIP} = \frac{1}{N_A d} \phi_{CIP} \alpha E_{ph,0} (1 - 10^{-A}). \quad (26)$$

ϕ_{CIP} bezeichnet die Quantenausbeute der CIP-Bildung:

$$\phi_{\text{CIP}} = \frac{k_{\text{CIP}}}{k_{\text{CIP}} + k_{\text{DA}} + k_f + k_{\text{isc}}}. \quad (27)$$

Die Formeln für \bar{v}_{FRC} und \bar{v}_{CIP} (Gln. (23) und (26)) wurden zur Interpretation der untersuchten Produktkonzentrationen als Funktion der Bestrahlungszeit t (Abb. 16) benutzt. Es sollte erwähnt werden, dass die Formeln nicht die Dunkelphasen, die zur Aufzeichnung der Spektren benötigt werden, berücksichtigen. Tests, die auf der numerischen Lösung der Differentialgleichungen unter Berücksichtigung der Dunkelphasen basieren, haben gezeigt, dass die genannte Vereinfachung unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen keinen nennenswerten Einfluss hat [48].

Gemäß Gln. (23) und (26) hängen die Bildungsgeschwindigkeiten von FRCs und CIPs quadratisch bzw. linear von $E_{ph,0}$ ab. Die Abhängigkeit von der Absorbanz A impliziert, dass die Geschwindigkeiten bei niedriger Donator-Dotierung proportional zu $[D]_0$ sind, und dass die Photoreaktionen homogen in der Matrix verlaufen. Bei hoher Dotierung ist die Geschwindigkeit unabhängig von $[D]_0$ und die Photoreaktionen laufen nahe der Matrixoberfläche ab. Es sollte erwähnt werden, dass selbst für zwei Regionen der selben Matrix die Absorbanz wegen inhomogener Verteilung der Dotiersubstanzen leicht unterschiedlich sein kann.

Die Geraden in Abb. 16 und 17 wurden wie folgt erhalten: zuerst wurden die durchgezogen gezeichneten Geraden (—) durch lineare Anpassung an die ersten Datenpunkte, die zur niedrigen Bestrahlungsstärke gehören, erhalten. Die oberen (----) und die mittleren (.....) Geraden wurden, ausgehend von den durchgezogenen Geraden, durch Anwendung der Gln. (23) bzw. (26) (Anfangsgeschwindigkeiten der FRC- bzw. CIP-Bildung) erhalten. Die Datenpunkte der FRC- und CIP-Bildung liegen für niedrige Bestrahlungszeiten t perfekt auf den oberen bzw. mittleren Geraden. Daraus muss geschlossen werden, dass die FRC-Bildung als Zweiphotonen- und die CIP-Bildung als Einphotonenprozess abläuft.

Es sollte angemerkt werden, dass die unterschiedliche $E_{ph,0}$ -Abhängigkeit der CIP- und FRC-Bildungsgeschwindigkeiten benutzt werden kann, um die relative Ausbeute der einen Spezies gegenüber der anderen zu optimieren. Die Nutzung des

eher trivialen Effektes von α auf \bar{v}_{FRC} und \bar{v}_{CIP} (durch Veränderung von $[A]_0$) ist in der Praxis begrenzt, da die optische Qualität von Matrizen mit größeren Anteilen an CCl_4 ($[A]_0 > 0,4 \text{ M}$) stark abnimmt. Erst reine, mit TMPD dotierte CCl_4 bzw. CH_2Cl_2 -Matrizen (siehe Kapitel 4.4.2) besitzen wieder ausreichende optische Qualität.

4.5 Kinetik der Photoionisierung von TMPD in Tetrachlormethan- und Dichlormethan-Matrizen

Wie bereits in Kapitel 4.3 gezeigt, führt PET in festem CCl_4 , ebenso wie in festem CH_2Cl_2 , zu FRCs, obwohl bei CCl_4 die Bildung von CIPs zu erwarten gewesen wäre. In Abb. 20a sind die relativen Konzentrationen der FRCs $c_{\text{FRC,rel}}$ als Funktion der Bestrahlungszeit t für unterschiedliche Bestrahlungsstärken in den beiden Regionen ein und der selben mit UV-Licht bestrahlten TMPD-dotierten CCl_4 -Matrix dargestellt. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe der entsprechenden PET-Reaktion in CH_2Cl_2 -Matrix sind in Abb. 20b dargestellt.

Bei ausreichend niedrigen Umsätzen des Donators steigt die Konzentration der FRCs in beiden Fällen linear mit t für die verwendete Bestrahlungsstärke an. Bei höheren Umsätzen steigt die Konzentration mit t immer langsamer an. Die Geraden in Abb. 20 wurden in der selben Weise wie im Fall der Abb. 16 und 17 erhalten (siehe Kapitel 4.1.1).

Wie Abb. 20 entnommen werden kann, liegen die Datenpunkte der FRC-Bildung für niedrige Bestrahlungszeiten t perfekt auf der mittleren Geraden. Somit hängt die Bildungsgeschwindigkeit der FRCs, in Übereinstimmung mit Gl. (26), linear von $E_{ph,0}$ ab. Die FRC-Bildung läuft also als Einphotonenprozess ab, im Unterschied zur FRC-Bildung in festen Edelgasen. Vermutlich wirken CIPs beim Einphotonenprozess als transiente Spezies, von denen ein Elektron zu einem entfernteren CCl_4 -Molekül wandert (siehe hierzu auch Kapitel 4.6). Es ist bekannt, dass in flüssigem CCl_4 wie auch in CCl_4 enthaltenden flüssigen Lösungen Donator-Radikalkationen ebenfalls durch OPI gebildet werden [14, 15, 56]. In diesen Fällen führen die zuerst gebildeten transienten CIPs durch Diffusion zu (solvatisierten) FRCs.

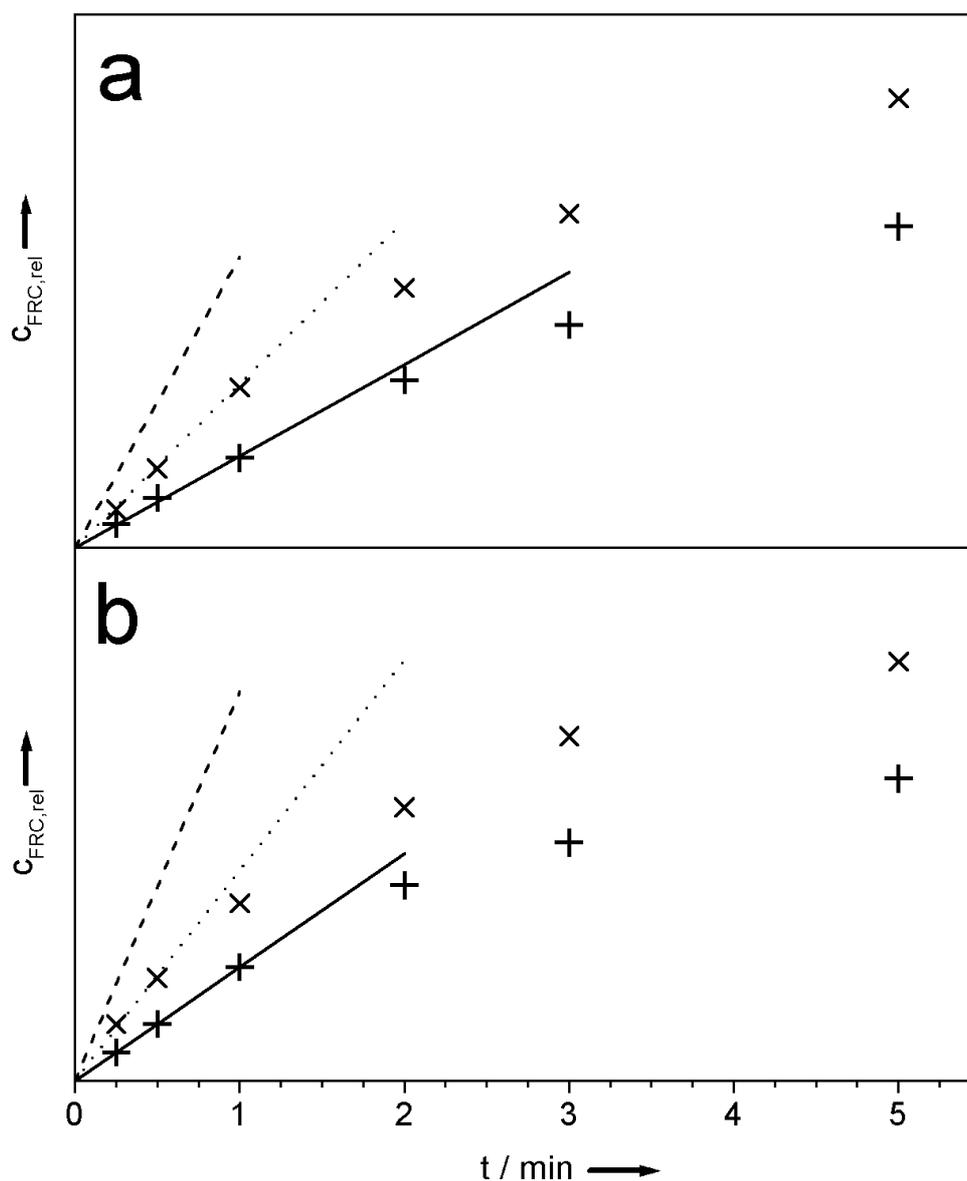


Abbildung 20: Relative Konzentration von freien Radikalkationen (FRCs) $c_{\text{FRC,rel}}$ als Funktion der Bestrahlungszeit t für (a) eine CCl_4 -Matrix (Schichtdicke $d = 5 \mu\text{m}$) und (b) eine CH_2Cl_2 -Matrix ($d = 8 \mu\text{m}$) bei 13 K, dotiert mit TMPD ($1,42 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ und $1,53 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ bzw. $1,12 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ und $1,01 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) und bestrahlt mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$. Die gemessenen Datenpunkte für die niedrigen ($4,99 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ und $3,94 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) bzw. hohen ($8,84 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ und $7,30 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) Bestrahlungsstärken $E_{\text{ph},0}$ sind mit + bzw. \times markiert. Die durchgezogen gezeichneten Geraden wurden durch lineare Anpassung an die bei niedriger Bestrahlungsstärke resultierenden Datenpunkte erhalten. Die gestrichelt bzw. gepunktet gezeichneten Geraden wurden, ausgehend von den jeweils durchgezogenen Geraden, durch Anwendung von Gln. (23) und (26) erhalten. Die Abbildung zeigt, dass die FRC-Bildung in beiden Fällen als Einphotonenprozess abläuft.

4.6 Quantenausbeute der CIP-Bildung

Im folgenden wird versucht, eine Vorstellung von den Werten der Größen ϕ_{CIP} und α zu bekommen, welche im Rahmen des gewählten kinetischen Modells bedeutenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der CIP-Bildung haben (siehe Gl. (26)). Die nachfolgenden Betrachtungen können nur als Abschätzung angesehen werden (nicht zuletzt weil die Bestimmung absoluter CIP-Konzentrationen aus den Spektren bei niedrigen Umsätzen sehr schwierig ist).

Gl. (26) erlaubt, das Produkt $\phi_{\text{CIP}} \alpha$ aus den Experimenten in festem Argon bei $[A]_0 = 0,20 \text{ M}$ und $0,40 \text{ M}$ zu $0,02$ bzw. $0,04$ abzuschätzen. Unter der Annahme, dass Gl. (26) auch auf die einphotoneninduzierte Bildung von FRCs in festem CCl_4 (über transiente CIPs, siehe oben) angewendet werden kann, ergibt sich in diesem Fall für $\phi_{\text{CIP}} \alpha$ ein Wert von $0,4$. Da davon auszugehen ist, dass jedes Donatormolekül mindestens ein für den ET-Prozess geeignet angeordnetes Akzeptormolekül zum Nachbarn hat, ist für α ein Wert von nahezu eins zu erwarten, wodurch für ϕ_{CIP} ein Wert von $0,4$ resultiert. Der Befund, dass TMPD in festem CCl_4 nicht phosphoresziert und nur sehr schwach fluoresziert, legt nahe, dass k_f und k_{isc} in Gl. (27) vernachlässigt werden können; somit hat k_{DA} einen ähnlichen Wert wie k_{CIP} . Vermutlich erfolgt die k_{DA} entsprechende strahlungslose Desaktivierung von $^1\text{D}^*$ durch Elektronentransfer zu A, unmittelbar gefolgt vom Elektronen-Rücktransfer, der zu den Grundzuständen von D und A führt.

Für Edelgasmatrixen kann α aus dem Sättigungsverhalten der CIP-Bildung (siehe Abb. 21) ermittelt werden. Bei langen Bestrahlungszeiten konvergiert die CIP-Konzentration zu einem Grenzwert, der nicht von der verwendeten Bestrahlungsstärke, jedoch von $[A]_0$ abhängt. Dieser Befund deutet darauf hin, dass schließlich der gesamte Anteil α von D-Molekülen zu CIPs umgewandelt wird. Man erhält für $[A]_0 = 0,20 \text{ M}$ und $0,40 \text{ M}$ α -Werte von 8% bzw. 14% , woraus sich für ϕ_{CIP} bei beiden Konzentrationen ein Wert von $0,3$ ergibt. Dieser Wert ist dem in festem CCl_4 sehr ähnlich. Dementsprechend kann angenommen werden, dass die Anfangsschritte der OPI in beiden Medien die gleichen sind, und dass die Geschwindigkeiten dieser Schritte recht ähnlich sind.

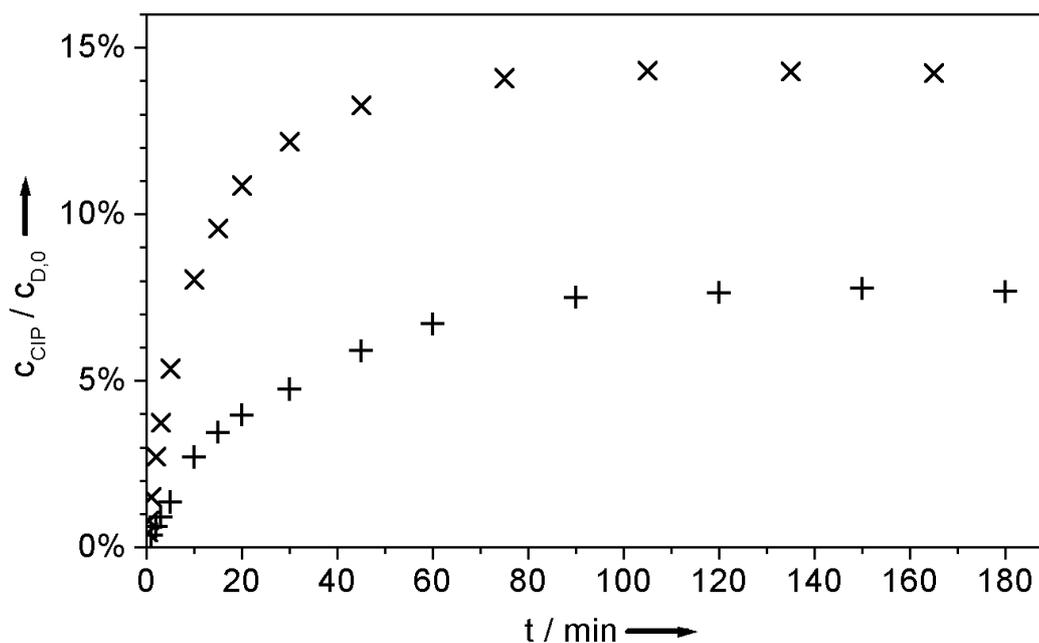


Abbildung 21: Sättigungsverhalten der Konzentration der Kontaktionenpaare (CIPs) von zwei mit UV-Licht bestrahlter mit TMPD und CCl_4 dotierter Argonmatrizen bei langen Bestrahlungszeiten. Auf der Ordinate ist das Verhältnis der Konzentration an gebildeten CIPs zur Donatorkonzentration aufgetragen. Die mit + gekennzeichneten Datenpunkte wurden bei einer Akzeptorkonzentration von 0,20 M, die mit × gekennzeichneten bei 0,40 M erhalten.

Eine Abschätzung des Anteils β an D-Molekülen, die sich in Kontakt mit A-Molekülen befinden, ist mit der folgenden Formel möglich:

$$\beta = \int_0^{r_D+r_A} \rho(r) dr \quad (28)$$

wobei $\rho(r)$ die Verteilungsfunktion der zu einem D-Molekül nächstbenachbarten A-Moleküle ist [57],

$$\rho(r) = 4\pi N_A [A]_0 r^2 e^{-\frac{4}{3}\pi N_A [A]_0 r^3}, \quad (29)$$

und r_D bzw. r_A die Radien der als kugelförmig angenommenen D- bzw. A-Moleküle bezeichnen. Allerdings können die Radien, speziell für das Donatormolekül, nicht eindeutig bestimmt werden. In Kapitel 4.7 werden die Molekülradien aus dem

geometrischen Mittelwert der Längen von TMPD bzw. CCl_4 in den drei Raumrichtungen bestimmt [57]. Es werden Werte von $r_D = 3,5 \text{ \AA}$ bzw. $r_A = 3,0 \text{ \AA}$ erhalten. Mit diesen Werten ergeben sich $\beta = 13 \%$ und 24% für $[A]_0 = 0,20 \text{ M}$ bzw. $0,40 \text{ M}$, wodurch für beide Konzentrationen das Verhältnis $\alpha/\beta = 0,6$ resultiert. Folglich befindet sich nur rund die Hälfte der A-Moleküle, die Kontakt zu D-Molekülen haben, in geeigneter Position, um CIPs zu bilden. Diese Abschätzung steht im Einklang mit der quantenchemischen Interpretation der Spektren der CIPs, wonach bevorzugt solche A-Moleküle CIPs bilden können, die oberhalb (bzw. unterhalb) des Ringes eines D-Moleküls positioniert sind (siehe auch Kapitel 4.2). Interessanterweise ist für die beiden betrachteten Werte von $[A]_0$ (Verhältnis 2:1) das Verhältnis der entsprechenden auf theoretischem Wege erhaltenen β -Werte nahezu das gleiche wie das der entsprechenden α -Werte (1,8:1), obwohl letztere auf ganz andere Weise (nämlich aus dem experimentellen Sättigungsverhalten der CIP Bildung, siehe oben) ermittelt wurden. Diese Befunde legen nahe, dass die der Kinetik der PET-Reaktionen in festen Edelgasen zugrundeliegenden Vorstellungen realistisch sind.

4.7 Abschätzung der Molekülradien

Wie bereits erwähnt, werden die Moleküle kugelförmig angenommen. Zur Abschätzung der in den Kapiteln 4.6 und 4.10 verwendeten Molekülradien r von CCl_4 , $\text{CCl}_4^{\bullet-}$, $\text{TMPD}^{\bullet+}$ und den CIPs wurde das geometrische Mittel der (Molekül)-Längen a , b und c gebildet (Lage des Moleküls im Koordinatensystem wie für Symmetriebetrachtungen üblich), so dass

$$r = \frac{1}{2} \sqrt[3]{a b c}. \quad (30)$$

Die Radien leiten sich im einzelnen wie folgt her: Die Werte von Bindungslängen und Bindungswinkeln wurden aus AM1-Rechnungen erhalten. Als Radien für endständige Atome wurden van der Waals-Radien r_{vdW} verwendet (Cl: $r_{vdW} = 1,75 \text{ \AA}$ [58 - 60], H: $r_{vdW} = 1,20 \text{ \AA}$ [60]). Für CCl_4 ergibt sich so $a = 5,99 \text{ \AA}$, $b = 6,38 \text{ \AA}$ und $c = 5,85 \text{ \AA}$ und damit nach Gl. (30) $r_{\text{CCl}_4} = 3,03 \text{ \AA}$. Der Raumbedarf des $\text{CCl}_4^{\bullet-}$ -Ions (in der iso-Form $(\text{Cl}_2\text{CCl}^{\bullet-}\dots\text{Cl}^-)$, siehe [47]) sollte der des CCl_4 -Moleküls sehr ähnlich sein; daher wurde $r_{A^-} \approx r_A = 3,03 \text{ \AA}$ angenommen. Für $\text{TMPD}^{\bullet+}$

ergeben sich die Längen zu $a = 11,68 \text{ \AA}$, $b = 6,78 \text{ \AA}$ und $c = 4,24 \text{ \AA}$. Der resultierende Molekülradius beträgt $r_{\text{TMPD}^{\bullet+}} = 3,48 \text{ \AA}$. Für die verschiedenen CIP-Konfigurationen wird angenommen, dass alle den gleichen Raumbedarf besitzen. Der Radius des CIPs ergibt sich, wenn man das endständige Cl-Atom des $\text{Cl}_2\text{CCl}^{\bullet}\dots\text{Cl}^-$ -Ions über dem Zentrum des $\text{TMPD}^{\bullet+}$ -Kohlenstoffringes im Abstand von $2,90 \text{ \AA}$ anordnet. Dieser Wert wurde als repräsentatives Ergebnis aus AM1-Rechnungen erhalten (siehe Kapitel 4.10). Aus den Längen $a = 11,68 \text{ \AA}$, $b = 6,78 \text{ \AA}$ und $c = 9,02 \text{ \AA}$ ergibt sich $r_{\text{CIP}} = 4,47 \text{ \AA}$.

4.8 Selektives Ausbleichen der CIPs

Die Bestrahlung einer Matrix, die CIPs und FRCs enthält, mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 455 \text{ nm}$ reduziert die Intensität der CIP-Bande und verstärkt die Banden des neutralen Donators, wobei die Banden der FRCs durch die Bestrahlung nicht beeinflusst werden. Dies ist so zu deuten, dass der Elektronentransfer vom Anion zum angeregten Kation nur bei Kontakt der Ionen möglich ist.

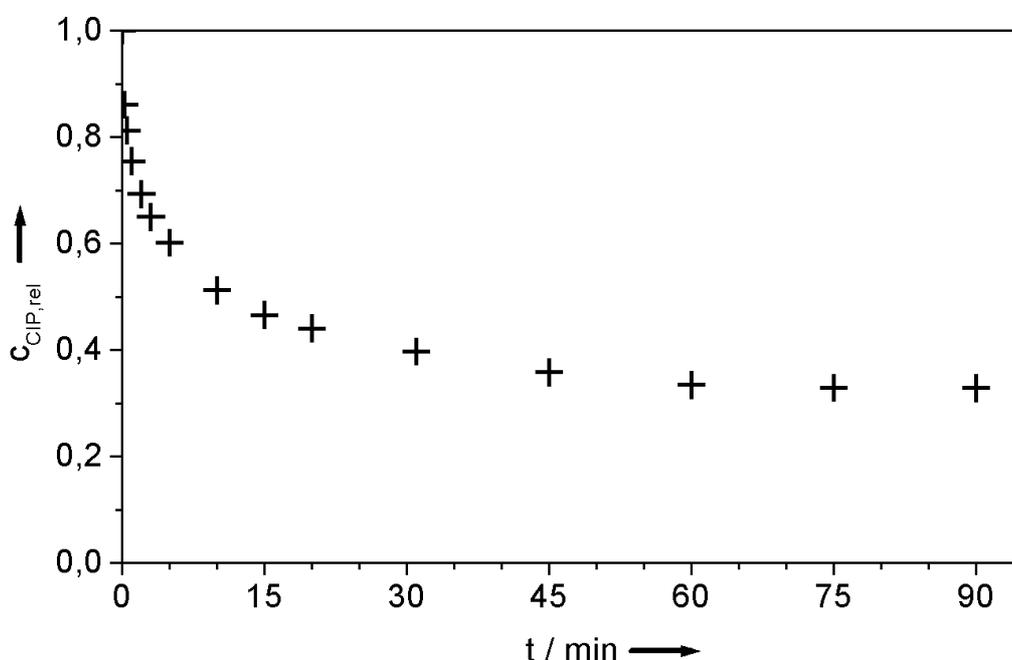


Abbildung 22: Abnahme der relativen Konzentration von Kontaktpaaren (CIPs) $c_{\text{CIP,rel}}$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit t bei Bestrahlung (Wellenlängen $\lambda > 455 \text{ nm}$) einer Argonmatrix, die CIPs und freie Radikalkationen (FRCs) enthält. Die Konzentration der FRCs wird durch die Bestrahlung nicht beeinflusst.

In Abb. 22 ist die Abnahme der relativen Konzentration von CIPs in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit t durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda > 455$ nm dargestellt. Die CIPs lassen sich nur zu zwei Dritteln zum entsprechenden Donator bzw. Akzeptor zurückstrahlen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die CIPs nicht in allen Konfigurationen zum Rückelektronentransfer in der Lage sind.

Es sollte erwähnt werden, dass das UV/Vis-Absorptionsspektrum der CIPs auch durch das selektive Ausbleichen der CIPs erhalten werden kann (vgl. die Vorgehensweise zum Erhalt der Spektren der CIPs in Kapitel 4.1). Dieser Weg wurde im Fall der CIPs aus N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin (TMB) und CCl₄ genutzt [55], weil so (bedingt durch die für die Bildung von Differenzspektren ungünstige Form der Absorptionsbanden) präzisere Ergebnisse erhalten werden konnten.

4.9 Zum Sättigungsverhalten der CIP-Bildung

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass das im Kapitel 4.6 beschriebene Konvergenzverhalten der CIP-Bildung nicht durch einen in merklichem Ausmaß auftretenden Elektronenrücktransfer-Prozess bedingt ist. Hierzu werden die Geschwindigkeitskonstanten der dem Photogleichgewicht (31) zwischen Donator-Akzeptor-Kontaktpaaren DA und CIPs zugrundeliegenden Hin- und Rückreaktionen, k_{hin} und $k_{rück}$, abgeschätzt.



Nur wenn k_{hin} um ein Vielfaches größer ist als $k_{rück}$, kann von Sättigungsverhalten der CIP-Bildung gesprochen werden.

Für die Hinreaktion (bei $\lambda = 313$ nm) gilt unter der (hinreichend erfüllten) Annahme geringer Absorbanz A

$$\frac{d[CIP]}{dt} = k_{hin} [DA] \quad (32)$$

$$\text{mit} \quad k_{hin} = \sigma_{a,TMPD}(\lambda) E_{ph,0}(\lambda) \phi_{CIP}. \quad (33)$$

[CIP] bezeichnet die Konzentration der CIPs, $\sigma_{a,TMPD}$ den Absorptionsquerschnitt des Donators TMPD, $E_{ph,0}$ die Bestrahlungsstärke an der Matrixoberfläche, ϕ_{CIP} die Quantenausbeute der CIP-Bildung und [DA] die Konzentration der zur CIP-Bildung geeigneten Donator / Akzeptor-Paare. Gl. (32) mit (33) folgt aus Gl. (26) für $A \rightarrow 0$ bzw. aus Gl. (24) mit (25).

Für die Rückreaktion gilt

$$\frac{d[DA]}{dt} = k_{rück} [CIP]. \quad (34)$$

Bei $\lambda = 313 \text{ nm}$ ist $k_{rück}$ analog zu Gl. (33) zu berechnen:

$$k_{rück} = \sigma_{a,CIP}(\lambda) E_{ph,0}(\lambda) \phi_{DA}. \quad (35)$$

$\sigma_{a,CIP}$ bezeichnet den Absorptionsquerschnitt der Kontaktionenpaare und ϕ_{DA} die Quantenausbeute der DA-Bildung (durch Rückelektronentransfer).

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion $k_{rück}$ muss ϕ_{DA} bekannt sein. Setzt man für ϕ_{DA} Wellenlängenunabhängigkeit voraus, kann dieser Wert aus einem Rückstrahllexperiment mit polychromatischem Licht der Wellenlängen $\lambda > 455 \text{ nm}$ ermittelt werden. Bei diesen Bestrahlungswellenlängen reagieren nur die CIPs zurück, nicht jedoch die parallel bei der Hinreaktion gebildeten freien Radikalkationen. Für $\lambda > 445 \text{ nm}$ erhält man $k_{rück}$ nach Gl. (36):

$$k_{rück} = \phi_{DA} \int \sigma_{a,CIP}(\lambda) F_{ph,0}(\lambda) d\lambda, \quad (36)$$

wobei $F_{ph,0}$ die Bestrahlungsstärke pro Wellenlängenintervall (auf der Matrixoberfläche) bezeichnet.

Bestimmt man die Anfangsgeschwindigkeit der Rückreaktion (durch Anpassen einer Geraden an die ersten Datenpunkte des entsprechenden Konzentrations-Zeit-

Verlaufs, siehe Abb. 22) und setzt diese in Gl. (34) ein, so lässt sich $k_{rück}$ für $\lambda > 445$ nm erhalten. Setzt man diesen Wert in Gl. (36) ein und bestimmt das Integral unter Verwendung des experimentell ermittelten $F_{ph,0}$ -Verlaufs, so ergibt sich ϕ_{DA} zu $7 \cdot 10^{-4}$. Für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion folgt $k_{hin} / k_{rück} \approx 80$. Demnach handelt es sich bei der Konvergenz der CIP-Konzentration, wie in Kapitel 4.6 angenommen um einen Sättigungseffekt.

4.10 Energiebetrachtungen zur CIP-Bildung

In diesem Abschnitt wird versucht, einen Einblick in die Energieniveaus zu erhalten, die für die Thermodynamik und Kinetik der CIP-Bildung in den untersuchten Medien relevant sind. Die anionischen Komponenten der CIPs werden dabei als undissoziierte (siehe Kapitel 3.5.1) Radikalanionen $A^{\bullet-}$ angenommen (zum Fall der Dissoziation von $A^{\bullet-}$ in Cl^- und das entsprechende neutrale freie Radikal siehe Kapitel 4.10.3).

Zusätzlich zu den CIPs werden Paare von nicht wechselwirkenden $D^{\bullet+}$ und $A^{\bullet-}$ Ionen (im folgenden als freie Ionenpaare (Free Ion Pairs, FIPs) bezeichnet) und durch Lösungsmittel getrennte Ionenpaare (Solvent Separated Ion Pairs, SSIPs) betrachtet. Bei letzterer Spezies wird angenommen, dass die Ionen eines Paares nur durch ein Lösungsmittelmolekül getrennt sind. Diese Spezies ist für die einphotoneninduzierte Bildung von FRCs, wie sie in festem CCl_4 beobachtet wird, von Interesse (siehe unten).

4.10.1 Thermodynamische Aspekte

Setzt man die Grundzustandsenergien der D- und A-Moleküle (in der Gasphase (Index g) bzw. in fester (solid) Lösung (Index s)) gleich Null, so gilt für die Energieniveaus der untersuchten Spezies:

$$E(FIP)_g = AIE(D)_g - AEA(A)_g \quad (37)$$

$$E(CIP)_g = E(FIP)_g + E_{bind}(CIP - FIP)_g \quad (38)$$

$$E(FIP)_s = E(FIP)_g + E_{solv}(FIP) \quad (39)$$

$$E(SSIP)_s = E(FIP)_s + E_{bind}(SSIP - FIP)_s \quad (40)$$

$$E(CIP)_s = E(CIP)_g + E_{solv}(CIP). \quad (41)$$

$AIE(D)_g$ und $AEA(A)_g$ bezeichnen die adiabatische Ionisierungsenergie eines Donatormoleküls bzw. die adiabatische Elektronenaffinität eines Akzeptormoleküls (jeweils in der Gasphase). $E_{bind}(CIP-FIP)_g$ ist die auf die Gasphase bezogene Bindungsenergie eines CIPs relativ zu dem entsprechenden FIP. Die Solvatationsenergie eines FIPs wird aus der folgenden Gleichung nach Born erhalten [61]:

$$E_{solv}(FIP) = -\frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_{D^{*+}}} + \frac{1}{r_{A^{*-}}} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r} \right), \quad (42)$$

wobei e die Elementarladung, ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Mediums und $r_{D^{*+}}$ bzw. $r_{A^{*-}}$ der Radius des Kations D^{*+} bzw. des Anions A^{*-} sind (unter der Annahme kugelförmiger Moleküle, siehe Kapitel 4.7). Die Bindungsenergie des SSIPs relativ zum FIP (in Lösung) wird mit dem Coulombschen Gesetz abgeschätzt:

$$E_{bind}(SSIP - FIP)_s = -\frac{e^2}{\epsilon_r d_{SSIP}}, \quad (43)$$

wobei d_{SSIP} den Abstand der Ionenmittelpunkte bezeichnet. Die Solvatationsenergie des CIP wird mit dem Kirkwood-Onsager-Modell abgeschätzt (siehe z.B. [62, 63]):

$$E_{solv}(CIP) = -\frac{\mu^2}{r_{CIP}^3} \left(\frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} \right) \quad (44)$$

μ bezeichnet das Dipolmoment des CIPs und r_{CIP} den Radius des Dipols (Radius des kugelförmig angenommenen CIPs, siehe Kapitel 4.7).

Tab. 3 zeigt die abgeschätzten Werte der Energieniveaus der Systeme TMPD / CCl₄ in festem Argon und TMPD in festem CCl₄ (zusätzlich werden die für die Gasphase ermittelten Werte aufgeführt). Die Ergebnisse wurden unter Verwendung

Tabelle 3: Energien E (in eV)^a der freien Ionenpaare (FIPs), der durch Lösungsmittel getrennten Ionenpaare (SSIPs) und der Kontaktionenpaare (CIPs), gebildet durch Elektronentransfer (ET) vom TMPD zum CCl_4 in der Gasphase, in festem Argon und in festem CCl_4 ^b.

	In der Gasphase	In festem Argon	In festem CCl_4
$E(\text{FIP})$	4,2	2,6	1,6
$E(\text{SSIP})$		1,7	1,1
$E(\text{CIP})$	1,7	1,4	1,1

^a Relativ zur Energie der neutralen Moleküle im Grundzustand.

^b Im Text sind zur Unterscheidung zwischen Gasphase (g) und festem (solid) Medium (s) Indizes angefügt.

folgender experimenteller Daten erhalten: $AIE(D)_g = 6,20$ eV [33], $AEA(A)_g = 2,0 \pm 0,2$ eV [64], $\epsilon_r = 1,56$ für Ar [21] und $\epsilon_r = 2,37$ für CCl_4 [65]. Für $r_{D^{\bullet+}}$ bzw. $r_{A^{\bullet-}}$ wurden die gleichen Werte wie für r_D bzw. r_A benutzt (siehe Kapitel 4.6). Der CIP-Radius r_{CIP} wurde zu $4,5$ Å abgeschätzt (siehe Kapitel 4.7). d_{SSIP} wurde gemäß $d_{\text{SSIP}} = r_{D^{\bullet+}} + r_{A^{\bullet-}} + 2r_s$ erhalten, wobei r_s den Radius der Lösungsmittelspezies bezeichnet (für Ar $r_s = 1,88$ Å [60] und für CCl_4 $r_s = r_A$, siehe oben). Für $E_{\text{bind}}(\text{CIP-FIP})_g$ und μ wurden typische Werte ($-2,5$ eV bzw. 19 D) aus AM1-Berechnungen verschiedener CIP-Konfigurationen gewählt. Die CIP-Konfigurationen wurden im Triplett-Zustand optimiert, wobei der Abstand zwischen den einzeln optimierten kationischen und anionischen Komponenten die einzige geometrische Variable war (andernfalls resultierten normalerweise nicht-ionische Spezies).

Für die Optimierung der anionischen Komponente wurde die iso-Form $\text{Cl}_2\text{CCl}^{\bullet}\cdots\text{Cl}^-$ gewählt, wie es eine infrarot (IR)-spektroskopische Untersuchung der Elektronen-Anlagerungsprodukte des CCl_4 in festem Argon nahe legt [47]. Die Abweichung der resultierenden C_{2v} -Struktur von der ab initio berechneten C_s -Struktur [47] ist bezüglich der Zuverlässigkeit der erhaltenen Ionenwechselwirkungsenergien als unkritisch anzusehen. Nebenbei bemerkt ergaben die AM1-Berechnungen für $AEA(A)_g$ 1,71 eV, was deutlich besser mit dem experimentellen Wert von 2,0 eV (siehe oben) übereinstimmt als der aus den zitierten ab initio Rechnungen erhaltene Wert von 0,45 eV. Was die AM1-optimierten Abstände zwischen dem endständigen Cl-Atom von $\text{Cl}_2\text{CCl}^{\bullet}\cdots\text{Cl}^-$ und der Molekülebene von $\text{TMPD}^{\bullet+}$ betrifft, so scheint der repräsentative Wert von $2,9$ Å vernünftig zu sein.

Laut Tab. 3 sind für die Bildung der freien Ionen aus neutralen D- und A-Molekülen in der Gasphase 4,2 eV aufzubringen; allerdings wird diese Energie zu einem beträchtlichen Teil (gegeben durch $E_{bind}(CIP-FIP)_g = -2,5$ eV) zurückerhalten, wenn die Ionen CIPs bilden. Wie erwartet, ist der Wert der freigesetzten Energie (2,5 eV) typisch für chemische Bindungen und größtenteils auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen zurückzuführen. In Abb. 23 ist die mit der AM1 UHF-Methode berechnete Bindungsenergie eines CIPs im Vergleich mit der allein auf der elektrostatischen Wechselwirkung beruhenden potentiellen Energie der freien (unpolarisierten) Ionen dargestellt. In der betrachteten CIP-Konfiguration ist das endständige Cl-Atom der anionischen Komponente (in der iso-Form) über dem Mittelpunkt des Kohlenstoffrings der kationischen Komponente platziert, wobei die Molekülachse der anionischen Komponente senkrecht zum Kohlenstoffring steht. Es wurde nur der Abstand d zwischen dem endständigen Cl-Atom und dem Mittelpunkt des Kohlenstoffrings variiert. Beide Energiekurven verlaufen wie Morse-Potentiale. Das Minimum der Bindungsenergie des CIPs liegt bei $d \approx 2,8$ Å; im Fall der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen ergibt sich ein ähnlicher Wert ($d \approx 3,0$ Å).

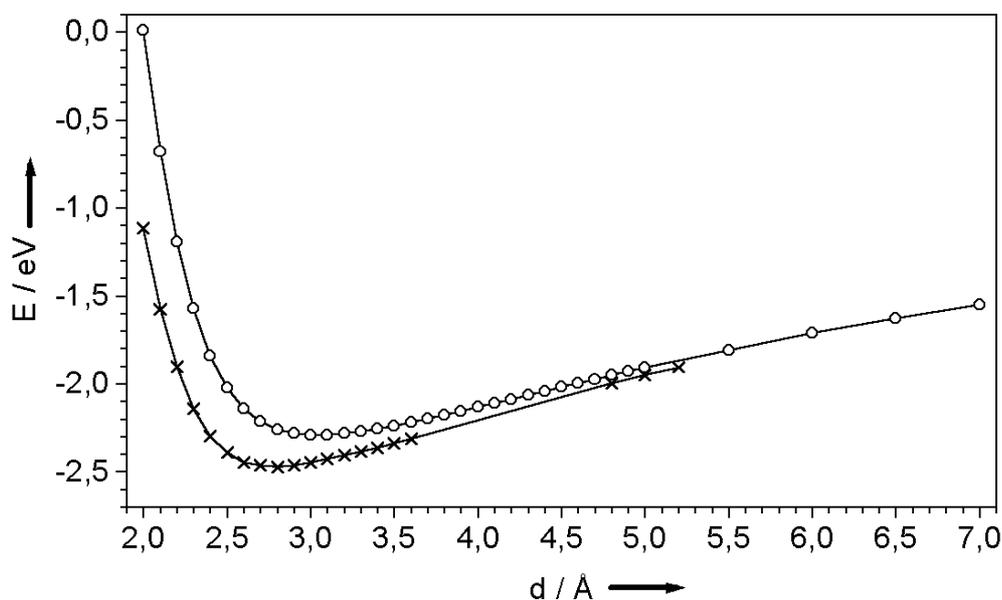


Abbildung 23: Vergleich der mit der AM1 (Austin model version 1) UHF (unrestricted Hartree-Fock) Methode berechneten Bindungsenergie (\times) der Kontaktionenpaare (CIPs) mit der nur auf elektrostatischer Wechselwirkung beruhenden potentiellen Energie (\circ) der freien Ionen. Die Energien E sind in Abhängigkeit vom Abstand d der kationischen und anionischen Komponenten dargestellt.

Den Kurven ist zu entnehmen, dass, wie bereits erwähnt, der überwiegende Teil der Bindungsenergie auf der elektrostatischen Wechselwirkung beruht.

Der stabilisierende Effekt des Lösungsmittels auf die CIPs ist relativ klein, natürlich besonders im Fall von Argon ($E_{\text{solv}}(\text{CIP}) = -0,3 \text{ eV}$, bedingt durch den kleinen ϵ_r -Wert). Der Lösungsmittelleffekt auf die freien Ionen ist erheblich größer. Für CCl_4 (ϵ_r relativ groß) ist das FIP-Niveau in die Nähe des entsprechenden CIP-Niveaus abgesenkt; jedoch sind in festem Argon die CIPs erheblich stabiler als die FIPs. Die SSIP-Niveaus liegen ähnlich niedrig wie die CIP-Niveaus. Die Neigung, das CIP-Niveau gegenüber dem SSIP-Niveau zu begünstigen, nimmt mit der Abnahme des ϵ_r -Werts zu. Die Werte der Tab. 3 legen nahe, dass in Argon CIPs stabiler sind als SSIPs. Dies steht im Einklang mit den spektroskopischen Befunden. In CCl_4 sind die Niveaus der CIPs und der SSIPs etwa gleich hoch. Dieses Ergebnis kann in Zusammenhang mit dem spektroskopischen Befund gebracht werden, wonach in diesem Medium FRCs durch einen Einphotonenprozess gebildet werden (siehe Kapitel 4.2). Hierbei können SSIPs als Zwischenstufen bei der Wanderung der Elektronen von den CIPs (die in diesem Fall als transiente Spezies gebildet werden) zu weiter entfernten Akzeptormolekülen aufgefasst werden. Die Neigung, Ionenpaare mit größeren Abständen der Ionen zueinander zu bilden, mag bereits bei Xenonmatrizen ($\epsilon_r = 1,98$ [21]) erkennbar sein, wenn man die leicht verschobenen Banden 1' und 2' des Spektrums in Abb. 13c zumindest teilweise auf Elektronenwanderung von (transienten) CIPs zu benachbarten Akzeptormolekülen zurückführt.

Alle betrachteten Systeme liegen deutlich höher in der Energie als D und A im Grundzustand, so dass die entsprechenden ET-Prozesse, wie experimentell bestätigt, nicht in der Dunkelheit auftreten können. In den festen Lösungen sollten selbst die FIP-Niveaus im Prinzip schon durch OPI erreichbar sein (auf jeden Fall aber durch TPI) und das nicht nur vom ersten angeregten Singulett-Zustand des Donators, sondern auch vom niedrigsten Triplett-Zustand (adiabatische Anregungsenergie von TMPD in festem Argon 3,50 bzw. 2,86 eV [66]).

Eine Abschätzung des Energieniveaus eines CIP, erzeugt durch PET aus TMPD und CCl_4 in flüssigem Benzol ($\epsilon_r = 2,3$), ist in der Literatur beschrieben [14]. Jedoch wird kein konkreter Wert für diese Energie (in [14] als I_{ip} bezeichnet) angegeben, da die zur CIP-Bildung aus freien Ionen (in Lösung) gehörende Energie, d.h. die Differenz $E(\text{CIP})_s - E(\text{FIP})_s$ ($= P_{ip}$), nicht bekannt war. Die Erwartung der Autoren, dass

P_{ip} negativ ist, wird durch die Werte in Tab. 3 bestätigt (in festem CCl_4 , das für ϵ_r nahezu den gleichen Wert hat wie flüssiges Benzol, wäre $P_{ip} = -0,5$ eV). Ein eingehenderer Vergleich der Ergebnisse mit denen aus der Literatur [14] hätte zu berücksichtigen, dass in flüssigem Benzol die anionische Komponente des CIP Cl^- und nicht $\text{CCl}_4^{\bullet-}$ ist.

4.10.2 Kinetische Aspekte

Im Hinblick auf die Photokinetik der CIP-Bildung muss das Energieniveau des unrelaxierten CIP abgeschätzt werden, d.h. eines CIPs, in dem die kationische und anionische Komponente die gleiche Geometrie besitzen wie das (Singulett- oder Triplett-) angeregte Donatormolekül ($^1\text{D}^*$ oder $^3\text{D}^*$) bzw. das Akzeptormolekül im Grundzustand (A). Je näher das Niveau eines unrelaxierten CIP am Niveau des entsprechenden angeregten Donators liegt, desto schneller sollte der ET-Prozess ablaufen.

Auch für unrelaxierte CIPs werden die Gln. (43) und (46) verwendet, wobei für $E_{\text{solv}}(\text{CIP})$ und $E_{\text{bind}}(\text{CIP-FIP})_g$ die gleichen Werte wie für die matrixstabilisierten CIPs eingesetzt werden (siehe oben). $E(\text{FIP})_g$ wird aus Gl. (42) unter Verwendung der vertikalen Elektronenaffinität $VEA(A)_g$ und der vertikalen Ionisierungsenergie $VIE(D)_g$ abgeschätzt (letztere in Ermangelung geeigneter Werte, die auf die Gleichgewichtsgeometrien von $^1\text{D}^*$ und $^3\text{D}^*$ bezogen sind). Unter Verwendung von $VIE(D)_g = 6,75$ eV [33] für TMPD und $VEA(A)_g = 0,15$ eV [66] für CCl_4 ergeben sich für $E(\text{CIP})_s$ Werte von 3,8 eV und 3,5 eV für die unrelaxierten CIPs in festem Argon bzw. festem CCl_4 . Diese Daten bestätigen die in Kapitel 4.4 begründete Vorstellung, dass ET aus $^1\text{D}^*$ und nicht aus $^3\text{D}^*$ auftritt (adiabatische Anregungsenergien 3,50 eV bzw. 2,86 eV, siehe oben).

$VEA(A)_g$ von CH_2Cl_2 ist deutlich negativ ($-1,23 \pm 0,04$ eV [67]) im Unterschied zu CCl_4 ($VEA(A)_g = +0,15$ eV). Es ist daher anzunehmen (leider versagten die entsprechenden AM1-Berechnungen von $E_{\text{bind}}(\text{CIP-FIP})_g$), dass hauptsächlich wegen dieses großen Unterschiedes das Niveau der unrelaxierten CIPs für CH_2Cl_2 merklich höher liegt als für CCl_4 . Dies erklärt die experimentellen Befunde, dass ET zum CCl_4 , aber nicht zum CH_2Cl_2 auftritt.

4.10.3 Zur Dissoziation des Radikalanions

Bei den bisherigen Energiebetrachtungen wurde davon ausgegangen, dass die anionische Komponente eines CIPs als Radikalanion $A^{\bullet-}$ vorliegt. Im folgenden werden die Energieabschätzungen auf die Dissoziation von $A^{\bullet-}$ in Cl^- und das entsprechende neutrale freie Radikal R (CCl_3^{\bullet}) erweitert. Für die Niveaus der FIPs, CIPs und SSIPs sind nun die Spezies $D^{\bullet+}$, Cl^- und R bzw. $D^{\bullet+}Cl^-$ und R bzw. $D^{\bullet+}(LM)Cl^-$ und R zu betrachten (wobei (LM) für ein Lösungsmittelmolekül steht).

Die Gln. (37) bis (41) für die Berechnung der Energien der untersuchten Spezies sind weiterhin gültig, jedoch muss Gl. (37), die die Energie eines FIPs beschreibt, durch folgende Gleichung ersetzt werden:

$$E(FIP)_g = AIE(D)_g + DE(RCl)_g - EA(Cl)_g \quad (45)$$

Hierin bezeichnet $DE(RCl)_g$ die Dissoziationsenergie eines RCl-Moleküls (Dissoziation in R und Cl) und $EA(Cl)_g$ die Elektronenaffinität des Cl-Atoms (jeweils in der Gasphase).

Tab. 4 zeigt die abgeschätzten Energien der untersuchten Spezies beim ET vom TMPD zum CCl_4 unter Berücksichtigung der Dissoziation des entstehenden Radikalanions in das entsprechende freie neutrale Radikal und Cl^- in festem Argon bzw. festem CCl_4 (zusätzlich werden die in Gasphase ermittelten Werte aufgeführt). Die

Tabelle 4: Energien E (in eV)^a der freien Ionenpaare (FIPs), der durch Lösungsmittel getrennten Ionenpaare (SSIPs) und Kontaktionenpaare (CIPs), gebildet durch Elektronentransfer (ET) vom TMPD zum CCl_4 und anschließender Dissoziation des entstehenden Radikalanions zum freien neutralen Radikal und Cl^- in der Gasphase, in festem Argon und in festem CCl_4 .

	In der Gasphase	In festem Argon	In festem CCl_4
$E(FIP)$	5,6	3,5	2,1
$E(SSIP)$		2,4	1,6
$E(CIP)$	2,4	2,2	2,0

^a Relativ zur Energie der neutralen Moleküle im Grundzustand.

^b Im Text sind zur Unterscheidung zwischen Gasphase (g) und festem (solid) Medium (s) Indizes angefügt.

Ergebnisse wurden unter Verwendung folgender Daten erhalten: $DE(RCl)_g = 3,03$ eV [68], $EA(Cl)_g = 3,61$ eV [69], $r_{Cl^-} = 1,81$ Å [59]. Die Werte für d (2,9 Å), μ (14 D) und $E_{bind}(CIP-FRI)_g$ (-3,2 eV) wurden aus AM1-Rechnungen erhalten.

Die Werte der Energien in Tab. 4 sind im Vergleich zu den Werten in Tab. 3 um 0,5 bis 1,4 eV erhöht, unterscheiden sich relativ zueinander aber nur unwesentlich. Hieraus folgt, dass die Dissoziation von $A^{\bullet-}$ in Cl^- und das entsprechende neutrale freie Radikal mehr Energie benötigen würde als durch verstärkte Bindungs- und Solvatationseffekte (bedingt durch die geringe Größe des Cl^- Ions) frei werden würde. Es wäre sogar erheblich mehr Energie notwendig, damit das Radikal die Barriere des Matrixkäfigs überwinden könnte. In [58] bzw. [70] wird im Fall der Dissoziation von Cl_2 in kristallinem Argon die matrixbedingte Barriere mit 3,7 eV bzw. 6,7 eV angegeben. Die Betrachtungen dieses Abschnitts sprechen für die (dieser Arbeit durchgängig zugrundeliegenden) Annahme, dass in der Matrix der reduzierte Akzeptor A stets (sowohl im Fall von FRIs als auch von CIPs und SSIPs) als Radikalanion $A^{\bullet-}$ vorliegt und zwar vermutlich in der in [47] beschriebenen iso-Form.

5 Zusammenfassung

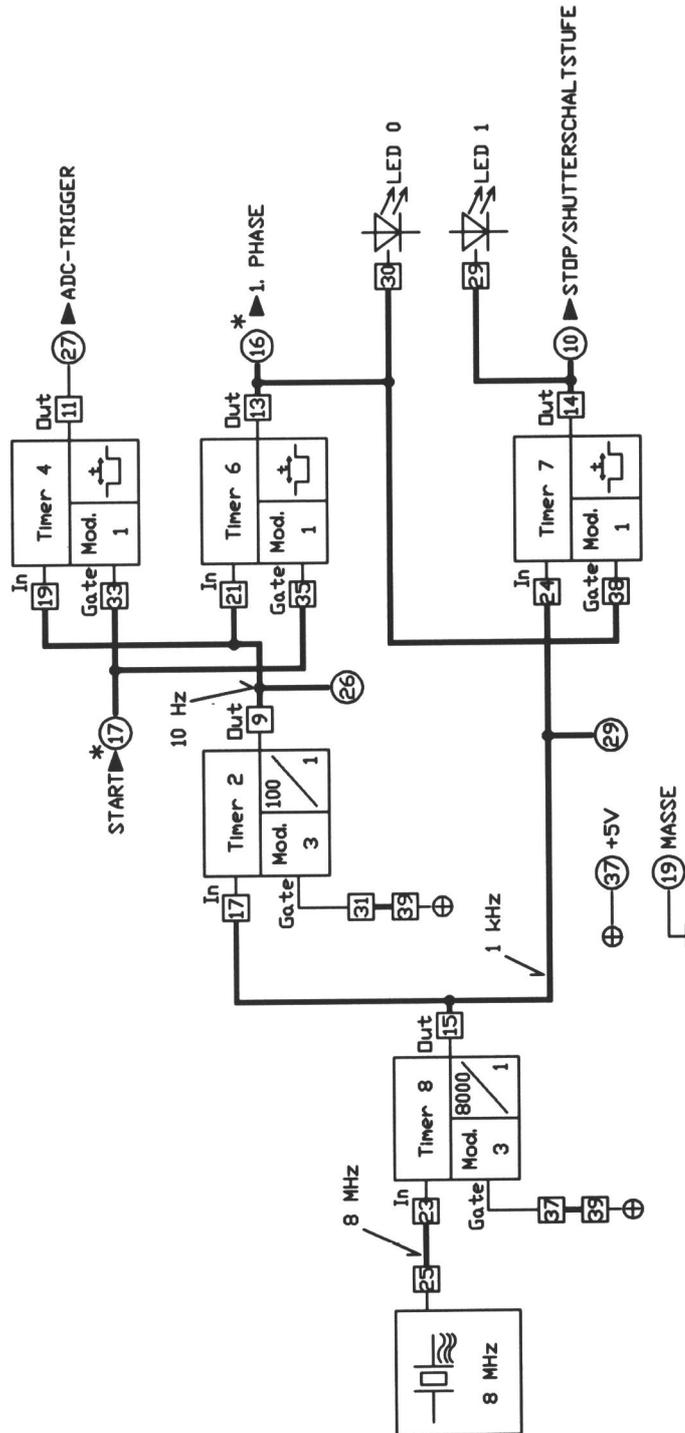
In dieser Arbeit wurden UV/Vis-absorptionsspektroskopische Untersuchungen der Photoionisierung von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD) in mit Tetrachlormethan (CCl₄) bzw. Dichlormethan (CH₂Cl₂) dotierten Edelgasmatrizen (Argon und Xenon) durchgeführt, wobei als Strahlungsquelle eine Quecksilberhochdrucklampe diente. Zur Interpretation der Spektren und Konzentrations-Bestrahlungszeit-Verläufe wurden quantenchemische (LNDO/S (local neglect of differential overlap / for spectroscopy) PERTCI (perturbational configuration interaction)) und kinetische Berechnungen durchgeführt, ergänzt durch Abschätzungen der für den Elektronentransfer-Mechanismus relevanten Energieniveaus. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- Bei Verwendung von CH₂Cl₂ als Akzeptor entstehen aus TMPD stets, d.h. unabhängig von den gewählten Ausgangskonzentrationen, freie Radikalkationen (FRCs). Mit CCl₄ als Akzeptor erhält man bei geringer Dotierung der Matrix ebenfalls nur FRCs, bei erhöhter Dotierung jedoch (wenn ein Teil der Donatormoleküle direkt von Akzeptormolekülen benachbart ist) zusätzlich persistente Kontaktionenpaare (CIPs). CIPs waren bisher nur als transiente Spezies in flüssiger Lösung bekannt.
- Die CIP-spezifische Absorptionsbande wird einer gewichteten Überlagerung von FRC-Banden zugeschrieben, die verschieden stark zu höheren Wellenzahlen verschoben sind. Diese Verschiebungen sind im Wesentlichen auf den elektrostatischen Effekt der anionischen Komponente der CIPs auf das Absorptionsverhalten der kationischen Komponente zurückzuführen, wobei die Komponenten in den CIPs unterschiedlich zueinander angeordnet sind.
- Die Bildung der FRCs verläuft nach einem Zweiphotonenmechanismus, wobei die Ionisierung mit dem zweiten Photon aus dem langlebigen untersten Triplett-Zustand erfolgt. Dies gilt auch (im Widerspruch zu [11]) für CCl₄ als Akzeptor. Der Mechanismus wurde bei einer Reihe von Bestrahlungswellenlängen ($\lambda = 254, 297, 302, 313, 334$ und 365 nm) bestätigt. CIPs entstehen in einem Einphotonenprozess. Der Elektronentransfer erfolgt sehr wahrscheinlich aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand des Donators.

- Nach energetischen Betrachtungen sollten CIPs auch aus dem untersten Triplett-Zustand des Donators gebildet werden können. Jedoch deuten diese Abschätzungen darauf hin, dass der Elektronentransfer aus dem ersten angeregten Singulett-Zustand kinetisch bevorzugt ist.
- Aus dem Sättigungsverhalten der CIP-Bildung und einer Abschätzung des Anteils an Donatormolekülen, die sich in Kontakt mit Akzeptormolekülen befinden, ergibt sich, dass rund die Hälfte der Kontaktpaare aus neutralen Donator- und Akzeptormolekülen in CIPs umgewandelt werden. Dies steht im Einklang mit den aus spektroskopischen Untersuchungen und quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Indizien, dass das Anion außerhalb der Ringebene des Kations angeordnet ist. Anionen, die innerhalb der Ringebene liegen, würden nach den quantenchemischen Rechnungen bathochrome Verschiebungen bewirken, die jedoch nicht im Spektrum beobachtet werden. Dies legt nahe, dass CIPs in solchen Konfigurationen nicht gebildet werden, vermutlich weil der Elektronentransfer in diesen Fällen gehemmt ist.
- Im Fall von TMPD in festem CCl_4 werden nur FRCs gebildet, jedoch im Unterschied zum Fall der Edelgasmatrix durch einen Einphotonenprozess. Die nahezu gleichen Energieniveaus von CIPs, SSIPs (durch Lösungsmittel getrennte Ionenpaare) und FIPs (freie Ionenpaare) in festem CCl_4 deuten darauf hin, dass CIPs als transiente Spezies gebildet werden, von denen ein Elektron zu einem entfernteren Akzeptormolekül wandert.
- Der Photoionisierungsquerschnitt σ_i von TMPD im Triplett-Zustand wurde für die Wellenlänge $\lambda = 313 \text{ nm}$ zu $17 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt. Untersuchungen im Wellenlängenbereich von 254 bis 365 nm ergeben deutlich unterschiedliche σ_i -Werte, wobei diese mit dem Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum korrelieren. σ_i -Werte für Moleküle im Triplett-Zustand waren bisher nicht bekannt.

6 Anhang

Schaltbilder zur Shutter-Steuerung der Phosphoreszenzabkling-Apparatur.



7 Literaturverzeichnis

- [1] H.D. Roth, in: M. J. S. Dewar, J. D. Dunitz, K. Hafner, S. Ito, J.-M. Lehn, K. Niedenzu, K. N. Raymond, C. W. Rees, F. Vögtle (Hrsg.), *Topics in Current Chemistry*, Vol. 163, *Photoinduced Electron Transfer I* (Springer Verlag, Berlin, 1992), S. 131.
- [2] V.E. Bondybey und T.A. Miller, *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1983), S. 125.
- [3] L. Andrews und M. Moskovist (Hrsg.), *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species* (North-Holland, Amsterdam, 1989).
- [4] T. Shida, E. Haselbach, T. Bally, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 180.
- [5] J.P. Maier, *Chem. Sec. Rev.* 17 (1988) 45.
- [6] W.H. Hamill, in: E.T. Kaiser und L. Kevan (Hrsg.), *Radical Ions* (Wiley-Interscience, New York, 1968), S. 321
- [7] M.C.R. Symons, *Chem. Sec. Rev.* 13 (1984) 393.
- [8] L.B. Knight, Jr., *Acc. Chem. Res.* 19 (1984) 313.
- [9] F. Diehl, Dissertation, Marburg/Lahn 1991.
- [10] A. Richter, Dissertation, Marburg/Lahn 1997.
- [11] J. Gebicki, S. Kuberski, A. Marcinek, B. Zurawinska, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.* 38 (1990) 81.
- [12] G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4925.
- [13] H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 48 (1978) 47.
- [14] H. Shimamori, H. Uegaito, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6218.
- [15] H. Shimamori, H. Musasa, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14359.
- [16] J.M. Warman, R.-J. Visser, *Chem. Phys. Lett.* 98 (1983) 49.

- [17] B. Meier, Optical Properties of Molecules in Matrices, Mixed Crystals and Frozen Solutions - Spektroskopie, (American Elsevier Publishing Company, Inc., New York, 1971)
- [18] A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Müller und R. Gaufrès, Matrix Isolation Spectroscopy (D. Reidel, Amsterdam, 1981).
- [19] V.E. Bondybey, A.M. Smith, J. Agreiter, Chem. Rev. 96 (1996) 2113.
- [20] W. Schulz, D.M. Kolb, J. C. S. Faraday Trans. II 70 (1974) 1098.
- [21] B. Sonntag, in: Rare Gas Solids, Vol. 2, M.L. Klein, J.A. und Venables (Hrsg.), (Academic Press, London, 1977).
- [22] J.A. Venables, B.L. Smith, in Rare Gas Solids, Vol. 2 eds. M.L. Klein, und J.A. Vebables (Hrsg.), (Academic Press, London, 1977).
- [23] N. Van Nhu, G.A. Iglesias-Silva, F. Kohler, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 93 (1989) 526.
- [24] M. Okazaki, I. Hara, T. Fujiyama, J. Phys. Chem. 80 (1976) 1586.
- [25] K. Kesper, Dissertation, Marburg/Lahn 1992.
- [26] C. Kutschera, Diplomarbeit, Marburg/Lahn (1997)
- [27] J.G.G. Simon, Dissertation, Marburg/Lahn (1993)
- [28] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3902.
- [29] MOPAC 6 Programmpaket, QCMP 137
- [30] C.W. Gear, Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971).
- [31] H.D. Försterling und H. Kuhn, Praxis der Physikalischen Chemie (3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1991), S. 56.
- [32] H. Meyer, A. Richter, B. Gödicke, C. Kutschera, A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 287 (1998) 57.
- [33] S.L. Murov I. Carmichael, G.L. Hug, Handbook of Photochemistry, (2. Auflage, Marcel Dekker, New York, 1993). S.262.

- [34] K. Kesper, F. Diehl, J.G.G. Simon, H. Specht, A. Schweig, Chem. Phys. 153 (1991) 511.
- [35] Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E.-E. Koch, M. Skibowski, W. Steinmann, J. Chem. Phys. 62 (1975) 650.
- [36] A.C. Albrecht, Acc. Chem. Res. 3 (1970) 238.
- [37] A.C. Albrecht, W.T. Simpson, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 4454.
- [38] A. Tsuchida, M. Nakano, M. Yoshida, M. Yamamoto, Y. Wada, Polymer Bull. 20 (1988) 297.
- [39] T. Shida, Electronic Absorption Spectra of Radical Ions (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [40] M. Kubinyi, G. Varsanyi, A. Grofcsik, Spectrochim. Acta 36° (1980) 265.
- [41] O. Poizat, A. Bourkba, G. Buntinx, A. Deffontaine, M. Bridoux, J. Chem. Phys. 87 (1987) 6379.
- [42] H. Jakobi, Dissertation, Marburg/Lahn (1962).
- [43] C.L. Brown, T.W. Scott, A.C. Albrecht, Chem. Phys. Lett. 84 (1981) 248.
- [44] G. Köhler, G. Kittel, N. Getoff, J. Photochem. 18 (1982), 19.
- [45] D.S. Klinger, J.D. Laposa, A.C. Albrecht, J. Chem. Phys., 38 (1968) 4326.
- [46] K.D. Cadogan, A.C. Albrecht, J. Phys. Chem. 72 (1968) 929.
- [47] A. Richter, H. Meyer, T. Müller, H. Specht, A. Schweig, J. Mol. Struct. (Theochem), 436-437 (1997) 359.
- [48] A. Langenscheidt, Dissertation, in Vorbereitung.
- [49] L.G. Christopherou, Electron-Molecule Interactions and their Applications (Academic Press Inc., London 1984). S. 544.
- [50] U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, Chem. Phys. 55 (1981) 193.
- [51] R. Katoh, K. Lacmann, W.F. Schmidt, J. Electron Spectrosc. Rel. Phen. 78 (1996) 419.
- [52] K.D. Cadogan, A.C. Albrecht, J. Phys. Chem. 73 (1969) 1868.

- [53] G. J. Hoffmann, A.C. Albrecht, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4455.
- [54] N. Ichinose, T. Majima, *Chem. Phys. Lett.* 322 (2000) 15.
- [55] B. Gödicke, A. Langenscheidt, H. Meyer, A. Schweig, *Chem. Phys.*, 261 (2000) 339.
- [56] W.C. Meyer, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 2118.
- [57] R.K. Huddleston, J.R. Miller, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 200.
- [58] N. Schwentner, M. Chergui, B. Di Bartolo (Hrsg.), *Optical Properties of Excited States in Solids* (Ed, Plenum Press, New York, 1992).
- [59] R.D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Intertatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751.
- [60] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [61] M. Born, *Z. Phys.* 1 (1920) 45.
- [62] G.J. Kavarnos, *Top. Curr. Chem.* 156 (1990) 21.
- [63] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics* (Oxford University Press, London, 1959).
- [64] H. Dispert, K. Lacmann, *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.* 28 (1987)49.
- [65] H. Isnardi, *Z. Phys.* 9 (1922) 153.
- [66] M. Hatano, O. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 44 (1971) 916.
- [67] P.D. Burrow, A. Modelli, N.S. Chiu, K.D. Jordan, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 269.
- [68] E.C.M. Chen, K. Albyn, L. Dussack, W.E. Wentworth, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6827.
- [69] W.C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 731.
- [70] H. Kunz, J.G. McCaffrey, R. Schrieffer, N. Schwentner, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 1039.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Armin Schweig für die wissenschaftliche Förderung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Hermann Meyer für seine wertvollen Diskussionsbeiträge, Herrn Andreas Langenscheidt für seine Teamarbeit und allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für ihre Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima.

Die Werkstätten des Instituts standen mir bei der Lösung technischer Probleme stets zur Seite. Stellvertretend für deren Mitarbeiter möchte ich Herrn Schirrmeister (Feinmechanik) und Herrn Kröschel (Elektronik) danken. Besonderen Dank möchte ich Herrn Frommknecht für die Unterstützung beim Bau der Phosphoreszenzabklingapparatur aussprechen.