Kinetische Untersuchungen zum photoneninduzierten Elektronentransfer in festen Edelgasen

Dissertation

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

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Andreas Langenscheidt

aus Hagen

Marburg/Lahn 2002

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn
als Dissertation am 11. September 2002 angenommen.
Erstgutachter: Prof. Dr. A. Schweig
Zweitgutachter: Prof. Dr. J.H. Wendorff
Tag der mündlichen Prüfung am 12. September 2002.

Kilimanjaro is a snow-covered Mountain 19,710 feet high,

and is said to be the highest mountain in Africa.

Its western summit is called the Masai 'Ngàje Ngài' , the House of God.

Close to the western Summit there is the dried and frozen carcass of a leopard.

No one has explained what the leopard was seeking at that altitude.

Ernest Hemingway, *The Snows of Kilimanjaro*

In Dankbarkeit
für meine Eltern und Christiane

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. Formation of persistent contact ion pairs in solid argon.
   Björn Gödicke, Andreas Langenscheidt, Hermann Meyer, Armin Schweig,
   Chemical Physics Letters 318 (2000) 102.

2. 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.

3. Kinetics of the two-photon ionization of N,N,N',N'-Tetramethylbenzidine in CH_2Cl_2-doped solid argon.
   Andreas Langenscheidt, Hermann Meyer, Armin Schweig,
   Chemical Physics Letters, 331 (2000) 203.

4. Kinetic study of the forward and backward electron transfer between N,N,N',N'-tetramethylbenzidine and CH_2Cl_2 in solid argon leading to a photoequilibrium.
   Andreas Langenscheidt, Hermann Meyer, Armin Schweig,
   Chemical Physics, 265 (2001) 349.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung 1

2 Experimentelle und theoretische Methoden 4

2.1 Matrixpräparation 4

2.2 Gaseinlass-System 5

2.3 Bestrahlungen 9

2.4 UV/Vis-Absorptionsspektroskopie 11

2.5 Konzentrationsbestimmungen 11

2.6 Messung der Phosphoreszenzlebensdauer 13

2.7 Chemikalien 13

2.8 Rechenverfahren 14

2.8.1 Quantenchemische Rechnungen 14

2.8.2 Simulationsrechnungen zur Reaktionskinetik 14

3 Zweiphotonenionisierung von N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin (TMB) 16

3.1 UV/Vis-Absorptionsspektrum des TMB-Radikalkations 17

3.2 Zweiphotonenionisation mit Licht der Wellenlänge 313 nm 20

3.3 Kinetisches Modell der Photoionisierung 21

3.4 Simulationsrechnungen zur Photokinetik 27

3.5 Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten 32

3.6 Zweiphotonenionisation mit Licht der Wellenlänge 254 nm 38

3.7 Erweiterung des kinetisches Modells der Photoionisierung 40

3.8 Simulationsrechnungen zum erweiterten kinetischen Modell 46

4 Bildung persistenter Kontaktionenpaare (CIPs) aus TMB und Tetrachlormethan 50

4.1 UV/Vis-Absorptionsspektren der Kontaktionenpaare 50

4.1.1 CIPs in Argonmatrix 50

4.1.2 CIPs in Xenonmatrix 53

4.2 Quantenchemische Rechnungen zur Interpretation der UV/Vis-Absorptionsspektren der CIPs 55

4.3 Kinetik der Bildung von CIPs in Edelgasmatrizen 56

4.4 Photoionisierung von TMB in Tetrachlormethan- und Dichlormethan-Matrizen 58
4.5 Messung von Phosphoreszenzabklingkurven 60
4.6 Kinetische Modelle der CIP-Bildung 62
4.7 Selektives Ausbleichen der CIPs 72
4.8 Zum Sättigungsverhalten der CIP-Bildung 73
4.9 Energiebetrachtungen zur CIP-Bildung 75
4.9.1 Thermodynamische Aspekte 75
4.9.2 Kinetische Aspekte 80
4.10 Untersuchungen weiterer Donator/Akzeptor-Paare 82
4.10.1 N-Ethylcarbazol (NEC) und CCl_4 in Argonmatrix 82
4.10.2 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin und CCl_4 in Argonmatrix 83
4.10.3 Tri-p-tolylamin und CCl_4 in Argonmatrix 84
4.10.4 N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD) und 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan (TCNQ) in Argonmatrix 86

5 Zweiphotonenionisation von TMPD 91
5.1 UV/Vis-Absorptionsspektrum des TMPD-Radikalkations 92
5.2 Das Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum des TMPD 94
5.3 Wellenlängenabhängigkeit des Ionisierungsquerschnitts 96
5.4 Elektronenanlagerung an Dichlormethan und Tetrachlormethan 102

6 Zusammenfassung 109

7 Literaturverzeichnis 112

1 Einleitung und Zielsetzung

Das Prinzip der Matrixisolation [1 - 14] besteht in der Einbettung reaktiver Moleküle in einem festen inerten Material, um die Diffusion der Moleküle und damit die unter üblichen Bedingungen schnell ablaufenden bimolekularen Reaktionen zu unterbinden. Erfolgt die Isolation bei sehr tiefen Temperaturen, so kann zusätzlich der unimolekulare thermische Zerfall instabiler Moleküle verhindert werden [7, 10]. Gegenüber den schnellen spektroskopischen Methoden zur Charakterisierung kurzlebiger Zwischenprodukte bietet die Matrixisolation den Vorteil, dass die reaktiven Spezies über längere Zeiträume angesammelt und anschließend durch verschiedene spektroskopische Verfahren charakterisiert werden können [3, 13]. Feste Edelgase haben gegenüber anderen Matrixmaterialien einige bedeutende Vorteile. Die Edelgase sind chemisch besonders inert und in einem weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums transparent [4, 11]. Zum anderen sind die physikalischen Eigenschaften der Edelgasmatrizen sehr gut bekannt [15].

Matrixisolierte Moleküle können als einfachste Lösungen betrachtet werden. Da viele technisch bedeutende Prozesse in Lösungen und kondensierten Phasen ablaufen, und da das Lösungsmittel nicht nur die Geschwindigkeit der Produktbildung, sondern auch den Verlauf der Reaktion maßgeblich beeinflussen kann, sind die Wechselwirkungen zwischen den Reaktanden und dem Lösungsmittel Gegenstand des aktuellen wissenschaftlichen Interesses [2 - 4]. In Edelgasmatrizen isolierte Atome und Moleküle eignen sich daher als einfache Modellsysteme zum Studium des Lösungsmitteleinflusses auf den Verlauf chemischer Reaktionen.

Radikalionen sind wichtige Zwischenprodukte in der organischen Chemie und der Biochemie [14, 16 - 28] und können u.a. durch photoneninduzierten Elektronentransfer (PET [29]), der einen fundamentalen Reaktionstyp der Photochemie darstellt, erzeugt werden. Außergewöhnliche Eigenschaften konjugierter Polymere wie Photoleitfähigkeit, Photolumineszenz und Elektrolumineszenz sind eng mit der Bildung, Rekombination und dem Transport radikalionischer Reaktionszentren verknüpft [30]. Radikalionen treten auch als Zwischenstufen bei der Photosynthese auf [31]. Den Radikalkationen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe wird sogar eine bedeutende Rolle in der Chemie des interstellaren Raums zugewiesen [32 - 34].

Über die Kinetik des photoneninduzierten Elektronentransfers in Edelgasmatrizen ist nur wenig bekannt. Die bisherigen Untersuchungen beziehen sich im wesentlichen auf Phenol, Anilin, N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD) und N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin (TMB) als Elektronen-Donatoren und Dichlormethan (CH_2Cl_2) und Tetrachlormethan (CCl_4) als Elektronen-Akzeptoren in Argonmatrizen, die mit ultraviolettem (UV) Licht (Wellenlängen $\lambda = 254$ nm und 313 nm) bestrahlt wurden [35 - 43]. 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 Triplettzustand erfolgt. Für das Donor/Akzeptor-System TMB / CH_2Cl_2 wurde bei Verwendung von Licht der Wellenlänge 313 nm vollständiger Umsatz des TMB zum $TMB^{\bullet+}$ beobachtet, während bei $\lambda = 254$ nm ein unvollständiger Verlauf der Photoionisierung nachgewiesen wurde [42]. Der unvollständige Verlauf kann auf das Auftreten einer einphotoneninduzierten Rückreaktion hinweisen [44]. Bei großen Akzeptor-Konzentrationen wurde für das System TMPD / CCl_4 neben der Bildung der freien Radikalkationen (Free Radical Cations, FRCs) die einphotoneninduzierte Bildung von persistenten Kontaktionenpaaren (Contact Ion Pairs, CIPs) nachgewiesen [43, 45, 46].

Bisher erwies es sich als problematisch, Edelgasmatrizen geeigneter optischer Qualität mit gewünschter Zusammensetzung in ausreichender Genauigkeit zu präparieren. Zudem waren die Matrizen stets stark konvex gekrümmt. Ein Ziel dieser Arbeit ist daher die Konstruktion einer verbesserten Apparatur zur Präparation dotierter Edelgasmatrizen. Durch die Verbesserung des Gaseinlass-Systems soll es ermöglicht werden, die Konzentration der Dotiermoleküle in der Edelgasmatrix genau und reproduzierbar einzustellen, wobei eine homogene Verteilung der Moleküle gewährleistet sein soll. Durch die Präparation möglichst planarer Matrizen soll eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung der Reaktanden mit Hilfe der UV/Vis (ultraviolet/visible) -Absorptionsspektroskopie ermöglicht werden.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit sind die Untersuchungen zur Kinetik der photoneninduzierten Elektronentransferreaktionen des TMB in mit CH_2Cl_2 und CCl_4 dotierten Edelgasmatrizen. Die experimentellen Konzentrations/Zeit-Verläufe dienen als Grundlage für die Prüfung kinetischer Modelle. Hierzu werden die entsprechenden Geschwindigkeitsgleichungen numerisch (Simulationsrechnungen) oder näherungs-

weise analytisch gelöst. Ein wesentliches Ziel ist die Bestimmung des Photoionisierungsquerschnitts σ_i von TMB im energieniedrigsten Triplettzustand sowie die Untersuchung der einphotoneninduzierten Rückreaktion bei Verwendung von Licht der Wellenlänge 254 nm. Photokinetische Untersuchungen zur CIP-Bildung sowie energetische Betrachtungen zur Thermodynamik und Kinetik dieser PET-Reaktion und die Verwendung weiterer Elektronendonatoren sollen zur Aufklärung des Mechanismus der CIP-Bildung in festen Edelgasen beitragen.

Anhand des Systems TMPD / CH_2Cl_2 in festem Argon soll die Wellenlängenabhängigkeit von σ_i von TMPD im ersten elektronisch angeregten Triplettzustand untersucht werden. Insbesondere soll ermittelt werden, ob die Aufnahme des zweiten Photons durch TMPD im Triplettzustand direkt zur Bildung des FRC führt (direkte Ionisation), oder ob die Bildung des Radikalkations über hochangeregte Triplettzustände erfolgt (Autoionisation).

Durch einen Vergleich der für CH_2Cl_2 und CCl_4 aus den Simulationsrechnungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenanlagerung an den Akzeptor in festem Argon mit den entsprechenden Werten in der Gasphase soll der Einfluss der Matrix auf den Reaktionsschritt der Elektronenanlagerung an den Akzeptor eingehender betrachtet werden.

2 Experimentelle und theoretische Methoden

2.1 Matrixpräparation

Die Matrixexperimente wurden unter Verwendung eines AIR PRODUCTS DISPLEX CSW-202 Kryostaten mit geschlossenem Heliumkreislauf durchgeführt.

Die Edelgasmatrizen wurden durch Kondensation der Edukte (Donator und Akzeptor) mit großem Überschuss an Argon bzw. Xenon auf einem Saphir-Träger präpariert. Die Edelgase und Akzeptoren wurden mit Hilfe einer externen Gasmischanlage unter Verwendung eines MKS-BARATRON-Vakuummesskopfes (Typ 227A) und eines piezoelektrischen Vakuummesskopfes (VACUUBRAND Typ DVR-1 bzw. DVR-2) in einem Glaskolben gemischt. Die Akzeptor/Edelgas-Mischung wurde mit dem Donator (TMPD oder TMB) in einem Gaseinlass-System (s. Kap. 2.2) vermischt und auf den kalten Matrixträger kondensiert. Die Kondensation der Argonmatrizen erfolgte, wie auch die Bestrahlungsexperimente, bei 16 K.

Für die Matrizen ohne Edelgas, in denen der Akzeptor selbst als Matrixmedium diente, wurde dieser im Verhältnis zum Donator in sehr großem Überschuss verwendet.

Die Schichtdicke der dotierten Argonmatrix wurde interferometrisch [47, 48] mit einem Helium-Neon-Laser (UNIPHASE 1307P) und einer Silizium-Photodiode (EG&G HUV-1100BQ) mit integriertem Vorverstärker gemessen. Die erhaltene Schichtdicke wurde unter Berücksichtigung der konvexen Form der Matrix sowie der ortsabhängigen Strahlungsleistung des Probenstrahls des UV/Vis-Spektrometers korrigiert [38]. Der Brechungsindex von festem Argon (bei 18 K) bzw. Xenon (bei 40 K) wurde mit 1,29 [47, 49] bzw. 1,49 [47] berücksichtigt. Für CH_2Cl_2 und CCl_4 wurden die Brechungsindices der Flüssigkeiten bei Raumtemperatur verwendet [50, 51].

Das Isolations-Ultrahochvakuum im Probenraum wurde 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. Der Restgasdruck in der Anlage betrug, gemessen mit einem Ionisationsvakuumeter (BALZERS Typ IMG 060B), weniger als $5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

2.2 Gaseinlass-System

Im Fall genügend flüchtiger Dotiersubstanzen wie Dichlormethan und Tetrachlormethan wurden Gasmischungen mit dem Edelgas in einer externen Gasmischanlage (bei einem Gesamtdruck von 200 mbar) hergestellt und dann auf den Matrixträger in der Matrixprobenkammer kondensiert. Dämpfe schwerer flüchtiger Substanzen wie N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD), N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin (TMB), 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin (DHDMP), N-Ethylcarbazol (NEC), Tri-p-tolylamin (TTA) und 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan (TCNQ) wurden neben dem Gasgemisch gesondert in die Matrixprobenkammer eingeleitet. Die Einleitung erfolgte ursprünglich durch ein 110 mm langes Rohr (Innendurchmesser 4 mm), dessen Austrittsöffnung sich in einem Abstand von ca. 30 mm vom Matrixträger befand. Die Dosierung des Gasstroms sowie des Donators erfolgte mit einem Faltenbalgnadelventil.

Die Abnahme des Gesamtdrucks der Edelgas/Akzeptor-Mischung im Glaskolben während der Matrixpräparation führte zu einer Verringerung der Aufdampfgeschwindigkeit, so dass bei gleichbleibender separater Zuführung des Donators eine ortsabhängige Donator-Konzentration in der Matrix zu erwarten war. Dieser Effekt wurde durch Verwendung eines größeren Glaskolbens für die Edelgas/Akzeptor-Mischung zwar deutlich reduziert, bei Verwendung eines Kolbens mit einem Volumen von 4000 mL verringert sich der Gasdruck während des Aufdampfens aber noch um etwa 5 mbar.

Nachteilig wirkte sich auch die Verwendung von Nadelventilen aus, da diese wegen des erforderlichen äußerst geringen Durchflusses ($< 10^{-7}$ mbar L s^{-1}) weit unterhalb des Bereiches exakt und damit reproduzierbar einstellbarer Durchflüsse (d.h. in „nahezu geschlossenem“ Zustand) verwendet wurden. Die reproduzierbare Einstellung des Gasstromes der Edelgas/Akzeptor-Mischung ist von besonderer Bedeutung, da die optischen Eigenschaften der Matrix erheblich von den Aufdampfbedingungen abhängen [15, 47, 52].

Es erwies sich als problematisch, Matrizen geeigneter optischer Qualität mit gegebener Zusammensetzung (Abweichung von einer gewünschten Donator-konzentration z. B. geringer als 10%) zu erhalten. Außerdem waren die Matrizen stets

stark konvex gekrümmt (am Rande waren sie um ca. 30% dünner als in der Mitte [38]).

Es war daher nötig, ein verbessertes Gaseinlass-System zu konstruieren. Zunächst wurde die Geometrie des Einlass-Systems so verändert, dass nahezu planare Matrizen präpariert werden können. Um die durch die vorgegebene Geometrie des Einlass-Systems bestimmte Matrixform berechnen zu können, muss die Winkel-Verteilung der durch ein Leitungselement (Rohr, Düse oder Lochblende) strömenden Teilchen ermittelt werden. Die Winkelverteilung hängt vom Druck des strömenden Gases ab. Im Hoch- und Ultrahochvakuum ist die mittlere freie Weglänge größer als der Durchmesser des die Strömung begrenzenden Leitungselementes und die Strömung ist dann durch Wandstöße bestimmt (Molekularströmung) [53].

Die Winkelverteilung eines Stromes von Gasteilchen durch eine dünne Blende (ein Loch in einer unendlich dünnen Wand) ist durch das Kosinusgesetz der Molekularströmung gegeben [53]. Hinter der Blende soll sich im Abstand ℓ der kalte Matrixträger befinden, auf dem die durch die Blende gelangenden Teilchen auftreffen. Die Verteilung der Teilchen auf dem Träger bestimmt die Schichtdicke der Matrix an verschiedenen Positionen auf dem Matrixträger. Man erhält für den im Abstand x vom Zentrum des Matrixträgers auftreffenden Teilchenfluss ρ (in Teilchen pro Zeit und Fläche)[42]:

$$\rho(x) = \frac{N}{V} \cdot c \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot A \cdot \frac{\ell^2}{(x^2 + \ell^2)^2} \tag{1}$$

Dabei ist N/V die Teilchenzahl pro Volumen, c die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen und A die Querschnittsfläche der Blendenöffnung. Es wurden verschiedene 0.15 mm dicke Blenden getestet, wobei sich die Blenden stets in einem Abstand von 55 mm vom Matrixträger befanden. Gute Ergebnisse wurden mit einer Blende mit acht in einem Abstand von 8 mm kreisförmig um die Blendenmitte angeordneten Löchern von je 4 mm Durchmesser erzielt. In Abb. 1 ist die für die verwendete Blende experimentell ermittelte und die mit Hilfe von Gl. (1) berechnete sowie die mit dem alten Einlass-System entlang eines Schnittes durch das Zentrum des Matrixträgers erhaltene relative Matrixschichtdicke $d(x)/d(x=0)$ dargestellt.

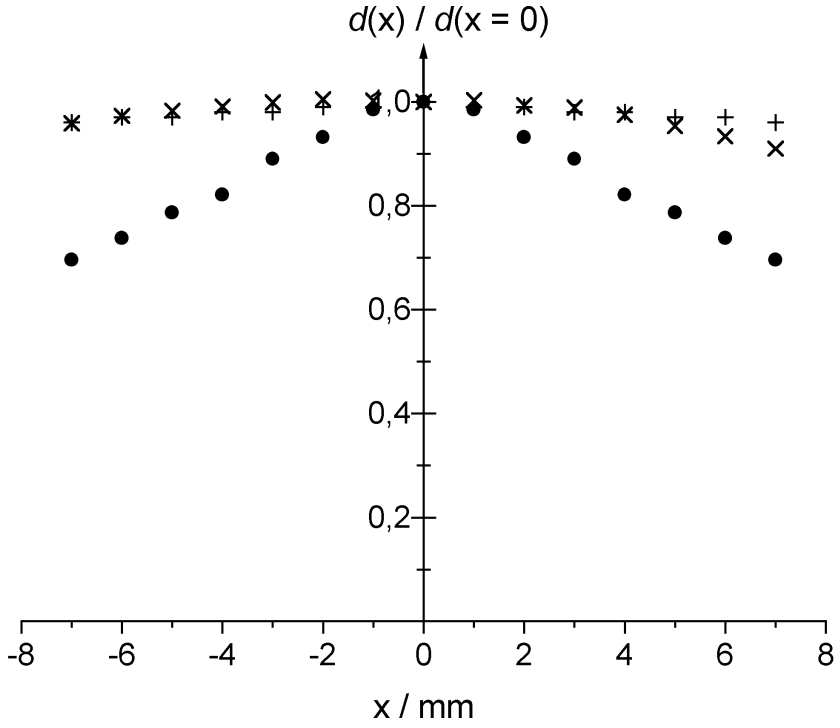


Abbildung 1: Relative Matrixschichtdicken $d(x)/d(x = 0)$ für die verwendete Blende (berechnet +; gemessen x) und für das alte Einlass-System •.

Da bei Verwendung einer dünnen Blende die Präparation nur wenig gekrümmter Argonmatrizen möglich ist, wurde eine Vorrichtung konstruiert, die es gestattet, drei räumlich getrennte äquivalente Bereiche einer Argonmatrix unabhängig voneinander zu bestrahlen und spektroskopisch zu untersuchen. Die Vorrichtung besteht aus einem Kupferblock mit drei parallelen 3 mm breiten und 9 mm hohen Spalten im Abstand von 2.5 mm. Der Kupferblock befindet sich auf der Rückseite des Matrixträgers. Der Wärmeübergang wird durch einen in den Kupferblock eingelassenen Indiumdraht erzielt. Während der Bestrahlung eines Matrixbereichs mit parallelem Licht werden die übrigen Spalte des Kupferblocks durch eine Abdeckung auf den Fenstern der Matrixprobenkammer verdeckt. Nunmehr ist es möglich, die mit erheblichem Zeitaufwand präparierten Matrizen für insgesamt drei statt bisher zwei Bestrahlungsexperimente (bei Verwendung eines Aufsatzes mit zwei symmetrisch zur Mitte des Matrixträgers angeordneten parallelen Spalten [40]) zu nutzen.

Um schwerflüchtige Substanzen wie TMB oder TCNQ aufbringen zu können, wurde das gesamte Einlass-System mit Heizbändern umwickelt. Die Temperatur-

Regelung erfolgt mit PID-Reglern (OMEGA Typ CN8201-DC1 bzw Typ CN 76160). Um ein Erweichen der Matrizen durch Wärmestrahlung zu verhindern, wurde die zweite Expansionsstufe des Kaltkopfes mit dem Matrixträger durch einen verchromten Kupfermantel abgeschirmt. Zusätzlich wurden die dem Matrixträger zugewandten Bauteile des Gaseinlass-Systems so gestaltet, dass sich die Außenwände der Matrixprobenkammer während des Aufdampfens nicht zusätzlich erwärmen. Dies wird durch ein doppelwandiges Rohr realisiert, wobei sich das innere, heizbare Rohr (Durchmesser 32 mm) im Isolationsvakuum befindet; in dieses Rohr werden die Blenden eingeschraubt.

Zur Präparation von Matrizen mit bestimmter vorgegebener Konzentration an Dotiersubstanzen wurde durch Verwendung einer Druckregeleinheit (bestehend aus einem MKS-Baratron Absolutdruckaufnehmer (Typ 627A bzw. 627B), einem Regelventil (MKS, Typ 245) und einem MKS Drosselventilregler (Typ 651C)) der Gasstrom der Edelgas/Akzeptor-Mischung konstant eingestellt und so die Druckabnahme der Gasmischung im Vorratskolben während der Matrixpräparation kompensiert. Der Substanzstrom der wenig flüchtigen Substanzen konnte durch

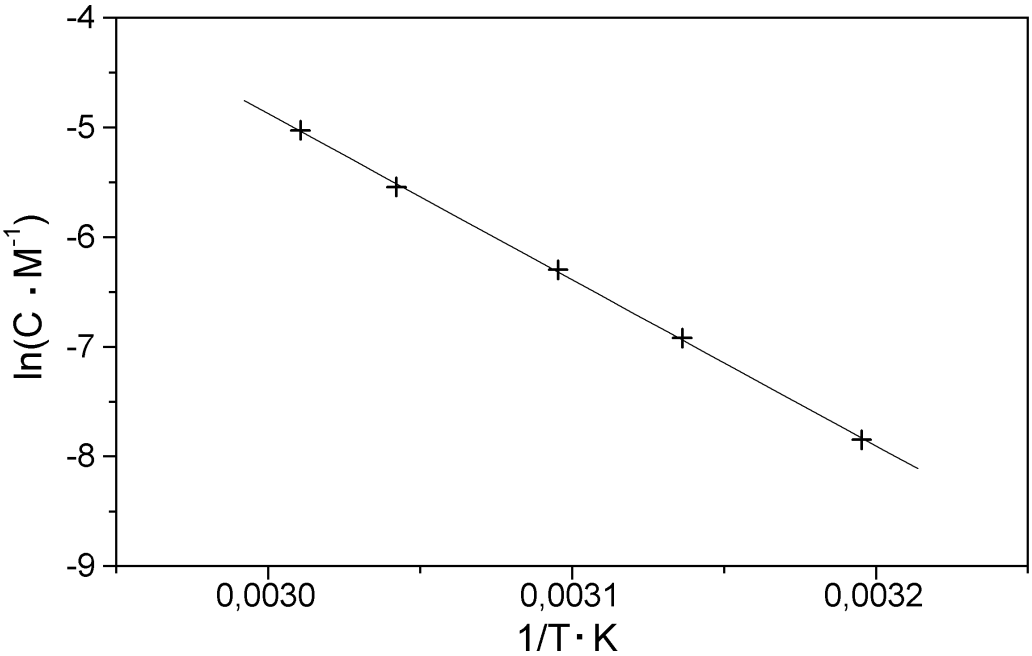


Abbildung 2: ln (C/M) gegen 1/T. Die Gerade wurde durch eine Regressionsrechnung erhalten (A = 40.58; B = -15152 K; Korrelationskoeffizient R=0.9998).

Verwendung von Feinstdosierventilen (BALZERS Typ UDV 135 bzw. UDV 040) reproduzierbar eingestellt werden, wobei der Dampfdruck der Substanzen durch Thermostatisierung (Kältethermostate der Firma FISCHER SCIENTIFIC Typ FBC 720, Temperaturbereich -20 bis +200°C) der Probenbehälter konstant gehalten wurde.

Die Konzentration der Dotiersubstanz in der Matrix ist proportional zum Sättigungsdampfdruck der Dotiersubstanz im Probenbehälter. Somit besteht zwischen der erhaltenen Konzentration C und der eingestellten Temperatur T ein Zusammenhang der Form $\ln(C/\mathrm{M}) = A + B \cdot 1/T$, wobei A und B Konstanten sind. Abb. 2 gibt $\ln(C/\mathrm{M})$ als Funktion von $1/T$ für TMB in Argon wieder. Bei einer Reproduzierbarkeit der Temperatur von ± 0.2°C ergibt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abb. 2 eine Reproduzierbarkeit der Konzentration von etwa 5 %. Experimentell war es möglich, die angestrebte TMB-Konzentration in Argonmatrix auf etwa 10 % genau einzustellen.

2.3 Bestrahlungen

Für die Bestrahlung der Tieftemperaturmatrizen wurden ein Quecksilber-Hochdruckstrahler (ORIEL, Lampe: OSRAM HBO 500 W/2 L2) sowie ein Xenon-Hochdruckstrahler (HANNOVIA, Lampe: ORIEL 6258USH 300 W, mit Zündhilfsdraht) verwendet. Der Quecksilber-Hochdruckstrahler wurde mit einem Ventilator zur gleichmäßigen Lampenkühlung und einer Ozon-Absaugvorrichtung versehen. Die Xenon-Hochdrucklampe wurde in einem wassergekühlten Lampenhaus betrieben. Parallelisiertes Licht wurde mit Hilfe eines Kondensors erzeugt. Zur Absorption von Wärmestrahlung wurden die Strahler mit einem gekühlten Wasserfilter versehen.

Zur Ionisierung der Proben wurden die von der Bestrahlungsquelle emittierten Spektrallinien des Quecksilber-Hochdruckstrahlers bei 254, 281, 290, 297, 303, 313, 334 und 365 nm und das Emissionskontinuum des Xenon-Hochdruckstrahlers mit Hilfe von Interferenzfiltern (CORION: G10-250-F, G10-265-F, G10-280-F, G10-289-F, G10-295-F, G10-302-F, G10-313-F, P10-334-F und P10-365-F) und Kantenfiltern (SCHOTT WG-295 und WG-305) genutzt. Die Halbwertsbreiten der Interferenzfilter betrugen zwischen 10 und 20 nm. Für Rückstrahlexperimente wurde die Emissionslinie bei 436 nm des Quecksilber-Hochdruckstrahlers und ein Interferenzfilter (CORION P10-436-F) bzw. ein Kantenfilter (SCHOTT OG-550)

genutzt. Um die Monochromasie des Lichtes zu verbessern, wurden in einigen Fällen mehrere Interferenzfilter oder Kombinationen aus Interferenz- und Kantenfiltern verwendet. Die verwendeten Filterkombinationen und die ermittelten Halbwertsbreiten des für die Ionisation verwendeten Lichtes sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Bestrahlungsstärke wurde auf einer optischen Bank unter Verwendung der jeweiligen Filterkombination mit Hilfe einer Silizium-Photodiode (HAMAMATSU Modell S1337-1010BQ, Fläche 1 cm^2) 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

Tabelle 1: Bandenmaxima λ_{max} der für die Ionisationen verwendeten Emissionsbanden, verwendete Lichtquellen und Filterkombinationen sowie die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden.

λ_{max} / nm	Lichtquelle	Filterkombination	Halbwertsbreite / nm
436	Hg	P10-436-F	2
365	Hg	P10-365-F	3
335	Hg	P10-334-F	0.5
313	Hg	2 × G10-313-F	3
303	Hg	2 × G10-302-F, WG-305	2
297	Hg	G10-295-F, G10-289-F, WG295	(1)[a]
290	Hg	3 × G10-289-F	0.5
280	Hg	2 × G10-280-F	4
254	Hg	G10-250-F	6
265	Xe	2 × G10-265-F	9
335	Xe	P10-334-F	9
311	Xe	2 × G10-313-F	9

[a)] weitere Banden geringer Intensität bei 290, 293 und 303 nm

Empfindlichkeit der Photodiode bei der jeweiligen Wellenlänge sowie den Transmissionswerten der Interferenzfilter, Neutraldichtefilter, des Suprasilfensters und des Matrixträgers wurde die Bestrahlungsstärke $E_{ph,0}$ 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 Bestrahlung der Matrix wurde zur Aufnahme von UV/Vis-Spektren unterbrochen.

2.4 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 [54] mit einem Computer aufgezeichnet und ausgewertet. Die abgebildeten UV/Vis-Spektren sind, soweit nicht anders vermerkt, Differenzspektren.

2.5 Konzentrationsbestimmungen

Um die Ausgangskonzentration an TMB bzw. TTA einer unbestrahlten Matrix 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. Die Subtraktion des Absorptionsspektrums einer undotierten Argonmatrix erwies sich als nicht sinnvoll, da die optischen Eigenschaften der präparierten Argonmatrix offensichtlich erheblich von der Dotierung beeinflusst werden [55]. Die Anfangskonzentration von TMB wurde unter der Annahme bestimmt, dass der integrale Absorptionskoeffizient der längstwelligen Absorptionsbande in Argon mit dem in Cyclohexan bei Raumtemperatur gemessenen integralen Absorptionskoeffizienten identisch ist. Die Ausgangskonzentration an TTA wurde aus dem Bandenmaximum bei 308 nm unter Verwendung eines in flüssiger Lösung bei Raumtemperatur bestimmten Absorptionskoeffizienten [56, 57] abgeschätzt.

Im Falle von TMPD wurde das Absorptionsspektrum des reinen TMPD ermittelt, indem Ausgangsspektren von Matrizen mit verschiedener TMPD-Konzentration voneinander abgezogen wurden. Die Differenzspektren wurden

summiert, und das so erhaltene Spektrum des TMPD wurde so skaliert, dass durch Subtraktion dieses Spektrums von einem Ausgangsspektrum der Matrixuntergrund erhalten wurde. Die so erhaltenen Matrixuntergründe wurden gemittelt und weiterhin zur Korrektur der Ausgangsspektren verwendet. Zur Bestimmung der Konzentration an TMPD wurde die Fläche der Absorptionsbande mit dem Absorptionsmaximum bei λ_{max} = 260 nm verwendet. Dabei wurde angenommen, dass der integrale Absorptionskoeffizient dieser Absorptionsbande in Argon dem in Hexan bei Raumtemperatur gemessenen integralen Absorptionskoeffizienten gleicht.

Zur Ermittlung der Absorbanz des Radikalkations bzw. des Kontaktionenpaares in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit wurde von jedem nach einem Bestrahlungsintervall erhaltenen Absorptionsspektrum das nicht untergrundkorrigierte Ausgangsspektrum abgezogen. Der Matrixuntergrund in den so erhaltenen Differenzspektren wurde im Bereich der Absorptionsbanden des Radikalkations durch Subtraktion einer Geraden korrigiert, die mit dem langwelligen Verlauf des Matrixuntergrundes annähernd zur Deckung gebracht wurde. Problematisch ist dabei das Auftreten von Interferenzerscheinungen bei großen Wellenlängen. Diese Interferenzen kommen durch Reflexion des Spektrometerstrahls an der Oberfläche der Matrix und an der Grenzfläche zwischen der Matrix und dem Matrixträger zustande.

Die für die Konzentrationsbestimmung erforderlichen Absorptionskoeffizienten der Radikalkationen und Kontaktionenpaare wurden aus dem Umsatz des neutralen Donators unter der Annahme bestimmt, dass keine weiteren Reaktionsprodukte gebildet werden. Der Umsatz wurde aus der Abnahme der Absorbanz im Absorptionsmaximum der Absorptionsbanden der Donatoren ermittelt.

Die Anfangskonzentration des Akzeptors $[A]_0$ wurde unter der Annahme bestimmt, dass das Mischungsverhältnis zwischen Edelgas (RG) und Akzeptor in der Gasmischung (Partialdruckverhältnis p_A/p_{RG}) gleich dem im festen Medium ist. Da die Substanz-Konzentration im Verhältnis zur Edelgas-Konzentration [RG] klein ist, kann die Edelgas-Konzentration in der Matrix näherungsweise gleich der Edelgas-Konzentration des reinen festen Edelgases gesetzt werden [35]:

$$[A]_0 = \frac{p_A}{p_{RG}} \cdot [RG] \approx \frac{p_A}{p_{RG}} \cdot \frac{\rho_{RG}}{M_{RG}} \tag{2}$$

Die Dichte der festen Edelgase ρ_{RG} beträgt 1,6 g cm^{-3} für Argon [47] bzw. 3,4 g cm^{-3} für Xenon [52]. M_{RG} ist die Molmasse des Edelgases.

2.6 Messung der Phosphoreszenzlebensdauer

Für die Phosphoreszenzabklingmessungen wurde die gleiche Bestrahlungseinheit wie für die Untersuchungen der Reaktionskinetik eingesetzt (Hg-Hochdruck (HD)-Strahler mit Kondensor, Wasserfilter, Neutraldichtefiltern 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 WG-345) 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 Steuergerät elektronisch verbunden [43]. Gesteuert wurde die Apparatur von einem PC (IBM kompatibler INTEL PENTIUM 233 MHz), der mit einer Analog/Digital-Wandlerkarte (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.

2.7 Chemikalien

Argon und Xenon (Reinheit > 99,990 %, Messer Griesheim GmbH) sowie CH_2Cl_2 (99,9 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH), Chloroform ($CHCl_3$, 99,8 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) und CCl_4 (99,9 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) wurden in der erhaltenen Qualität eingesetzt. TMPD (> 98 %, Fluka Chemie AG), TMB (97 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH), NEC (99 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH), DHDMP (97 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH), TTA (97 %, Sigma-Aldrich Chemie GmbH) und TCNQ (≥ 98 %, Fluka Chemie AG) wurden zur Reinigung zweifach sublimiert.

2.8 Rechenverfahren

2.8.1 Quantenchemische Rechnungen

Die Optimierung von Grundzustands-Geometrien sowie der Geometrie des Triplettzustandes des TMPD wurde mit dem AM1 (Austin model Version 1) [58] UHF (unrestricted Hartree-Fock) Verfahren (MOPAC Programmpaket Version 6 [59]) durchgeführt.

Vertikale Elektronenanregungsenergien und Oszillatorenstärken wurden mit der LNDO/S (local neglect of differential overlap/for spectroscopy) PERTCI (perturbational configuration interaction) -Methode berechnet [60, 61]. 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 $D^{\bullet+}$ erhalten. Im Fall eines Radikalkations in Gegenwart eines Fluoridions (F^-) als Gegenion wurde die SCF-Rechnung für das Closed-Shell-System ($D\cdots F^-$) durchgeführt, wobei für D die Geometrie von $D^{\bullet+}$ 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 beitrugen, wurden als Hauptkonfigurationen betrachtet.

2.8.2 Simulationsrechnungen zur Reaktionskinetik

Die numerische Lösung des zum kinetischen Modell der Photoionisierung gehörenden Differentialgleichungssystems erfolgte mit dem Verfahren von Gear [62]. Das verwendete Programm DIFFGL [63] ist speziell an die Matrixuntersuchungen angepasst [39]: 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. Bei der Berechnung der

Absorption wurden neben dem neutralen Donator das Radikalanion, das Radikalkation und der Donator im Triplettzustand berücksichtigt. Innerhalb jeder Teilschicht wird eine mittlere Bestrahlungsstärke berechnet. Aufgrund der zeitlichen Veränderung der Substanz-Konzentrationen 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 Zeitintervalle (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, so dass 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'-Tetramethylbenzidin (TMB)

Die adiabatischen ersten Ionisierungsenergien (*AIE*) aromatischer Verbindungen liegen in der Gasphase in der Regel zwischen 7 und 9 eV. Eine Ausnahme bilden einige Amine mit Ionisierungsenergien zwischen 6 und 7 eV [25]. In kondensierten Phasen ist die Ionisierungsschwelle (energy gap) E_g um einen Betrag ΔI gegenüber dem Gasphasenwert verringert. ΔI setzt sich aus der Polarisationsenergie P_+ des Lösungsmittels und der Energie V_0 der Unterkante des Leitungsbandes des Lösungsmittels relativ zum Vakuumniveau zusammen [64, 65]:

$$E_g = AIE - \Delta I = AIE + P_+ + V_0 \tag{3}$$

ΔI hängt stark von der Wahl des Lösungsmittels ab, so dass in einigen organischen Lösungsmitteln die Ionisation des Elektronendonators schon bei relativ geringer Energie des eingestrahlten Lichtes durch einen Einphotonenprozess erfolgen kann [25].

E_g von TMB in festem Argon kann wie folgt abgeschätzt werden: Die adiabatische Ionisierungsenergie *AIE* von TMB in der Gasphase beträgt 6,40 eV [66]. Für Benzol in festem Argon ist $-\Delta I = E_g - AIE = P_+ + V_0 = -0{,}73$ eV [64]. Nimmt man an, dass V_0 und P_+ für TMB von ähnlicher Größe sind wie für Benzol, so resultiert $E_g = 5{,}67$ eV. Dieser Wert sollte als untere Grenze für E_g angesehen werden, da $|P_+|$ für das relativ große Radikalkation des TMB ($TMB^{\bullet+}$) eher kleiner ist als für das Benzol-Radikalkation. Folglich kann ein einzelnes Photon mit einer Energie von 3,96 eV (selbst 4,88 eV) nicht ausreichen, um ein TMB-Molekül in einem Einphotonenprozess zu ionisieren.

3.1 UV/Vis-Absorptionsspektrum des TMB-Radikalkations

In Abb. 3 sind die UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenlänge λ und Anregungsenergie ΔE) von TMB (gepunktete Linie) und von $TMB^{\bullet+}$ (durchgezogene Linie) dargestellt. Die Spektren wurden vor bzw. nach der Bestrahlung einer mit CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrix (Temperatur $T = 16$ K, $d = 22$ µm, Anfangskonzentrationen $[TMB]_0 = 3{,}70 \cdot 10^{-3}$ M und $[CH_2Cl_2]_0 = 0{,}04$ M) mit einer Hg-HD-Lampe ($\lambda = 313$ nm, $E_{ph,0} = 1{,}2 \cdot 10^{16}$ $s^{-1}cm^{-2}$, Bestrahlungsdauer $t = 120$ min) erhalten. Das Verschwinden der in Argonmatrix anfänglich intensiven gelblich grünen Phosphoreszenz des TMB zeigt vollständigen Umsatz des TMB zum Radikalkation an.

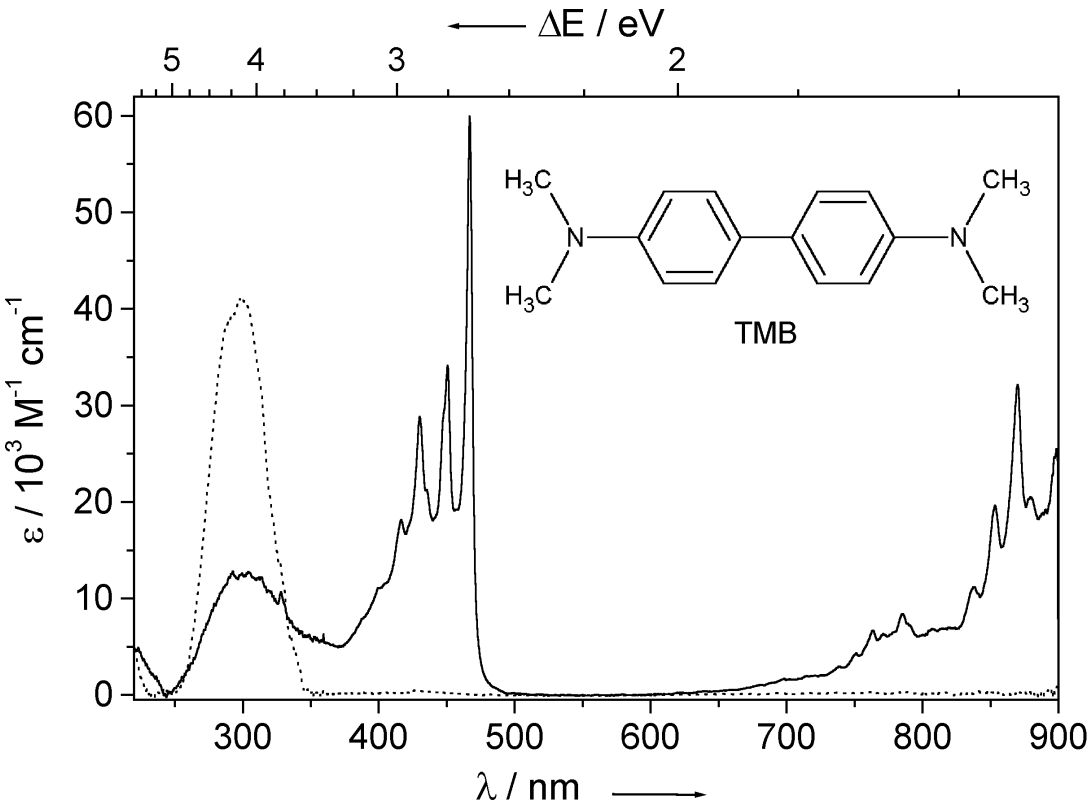


Abbildung 3: UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenlänge λ und Anregungsenergie ΔE) von TMB (gepunktete Linie) und seines Radikalkations ($TMB^{\bullet+}$) (durchgezogene Linie) in einer mit CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrix bei 16 K. Das Spektrum des Radikalkations wurde durch Bestrahlung der Matrix mit UV-Licht ($\lambda = 313$ nm) erhalten.

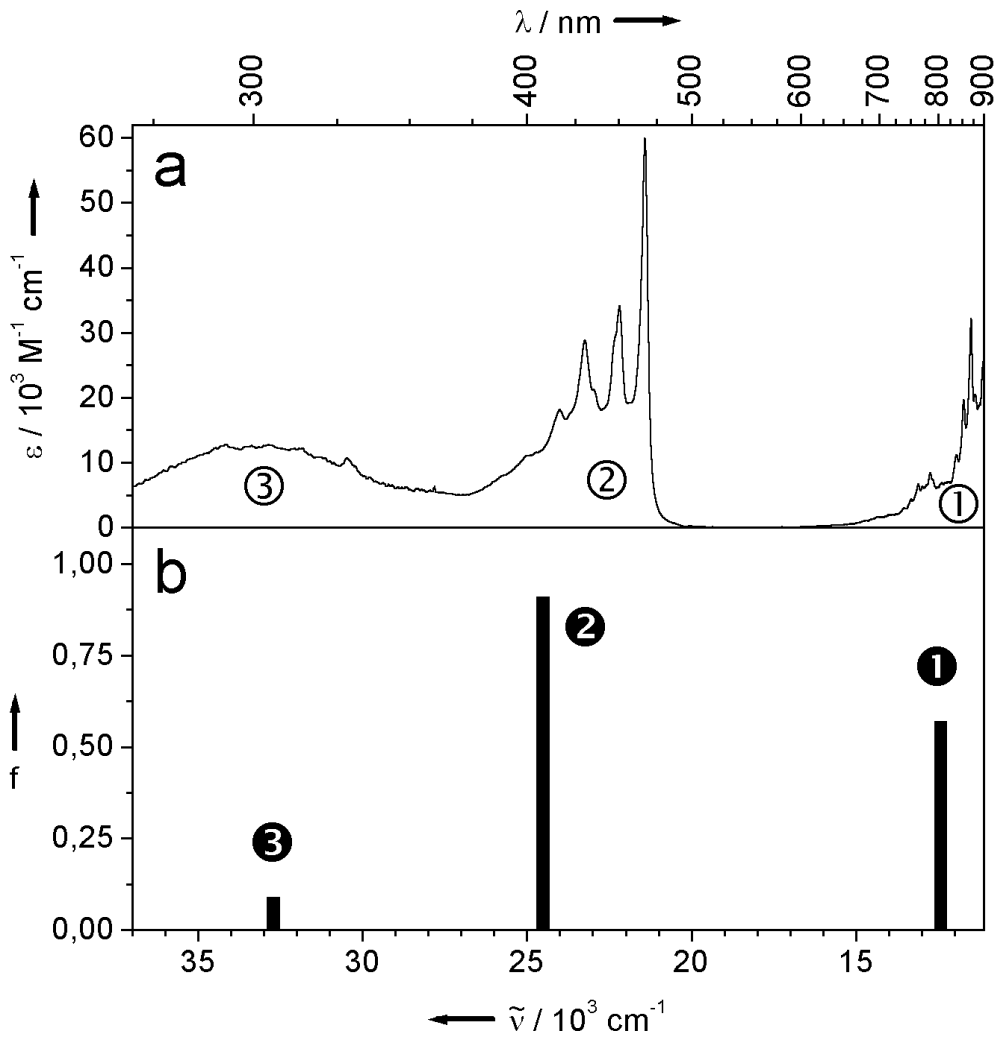


Abbildung 4: Vergleich des gemessenen UV/Vis-Absorptionsspektrums (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) von $TMB^{\bullet+}$ mit dem mit der LNDO/S (local neglect of differential overlap/for spectroscopy) PERTCI (perturbational configuration interaction) - Methode berechneten Balkendiagramm (Oszillatorenstärke f gegen $\tilde{\nu}$ und λ). Die Banden bzw. Balken sind in energetisch aufsteigender Folge nummeriert.

Für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen ist Dichlormethan dem häufig verwendeten Tetrachlormethan vorzuziehen, da Licht des sichtbaren und nahen UV-Bereichs von Dichlormethan nicht und vom Elektronen-Anlagerungsprodukt des Dichlormethans im Gegensatz zum Tetrachlormethan-Radikalanion nur schwach absorbiert wird. Für das Tetrachlormethan-Radikalanion wird in einem 3-Methylpentan-Glas bei 75 - 123 K ein molarer Absorptionskoeffizient von $1{,}1 \cdot 10^4\ M^{-1}\ cm^{-1}$ im Bandenmaximum bei 370 nm [67, 68] und in Methylcyclohexan

(MCH) bei 4 K ein Absorptionskoeffizient von $7{,}8 \cdot 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}$ bei 365 nm [69] angegeben, während für die Elektronen-Anlagerungsprodukte des Dichlormethans und einiger Monochloralkane weniger intensive Banden mit Bandenmaxima im Bereich von 440 - 470 nm in flüssigem MCH ermittelt wurden [70, 71]. Diese Banden ähneln hinsichtlich der Bandenlage und Bandenbreite der Absorptionsbande des Monochlormethan-Anions, für das ein Absorptionskoeffizient von nur $1{,}9 \cdot 10^3\ M^{-1}\ cm^{-1}$ im Bandenmaximum bei 470 nm in MCH bei 143 – 173 K angegeben wird [70].

Das gemessene $TMB^{\bullet+}$-Spektrum (Abb. 4a) stimmt mit in EPA bei –180°C aufgenommenen Spektren überein [72], jedoch sind die Absorptionsbanden von $TMB^{\bullet+}$ insbesondere im langwelligen Teil des Spektrums in festem Argon sehr viel stärker ausgeprägt als im Fall anderer Medien (bei allerdings höheren Temperaturen) [73 - 76].

Das Balkendiagramm (Oszillatorenstärke f gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) in Abb. 4b zeigt die mit dem LNDO/S PERTCI-Verfahren berechneten vertikalen elektronischen Anregungsenergien und Oszillatorenstärken von $TMB^{\bullet+}$. Die Geometrie des Kations wurde mit dem AM1-Verfahren berechnet. Es wurden nur Übergänge mit $f \geq 0{,}001$ berücksichtigt.

Die berechneten Übergänge stimmen mit den experimentellen Bandenlagen und Intensitäten gut überein. Der energieniedrigste berechnete Übergang ❶ in Abb. 4b erfolgt aus dem Grundzustand $^2B_{2g}$ (n_-) in den ersten angeregten Zustand $^2B_{3u}$ (n_+). Beide Zustände sind Koopmans-Zustände mit dem 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 zwei weiteren berechneten Zustände ($^2B_{3u}$ und ^2A_u) sind Nicht-Koopmans-Zustände, wobei ein Elektron aus dem höchsten besetzten MO der Grundzustandskonfiguration in das erste bzw. zweite π^*-Orbital angeregt ist. Die berechneten Wellenzahlen (in $10^3\ cm^{-1}$) und Oszillatorenstärken (in Klammern) lauten 12,4 (0,57), 24,5 (0,91) und 32,7 (0,09).

3.2 Zweiphotonenionisation mit Licht der Wellenlänge 313 nm

Eine mit TMB und CH_2Cl_2 dotierte Argonmatrix ($T = 16$ K, $d = 22$ µm, $[TMB]_0 = 0{,}94 \cdot 10^{-3}$ M, $[CH_2Cl_2]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) wurde mit einer Hg-HD-Lampe ($\lambda = 313$ nm) bestrahlt. Für zwei voneinander getrennte Bereiche der Matrix wurden die Bestrahlungsstärken $E_{ph,0} = 3{,}7 \cdot 10^{14}$ s^{-1} cm^{-2} und $6{,}8 \cdot 10^{14}$ s^{-1} cm^{-2} verwendet. Die Zunahme der $TMB^{\bullet+}$-Konzentration wurde UV/Vis-spektrometrisch verfolgt.

In Abb. 5 wird die gemessene Konzentration von $TMB^{\bullet+}$ $[TMB^{\bullet+}]$ als Funktion der Bestrahlungszeit t wiedergegeben. Zu Beginn der Reaktion steigt $[TMB^{\bullet+}]$ linear mit t an, danach immer langsamer. Durch intensive Bestrahlung ($E_{ph,0} = 1{,}2 \cdot 10^{16}$ s^{-1} cm^{-2}) mit Licht der Wellenlänge 313 nm lässt sich das TMB

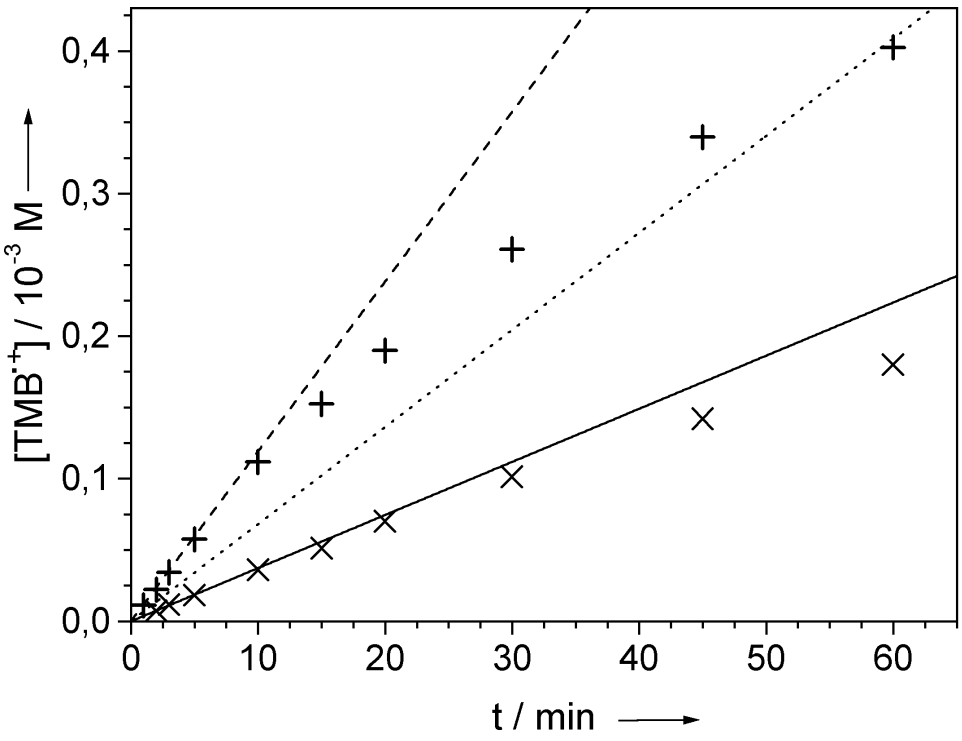


Abbildung 5: Konzentration von $TMB^{\bullet+}$ $[TMB^{\bullet+}]$ gegen die Bestrahlungszeit t. Die Werte wurden durch Bestrahlung (Wellenlänge λ = 313 nm) einer mit TMB und CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrix erhalten. Die mit + bzw. x gekennzeichneten Datenpunkte wurden bei zwei verschiedenen Bestrahlungsstärken bestimmt. Die durchgezogen 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 bei Vorliegen einer Einphotonen- bzw. Zweiphotonenionisation zu erwartenden Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten ermittelt.

innerhalb von zwei Stunden praktisch vollständig umsetzen. Der anfänglich lineare Verlauf von [$TMB^{\bullet+}$] legt 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 durch die starke Absorption des eingestrahlten 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. 5 wurden auf folgende Weise erhalten: Die durchgezogen gezeichnete Gerade wurde durch lineare Regression der bei kurzen Bestrahlungszeiten (hier bis 10 min) und niedriger Bestrahlungsstärke erhaltenen Datenpunkte berechnet. Die gepunktet gezeichnete Gerade wurde durch Multiplikation der durchgezogen gezeichneten Geraden mit dem bei Vorliegen einer Einphotonenionisation theoretisch zu erwartenden Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten erhalten, während die gestrichelt gezeichnete Gerade durch Multiplikation mit dem bei Vorliegen einer Zweiphotonenionisation zu erwartenden Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten erhalten wurde (Gl. (24), Kap. 3.3). Die gestrichelt gezeichnete Gerade verläuft bei niedrigen Bestrahlungszeiten annähernd durch die zur hohen Bestrahlungsstärke gehörenden Datenpunkte. Die erhaltenen Konzentrations/Zeit-Verläufe lassen sich also mit einem Zweiphotonenmechanismus in Einklang bringen. Im Weiteren soll das Vorliegen eines Zweiphotonenmechanismus durch Vergleichen der simulierten mit den experimentellen Konzentrations/Zeit-Verläufe nachgewiesen werden. Dabei soll durch Variation der Donator- und Akzeptor-Konzentration sowie der Bestrahlungsstärke überprüft werden, ob das kinetische Modell der Zweiphotonenionisation auch bei deutlich anderen experimentellen Bedingungen zur Interpretation der experimentellen Konzentrations/Zeit-Verläufe herangezogen werden kann.

3.3 Kinetisches Modell der Photoionisierung

Die Elementarschritte des kinetischen Modells, die zur Bildung des Radikalkations über einen Zweiphotonenmechanismus führen, sind in Abb. 6 schematisch dargestellt. Die durchgezogen gezeichneten Pfeile repräsentieren

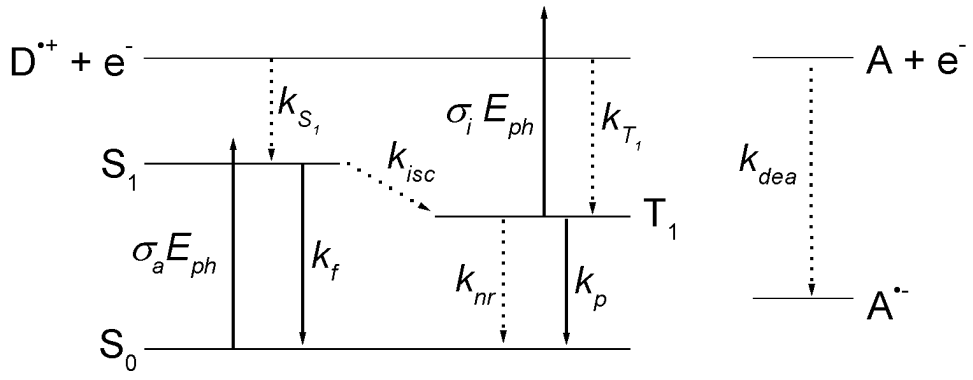


Abbildung 6: Schematisches Energieniveaudiagramm mit den Reaktionsschritten des kinetischen Modells der Zweiphotonenionisierung von TMB in CH_2Cl_2-dotierten Edelgasmatrizen. Strahlungsprozesse: durchgezogene Pfeile; strahlungslose Prozesse: gepunktete Pfeile; Singulett- bzw. Triplettzustände S bzw. 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 S_1 bzw. T_1-Zustand: k_{S_1} bzw. k_{T_1}; dissociative Elektronenanlagerung (dissociative electron attachment) k_{dea}; Bestrahlungsstärke E_{ph}; Akzeptor bzw. Radikalanion: A bzw. $A^{\bullet-}$; Radikalkation $D^{\bullet+}$; Elektron e^-.

Strahlungsprozesse, die gepunkteten Pfeile strahlungslose Prozesse. σ_a und σ_i bezeichnen den Absorptions- bzw. Ionisierungsquerschnitt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Fluoreszenz, der Phosphoreszenz, des Intersystem Crossings, der strahlungslosen Desaktivierung (non-radiative deactivation) des ersten elektronisch angeregten Triplettzustandes, der Rekombination von Kation und Elektron, die zum S_1 bzw. T_1-Zustand des Donators führt, und die dissoziative Elektronenanlagerung (dissociative electron attachment) an den Akzeptor sind mit k_f, k_p, k_{isc}, k_{nr}, k_{S_1}, k_{T_1} und k_{dea} bezeichnet. Zur dissoziativen Elektronenanlagerung ist anzumerken, dass von einer nur unvollständig erfolgenden Dissoziation ausgegangen wird (es entsteht das Radikalanion $ClHCH^{\bullet}\cdots Cl^-$ [78]). Die Bildung des neben $ClHCH^{\bullet}\cdots Cl^-$ nachgewiesenen Elektronenanlagerungsproduktes $CHCl_2^-$ [78] wird im kinetischen Modell nicht berücksichtigt, da die zum $CHCl_2^-$ führende Elementarreaktion noch unbekannt ist (denkbar ist die photolytische Bildung von $CHCl_2^-$ aus dem Radikalanion $ClHCH^{\bullet}\cdots Cl^-$). Auch ist die quantitative Bestimmung der beiden Elektronenanlagerungsprodukte aufgrund der unbekannten experimentellen integralen Absorptionskoeffizienten der entsprechenden IR-Banden bisher nicht möglich.

Die Anregung von TMB erfolgt mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm in angeregte Schwingungszustände des ersten angeregten Singulettzustands S_1. Die Relaxation von schwingungsangeregten Zuständen in den Schwingungsgrundzustand von S_1 erfolgt sehr schnell [79]. Bei tiefen Temperaturen ist für aromatische Moleküle ein strahlungsloser Übergang vom S_1-Zustand in den Grundzustand S_0 zu vernachlässigen [80]. Die Desaktivierung des S_1-Zustandes führt demnach durch Fluoreszenz zum Grundzustand S_0 und durch Intersystem Crossing zum Triplettzustand T_1. Wegen der relativ geringen Bestrahlungsstärke des Hg-HD-Strahlers wird der im Vergleich zum T_1-Zustand extrem kurzlebige S_1-Zustand (Fluoreszenzlebensdauer τ_f = 10.1 ns [81], gemessen in Cyclohexan bei 24°C) kaum populiert. Daher erfolgt die Absorption des zweiten Photons nahezu ausschließlich aus dem relativ langlebigen T_1-Zustand. Der T_1-Zustand wird zusätzlich durch Phosphoreszenz und strahlungslose Desaktivierung depopuliert (Phosphoreszenzlebensdauer τ_p = 2.6 s, gemessen in Ethanolglas bei 77 K [81]; zur Messung von τ_p in festem Argon s. Kap. 4.5). Das freigesetzte Elektron wird vom Akzeptor abgefangen oder rekombiniert mit bereits gebildeten Radikalkationen zum T_1-Zustand oder S_1-Zustand [82, 83].

Zum betrachteten kinetischen Modell gehört das folgende Differentialgleichungssystem:

$$\frac{d[\mathrm{S}_0]}{dt} = -\sigma_a E_{ph}[\mathrm{S}_0] + k_f[\mathrm{S}_1] + (k_p + k_{nr})[\mathrm{T}_1] \tag{4}$$

$$\frac{d[\mathrm{S}_1]}{dt} = \sigma_a E_{ph}[\mathrm{S}_0] - k_f[\mathrm{S}_1] - k_{isc}[\mathrm{S}_1] + k_{\mathrm{S}_1}[\mathrm{D}^{\bullet+}][\mathrm{e}^-] \tag{5}$$

$$\frac{d[\mathrm{T}_1]}{dt} = k_{isc}[\mathrm{S}_1] - (k_p + k_{nr})[\mathrm{T}_1] - \sigma_i E_{ph}[\mathrm{T}_1] + k_{\mathrm{T}_1}[\mathrm{D}^{\bullet+}][\mathrm{e}^-] \tag{6}$$

$$\frac{d[\mathrm{D}^{\bullet+}]}{dt} = \sigma_i E_{ph}[\mathrm{T}_1] - (k_{\mathrm{S}_1} + k_{\mathrm{T}_1})[\mathrm{D}^{\bullet+}][\mathrm{e}^-] \tag{7}$$

$$\frac{d[\mathrm{e}^-]}{dt} = \sigma_i E_{ph}[\mathrm{T}_1] - (k_{\mathrm{S}_1} + k_{\mathrm{T}_1})[\mathrm{D}^{\bullet+}][\mathrm{e}^-] - k_{dea}[\mathrm{A}][\mathrm{e}^-] \tag{8}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_{dea}[\mathrm{A}][\mathrm{e}^-] \tag{9}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}^{\bullet-}]}{dt} = k_{dea}[\mathrm{A}][\mathrm{e}^-] \tag{10}$$

Da die Reaktionsschritte der Rückreaktionen (Radikalkation-Elektron-Rekombination) bei kleinen Konzentrationen an Radikalionen vernachlässigbar sind, ist für die Bestrahlung einer mit TMB und Dichlormethan dotierten Argonmatrix für genügend kleine Bestrahlungszeiten zunächst eine lineare Zunahme der $TMB^{\bullet+}$-Konzentration mit der Bestrahlungszeit zu erwarten. Es gilt dann für die Bildungsgeschwindigkeit des Radikalkations $v_{D^{\bullet+}}$

$$v_{\mathrm{D}^{\bullet+}} = \frac{d[\mathrm{D}^{\bullet+}]}{dt} = \sigma_i\, E_{ph}\,[\mathrm{T}_1]. \tag{11}$$

Für die Änderung der T_1- und S_1-Konzentrationen gilt bei kleinen Bestrahlungszeiten

$$\frac{d[\mathrm{T}_1]}{dt} = k_{isc}[\mathrm{S}_1] - (k_p + k_{nr})[\mathrm{T}_1] - \sigma_i\, E_{ph}[\mathrm{T}_1], \tag{12}$$

$$\frac{d[\mathrm{S}_1]}{dt} = \sigma_a\, E_{ph}\,[\mathrm{S}_0] - (k_f + k_{isc})[\mathrm{S}_1]. \tag{13}$$

Nimmt man Stationarität für die Triplett-Konzentration an, so erhält man

$$[\mathrm{T}_1] = \frac{k_{isc}}{\sigma_i\, E_{ph} + (k_p + k_{nr})} \cdot [\mathrm{S}_1]. \tag{14}$$

Durch Annahme von Stationarität für die S_1-Konzentration erhält man aus Gl. (14)

$$[\mathrm{T}_1] = \frac{\sigma_a\, E_{ph}}{k_{isc} + k_f} \cdot \frac{k_{isc}}{\sigma_i\, E_{ph} + (k_p + k_{nr})} \cdot [\mathrm{S}_0]. \tag{15}$$

Für kleine Bestrahlungsstärken ist $\sigma_i E_{ph}$ gegenüber $k_p + k_{nr} = \tau_p^{-1}$ vernachlässigbar klein. Setzt man die Konzentration der im Singulett-Grundzustand befindlichen Donatormoleküle gleich der Anfangskonzentration des Donators $[S_0]_0$, vermindert um die stationäre Triplett-Konzentration $[T_1]$, so erhält man mit Gl. (16)

$$\phi_{isc} = \frac{k_{isc}}{k_{isc} + k_f}, \tag{16}$$

$$[T_1] = \sigma_a E_{ph} \phi_{isc} \tau_p \left([S_0]_0 - [T_1]\right). \tag{17}$$

Löst man Gl. (17) nach $[T_1]$ auf, und setzt in Gl. (11) ein, so erhält man

$$v_{D^{\bullet+}} = \sigma_i E_{ph} \frac{\sigma_a E_{ph} \phi_{isc} \tau_p}{1 + \sigma_a E_{ph} \phi_{isc} \tau_p} [S_0]_0 . \tag{18}$$

Da der 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).

$$E_{ph}(x) \approx E_{ph,0} \cdot 10^{-\varepsilon \cdot [S_0]_0 \cdot x} \tag{19}$$

$$v_{D^{\bullet+}} \equiv v_{D^{\bullet+}}(x) = \left(\frac{d[D^{\bullet+}]}{dt}\right)_x \equiv \frac{d[D^{\bullet+}]}{dt} \tag{20}$$

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

$$\bar{v}_{D^{\bullet+}} = \frac{1}{d} \int_0^d v_{D^{\bullet+}}(x)\, dx . \tag{21}$$

Mit Gln. (22) und (23) erhält man schließlich Gl. (24) (Avogadrosche Konstante N_A; Absorbanz A).

$$\sigma_a = \frac{\varepsilon \cdot \ln 10}{N_A} \tag{22}$$

$$A = \varepsilon \cdot [\mathrm{S}_0]_0 \cdot d \tag{23}$$

$$\overline{v}_{\mathrm{D}^{\bullet+}} = \sigma_i \cdot \frac{1}{\sigma_a \cdot N_A \cdot d} \cdot \left[E_{ph,0} \cdot \left(1 - 10^{-A}\right) + \frac{1}{\phi_{isc} \cdot \tau_p \cdot \sigma_a} \cdot \ln\left(\frac{1 + \phi_{isc} \cdot \tau_p \cdot \sigma_a \cdot E_{ph,0} \cdot 10^{-A}}{1 + \phi_{isc} \cdot \tau_p \cdot \sigma_a \cdot E_{ph,0}} \right) \right] \tag{24}$$

Nach Entwicklung des Logarithmus und Abbruch nach dem 2. Glied ($\ln(1 + z) \approx z - z^2 / 2$) erhält man eine Näherungsformel für niedrige Bestrahlungsstärken:

$$\overline{v}_{\mathrm{D}^{\bullet+}} = \frac{1}{2 \cdot N_A \cdot d} \cdot \phi_{isc} \cdot \tau_p \cdot \sigma_i \cdot E_{ph,0}^2 \cdot \left(1 - 10^{-2A}\right) \tag{25}$$

Die Anfangsgeschwindigkeit der Zweiphotonenionisierung ist entsprechend der durch Gl. (25) gegebenen Näherungsformel proportional zum Quadrat der verwendeten Bestrahlungsstärke. Gl. (25) wird auch erhalten, wenn in Gl. (17) die Triplett-Konzentration in der Differenz vernachlässigt wird [42, 43]. Die Triplett-Konzentration ist allerdings nur bei relativ kleinen Bestrahlungsstärken und für Elektronendonatoren, die kleine Werte für σ_a, τ_p oder ϕ_{isc} aufweisen, vernachlässigbar klein. Im Fall von TMB befinden sich bei den hier eingesetzten Bestrahlungsstärken und Donator-Konzentrationen bis zu 19 % des eingesetzten TMB im Triplettzustand. Aus Gl. (24) ergibt sich bei sehr großem $E_{ph,0}$ eine lineare Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von $E_{ph,0}$. Anhand der Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Absorbanz ist ersichtlich, dass bei genügend kleinen Donator-Konzentrationen die Anfangsgeschwindigkeit linear mit steigender Donator-Konzentration zunimmt und die Photoreaktion homogen innerhalb der Matrix verläuft, während die Bildungsgeschwindigkeit für sehr große Absorbanzen unabhängig von

$[S_0]_0$ wird, und die Photoreaktionen lediglich im Nahbereich der bestrahlten Matrixoberfläche ablaufen.

Da das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten der Photoionisierung einer mit TMB und CH_2Cl_2 dotierten und mit UV-Licht der Wellenlänge 313 nm bestrahlten Argonmatrix in guter Näherung durch Gl. (25) gegeben ist (siehe Kapitel 3.2), kann auf eine Zweiphotonenionisierung geschlossen werden.

3.4 Simulationsrechnungen zur Photokinetik

Simulationsrechnungen zur Reaktionskinetik der Zweiphotonenionisation von TMB in mit Dichlormethan dotierter Argonmatrix wurden anhand des in Abschnitt 3.3 dargestellten kinetischen Modells durchgeführt. Bei der Berechnung der Bestrahlungsstärken wurde die Lichtabsorption durch den Donator im Grund- und Triplettzustand sowie durch das Radikalkation berücksichtigt. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind Tab. 2 zu entnehmen.

Die Absorptionsquerschnitte $\sigma_{a,D}$ und $\sigma_{a,D^{\bullet+}}$ wurden anhand der in Argonmatrix gemessenen Absorptionsspektren bestimmt. Für den Absorptionquerschnitt des Triplettzustands wurde angenommen, dass $\sigma_{a,D^{\bullet+}} \approx \sigma_{a,T_1}$ gilt, da die in organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur gemessenen Triplett-Triplett-Absorptions-spektren [74, 81, 84, 85] im sichtbaren Bereich des elektomagnetischen Spektrums dem Absorptionsspektrum des Radikalkations ähneln (s. Kap. 5.2 für einen Vergleich der entsprechenden Spektren des TMPD). Für die Konstanten k_f und k_{isc} wurden die in einer Cyclohexan-Lösung bei 24°C ermittelten Werte verwendet [81]. Dies ist gerechtfertigt, da die für TMB angegebenen k_f- und k_{isc}-Werte nur eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit aufweisen [81, 84, 86]. Des Weiteren ist die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz nur wenig von der Temperatur abhängig [87].

Der Einfluss des Schweratomeffektes von Argon auf k_{isc} wird (im Gegensatz zum Schweratomeffekt des Xenons [88, 89]) für TMB als vernachlässigbar klein angenommen. Für Naphthalin wurde in festem Argon bei 8 – 10 K ein gegenüber der Gasphase um mindestens den Faktor 8 erhöhter k_{isc}-Wert ($k_{isc} \approx 8 \cdot 10^6$ s^{-1}) ermittelt [90]. Dieser Wert ist aber noch deutlich kleiner als der für TMB in flüssigem

Cyclohexan bestimmte Wert (k_{isc} = 5,1 · 10^7 s^{-1}). Beim Naphthalin sind Schweratomeffekte aufgrund der relativ großen Fluoreszenzlebensdauer (τ_f = 310 ns, TMB: τ_f = 10,1 ns) besonders einfach zu untersuchen [90], so dass Messungen anhand von Naphthalin oftmals zur Diskussion von Schweratomeffekten herangezogen werden [34].

Nimmt man an, dass sich die Geschwindigkeitskonstante k_{isc} aus einem intrinsischen und einem vom intrinsischen Anteil unabhängigen, durch das Medium induzierten Anteil additiv zusammensetzt [90], so ist der Schweratomeffekt des Argons für TMB in erster Näherung dann vernachlässigbar klein, wenn der durch das Medium induzierte Anteil nicht wesentlich größer ist als im Fall des Naphthalins in festem Argon. Anhand von Messungen zum Benzol in festem Argon kann der durch das Medium induzierte Anteil von k_{isc} abgeschätzt und mit dem beim Naphthalin bestimmten Wert verglichen werden: Wie Naphthalin weist Benzol eine große

Tabelle 2: Querschnitte σ und Geschwindigkeitskonstanten k der Elementarschritte des in Abb. 6 schematisch dargestellten kinetischen Modells der Zweiphotonenionisierung von TMB in mit CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrizen bei der Bestrahlungswellenlänge λ = 313 nm. [a]

	Reaktionsschritt	σ bzw. k
$S_0 \xrightarrow{h\nu} S_1$	Lichtabsorption	$\sigma_{a,D}$ = 1,29 · 10^{-16} cm^2
$D^{\bullet+} \xrightarrow{h\nu} (D^{\bullet+})^*$	Lichtabsorption	$\sigma_{a,D^{\bullet+}}$ = 3,0 · 10^{-17} cm^2
$T_1 \xrightarrow{h\nu} (T_1)^*$	Lichtabsorption	$\sigma_{a,T_1} = \sigma_{a,D^{\bullet+}}$
$S_1 \longrightarrow S_0$	Fluoreszenz	k_f = 3,8 · 10^7 s^{-1}
$S_1 \longrightarrow T_1$	Intersystem crossing	k_{isc} = 5,1 · 10^7 s^{-1}
$T_1 \longrightarrow S_0$	Phosphoreszenz	$k_p + k_{nr}$ = 0,38 s^{-1}
$T_1 \xrightarrow{h\nu} D^{\bullet+} + e^-$	Photoionisierung	σ_i = 3,4 · 10^{-18} cm^2
$D^{\bullet+} + e^- \longrightarrow S_1$	Kation/Elektron-Rekombination zu S_1	k_{S_1} = 6,6 · 10^{10} $M^{-1}s^{-1}$
$D^{\bullet+} + e^- \longrightarrow T_1$	Kation/Elektron-Rekombination zu T_1	$k_{T_1} = 3\ k_{S_1}$
$A + e^- \longrightarrow A^{\bullet-}$	Dissoziative Elektronenanlagerung	k_{dea} = 3 · 10^9 $M^{-1}s^{-1}$

[a] Erklärung der Symbole: Elektronenzustände des Donators TMB: S_0 S_1 T_1; Elektron: e^-; Radikalkation des Donators TMB: $D^{\bullet+}$; Akzeptor CH_2Cl_2: A; Radikalanion des Akzeptors: $A^{\bullet-}$; Absorptionsquerschnitt bzw. Ionisierungsquerschnitt von TMB: 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}.

Fluoreszenzlebensdauer auf (τ_f = 98 ns in festem Methan bei 12 K [91]), so dass Schweratomeffekte messtechnisch noch einfach erfasst werden können. In festem Argon ($k_f = 3{,}5 \cdot 10^6\ s^{-1}$) ist k_f in etwa so groß wie in festem Methan ($k_f = 3{,}6 \cdot 10^6\ s^{-1}$), während k_{isc} in Argon deutlich anwächst (von $6{,}6 \cdot 10^6\ s^{-1}$ auf $18{,}3 \cdot 10^6\ s^{-1}$) [91]. Der Zuwachs ($1{,}17 \cdot 10^7\ s^{-1}$) ist, in etwa so groß wie beim Naphthalin. Nimmt man also an, dass die durch den Schweratomeffekt des Argons induzierte Zunahme von k_{isc} etwa $1 \cdot 10^7\ s^{-1}$ beträgt, so erwartet man für TMB in festem Argon einen um etwa 20 % erhöhten k_{isc}-Wert.

Die Phosphoreszenzlebensdauer wird durch Schweratome deutlich weniger beeinflusst als die Fluoreszenzlebensdauer [90]. Die Phosphoreszenzlebensdauer von Naphthalin ist in festem Argon (τ_p = 1,5 s) im Vergleich zu festem Methan (τ_p = 2,3 s) zwar merklich reduziert, die Reduktion ist aber erheblich geringer als die der Fluoreszenzlebensdauer [90]. Ähnliche Verhältnisse sind für Benzol in festem Argon zu beobachten (τ_p = 12,1 s bei 12 K [91], 16 s bei 4 K [92] und 14,0 s in Stickstoff bei 12 K [91]). Da TMPD in festem Argon bei 13 K vergleichbare τ_p-Werte wie in 3-Methylpentan (3-MP) bei 77 K und Oktan bei 4,2 K aufweist (Ar: (2.45 ± 0,10) s [39], 3-MP: (2.4 ± 0,1) s [93], 2,15 s [94], 2,7 s [95], 2,12 s [96]; Oktan: 2,0 s [97]), wurde für die Simulationsrechnungen die in einem Ethanolglas bei 77 K für TMB ermittelte Phosphoreszenzlebensdauer (τ_p = 2,6 s [81]) zur Bestimmung von $k_p + k_{nr}$ herangezogen.

Für k_{dea} wurde in den Simulationsrechnungen der für den Einfang thermalisierter Elektronen durch Dichlormethan in der Gasphase bei 20°C ermittelte Wert verwendet [98]. Dieser Wert kann als eine obere Grenze angesehen werden, da k_{dea} für Elektronenakzeptoren mit kleinen k_{dea}-Werten eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigt [98]. Für CH_3Br, das bei Raumtemperatur einen ähnlichen k_{dea}-Wert wie CH_2Cl_2 aufweist [98], kann bei 16 K im Vergleich zum k_{dea}-Wert bei Raumtemperatur ein um etwa eine Größenordnung verringerter Wert abgeschätzt werden [98].

Die Elektronenanlagerung des freien Elektrons an die Radikalkationen sollte über hochangeregte Singulett- und Triplettzustände erfolgen. Diese Zustände müssen unterhalb des Leitungsbandes liegen, da ansonsten die Schwingungsrelaxation nicht mit der Autoionisation konkurrieren kann (s. Kap. 5.3). Da für die Rekombination freier Elektronen mit Radikalkationen keine Geschwindigkeitskonstanten in der

Literatur gefunden werden konnten, wurden k_{S_1} und k_{T_1} (wie auch σ_i) als frei wählbare Parameter durch Anpassung der errechneten an die experimentellen Konzentrations/Zeit-Verläufe ermittelt, wobei aufgrund der dreifachen Entartung des Triplettzustandes für k_{T_1} der dreifache Wert der Geschwindigkeitskonstante k_{S_1} angenommen wurde [99 - 101].

In Abb. 7 sind experimentell bestimmte Konzentrationen von $TMB^{\bullet+}$ und die entsprechenden, aus Simulationsrechnungen erhaltenen Konzentrationen gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Die mit × gekennzeichneten Messwerte wurden bei Bestrahlung der Matrix (Schichtdicke d = 22 µm, $[TMB]_0 = 0{,}94 \cdot 10^{-3}$ M, $[CH_2Cl_2]_0$ =

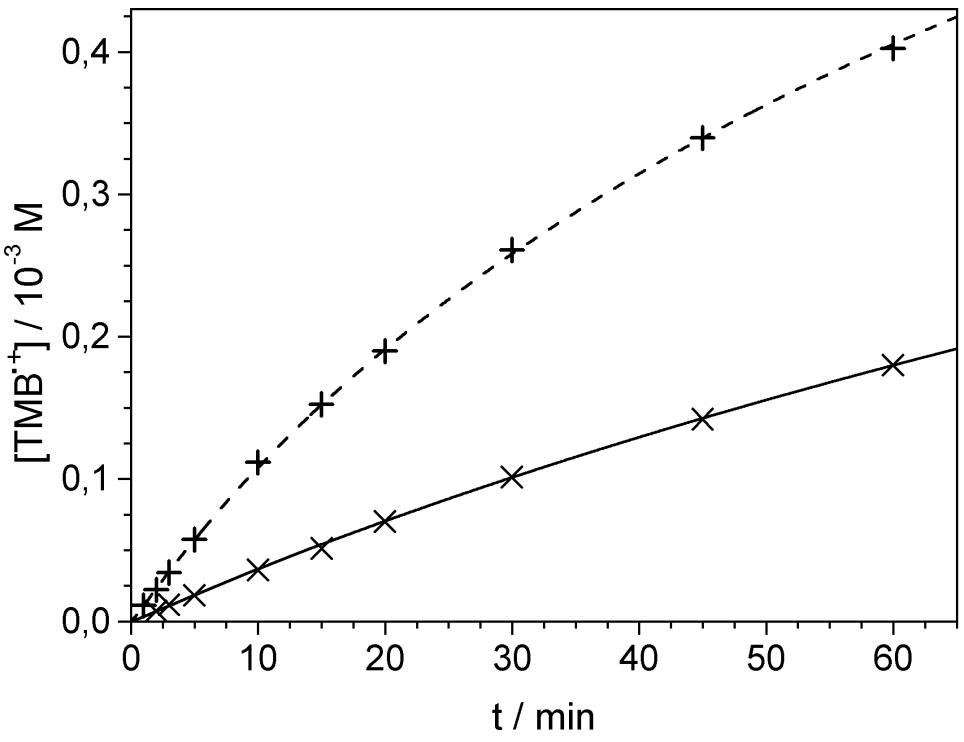


Abbildung 7: Konzentration von $TMB^{\bullet+}$ $[TMB^{\bullet+}]$ gegen die Bestrahlungszeit t. Die Werte wurden durch Bestrahlung (Wellenlänge λ = 313 nm) einer mit TMB und CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrix erhalten (Schichtdicke d = 22 µm, $[TMB]_0 = 0{,}94 \cdot 10^{-3}$ M, $[CH_2Cl_2]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M). Die mit + bzw. × gekennzeichneten Datenpunkte wurden bei zwei verschiedenen Bestrahlungsstärken bestimmt ($E_{ph,0} = 3{,}7 \cdot 10^{14}$ $s^{-1}cm^{-2}$ und $E_{ph,0} = 6{,}8 \cdot 10^{14}$ $s^{-1}cm^{-2}$). Aus den Simulationsrechnungen wurden σ_i-Werte von $3{,}2 \cdot 10^{-18}$ cm^2 (×) bzw. $3{,}4 \cdot 10^{-18}$ cm^2 (+) sowie k_{S_1}-Werte von $6{,}6 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ (x) bzw. $7{,}0 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ (+) ermittelt.

$4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) mit niedriger Bestrahlungsstärke ($E_{ph,0} = 3{,}7 \cdot 10^{14}$ $s^{-1}cm^{-2}$) erhalten. Die Messwerte und die entsprechende Kurve weisen bis zur Bestrahlungszeit $t \approx 10$ min einen linearen Anfangsbereich auf. Erst bei längeren Bestrahlungszeiten steigt die $TMB^{\bullet+}$-Konzentration immer langsamer mit der Zeit an. Die mit + gekennzeichneten Messwerte wurden durch Bestrahlen eines zweiten Bereichs der gleichen Matrix mit höherer Bestrahlungsstärke ($E_{ph,0} = 6{,}8 \cdot 10^{14}$ $s^{-1}cm^{-2}$) erhalten. Die Kurve entspricht dem simulierten Konzentrations/Zeit-Verlauf. Der lineare Anfangsbereich ist hier deutlich kürzer ($t \approx 3$ min) als bei der niedrigen Bestrahlungsstärke, und die Abweichungen von der Linearität bei längerer Bestrahlung sind 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 visuell 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 (1 h Gesamtbestrahlungszeit) sehr gut. Aus der zu Abb. 7 gehörenden Simulationsrechnung bei der niedrigen Bestrahlungsstärke wurden ein σ_i-Wert von $3{,}2 \cdot 10^{-18}$ cm^2 und ein k_{S_1}-Wert von $6{,}6 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ erhalten. Für die höhere Bestrahlungsstärke wurden ein σ_i-Wert von $3{,}4 \cdot 10^{-18}$ cm^2 und ein k_{S_1}-Wert von $7{,}0 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ ermittelt.

Die Krümmung der Konzentrations/Zeit-Verläufe wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{dea} und k_{S_1} bestimmt. Wird k_{dea} um einen Faktor erhöht, so werden bei der Anpassung an die Messwerte um den selben Faktor erhöhte k_{S_1}-Werte ermittelt, wobei lediglich eine geringere Konzentration an freien Elektronen in der Matrix erhalten wird.

3.5 Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten

Die durch die Simulationsrechnungen erhaltenen Werte von σ_i und k_{S_1} sollten, wenn das kinetische Modell die Realität hinreichend genau beschreibt, unabhängig von den Parametern $[TMB]_0$, $[CH_2Cl_2]_0$ und $E_{ph,0}$ sein. Zur Überprüfung des vorgeschlagenen kinetischen Modells wurden in einer Vielzahl von Experimenten die Donator-Konzentrationen (etwa $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ M; $1 \cdot 10^{-3}$ M; $2 \cdot 10^{-3}$ M; $4 \cdot 10^{-3}$ M und $8 \cdot 10^{-3}$ M) und Akzeptor-Anfangskonzentrationen ($1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M; $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M und $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) sowie die Bestrahlungsstärke (etwa $0{,}3 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$; $0{,}6 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$ und $1{,}2 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$) variiert. Nur wenn bei deutlich veränderten experimentellen Bedingungen die Simulationsrechnungen weiterhin Übereinstimmung mit den Experimenten ergeben, kann das vorgeschlagene kinetische Modell als bestätigt gelten.

In Abb. 8 sind die aus den Simulationsrechnungen resultierenden σ_i- und k_{S_1}-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke $E_{ph,0}$ bei verschiedenen Akzeptor-Konzentrationen ($1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M (△); $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M (□) und $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M(○)) dargestellt. Berechnet man die σ_i-Werte mit Gl. (24) aus den Anfangssteigungen der Konzentrations/Zeit-Verläufe, so werden im Mittel um 14 % kleinere Werte erhalten. Dies ist verständlich, da die Näherungsformel auf der Annahme eines stationären Zustands beruht, was eine sofortige Population des T_1-Zustands impliziert. Dieser wird jedoch erst im Verlauf von etwa 15 s 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.

In Abb. 8 ist im untersuchten Konzentrationsbereich sowohl für σ_i als auch für k_{S_1} keine Abhängigkeit von $E_{ph,0}$ zu erkennen. Lediglich bei der geringsten Akzeptor-Konzentration wurden geringfügig kleinere k_{S_1}-Werte als bei den größeren Akzeptor-Konzentrationen ermittelt. Dies könnte auf die Verunreinigung der Matrix durch Sauerstoff (aufgrund der Leckraten der verwendeten Vakuumbauteile und der relativ geringen Aufdampfgeschwindigkeit der Gasmischung) innerhalb der Matrix zurückzuführen sein, welcher als zusätzlicher Elektronenakzeptor fungieren könnte. Das bei der (nichtdissoziativen) Elektronenanlagerung an Sauerstoff entstehende schwingungsangeregte O_2^{-*} spaltet in Gasphase relativ schnell ein Elektron ab

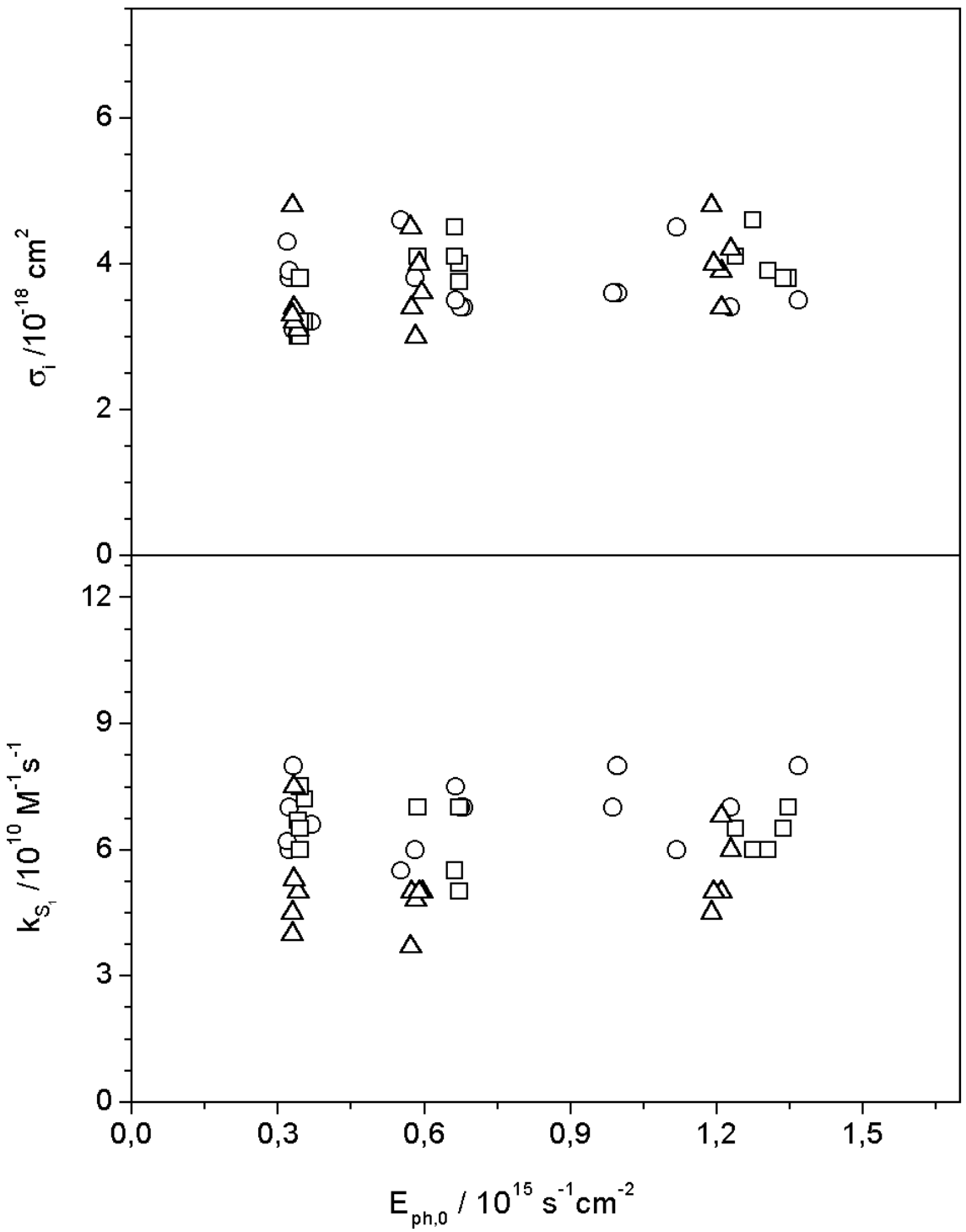


Abbildung 8: Die mit Hilfe der Simulationsrechnungen ermittelten Ionisierungsquerschnitte σ_i und Geschwindigkeitskonstanten k_{S_1} in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke $E_{ph,0}$. Die Experimente wurden unter Verwendung verschiedener Akzeptor-Konzentrationen ($1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M (△); $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M (□) und $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M (○)) und Donator-Konzentrationen (etwa $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ M; $1 \cdot 10^{-3}$ M; $2 \cdot 10^{-3}$ M; $4 \cdot 10^{-3}$ M und $8 \cdot 10^{-3}$ M) durchgeführt.

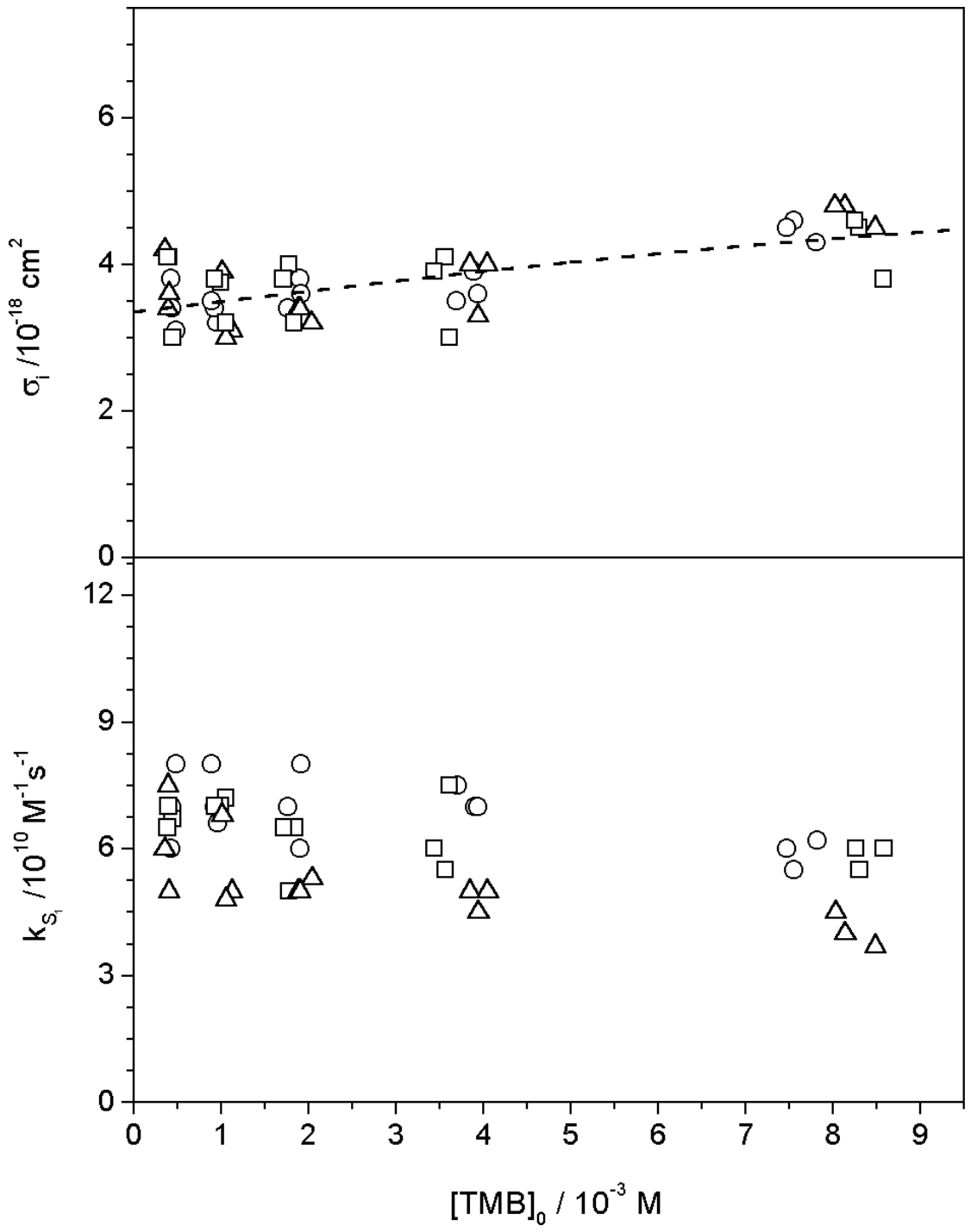


Abbildung 9: Die mit Hilfe der Simulationsrechnungen ermittelten Ionisierungsquerschnitte σ_i und Geschwindigkeitskonstanten k_{S_1} in Abhängigkeit von der TMB-Ausgangskonzentration $[TMB]_0$. Die Experimente wurden unter Verwendung verschiedener Akzeptor-Konzentrationen ($1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M (△); $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M (□) und $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M (○)) und Bestrahlungsstärken (etwa $0{,}3 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$; $0{,}6 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$ und $1{,}2 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$) durchgeführt. Die gestrichelte Kurve wurde durch Anpassung von Gl. (28) an die Messdaten erhalten (siehe Text).

(Autodetachment: $O_2^{-*} \xrightarrow{\tau_a} O_2 + e^-$; $\tau_a \approx 10^{-10}$ s [102]), kann aber bei hohem Gasdruck sowie in flüssiger Lösung durch einen Stoßpartner stabilisiert werden, welcher die überschüssige Schwingungsenergie aufnimmt [102]. In flüssigem Argon ist Sauerstoff ein effizienter Elektronenakzeptor [103].

Der angeregte Schwingungszustand des O_2^{-*} liegt etwa 0,5 eV oberhalb des Schwingungsgrundzustandes des O_2^- [102]. In Festkörpern kann die Relaxation durch einen Elektron-Phonon-Mechanismus [104] erfolgen. Bei einer Gitterschwingung festen Argons von $\tilde{\nu}$ = 50 cm^{-1} [105, 106] können pro Relaxationsschritt 0,0062 eV übertragen werden. Demnach erfolgt die vollständige Relaxation über 0,5 eV / 0,0062 eV ≈ 80 Schritte. Nimmt man für jeden Relaxationsschritt eine Dauer von 10^{-12} s [104] an, dann erfolgt die Relaxation des O_2^{-*} innerhalb von etwa $8 \cdot 10^{-11}$ s. Sauerstoff kann somit in mit Dichlormethan dotiertem Argon als ein zusätzlicher Elektronenakzeptor auftreten. Anhand der Simulationsrechnungen ergibt sich, dass der Effekt bei größeren Dichlormethan-Konzentrationen vernachlässigt werden kann, da der Umsatz mit steigender Akzeptor-Konzentration immer weniger von dieser abhängt.

Möglicherweise fungiert der Sauerstoff lediglich als temporärer Elektronenakzeptor, da O_2^- das Elektron bei Bestrahlung im UV/vis-Bereich wieder abspaltet. In der Gasphase wurde die lichtinduzierte Elektronenabspaltung (Photodetachment) für Photonenenergien von 0,5 bis 2,8 eV untersucht [107, 108]. Der (Reaktions-) Querschnitt des Photodetachment (σ_{pd}) steigt mit der Photonenenergie monoton an und erreicht bei 2,8 eV einen Wert von $2{,}4 \cdot 10^{-18}$ cm^2. In flüssigem Tetramethylsilan (TMS), 2,2,4,-Trimethylpentan (TMP) und in 2,2-Dimethylpropan bei Raumtemperatur liegen die Ablöseschwellen des Elektrons im Bereich von 2,1 bis 2,6 eV [107]. In TMP steigt σ_{pd} mit der Photonenenergie monoton an und erreicht bei 4,5 eV einen Wert von $5{,}5 \cdot 10^{-17}$ cm^2. In Argonmatrix ist daher davon auszugehen, dass ein durch Sauerstoff gebundenes Elektron im weiteren Verlauf der Bestrahlung wieder abgespalten wird und letztlich durch CH_2Cl_2 eingefangen wird.

In Abb. 9 sind die aus den Simulationsrechnungen resultierenden σ_i- und k_{S_1}-Werte in Abhängigkeit von der Donator-Anfangskonzentration $[TMB]_0$ für verschiedene Akzeptor-Konzentrationen dargestellt. Die erhaltenen σ_i-Werte steigen mit zunehmender Donator-Konzentration geringfügig an. Die Zunahme ist signifikant (t-Test [109] der Mittelwertgleichheit der aus den Messwerten bei TMB-

Ausgangskonzentrationen von etwa 0,5, 1 und 2 sowie bei $8 \cdot 10^{-3}$ M berechneten Mittelwerte). Die Zunahme von σ_i weist auf einen bisher nicht berücksichtigten Reaktionsschritt hin, welcher mit steigender Donator-Konzentration an Bedeutung gewinnt. Denkbar ist die zusätzliche Ionisation des TMB-Triplettzustands durch das Fluoreszenzlicht. Im Folgenden soll anhand einfacher energetischer und kinetischer Überlegungen abgeschätzt werden, ob das Fluoreszenzlicht zur Ionisierung des TMB beitragen kann, und ob die gefundene Konzentrationsabhängigkeit von σ_i mit einer Beteiligung des Fluoreszenzlichts an der Ionisierung des Triplettzustands vereinbar ist.

Der energieniedrigste Triplettzustand des TMB liegt etwa 2,70 eV oberhalb des Grundzustandes [74], so dass sich für die Ionisation aus dem Triplettzustand (E_g - E_{T_1} ≈ 2,97 eV) eine Grenzwellenlänge von 417 nm ergibt. Die in einem Ethanolglas bei 77 K gemessene Fluoreszenzbande des TMB erstreckt sich von 355 bis 450 nm, das Emissionsmaximum liegt bei 395 nm [81]. Nimmt man an, dass das gesamte Fluoreszenzlicht zur Ionisation beitragen kann, und nimmt man weiterhin an, dass σ_i im Wellenlängenbereich der Fluoreszenzbande konstant ist, so gilt für die Anfangsgeschwindigkeit $v_{D^{\bullet+}}$:

$$v_{D^{\bullet+}} = \sigma_{i,\lambda}\, E_{ph,\lambda}\, [T_1] + \sigma_{i,F}\, E_{ph,F}\, [T_1]. \tag{26}$$

$\sigma_{i,\lambda}$ ist der Ionisationsquerschnitt und $E_{ph,\lambda}$ die Bestrahlungsstärke bei der Bestrahlungswellenlänge λ = 313 nm. $\sigma_{i,F}$ bzw. $E_{ph,F}$ bezeichnen die entsprechenden Größen im Wellenlängenbereich der Fluoreszenzbande. Für $E_{ph,F}$ gilt:

$$E_{ph,F} = E_{ph,0,\lambda} \cdot \phi_F \cdot (1 - 10^{-A_\lambda}) \tag{27}$$

Dabei ist ϕ_F die Fluoreszenzquantenausbeute, A_λ die Absorbanz des TMB im Grundzustand bei der Bestrahlungswellenlänge und $E_{ph,0,\lambda}$ die Bestrahlungsstärke an der Matrixoberfläche. Setzt man Gl. (27) in Gl. (26) ein, und setzt man für die Triplett-Konzentration nach Gl. (17) $[T_1] \approx \sigma_a\, E_{ph}(x) \phi_{isc}\, \tau_p\, [S_0]_0$, so erhält man nach Mittelung der Bestrahlungsstärke über die gesamte Matrixschicht für σ_i mit $A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot [S_0]_0 \cdot d$:

$$\sigma_i = \sigma_{i,\lambda} + \sigma_{i,F} \cdot \phi_{isc} \left(\frac{2 \cdot \left(1 - 10^{-A_\lambda}\right)^2}{\left(1 - 10^{-2A_\lambda}\right)} \right) \tag{28}$$

Durch Anpassung von Gl. (28) an die Messwerte erhält man $\sigma_{i,\lambda}$ = $(3{,}4 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-18}$ cm^2 und $\sigma_{i,F} = (2{,}0 \pm 0{,}9) \cdot 10^{-18}$ cm^2. $\sigma_{i,F}$ kann aufgrund der relativ großen Streuung der Messwerte (im Verhältnis zur relativ geringen Zunahme der σ_i-Werte mit steigender Donator-Konzentration) natürlich nur recht ungenau bestimmt werden, ist aber von ähnlicher Größe wie der σ_i-Wert bei 313 nm. Diese Werte sind kleiner als der Ionisierungsquerschnitt von Anilin im S_1-Zustand in der Gasphase bei $\lambda = 294$ nm ($\sigma_i = 2{,}0 \cdot 10^{-17}$ cm^2) [110] und der Ionisierungsquerschnitt von TMPD im Triplettzustand bei 313 nm ($\sigma_i = 3{,}4 \cdot 10^{-17}$ cm^2, s. Kap. 5.3). Die in [111] angegebenen Ionisierungsquerschnitte hochangeregter Triplettzustände von Erythrosin B und Bengalrosa B in Methanol bei Raumtemperatur betragen $2 \cdot 10^{-17}$ cm^2 bzw. $5 \cdot 10^{-18}$ cm^2.

Für k_{S_1} ergibt sich aus den Simulationsrechnungen ein Mittelwert von $(6{,}6 \pm 0{,}8) \cdot 10^{10}$ M^{-1} s^{-1}. Bei der Mittelwertbildung wurden nur die bei den höheren Dichlormethan-Konzentrationen ($2{,}0 \cdot 10^{-2}$ M und $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) ermittelten Werte berücksichtigt, da hier der Effekt von Sauerstoffverunreinigungen in der Matrix vernachlässigt werden kann. Für die Elektronenanlagerung an die Radikalkationen von Triethylamin und Methionin wurden in wässriger Lösung bei Raumtemperatur Geschwindigkeitskonstanten von ca. $1 \cdot 10^{10}$ M^{-1} s^{-1} durch Anpassung simulierter Konzentrations/Zeit-Verläufe an die Messdaten ermittelt [112]. Bei dieser scheinbar guten Übereinstimmung muss allerdings berücksichtigt werden, dass die erhaltenen k_{S_1}-Werte stark von der Wahl des k_{dea}-Wertes abhängen (siehe Kap. 3.4).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die durch Simulationsrechnungen erhaltenen Werte von σ_i und k_{S_1} nur eine geringe Abhängigkeit von $[TMB]_0$, $[CH_2Cl_2]_0$ und $E_{ph,0}$ zeigen, was die Realitätsnähe des verwendeten kinetischen Modells untermauert.

3.6 Zweiphotonenionisation mit Licht der Wellenlänge 254 nm

Wird eine mit TMB und CH_2Cl_2 dotierte Argonmatrix ($T = 16$ K, $d = 25$ µm, $[TMB]_0 = 2{,}62 \cdot 10^{-3}$ M, $[CH_2Cl_2]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) mit Licht der Wellenlänge 254 nm bestrahlt, so lässt sich im Gegensatz zur Bestrahlung mit 313 nm-Licht kein vollständiger Umsatz des eingesetzten TMB zum $TMB^{\bullet+}$ erreichen. In Abb. 10 wird die gemessene Konzentration von $TMB^{\bullet+}$ $[TMB^{\bullet+}]$ als Funktion der Bestrahlungszeit t wiedergegeben (×). Zu Beginn der Reaktion steigt $[TMB^{\bullet+}]$ linear mit der Zeit an, danach immer langsamer. Selbst durch mehrstündige intensive Bestrahlung ($E_{ph,0} = 3{,}3 \cdot 10^{15}$ s^{-1} cm^{-2}) mit Licht der Wellenlänge 254 nm kann TMB nicht vollständig umgesetzt werden. Da bei Verwendung von 313 nm-Strahlung eine vollständige Umsetzung des TMB erfolgt, deutet der unvollständige Verlauf der

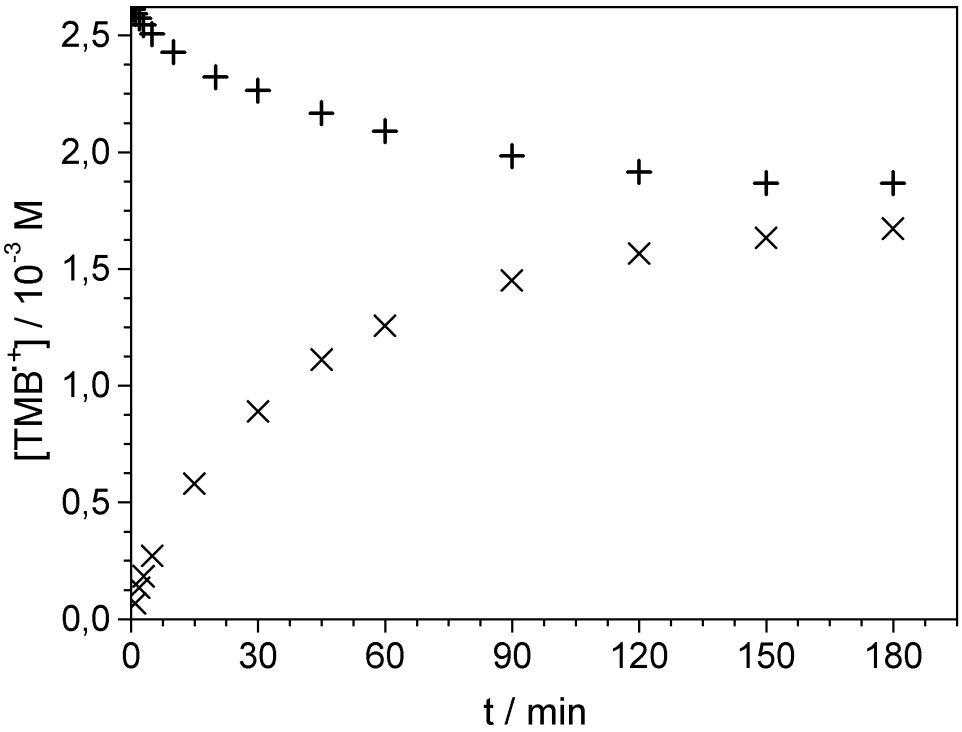


Abbildung 10: Konzentration von $TMB^{\bullet+}$ $[TMB^{\bullet+}]$ gegen die Bestrahlungszeit t. Die unteren Messpunkte (×) wurden durch Bestrahlung (Wellenlänge $\lambda = 254$ nm, $E_{ph,0} = 3{,}3 \cdot 10^{15}$ s^{-1} cm^{-2}) einer mit TMB und CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrix ($T = 16$ K, $d = 25$ µm, $[TMB]_0 = 2{,}62 \cdot 10^{-3}$ M, $[CH_2Cl_2]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) erhalten. Die oberen Datenpunkte (+) wurden durch Bestrahlung (Wellenlänge $\lambda = 254$ nm, $E_{ph,0} = 3{,}3 \cdot 10^{15}$ s^{-1} cm^{-2}) der Matrix nach vollständigem Umsatz des TMB (durch intensive Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm) zu $TMB^{\bullet+}$ erhalten.

Photoionisierungsreaktion bei höheren Photonenenergien auf das Auftreten einer photoneninduzierten Rückreaktion hin.

Bei Untersuchungen zur Kinetik der Photoionisierung von Phenol in mit Dichlormethan dotiertem festen Argon wurde bei Verwendung der 254 nm-Emissionslinie eines Quecksilber-Niederdruckstrahlers ebenfalls nur ein unvollständiger Umsatz des Phenols beobachtet [35]. Anhand von Experimenten zur Photoionisation einer Reihe kondensierter Aromaten in mit Dichlormethan dotierter Argonmatrix bei 20 K ist gleichfalls ein nur unvollständiger Verlauf der Ionisationsreaktion und das Erreichen eines Sättigungswertes bei Verwendung von Licht des Wellenlängenbereichs 220 - 1000 nm beobachtet worden [113 - 115]. In [78] wurde postuliert, dass das durch Elektroneneinfang gebildete komplexe Radikalanion $ClHCH^{\bullet}\cdots Cl^{-}$ nicht photostabil ist. Die photoneninduzierte Abspaltung eines Elektrons vom Radikalanion ($ClHCH^{\bullet}\cdots Cl^{-} \xrightarrow{h\nu} CH_2Cl_2 + e^{-}$, assoziative Elektronenabspaltung) führt über die Rekombination des Elektrons mit einem Radikalkationen letztlich zur Rückbildung des Elektronendonators, so dass die Reaktion insgesamt einem photodynamischen Gleichgewicht zustrebt: $D + A \underset{h\nu}{\overset{2h\nu}{\rightleftharpoons}} D^{\bullet+} + A^{\bullet-}$.

Dass der unvollständige Umsatz des Donators tatsächlich auf das Erreichen eines Photogleichgewichtes zurückgeführt werden kann (und nicht etwa auf den photoneninduzierten Zerfall der Reaktanden), geht aus Abb. 10 hervor: Der obere Konzentrations/Zeit-Verlauf (+) wurde durch Bestrahlung der gleichen Argonmatrix wie im Fall des unteren Verlaufs erhalten. Die Umsetzung erfolgte mit 254 nm-Strahlung gleicher Intensität, jedoch wurde zuvor das eingesetzte TMB durch intensive 313 nm-Bestrahlung vollständig zum $TMB^{\bullet+}$ umgesetzt. Die Bestrahlung dieser Matrix mit Licht der Wellenlänge 254 nm führt zum Ausbleichen des Radikalkations unter Rückbildung des TMB (Zunahme der Absorbanz im Bandenmaximum des TMB bei 299 nm). Zu Beginn der Bestrahlung fällt [$TMB^{\bullet+}$] linear mit der Zeit ab und nähert sich schließlich immer langsamer dem Gleichgewichtswert.

Der Rücktransfer des Elektrons konnte durch Bestrahlung mit Photonen der Energie 4,18 eV (297 nm) nicht initiiert werden. Bei Verwendung eines 280 nm (4,43 eV) Interferenzfilters in Kombination mit dem Quecksilber-Hochdruckstrahler wurden geringe Umsätze von $TMB^{\bullet+}$ zu TMB beobachtet. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der Beobachtung, dass das in mit Dichlormethan dotierter Argonmatrix

erzeugte Phenol-Radikalkation bei Bestrahlung mit Photonen bis zu einer Energie von 4,35 eV photostabil ist [35]. Die für die Ablösung des Elektrons benötigte Energie liegt demnach in Argon zwischen 4,43 eV und 4,35 eV.

3.7 Erweiterung des kinetisches Modells der Photoionisierung

Um dem Erreichen eines photodynamischen Gleichgewichts Rechnung zu tragen, muss das kinetische Modell um den Prozess der lichtinduzierten Elektronenabspaltung aus dem Radikalanion ($\mathrm{ClHCH^{\bullet}\cdots Cl^{-}} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{CH_2Cl_2} + \mathrm{e^{-}}$) erweitert werden. Die zu berücksichtigen Elementarschritte sind in Abb. 11 schematisch dargestellt.

Erweitert man die zum ursprünglich verwendeten kinetischen Modell gehörenden Differentialgleichungen um den Elementarschritt der assoziativen

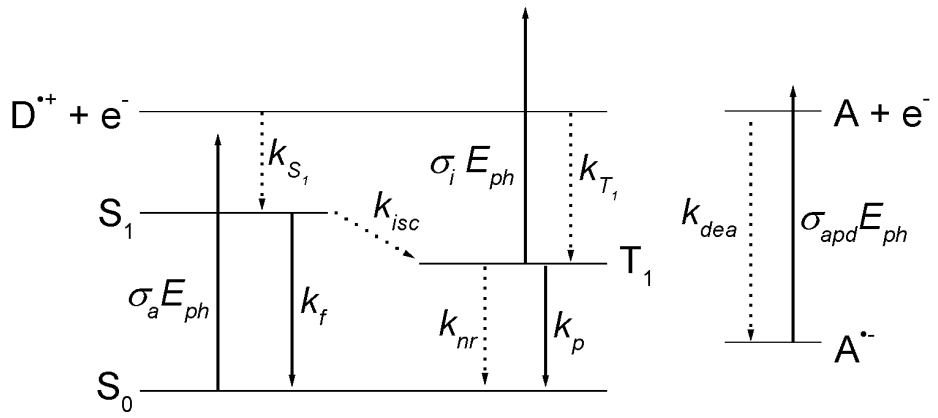


Abbildung 11: Schematisches Energieniveaudiagramm mit den Reaktionsschritten des erweiterten kinetischen Modells der Zweiphotonenionisierung von TMB in CH_2Cl_2-dotierten Edelgasmatrizen. Strahlungsprozesse: durchgezogene Pfeile; strahlungslose Prozesse: gepunktete Pfeile; Singulett- bzw. Triplettzustände S bzw. T; Absorptionsquerschnitt σ_a, Ionisierungsquerschnitt σ_i; Querschnitt der assoziativen Elektronenabspaltung (associative photon detachment) σ_{apd}; Geschwindigkeitskonstanten: Fluoreszenz k_f,; Phosphoreszenz k_p; Intersystem Crossing k_{isc}; strahlungslose Desaktivierung (non-radiative deactivation) k_{nr}; Kation/Elektron-Rekombination zum S_1 bzw. T_1-Zustand: k_{S1} bzw. k_{T1}; dissoziative Elektronenanlagerung (dissociative electron attachment) k_{dea}; Bestrahlungsstärke E_{ph}; Akzeptor bzw. Radikalanion: A bzw. $A^{\bullet-}$; Radikalkation $D^{\bullet+}$; Elektron e^-.

Elektronenabspaltung, so erhält man anstelle der Gln. (8), (9) und (10)

$$\frac{d[\mathrm{e}^-]}{dt} = \sigma_i E_{ph}[\mathrm{T}_1] - (k_{\mathrm{S}_1} + k_{\mathrm{T}_1})[\mathrm{D}^{\bullet+}][\mathrm{e}^-] + \sigma_{apd} E_{ph}[\mathrm{A}^{\bullet-}] - k_{dea}[\mathrm{A}][\mathrm{e}^-], \tag{29}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = \sigma_{apd} E_{ph}[\mathrm{A}^{\bullet-}] - k_{dea}[\mathrm{A}][\mathrm{e}^-], \tag{30}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}^{\bullet-}]}{dt} = -\sigma_{apd} E_{ph}[\mathrm{A}^{\bullet-}] + k_{dea}[\mathrm{A}][\mathrm{e}^-]. \tag{31}$$

Im Fall des Ausbleichens des Radikalkations unter Rückbildung des TMB wird für kleine Bestrahlungszeiten zunächst eine lineare Abnahme der Konzentration mit der Bestrahlungszeit beobachtet. Bei kleinen Konzentrationen an TMB ist die photoneninduzierte Bildung des Radikalkations vernachlässigbar. Es gilt dann für die Geschwindigkeit der TMB-Bildung v_{D}

$$v_{\mathrm{D}} = \frac{d[\mathrm{D}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{A}^{\bullet-}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{D}^{\bullet+}]}{dt} = \sigma_{apd}\, E_{ph}\, [\mathrm{A}^{\bullet-}] - k_{dea}[\mathrm{A}][\mathrm{e}^-]. \tag{32}$$

Für kleine Bestrahlungszeiten ist die Konzentration des Radikalanions bzw. des Radikalkations gleich der Ausgangs-Konzentration des TMB $[\mathrm{D}^{\bullet+}]_\infty = [\mathrm{S}_0]_0$, und man erhält mit $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}^{\bullet-}] = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{D}^{\bullet+}]_\infty$

$$v_{\mathrm{D}} = \sigma_{apd}\, E_{ph}\, [\mathrm{D}^{\bullet+}]_\infty - k_{dea}([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{D}^{\bullet+}]_\infty)[\mathrm{e}^-]. \tag{33}$$

Nimmt man Stationärität für die Elektronen-Konzentration an, so erhält man

$$[\mathrm{e}^-] = \frac{\sigma_i\, E_{ph}[\mathrm{T}_1] + \sigma_{apd}\, E_{ph}[\mathrm{D}^{\bullet+}]_\infty}{(k_{\mathrm{S}_1} + k_{\mathrm{T}_1})[\mathrm{D}^{\bullet+}]_\infty + k_{dea}([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{D}^{\bullet+}]_\infty)}. \tag{34}$$

Annahme von Stationärität für die Triplett-Konzentration führt mit $\sigma_i\, E_{ph} < 1/\tau_p$ zu

$$[\mathrm{T_1}] = \tau_p \left(k_{isc} [\mathrm{S_1}] + k_{\mathrm{T_1}} [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty [\mathrm{e^-}] \right). \tag{35}$$

Nimmt man Stationärität für die $[\mathrm{S_1}]$-Konzentration an, so erhält man

$$[\mathrm{S_1}] = \frac{k_{\mathrm{S_1}} [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty [\mathrm{e^-}]}{k_{isc} + k_f}. \tag{36}$$

Setzt man Gl. (36) in Gl. (35) ein, so ergibt sich mit Gl. (16)

$$[\mathrm{T_1}] = \tau_\mathrm{p} (\phi_\mathrm{isc} + 3) k_{\mathrm{S_1}} [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty [\mathrm{e^-}] . \tag{37}$$

Aus Gl. (34) erhält man mit Gl. (37) für die Elektronen-Konzentration

$$[\mathrm{e^-}] = \frac{\sigma_{apd} E_{ph} [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty}{(k_{\mathrm{S_1}} + k_{\mathrm{T_1}}) [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty + k_{dea} ([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty) - \sigma_i E_{ph} \tau_\mathrm{p} (\phi_\mathrm{isc} + 3) k_{\mathrm{S_1}} [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty}. \tag{38}$$

Da $\sigma_i E_{ph} \tau_p << 1$ gilt, ist der letzte Summand im Nenner vernachlässigbar klein, und Gl. (38) vereinfacht sich zu

$$[\mathrm{e^-}] = \frac{\sigma_{apd} E_{ph} [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty}{(k_{\mathrm{S_1}} + k_{\mathrm{T_1}}) [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty + k_{dea} ([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty)}. \tag{39}$$

Setzt man Gl. (39) in Gl. (32) ein, so erhält man schließlich

$$v_\mathrm{D} = \sigma_{apd} E_{ph} [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty \frac{(k_{\mathrm{S_1}} + k_{\mathrm{T_1}}) [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty}{(k_{\mathrm{S_1}} + k_{\mathrm{T_1}}) [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty + k_{dea} ([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{D^{\bullet +}}]_\infty)}. \tag{40}$$

Da das Radikalkation das ionisierende Licht stark absorbiert, hängt die örtliche Bestrahlungsstärke $E_{ph}(x)$ und somit auch die örtliche Bildungsgeschwindigkeit des Donators vom Abstand x von der Matrix-Oberfläche ab. Die mittlere

Anfangsgeschwindigkeit wird durch Mittelung über die gesamte Matrixschicht erhalten:

$$\overline{v}_{\mathrm{D}} = \sigma_{apd} \frac{1}{\sigma_{a,D^{\bullet+}} \cdot N_A \cdot d} E_{ph,0} \cdot \left(1 - 10^{-A}\right) \frac{\left(k_{\mathrm{S}_1} + k_{\mathrm{T}_1}\right)\left[\mathrm{D}^{\bullet+}\right]_\infty}{\left(k_{\mathrm{S}_1} + k_{\mathrm{T}_1}\right)\left[\mathrm{D}^{\bullet+}\right]_\infty + k_{dea}\left([\mathrm{A}]_0 - \left[\mathrm{D}^{\bullet+}\right]_\infty\right)} \tag{41}$$

Aus der Anfangsgeschwindigkeit der Rückreaktion kann mit der durch Gl. (41) gegebenen Näherungsformel σ_{apd} berechnet werden. Der zur Berechnung benötigte k_{dea}-Wert kann Tab. 2 entnommen werden. Der benötigte Absorptionsquerschnitt des Radikalkations bei 254 nm wurde aus den gemessenen Absorptionsspektren bestimmt ($\sigma_{a,D^{\bullet+}} = 4{,}9 \cdot 10^{-18}$ cm^2). Für k_{S_1} wurde der mit Hilfe der Simulationsrechnungen zur Kinetik der Photoionisation von TMB bei Verwendung von 313 nm-Strahlung bestimmte Wert (Kap. 3.5) verwendet.

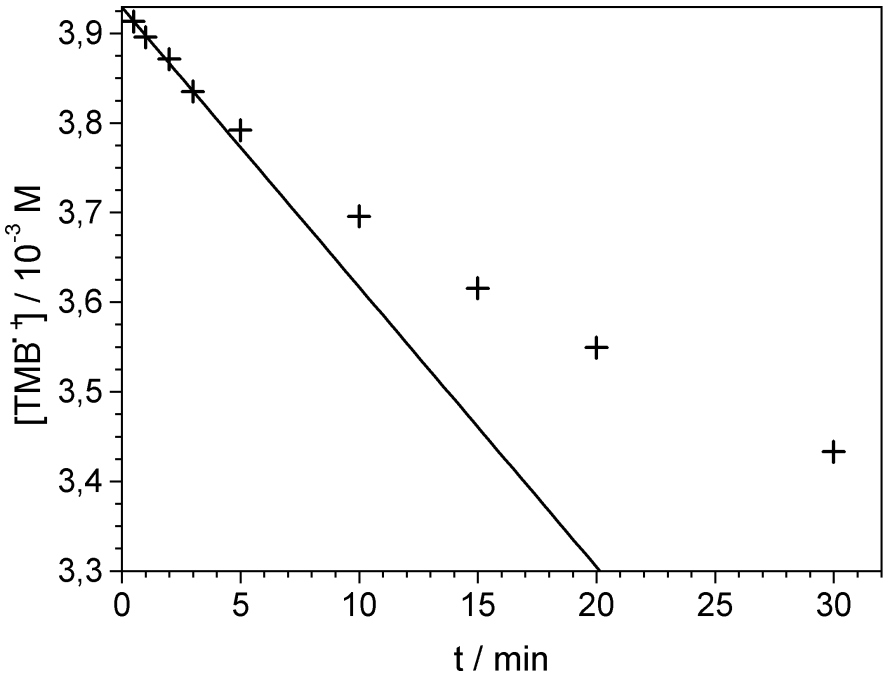


Abbildung 12: Konzentration von TMB$^{\bullet+}$ [TMB$^{\bullet+}$] gegen die Bestrahlungszeit *t*. Die Werte wurden durch Bestrahlung ($E_{ph,0} = 3{,}0 \cdot 10^{15}$ s^{-1}cm^{-2}, Wellenlänge λ = 254 nm) einer mit Dichlormethan ($[CH_2Cl_2]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) dotierten Argonmatrix (Schichtdicke $d = 22$ µm) erhalten, bei der das ursprünglich eingesetzte TMB ($[TMB]_0 = 3{,}93 \cdot 10^{-3}$ M) durch zweistündige Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 313 nm ($E_{ph,0} = 1{,}2 \cdot 10^{16}$ s^{-1}cm^{-2}) vollständig zum TMB$^{\bullet+}$ ungesetzt worden war. Die Gerade wurde an den linearen Anfangsbereich angepasst.

In Abb. 12 sind experimentell bestimmte Konzentrationen von $TMB^{\bullet+}$ gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Die Messwerte weisen bis zu einer Bestrahlungszeit $t \approx 3$ min einen linearen Anfangsbereich auf. Durch Anpassung einer Ausgleichsgerade an die Messwerte wurde die Anfangsgeschwindigkeit der Rückreaktion ermittelt. Um die Gültigkeit der verwendeten Näherungsformel zu überprüfen, wurden die Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen ($[TMB^{\bullet+}]_\infty$ etwa $1 \cdot 10^{-3}$ M, $2 \cdot 10^{-3}$ M und $4 \cdot 10^{-3}$ M) und Bestrahlungsstärken ($E_{ph,0}$ etwa $0{,}9 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$, $1{,}7 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$ und $3{,}2 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$) ermittelt.

Die mit der Näherungsformel aus den Anfangssteigungen berechneten σ_{apd}-Werte sind in Abb. 13 gegen $E_{ph,0}$ und in Abb. 14 gegen $[TMB^{\bullet+}]_\infty$ aufgetragen. Berücksichtigt man die relativ große Streuung der Werte, so ist eine Abhängigkeit der σ_{apd}-Werte von $[TMB^{\bullet+}]_\infty$ oder $E_{ph,0}$ nicht nachweisbar. Die aus Simulationsrechnungen ermittelten σ_{apd}-Werte weichen (im Gegensatz zu den σ_i-Werten) nur sehr wenig von den mit Hilfe der Näherungsformel bestimmten Werten ab. Dies ist leicht verständlich, da die Elektronenabspaltung nicht über eine langlebige Zwischenstufe, deren stationäre Konzentration zunächst relativ langsam aufgebaut werden muss, erfolgt.

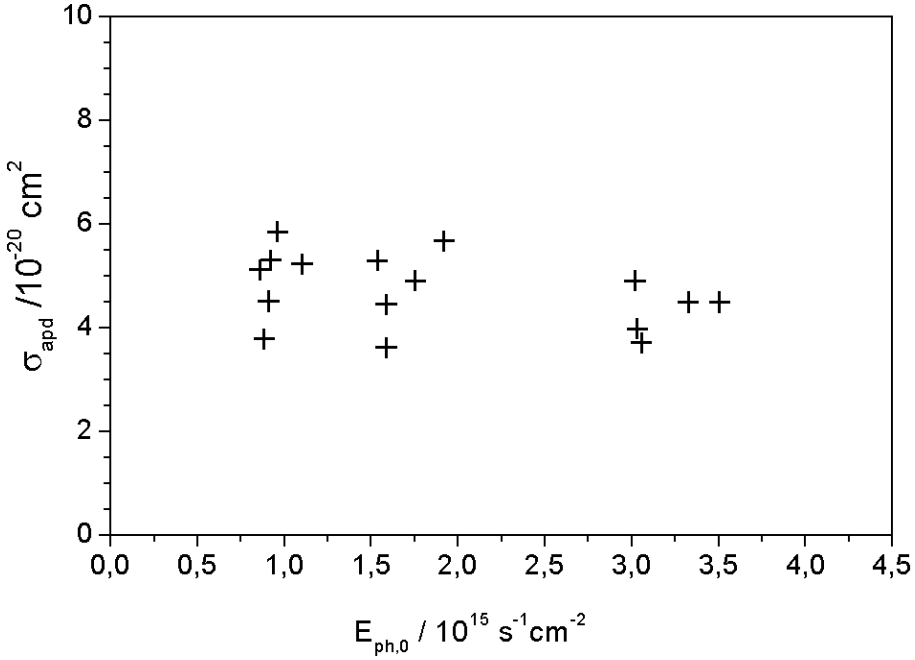


Abbildung 13: Die mit Hilfe der Näherungsformel (41) ermittelten Querschnitte σ_{apd} in Abhängigkeit von $E_{ph,0}$. Die Experimente wurden bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen des Radikalkations ($[TMB^{\bullet+}]_\infty$ etwa $1 \cdot 10^{-3}$ M, $2 \cdot 10^{-3}$ M und $4 \cdot 10^{-3}$ M) durchgeführt.

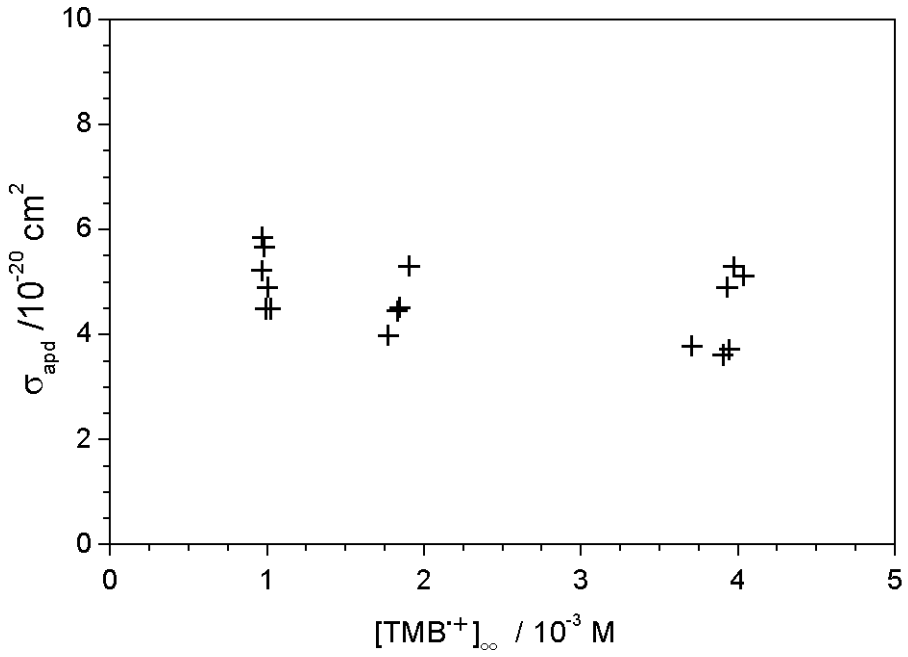


Abbildung 14: Die mit Hilfe der Näherungsformel (41) ermittelten Querschnitte σ_{apd} in Abhängigkeit von $[TMB^{\bullet+}]_\infty$. Die Experimente wurden bei verschiedenen Betsrahlungsstärken ($E_{ph,0}$ etwa $0{,}9 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$, $1{,}7 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$ und $3{,}2 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$) durchgeführt.

Aus den Messwerten wurde für σ_{apd} ein Mittelwert von $(4{,}7 \pm 0{,}7) \cdot 10^{-20}$ cm^{-2} bestimmt. Dieser Wert ist deutlich kleiner als der Photodetachment-Querschnitt des Chloridions (in der Gasphase) bei der hier verwendeten Photonenenergie [116, 117]. Der Photodetachment-Querschnitt des komplexen Anions $H_3COH \cdots {}^{-}OCH_3$ beträgt bei 460 nm (2,7 eV, die Schwellenenergie für die Ablösung des Elektrons liegt bei ca. 2,3 eV) $3{,}0 \cdot 10^{-19}$ cm^{-2} [118]. Photodetachmentspektren weisen in einigen Fällen charakteristische Banden auf. Diese Banden (Resonanzen) treten auf, wenn die Energieaufnahme nicht ausschließlich zur direkten „Ionisation“ des Anions führt („continuum detachment“), sondern zunächst eine mehr oder weniger langlebige (resonante) Zwischenstufe gebildet wird, welche entweder zum Grundzustand des Anions relaxiert oder unter Elektronenabspaltung zum Neutralmolekül zerfällt („autodetachment“) [119 - 121]. Als resonante Zwischenstufen wurden im Falle des relativ instabilen NO^- angeregte Schwingungszustände nachgewiesen („vibrational autodetachment“ [122, 123]). Für das Anion des p-Benzochinons wurden elektronisch angeregte Zustände des Anions als resonante Zwischenstufen charakterisiert [120]. In diesem Fall können aus den Photodetachmentspektren Informationen über elektronisch angeregte Anionenzustände gewonnen werden, die ansonsten nur sehr schwer zugänglich sind [119 - 121].

3.8 Simulationsrechnungen zum erweiterten kinetischen Modell

In Abb. 15 sind experimentell bestimmte Konzentrationen von $TMB^{\bullet+}$ und die aus Simulationsrechnungen erhaltenen Radikalkationen-Konzentrationen gegen die Bestrahlungszeit *t* aufgetragen. Für die Simulationsrechnungen wurden die in Tab. 2 angegebenen Konstanten verwendet. Die Absorptionsquerschnitte des TMB und des $TMB^{\bullet+}$ bei 254 nm ($\sigma_{a,D} = 6{,}5 \cdot 10^{-18}$ cm^2, $\sigma_{a,D^{\bullet+}} = 4{,}9 \cdot 10^{-18}$ cm^2) wurden anhand der gemessenen UV/Vis-Spektren ermittelt. Die mit + gekennzeichneten Messwerte wurden bei Bestrahlung der Matrix (Schichtdicke $d = 22$ µm, $[TMB]_0 = 3{,}93 \cdot 10^{-3}$ M, $[CH_2Cl_2]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) mit niedriger Bestrahlungsstärke ($E_{ph,0} = 1{,}5 \cdot 10^{15}$ s^{-1}cm^{-2}) erhalten. Die mit × gekennzeichneten Messwerte wurden durch Bestrahlen eines zweiten Bereichs der gleichen Matrix mit höherer Bestrahlungsstärke

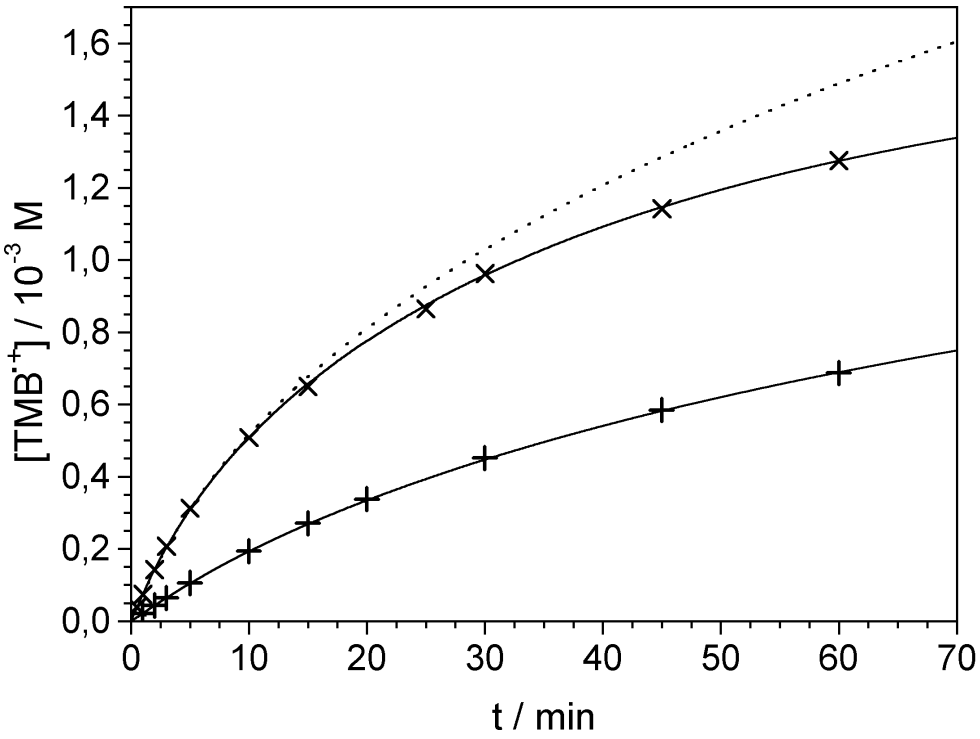


Abbildung 15: Konzentration von $TMB^{\bullet+}$ $[TMB^{\bullet+}]$ gegen die Bestrahlungszeit *t*. Die unteren Messpunkte (+) wurden durch Bestrahlung (Wellenlänge $\lambda = 254$ nm, $E_{ph,0} = 1{,}5 \cdot 10^{15}$ s^{-1} cm^{-2}) einer mit TMB und CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrix ($T = 16$ K, $d = 22$ µm, $[TMB]_0 = 3{,}93 \cdot 10^{-3}$ M, $[CH_2Cl_2]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) erhalten. Die oberen Datenpunkte (×) wurden durch Bestrahlung ($E_{ph,0} = 3{,}0 \cdot 10^{15}$ s^{-1} cm^{-2}) eines anderen Bereiches der gleichen Matrix erhalten. Die ausgezogenen Kurven wurden aus den Simulationsrechnungen zum erweiterten kinetischen Modell erhalten. Die gepunktete Kurve wurde für die höhere Bestrahlungsstärke mit $\sigma_{apd} = 0$ bei unveränderten σ_i- und k_{S_1}-Werten berechnet (s. Text).

($E_{ph,0} = 3{,}0 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$) erhalten. Die Kurven entsprechen den simulierten Konzentrations/Zeit-Verläufen. Die Anpassung einer Kurve an die experimentellen Daten erfolgte durch Variation von σ_i und k_{S_1}. Für σ_{apd} wurde der aus den Anfangssteigungen der Rückstrahlexperimente ermittelte Wert verwendet (Kap. 3.7).

Die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit den aus den Simulationsrechnungen erhaltenen Konzentrationen ist über den gesamten Messbereich (1 h Gesamtbestrahlungszeit) sehr gut. Aus der zu Abb. 15 gehörenden Simulationsrechnung bei der niedrigen Bestrahlungsstärke wurden ein σ_i-Wert von $4{,}8 \cdot 10^{-18}$ cm^2 und ein k_{S_1}-Wert von $7{,}5 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ erhalten. Für die höhere Bestrahlungsstärke wurden ein σ_i-Wert von $4{,}9 \cdot 10^{-18}$ cm^2 und ein k_{S_1}-Wert von $6{,}2 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$ ermittelt. Die gepunktet gezeichnete Kurve wurde für die höhere Bestrahlungsstärke mit $\sigma_{apd} = 0$ bei unveränderten σ_i- und k_{S_1}-Werten berechnet. Man erkennt, dass bei Nichtberücksichtigung der photoneninduzierten Rückreaktion in den Simulationsrechnungen, bei längeren Bestrahlungszeiten deutliche Abweichungen zwischen den berechneten Werten und den Messdaten auftreten.

In Abb. 16 sind die aus den Simulationsrechnungen resultierenden σ_i- und k_{S_1}-Werte in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke $E_{ph,0}$ dargestellt. Eine Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke ist für σ_i und k_{S_1} nicht zu erkennen. Berechnet man die σ_i-Werte mit Gl. (24) aus den Anfangssteigungen der Konzentrations/Zeit-Verläufe, so werden im Mittel um 12 % kleinere Werte erhalten. In Abb. 17 sind die aus den Simulationsrechnungen resultierenden σ_i- und k_{S_1}-Werte gegen $[TMB]_0$ aufgetragen. Die erhaltenen σ_i-Werte fallen mit zunehmender Donator-Konzentration geringfügig ab. Dieser Abfall ist allerdings nicht signifikant (t-Test [109] der Mittelwertgleichheit der aus den Messwerten bei $[TMB]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M und $2 \cdot 10^{-3}$ M sowie bei $8 \cdot 10^{-3}$ M berechneten Mittelwerte). Eine auf die zusätzliche Ionisation durch das Fluoreszenzlicht zurückzuführende Erhöhung von σ_i mit steigender Donator-Konzentration ist bei 254 nm-Bestrahlung auch nicht zu erwarten, da der Absorptionskoeffizient des TMB bei 254 nm um einen Faktor von etwa 20 kleiner als bei 313 nm ist und daher der zweite Summand in Gl. (28) vernachlässigt werden kann.

Für σ_i ergibt sich aus den Simulationsrechnungen ein Mittelwert von $(4{,}8 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-18}$ cm^2. Dieser Wert ist größer als der bei 313 nm gemessene Wert ($(3{,}4 \cdot 10^{-18} \pm 0{,}2)$ cm^2). Für k_{S_1} wird ein Mittelwert von $(7{,}2 \pm 0{,}9) \cdot 10^{10}$ M^{-1} s^{-1} erhalten. Dieser Wert gleicht annähernd dem bei Verwendung von 313 nm-Strahlung

ermitteltem k_{S_1}-Wert ((6,6 ± 0,8) · 10^{10} M^{-1} s^{-1}). Da k_{S_1} natürlich unabhängig von der verwendeten Photonenenergie sein sollte, unterstreicht dieses Ergebnis die Realitätsnähe des verwendeten kinetischen Modells.

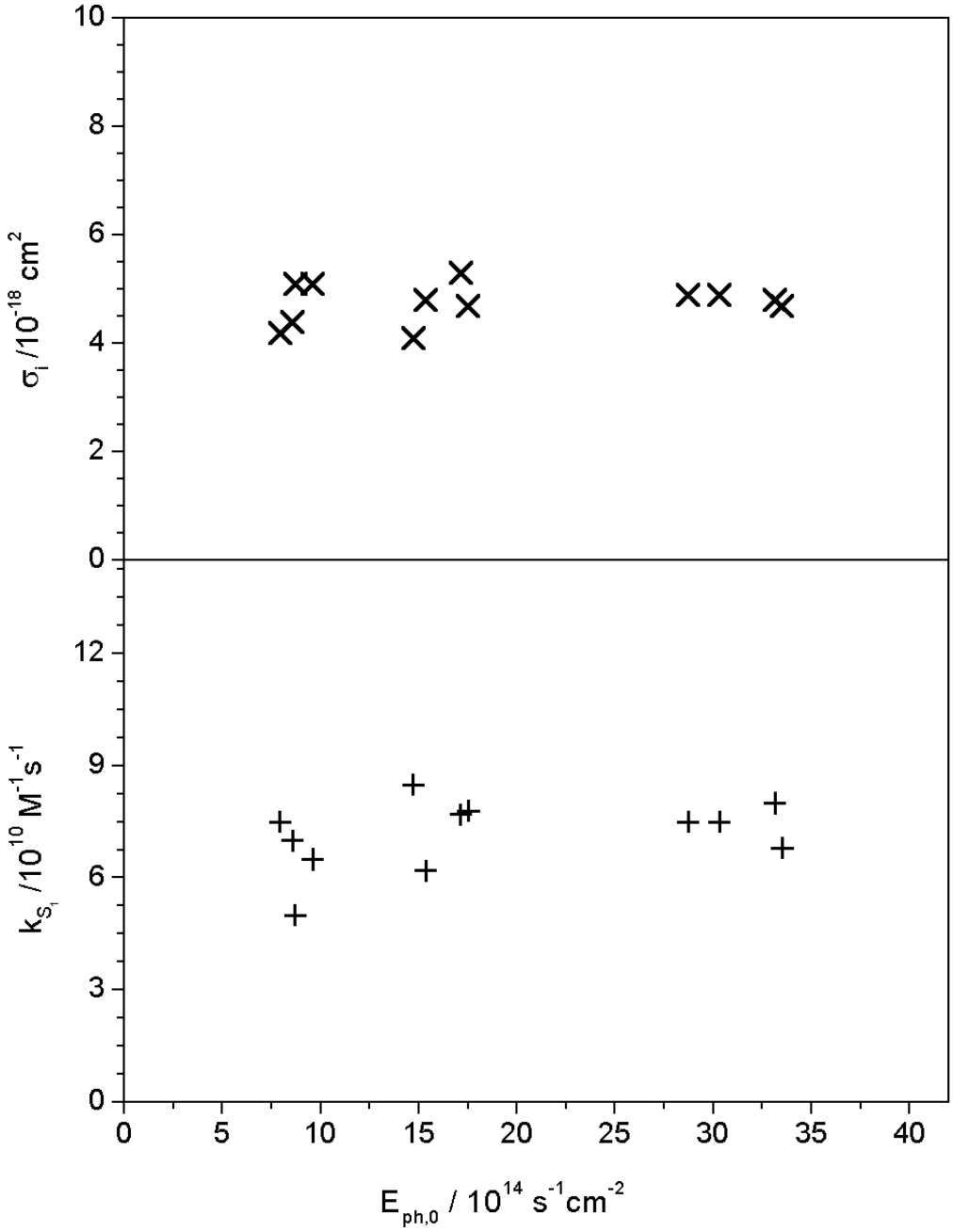


Abbildung 16: Die mit Hilfe der Simulationsrechnungen ermittelten Ionisierungsquerschnitte σ_i und Geschwindigkeitskonstanten k_{S_1} in Abhängigkeit von der Bestrahlungsstärke $E_{ph,0}$. Die Experimente wurden bei der Akzeptor-Konzentration 4,0 · 10^{-2} M unter Verwendung verschiedener Donator-Konzentrationen (etwa 1 · 10^{-3} M; 2 · 10^{-3} M; 4 · 10^{-3} M und 8 · 10^{-3} M) durchgeführt.

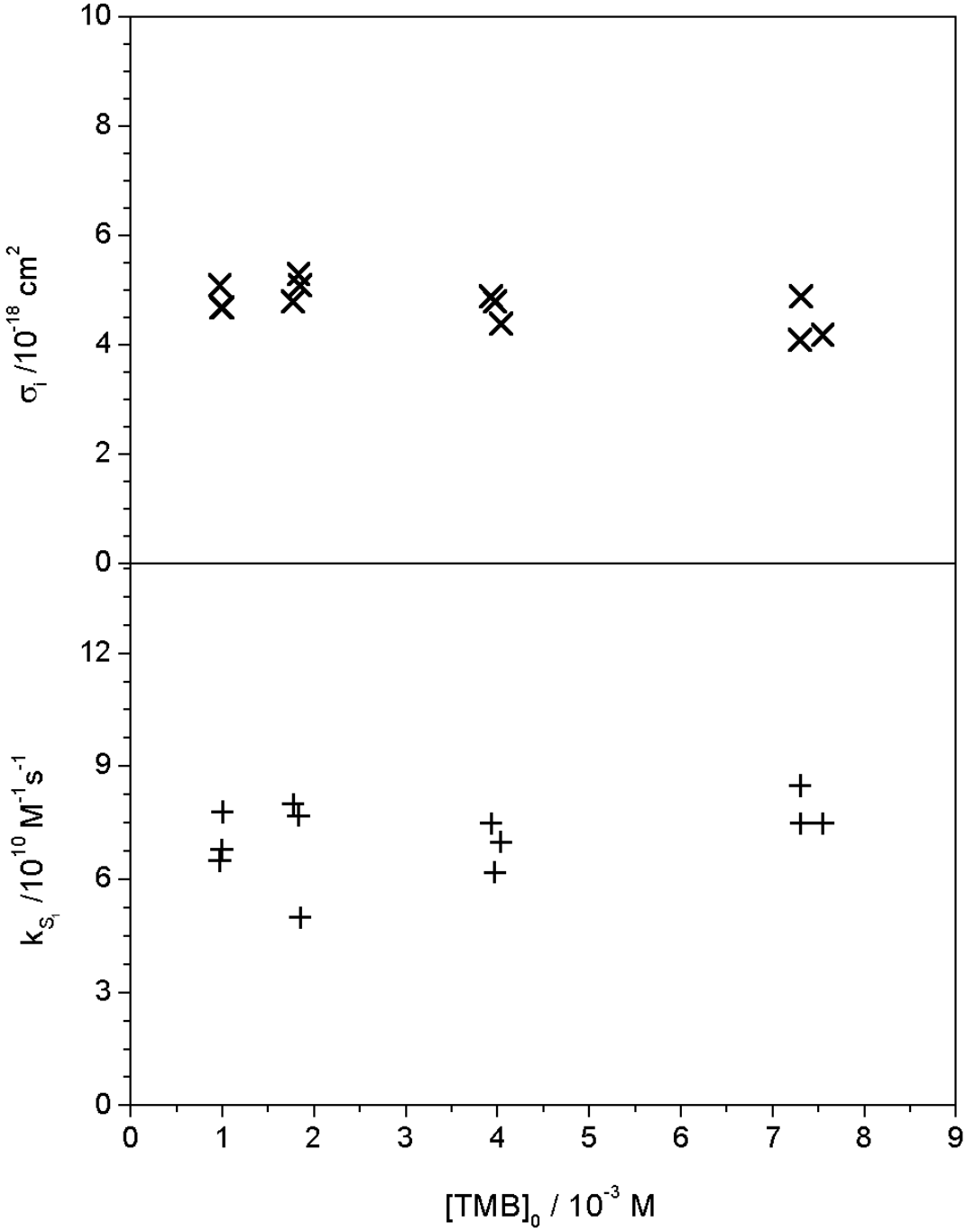


Abbildung 17: Die mit Hilfe der Simulationsrechnungen ermittelten Ionisierungsquerschnitte σ_i und Geschwindigkeitskonstanten k_{S_1} in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration $[TMB]_0$. Die Experimente wurden bei der Akzeptor-Konzentration $4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M unter Verwendung verschiedener Bestrahlungsstärken (etwa $0{,}9 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$; $1{,}7 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$ und $3{,}2 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$) durchgeführt.

4 Bildung persistenter Kontaktionenpaare (CIPs) aus TMB und Tetrachlormethan

Die Bildung matrixstabilisierter freier Radikalkationen (Free Radical Cations, FRCs) durch PET vom Donator- zum Akzeptormolekül ist in festen Edelgasen nur dann gewährleistet, wenn die Konzentrationen der Dotiersubstanzen ausreichend niedrig sind. Erhöht man die Ausgangskonzentrationen, so können sich beim Aufdampfen Kontaktpaare aus Donator- und Akzeptormolekülen bilden. Diese Kontaktpaare führen bei Bestrahlung mit UV-Licht im Fall des TMB / CCl_4-Systems zu Kontaktionenpaaren (Contact Ion Pairs, CIPs), welche neben den freien Radikalionen gebildet werden. Die Bildung der CIPs kann anhand ihrer charakteristischen Absorptionsbanden im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums nachgewiesen werden. Persistente CIPs wurden zuvor bereits anhand des TMPD / CCl_4-Systems in festen Edelgasen nachgewiesen und eingehend untersucht [43, 45, 46]. Offensichtlich handelt es sich bei der CIP-Bildung in festen Edelgasen um ein allgemeines Phänomen. Interessanterweise kann im Fall des TMB / CH_2Cl_2-Systems wie im Fall des TMPD / CH_2Cl_2-Systems die Bildung von Kontaktionenpaaren nicht beobachtet werden.

Im folgenden wird die Bildung persistenter CIPs durch PET in festen Edelgasen anhand des TMB / CCl_4-Systems beschrieben. CIPs, die aus Radikalionen organischer Moleküle gebildet werden, waren bisher nur als kurzlebige Spezies bekannt, die beim Elektronentransfer (ET) in flüssiger Lösung (siehe z.B. [124, 125]) auftreten.

4.1 UV/Vis-Absorptionsspektren der Kontaktionenpaare

4.1.1 CIPs in Argonmatrix

Abb. 18a zeigt den niederenergetischen Bereich des UV/Vis-Absorptionsspektrums von $TMB^{\bullet+}$ FRCs in festem Argon. Das Spektrum wurde mit CH_2Cl_2 als Akzeptor erhalten. Das Differenzspektrum in Abb. 18b wurde durch Bestrahlung einer mit TMB und CCl_4 dotierten Argonmatrix (Temperatur $T = 16$ K, $d = 22$ µm, Anfangskonzentrationen $[TMB]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ M und $[CH_2Cl_2]_0 = 0{,}40$ M) mit einer Hg-HD-Lampe ($\lambda = 313$ nm, $E_{ph,0} = 3{,}6 \cdot 10^{13}$ $s^{-1}cm^{-2}$, Bestrahlungsdauer $t = 240$ min) erhalten. Im Verlauf der Bestrahlung wurde ca. 16 % des eingesetzten TMB zu CIPs

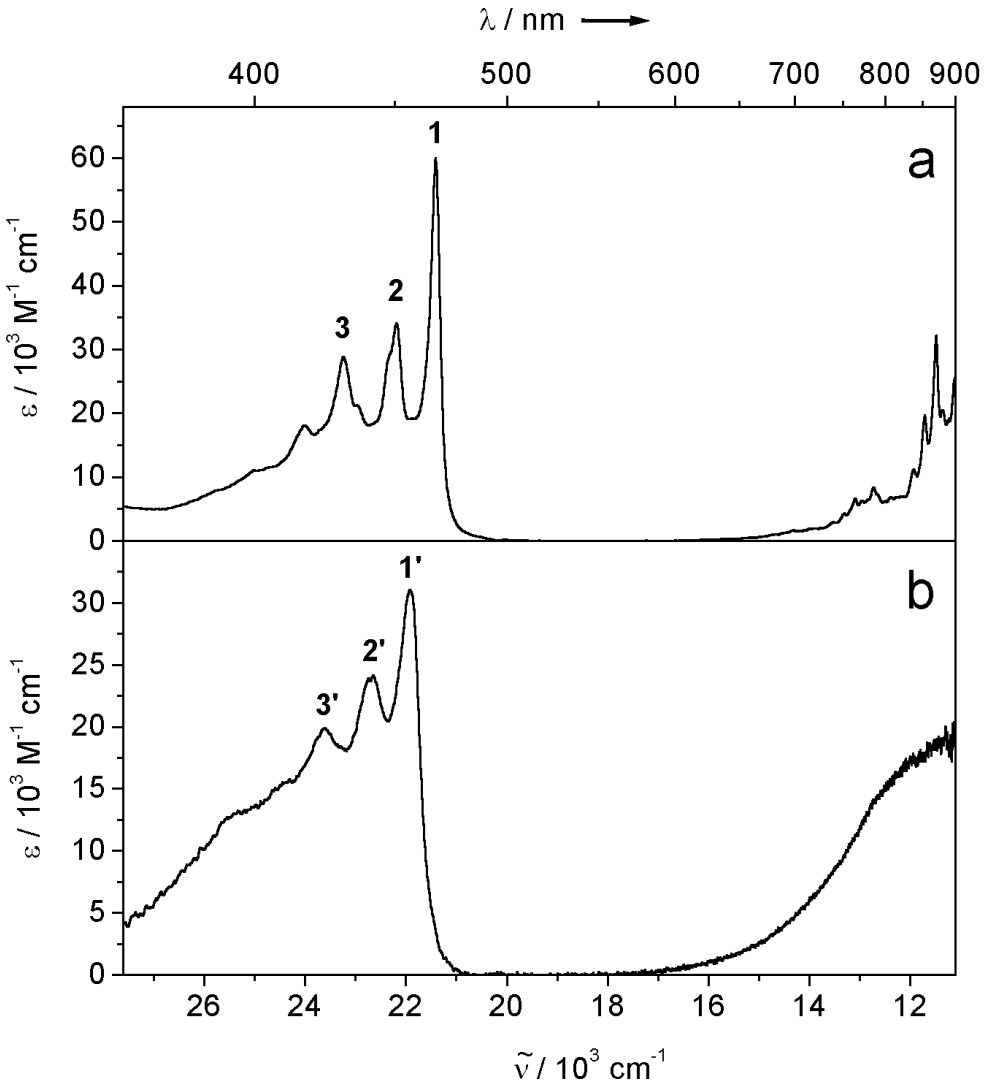


Abbildung 18: Gemessene UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) dotierter Argonmatrizen bei 16 K: (a) Spektrum der freien Radikalkationen (FRCs) von TMB. (b) Spektrum der Kontaktionenpaare (CIPs), erhalten durch Bestrahlung (Wellenlänge $\lambda = 313$ nm) einer mit TMB und CCl_4 dotierten Argonmatrix bei relativ hoher CCl_4-Anfangskonzentration (0,40 M). Die Schwingungsstrukturen 1', 2' und 3' der CIP-Bande sind gegenüber den Schwingungsteilbanden 1, 2 und 3 des FRC hypsochrom verschoben.

umgesetzt. Die Bildung der freien Radikalkationen wurde durch Verwendung einer relativ geringen Bestrahlungsstärke gehemmt. Da die Anfangsbildungsgeschwindigkeit der FRC-Bildung in etwa proportional zum Quadrat der Bestrahlungsstärke ist (Gl. (25)), deutet die Hemmung der FRC-Bildung gegenüber der Bildung von Kontaktionenpaaren bei niedriger Bestrahlungsstärke darauf hin, dass die CIPs in einem Einphotonenprozess gebildet werden. Insgesamt wurden nur etwa 0,6 % des TMB zum FRC umgesetzt.

Die Zuordnung des erhaltenen Spektrums zu den Kontaktionenpaaren 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 einzigen Spezies gehört, die gegebenenfalls in verschiedenen Konfigurationen (verschiedenen Anordnungen des Anions (vermutlich $Cl_2CCl^{\bullet}\cdots Cl^-$ [126]) relativ zum Kation) 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-Banden ähneln denen der FRC-Banden: Das den Kontaktionenpaaren zugeordnete Spektrum ähnelt bezüglich der Bandenformen und Bandenlagen dem Spektrum des freien Radikalkations, ist aber weniger aufgelöst. Der integrale Absorptionskoeffizient der zweiten Absorptionsbande im Bereich um 22000 cm^{-1} beträgt für die FRCs $9{,}7 \cdot 10^7\ M^{-1}cm^{-2}$ und für die CIPs $9{,}2 \cdot 10^7\ M^{-1}cm^{-2}$. Die beiden markanten Maxima 1' und 2' des CIP-Spektrums liegen 766 cm^{-1} auseinander. Dieser Wert entspricht der Wellenzahldifferenz zwischen den Maxima der beiden Teilbanden 1 und 2 des FRC-Spektrums (770 cm^{-1}). Dies legt nahe, dass es sich bei beiden Spezies um die gleiche Schwingungsmode handelt. Der Abstand zwischen den Maxima 2' und 3' beträgt 937 cm^{-1} und entspricht somit in etwa dem Abstand der Spitzen 2 und 3 (1051 cm^{-1}).

Diese Ergebnisse legen nahe, dass die CIP-Bande einer gewichteten Überlagerung von FRC-Banden zuzuschreiben ist. Diese sind, entsprechend unterschiedlicher Orientierungen der anionischen zur kationischen Komponente in den CIPs, verschieden stark relativ zur Bande der freien Radikalkationen zu höheren Wellenzahlen verschoben. Folglich resultieren die größten Beiträge zur CIP-Bande aus FRC-Banden, die um wenig mehr als 500 cm^{-1} (Abstand zwischen den absoluten Maxima der CIP- und FRC-Banden) verschoben sind.

Die Bandenverschiebungen der Kationenbanden werden auf elektrostatische Effekte der Gegenionen zurückgeführt. Wäre die Absorptionsbande auf Ionenpaare

zurückzuführen, bei denen die Ionen durch eine zunehmende Anzahl von Argonatomen voneinander getrennt sind, so würde eine Konzentrationserhöhung der Dotiersubstanzen eine Erhöhung des Anteils der Ionenpaare mit geringerem Abstand der Ionen bewirken, so dass eine Änderung der Bandenform zu erwarten wäre. Da die Form der dem CIP zugeordneten Bande unabhängig von den Konzentrationen der Dotierstoffe ist, sind die unterschiedlichen Verschiebungen offensichtlich auf unterschiedliche Positionen zurückzuführen, die die Anionen relativ zu den Kationen innerhalb eines Käfigs aus Argonatomen einnehmen. Die Wechselwirkungen, die zur Verschiebung der Absorptionsbanden führen, erfolgen offenbar nur bei relativ geringen Abständen. Zu erwähnen ist, dass eine kürzlich publizierte Pulsradiolyse-Untersuchung zeigt, dass die Absorptionsbande transienter CIPs aus 1,3,5-Trimethoxybenzol$^{\bullet+}$ und Cl^- ebenfalls relativ zur FRC-Bande leicht blauverschoben ist [127]. Für die mit Perchlorat als anionischer Komponente gebildeten Kontaktionenpaare einiger Rhodaminfarbstoffe wurde eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzbanden um 1000 bis 1250 cm^{-1} gebenüber den Fluoreszenzbanden der freien Kationen beobachtet [128].

4.1.2 CIPs in Xenonmatrix

Abb. 19a zeigt den niederenergetischen Bereich des UV/Vis-Absorptionsspektrums von TMB$^{\bullet+}$ FRCs in festem Xenon. Das Spektrum wurde durch Bestrahlung einer mit TMB und CH_2Cl_2 dotierten Xenonmatrix (Temperatur $T = 16$ K, $d = 11$ µm, Anfangskonzentrationen $[TMB]_0 = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$ M und $[CH_2Cl_2]_0 = 0{,}04$ M) mit einer Hg-HD-Lampe ($\lambda = 313$ nm, $E_{ph,0} = 9{,}4 \cdot 10^{15}$ $s^{-1}cm^{-2}$, Bestrahlungsdauer $t = 15$ min) erhalten.

Das Differenzspektrum in Abb. 19b wurde durch 313 nm-Bestrahlung ($E_{ph,0} = 3{,}6 \cdot 10^{13}$ $s^{-1}cm^{-2}$, Bestrahlungsdauer $t = 180$ min) einer mit TMB und CCl_4 dotierten Xenonmatrix (Temperatur $T = 16$ K, $d = 6$ µm, Anfangskonzentrationen $[TMB]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ M und $[CCl_4]_0 = 0{,}20$ M) erhalten. Im Verlauf der Bestrahlung wurden ca. 40 % des eingesetzten TMB umgesetzt. Die Bildung der freien Radikalkationen wurde durch Verwendung einer relativ geringen Bestrahlungsstärke gehemmt.

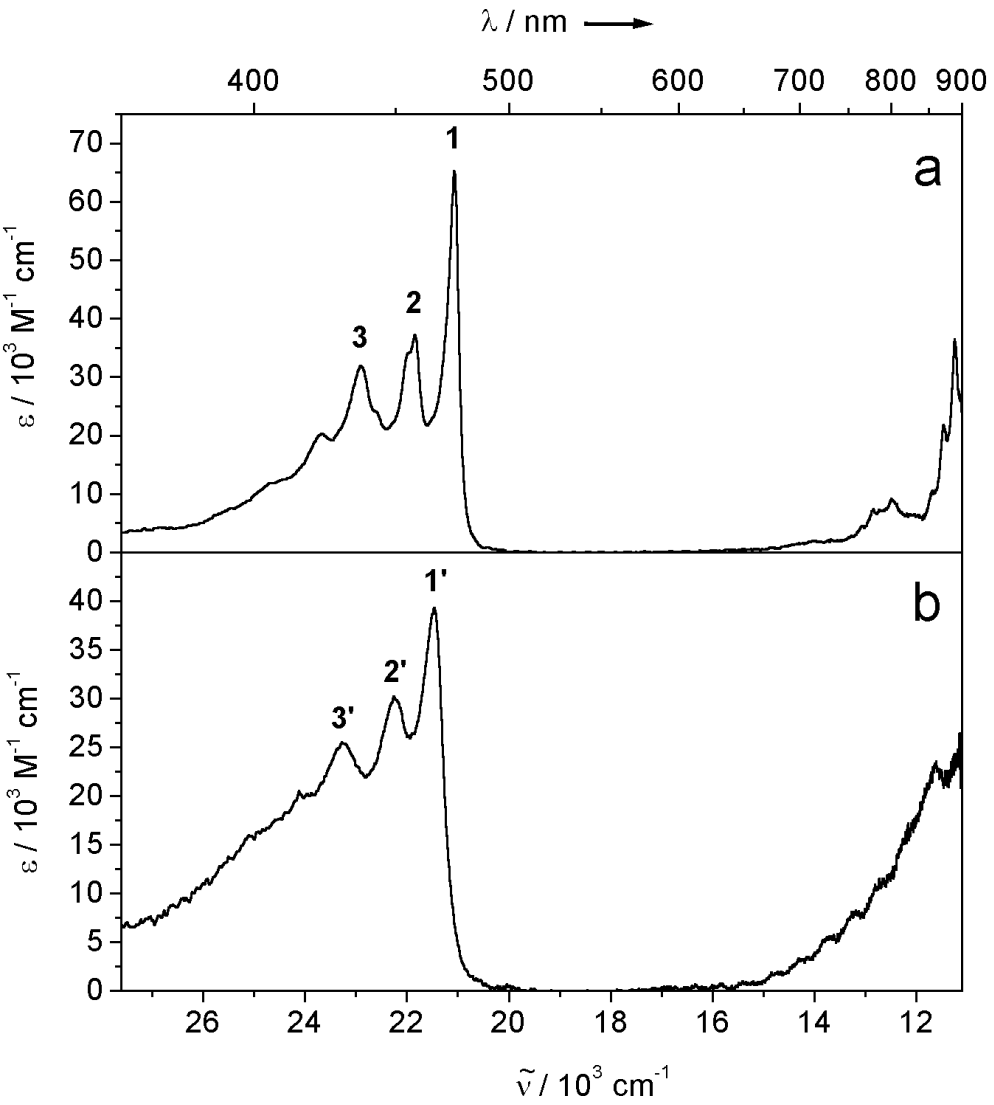


Abbildung 19: Gemessene UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) dotierter Xenonmatrizen bei 16 K: (a) Spektrum der freien Radikalkationen (FRCs) von TMB. (b) Spektrum der Kontaktionenpaare (CIPs), erhalten durch Bestrahlung (Wellenlänge $\lambda = 313$ nm) einer mit TMB und CCl_4 dotierten Matrix bei relativ hoher Anfangskonzentration von CCl_4 (0,20 M). Die Schwingungsstrukturen 1', 2' und 3' der CIP-Bande sind gegenüber den Schwingungsteilbanden 1, 2 und 3 des FRC hypsochrom verschoben.

Die beiden markanten Spitzen 1' und 2' des CIP-Spektrums liegen 771 cm^{-1} auseinander. Dieser Wert entspricht der Wellenzahldifferenz zwischen den Maxima der beiden Teilbanden 1 und 2 des FRC-Spektrums (774 cm^{-1}). Dies legt nahe, dass es sich bei beiden Spezies um die gleiche Schwingungsmode handelt. Der Abstand

zwischen den Maxima 2' und 3' beträgt 1030 cm^{-1} und entspricht somit in etwa dem Abstand der Spitzen 2 und 3 (1060 cm^{-1}).

Die Spitzen 1', 2' und 3' des CIP-Spektrums sind um etwa 350 cm^{-1} gegenüber den Spitzen 1, 2 und 3 des freien Radikalkations zu höheren Wellenzahlen verschoben.

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 $TMB^{\bullet+}$-Ions in Gegenwart des Fluoridions 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

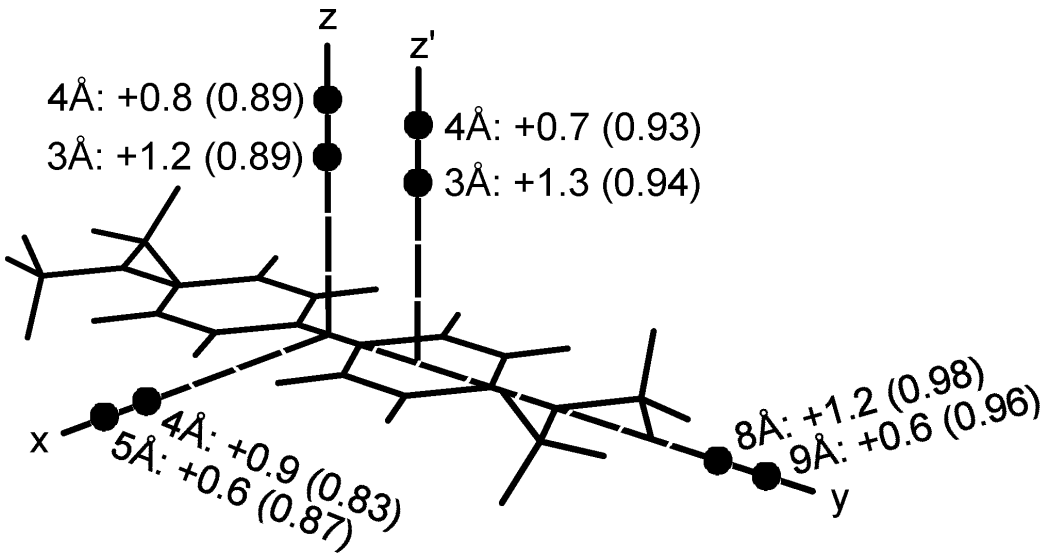


Abbildung 20: Wellenzahlverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}$ (in 10^3 cm^{-1}) und Oszillatorenstärken f (in Klammern), berechnet mit der LNDO/S (local neglect of differential overlap/for spectroscopy) PERTCI (perturbational configuration interaction) -Methode, für den zweiten elektronischen Übergang des $TMB^{\bullet+}$-Ions in Gegenwart eines Fluoridions (F^-), das an den mit • gekennzeichneten Stellen positioniert ist. Die Referenzwerte für das Kation in Abwesenheit von F^- sind $\tilde{\nu} = 25{,}4 \cdot 10^3$ cm^{-1} und $f = 0{,}91$.

die erhaltenen Oszillatorenstärken *f* des ersten elektronischen Übergangs von $TMB^{\bullet+}$ sind in Abb. 20 angegeben. Wenn F^- im Abstand von 3 bzw. 4 Å über dem Zentrum eines Ringes liegt, werden hypsochrome Verschiebungen von 1300 bzw. 700 cm^{-1} berechnet. Liegt F^- 3 bzw. 4 Å oberhalb der Molekülebene zwischen den Ringen, so erhält man hypsochrome Verschiebungen von 1200 bzw. 800 cm^{-1}. Die bei einem Abstand von 4 Å ermittelten Werte weichen nur wenig von der in Argonmatrix gemessenen Verschiebung des CIP-Spektrums (500 cm^{-1}) ab. Wenn F^- in der Molekülebene angeordnet wird, so werden ebenfalls hypsochrome Verschiebungen berechnet. Aufgrund detaillierter Untersuchungen des Systems TMPD / CCl_4 in festem Argon [43, 45, 46] konnte ausgeschlossen werden, dass sich das Anion in der Molekülebene des $TMPD^{\bullet+}$ befindet: LNDO/S PERTCI-Rechnungen ergaben hypsochrome Verschiebungen, wenn das Anion oberhalb der Ringebene angeordnet ist. Wird das Anion jedoch in der Molekülebene platziert, so werden bathochrome Verschiebungen erhalten. Da solche Verschiebungen nicht im gemessenen Spektrum beobachtet wurden, kann daraus geschlossen werden, dass CIP-Konfigurationen mit dem Anion in der Molekülebene nicht auftreten. Es ist zu vermuten, dass die PET-Reaktion in der entsprechenden Konfiguration des Neutralmolekül-Paares gehindert ist, und es liegt nahe, dass die Verhältnisse beim TMB ähnlich sind. Es ist hinzuzufügen, dass sich nach den Rechnungen die Bandenintensitäten von CIPs und FRCs nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Dies wird durch die gemessenen Spektren bestätigt (integraler Absorptionskoeffizient für FRCs und CIPs: 9,7 bzw. $9{,}2 \cdot 10^7\ M^{-1}cm^{-2}$).

4.3 Kinetik der Bildung von CIPs in Edelgasmatrizen

Um Hinweise auf den Mechanismus der CIP-Bildung zu erhalten, wurden die Bestrahlungsexperimente bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen durchgeführt. So wurden bei den Experimenten zur Kinetik der CIP-Bildung drei verschiedene Bestrahlungsstärken ($E_{ph,0}$ etwa $2{,}2 \cdot 10^{13}\ s^{-1}cm^{-2}$; $3{,}6 \cdot 10^{13}\ s^{-1}cm^{-2}$ und $7{,}2 \cdot 10^{13}\ s^{-1}cm^{-2}$) verwendet, und bei den Untersuchungen in Argon die Konzentrationen der Edukte ($[TMB]_0$ etwa $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ M und $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ M; $[CCl_4]_0$ etwa 0,20 M und 0,40 M) variiert. Abb. 21 zeigt einen typischen Konzentrations/Zeit-Verlauf für die CIP-Bildung des Systems TMB / CCl_4 in Argon.

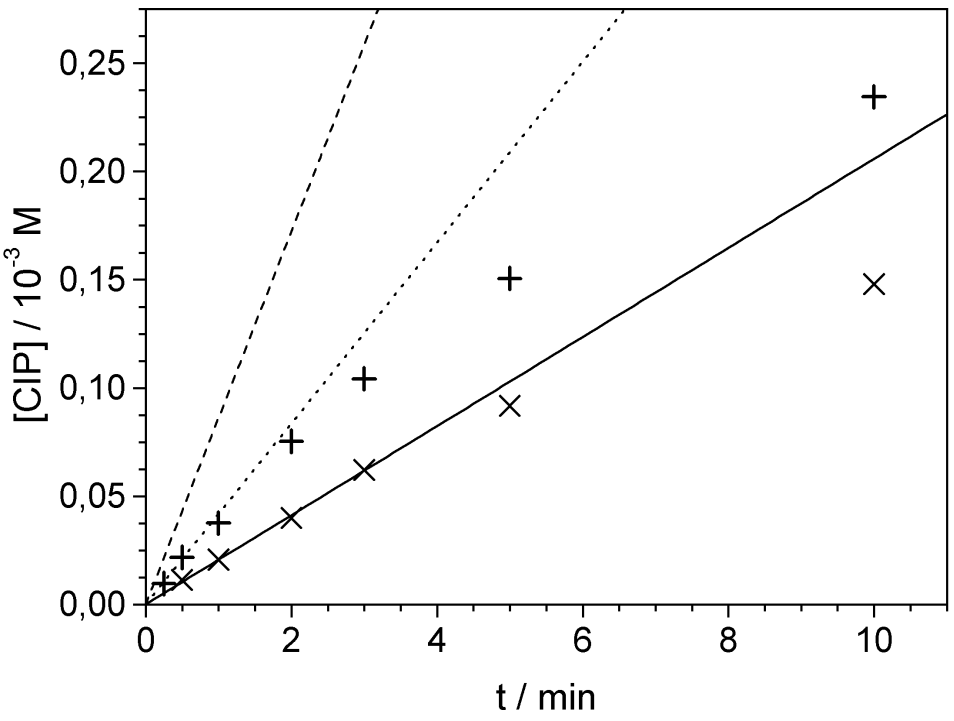


Abbildung 21: Konzentrationen von Kontaktionenpaaren (CIPs) [CIP] als Funktion der Bestrahlungszeit t einer Argonmatrix der Schichtdicke $d = 22$ µm bei 16 K, dotiert mit TMB ($4{,}0 \cdot 10^{-3}$ M) und CCl_4 (0,40 M) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm. Die gemessenen Datenpunkte für die niedrige ($4{,}2 \cdot 10^{13}$ $s^{-1}cm^{-2}$) bzw. hohe ($8{,}7 \cdot 10^{13}$ $s^{-1}cm^{-2}$) Bestrahlungsstärke $E_{ph,0}$ sind mit × bzw. + markiert. Die Bedeutung der Geraden ist dem Text zu entnehmen.

Bei den verwendeten Bestrahlungsstärken nimmt die CIP-Konzentration zunächst linear mit t zu und steigt dann immer langsamer an. Anhand der Abhängigkeit der CIP-Bildungsgeschwindigkeiten von der Bestrahlungsstärke kann ermittelt werden, ob die CIP-Bildung nach einem einphotoneninduzierten Prozess erfolgt. Die gepunktet gezeichnete Gerade wurde für die höhere Bestrahlungsstärke durch Multiplikation der Steigung der durchgezogenen Gerade mit dem bei Vorliegen einer einphotoneninduzierten CIP-Bildung zu erwartenden (bestrahlungsstärke-abhängigen) Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeiten erhalten. Die gestrichelt gezeichnete Gerade wurde unter der Annahme erstellt, dass der CIP-Bildung ein Zweiphotonenprozess zugrunde liegt. Die Übereinstimmung der Messwerte mit der gepunkteten Gerade zeigt, dass die CIP-Bildung nach einem Einphotonenprozess erfolgt. In Xenonmatrix wurde ebenfalls eine einphotoneninduzierte CIP-Bildung nachgewiesen. Diese Ergebnisse werden durch Untersuchungen zur Photolyse von

TMB in flüssiger Lösung bestätigt. Die Bildung transienter CIPs erfolgt in Alkoholen und Nitrilen nach einem Einphotonen-Mechanismus [86, 129]. In flüssigem CCl_4 [130] sowie in einer benzolischen, mit CCl_4 versetzten Lösung von TMB [131] wurde ebenfalls eine einphotoneninduzierte Produktbildung beobachtet, wobei die CIP-Bildung in Benzol über den T_1-Zustand des TMB erfolgt. Dabei ist anzumerken, dass das beim Elektronentransfer zunächst gebildete Radikalanion $CCl_4^{\bullet -}$ in flüssiger Lösung nur eine sehr geringe Lebensdauer von der Dauer einer Schwingungsperiode hat und sehr schnell in ein Chloridion und das Trichlormethylradikal ($CCl_3^{\bullet}$) dissoziiert [132]. In Edelgasmatrizen kann eine vollständige Dissoziation nicht erfolgen, da die Dissoziationsprodukte aufgrund der relativ hohen Energiebarriere (in [1], [4] und [133] wird im Fall der Dissoziation von Cl_2 in kristallinem Argon die matrixbedingte Barriere mit 3,7 eV bzw. 6,8 eV angegeben) den Matrixkäfig nicht verlassen können [43].

4.4 Photoionisierung von TMB in Tetrachlormethan- und Dichlormethan-Matrizen

In Abb. 22a bzw. 22b sind die Spektren bestrahlter, mit TMB versetzter CCl_4- bzw. CH_2Cl_2-Matrizen dargestellt. Die Spektren sind nur wenig aufgelöst, so dass Merkmale, die auf die Bildung von FRCs oder CIPs schließen lassen, nicht zu erkennen sind.

Anhand der Anfangsgeschwindigkeiten der Produktbildung wurde sowohl in CCl_4- als auch in CH_2Cl_2-Matrizen wie im Fall der CIP-Bildung in Edelgasmatrizen eine einphotoneninduzierte Produktbildung nachgewiesen. Dieses Ergebnis ist im Falle des Dichlormethans bemerkenswert, da CH_2Cl_2 in mit TMB dotiertem festen Argon keinerlei Tendenz zur Bildung von CIPs zeigt.

Bei den Bestrahlungen der CCl_4-Matrizen wurde die in Argonmatrix intensive Phosphoreszenz des TMB nicht beobachtet, außerdem zeigte das TMB in CCl_4-Matrizen nur eine äußerst schwache Fluoreszenz. Dies deutet darauf hin, dass die Produktbildung über den ersten angeregten Singulettzustand des TMB erfolgt.

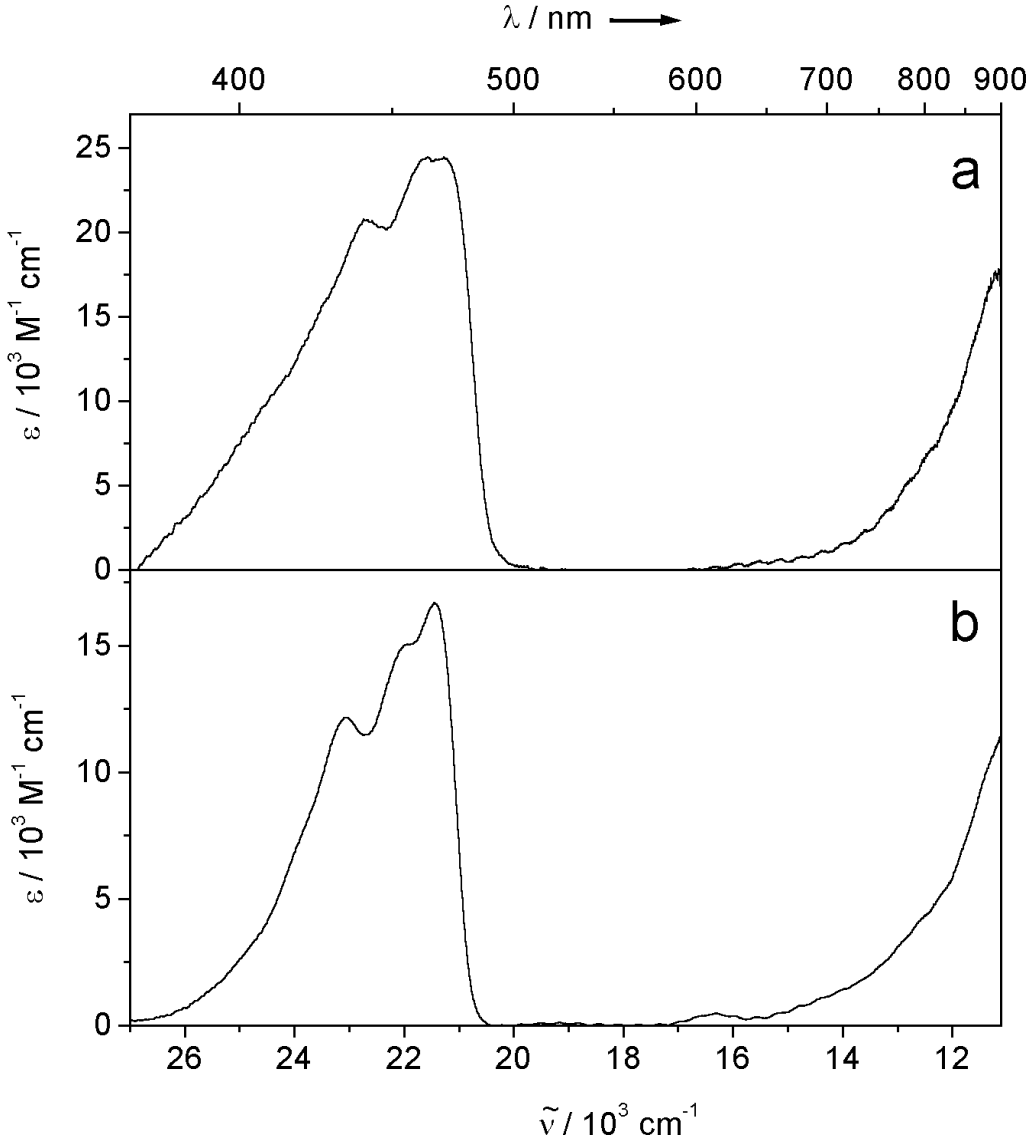


Abbildung 22: Gemessene UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) einer mit TMB dotierten (a) CCl_4-Matrix und (b) CH_2Cl_2-Matrix bei 16 K nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm.

In Bezug auf den möglichen Mechanismus der Produktbildung in CCl_4- und CH_2Cl_2-Matrizen ist zu berücksichtigen, dass CIPs beim Einphotonenprozess als transiente Spezies auftreten könnten, von denen ein Elektron zu einem weiter entfernten Akzeptormolekül wandern kann.

4.5 Messung von Phosphoreszenzabklingkurven

Weitere Hinweise auf den Mechanismus der CIP-Bildung können durch Phosphoreszenz-Experimente an mit TMB und CCl_4 dotierten Argonmatrizen gewonnen werden. Würde die CIP-Bildung über den T_1-Zustand erfolgen, dann wäre das Abklingverhalten der Phosphoreszenz von der CCl_4-Konzentration abhängig. Bei großen CCl_4-Konzentrationen (Bildung von Kontaktpaaren aus Donator und Akzeptormolekülen) sollte, wenn die CIP-Bildung vergleichbar schnell erfolgt wie der Übergang von T_1 nach S_0, ein merklich schnelleres Abklingen der Phosphoreszenz als bei Messungen ohne Zusatz von CCl_4 (oder bei niedrigen Akzeptor-Konzentrationen) beobachtet werden können.

In Abb. 23 sind die gemessenen Phosphoreszenzabklingkurven von TMB ($[TMB]_0 = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ M) in mit CCl_4 dotierter Argonmatrix ($[CCl_4]_0 = 0{,}04$ M und $[CCl_4]_0 = 0{,}40$ M) dargestellt. Bei diesen CCl_4-Konzentration sind etwa 4 bzw. 32 % der Donatormoleküle in Kontakt mit einem Akzeptormolekül (s. Kap. 4.6). Die bei

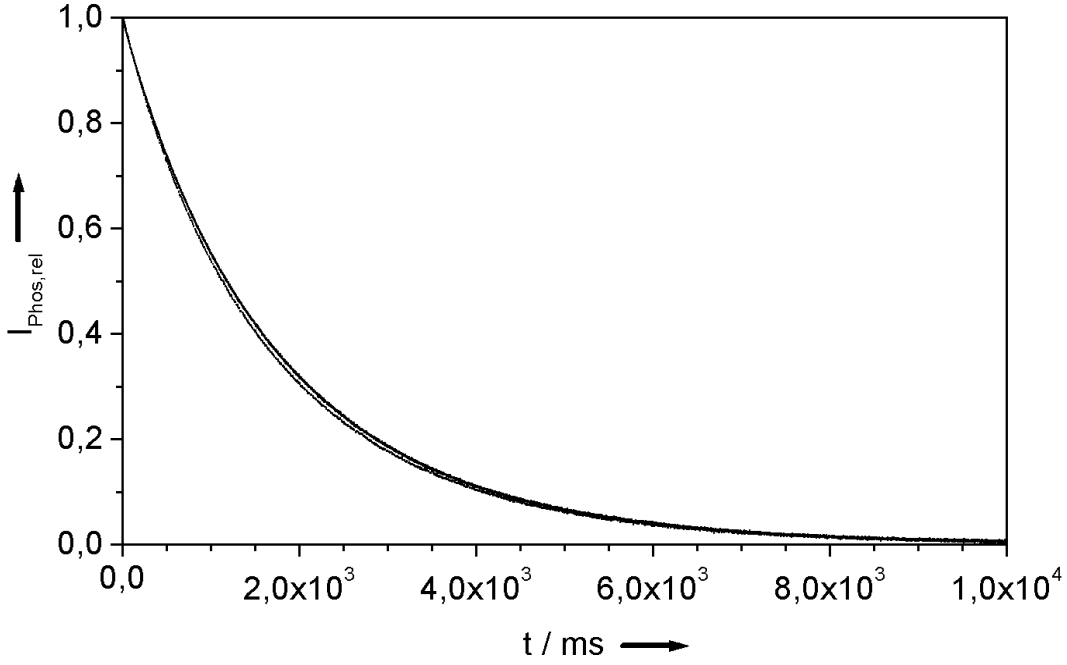


Abbildung 23: Phosphoreszenzabklingkurven (relative Phosphoreszenzintensität $I_{Phos,rel}$ in Abhängigkeit von der Abklingzeit *t*) zweier mit TMB und CCl_4 dotierter Argonmatrizen. Die Kurven sind nahezu gleich (obere Kurve: $[TMB]_0 = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ M, $[CCl_4]_0 = 0{,}04$ M; untere Kurve: $[TMB]_0 = 3{,}8 \cdot 10^{-3}$ M, $[CCl_4]_0 = 0{,}40$ M).

unterschiedlichen CCl_4-Konzentrationen erhaltenen Phosphoreszenzabklingkurven unterscheiden sich, abgesehen von Skalierungsfaktoren, nicht wesentlich voneinander. Diese Beobachtungen legen nahe, dass die gemessene Phosphoreszenz nur auf TMB-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 entweder aus dem S_1-Zustand übertragen, oder die Geschwindigkeitskonstante der CIP-Bildung aus dem T_1-Zustand ist wesentlich größer als $k_p + k_{nr}$.

Die Bestimmung der Phosphoreszenzlebensdauer des TMB erweist sich als problematisch, da die logarithmisch aufgetragenen Abklingkurven immer noch eine geringe Krümmung aufweisen. Diese Krümmung kann auf den externen Schweratomeffekt des Argons zurückgeführt werden. Bei der Kristallisation des Argons bilden die Atome eine kubisch dichteste Kugelpackung (fcc) [134, 135]. Im Idealfall ersetzen Dotiersubstanzen dann, je nach Raumbedarf, ein oder mehrere Argonatome des Kristallgitters („substitutional sites“). Die entstehenden Lücken im fcc-Gitter des Argons, können unterschiedlichen Symmetrietypen zugeordnet werden (der Einbau annähernd planarer Moleküle in das Kristallgitter ist zum Beispiel durch den Ersatz von Argonatomen möglich, die sich auf jeweils unterschiedlichen kristallographischen Ebenen befinden [136]). Die Dotiermoleküle sind in den verschiedenen Sites unterschiedlich dicht von Argonatomen umgeben, so dass sich der Schweratomeffekt des Argons verschieden stark auswirkt und zu unterschiedlichen Phosphoreszenzabklingzeiten in den einzelnen Sites führt [136]. Ferner sind die Absorptionsspektren gegenüber der Gasphase merklich verbreitert. Im Falle von Benzol [137] und Naphthalin [90] in festem Argon wurden zwei bzw. drei verschiedene Sites nachgewiesen und den entsprechenden Symmetrietypen zugeordnet. Dazu ist anzumerken, dass die Betrachtung von Argon als einen idealen Festkörper eine grobe Vereinfachung darstellt. In der Regel werden dotierte Edelgasmatrizen durch Abscheidung der gasförmigen Edelgas/Substanz-Mischung auf einem kalten Substrat präpariert. Die so präparierten Matrizen sind polykristallin [138]. Die Nanokristallite haben bei einer Substrattemperatur von 16-23 K einen Durchmesser von etwa 70 - 80 Å. Sie weisen eine Vielzahl von Fehlstellen, Versetzungen und Stapelfehlern auf [139]. Die Matrizen sind je nach Substrattemperatur mehr oder weniger porös [139]. Die Dichte solcher Matrizen ist

geringfügig kleiner als die von monokristallinem Argon [47]. Insbesondere bei sehr niedrigen Substrattemperaturen werden mehr und mehr schneeige („snow-like“) Matrizen geringer Dichte erhalten, die für spektroskopische Untersuchungen ungeeignet sind [52]. Kürzlich konnte anhand von Kompressibilitätsmessungen und anhand der druckinduzierten Formänderung der Absorptionsbanden der Dotiersubstanzen gezeigt werden, dass sich die Gastmoleküle in Bereichen geringer Dichte zwischen den Argonkristalliten befinden [140]. Weiterhin kann die Dotierung einen Wechsel von der kubisch dichtesten Kugelpackung der Argonatome zur hexagonal dichtesten Kugelpackung im Bereich der Gastmoleküle bewirken [138, 141].

Für das TMB kann durch Anpassung einer Ausgleichsgeraden eine mittlere Phosphoreszenzlebensdauer von 1,9 s bestimmt werden. Dieser Wert ist geringer als der bei den Simulationsrechnungen zur Zweiphotonenionisation verwendete Wert (Kap. 3.4; τ_p = 2,6 s in EPA bei 77 K). Berechnet man σ_i mit dem in Argon gemessenen Wert für τ_p und schätzt man die Zunahme der Geschwindigkeitskonstante k_{isc} aufgrund des Schweratomeffekts entprechend den Überlegungen in Kap. 3.4 ab, so werden mit Gl. (24) um etwa 20 % größere σ_i-Werte erhalten.

4.6 Kinetische Modelle der CIP-Bildung

Die folgende Herleitung von Geschwindigkeitsgleichungen ist begrenzt auf den Zeitbereich, in dem die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes v_P konstant ist.

$$v_P \equiv v_P(x) = \left(\frac{d[\mathrm{P}]}{dt}\right)_x \equiv \frac{d[\mathrm{P}]}{dt} \tag{42}$$

Da der Donator das ionisierende Licht stark absorbiert, sind die lokalen Produktbildungsgeschwindigkeiten in der Argonmatrix vom Abstand x von der Matrixoberfläche abhängig. Folglich muss $v_P(x)$ über die gesamte Matrixdicke d gemittelt werden:

$$\overline{v}_P = \frac{1}{d}\int_0^d v_P(x)\,dx \tag{43}$$

Es wird angenommen, dass sich nur ein Bruchteil 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 (s. Kap. 3). Die Kinetik der CIP-Bildung soll anhand der in den Abb. 24 und 25 dargestellten kinetischen Modelle diskutiert werden. In beiden Fällen erfolgt die Bildung der CIPs nach einem Einphotonenprozess, wobei der Elektronentransfer entweder aus dem S_1- oder dem T_1-Zustand erfolgen soll. Die Reaktionsschritte zur Bildung der FRCs und der CIPs sind schematisch 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) Desaktivierung des Triplettzustandes; k_{CIP} bzw. k'_{CIP} und k_{DA} bzw. k'_{DA}: Geschwindigkeitskonstanten der CIP-Bildung und der strahlungslosen Desaktivierung von $^1D^*$ bzw. $^3D^*$ in Kontakt mit

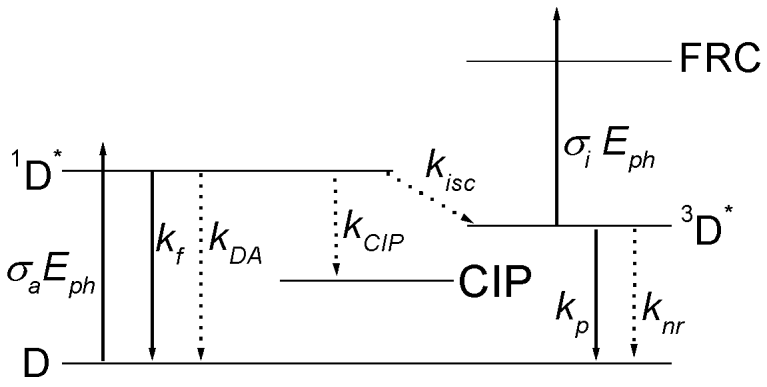


Abbildung 24: Schematisches Energieniveaudiagramm mit den Reaktionsschritten des kinetischen Modells, das die Bildung von Kontaktionenpaaren (CIPs) und freien Radikalkationen (FRCs) in Edelgasmatrix beschreibt. CIPs werden durch Einphotonenionisierung aus den jeweiligen Donatormolekülen (D) gebildet, 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. Triplettzustand; 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 Triplettzustandes; k_{CIP} und k_{DA}: Geschwindigkeitskonstanten der CIP-Bildung bzw. der strahlungslosen Desaktivierung von $^1D^*$ in Kontakt mit A.

A). Aufgrund der bei den Experimenten zur CIP-Bildung verwendeten geringen Bestrahlungsstärken kann die Bildung von FRCs im Rahmen der folgenden kinetischen Betrachtungen vernachlässigt werden.

Die Bildung der CIPs aus dem S_1-Zustand steht im Einklang mit den Phosphoreszenz-Experimenten an TMB- und CCl_4-dotierten Argonmatrizen (s. Kap. 4.5). Die für Matrizen unterschiedlicher CCl_4-Konzentrationen erhaltenen Phosphoreszenzabklingkurven unterscheiden sich, abgesehen von Skalierungsfaktoren, nicht voneinander. Weiterhin zeigt TMB in CCl_4-Matrix keine Phosphoreszenz und nur äußerst schwache Fluoreszenz.

Die Löschung der Fluoreszenz aromatischer Amine durch Chlormethane wurde in polaren und unpolaren flüssigen Lösungen eingehend untersucht [142]. Im S_1-Zustand bilden die Amine mit den Chlormethanen Charge-Transfer-(CT-)-Komplexe [142, 143]. Die CT-Komplexe können in polaren Lösemitteln relativ langlebig sein. Die Desaktivierung erfolgt durch Lumineszenz (Exciplex [144]) oder durch

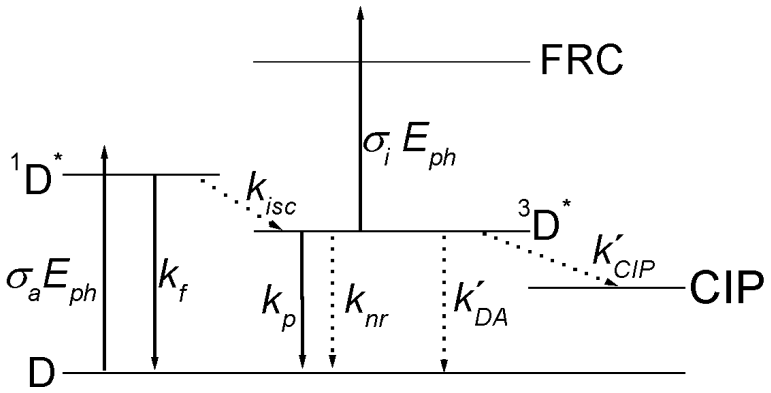


Abbildung 25: Schematisches Energieniveaudiagramm mit den Reaktionsschritten des kinetischen Modells, das die Bildung von Kontaktionenpaaren (CIPs) und freien Radikalkationen (FRCs) in Edelgasmatrix beschreibt. CIPs werden durch Einphotonenionisierung aus den jeweiligen Donatormolekülen im Triplettzustand ($^3D^*$) gebildet, die sich in geeigneter Position in Kontakt mit Akzeptormolekülen (A) befinden. Die übrigen Donatormoleküle können FRCs durch Zweiphotonen-ionisierung (TPI) bilden. Durchgezogene Pfeile: Strahlungsprozesse; gepunktete Pfeile: strahlungslose Prozesse; $^1D^*$ und $^3D^*$: D im angeregten Singulett- bzw. Triplettzustand; 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 Triplettzustandes; k'_{CIP} und k'_{DA}: Geschwindigkeitskonstanten der CIP-Bildung bzw. der strahlungslosen Desaktivierung von $^3D^*$ in Kontakt mit A.

strahlungslose Desaktivierung zum Donator/Akzeptor-Kontaktpaar [142, 145, 146]. Die Lumineszenzlöschung durch Donator/Akzeptor-Wechselwirkungen soll bei der CIP-Bildung in festen Edelgasen vereinfacht durch die Geschwindigkeitskonstanten k_{DA} bzw. k'_{DA} berücksichtigt werden. Im Fall der CIP-Bildung aus dem T_1-Zustand soll dabei angenommen werden, dass der S_1-Zustand des TMB mit CCl_4 nicht wechselwirkt.

Berücksichtigt man, dass sich nur der Bruchteil α der D-Moleküle so in Kontakt zu A-Molekülen befindet, dass CIPs gebildet werden können, so folgt für die CIP-Bildung aus dem S_1-Zustand entsprechend dem Schema in Abb. 24

$$v_{\mathrm{CIP}} = k_{\mathrm{CIP}} \left[{}^1\mathrm{D}^*\right], \tag{44}$$

$$\frac{d\left[{}^1\mathrm{D}^*\right]}{dt} = \sigma_a \, E_{ph} \, [\mathrm{D}]_0 \, \alpha - \left(k_{\mathrm{CIP}} + k_{\mathrm{DA}} + k_f + k_{isc}\right)\left[{}^1\mathrm{D}^*\right] = 0\,, \tag{45}$$

wobei ${}^1\mathrm{D}^*$ sich hier auf diejenigen Donatormoleküle bezieht, die im Stande sind, CIPs mit benachbarten A Molekülen zu bilden. Durch Mittelung von $v_{\mathrm{CIP}}(x)$ über die gesamte Matrixschicht erhält man schließlich

$$\overline{v}_{\mathrm{CIP}} = \frac{1}{N_A \, d} \phi_{\mathrm{CIP}} \, \alpha \, E_{ph,0} \left(1 - 10^{-A}\right), \tag{46}$$

wobei mit ϕ_{CIP} die Quantenausbeute der CIP-Bildung bezeichnet werden soll:

$$\phi_{\mathrm{CIP}} = \frac{k_{\mathrm{CIP}}}{k_{\mathrm{CIP}} + k_{\mathrm{DA}} + k_f + k_{isc}}\,. \tag{47}$$

Für die CIP-Bildung aus dem T_1-Zustand gilt analog (Abb. 25):

$$\overline{v}'_{\mathrm{CIP}} = \frac{1}{N_A \, d} \phi'_{\mathrm{CIP}} \, \alpha \, E_{ph,0} \left(1 - 10^{-A}\right), \tag{48}$$

mit

$$\phi'_{\mathrm{CIP}} = \frac{k'_{\mathrm{CIP}}}{k'_{\mathrm{CIP}} + k'_{\mathrm{DA}} + k_p + k_{nr}} \cdot \frac{k_{isc}}{k_f + k_{isc}} = \frac{k'_{\mathrm{CIP}}}{k'_{\mathrm{CIP}} + k'_{\mathrm{DA}} + k_p + k_{nr}} \cdot \phi_{\mathrm{isc}} \,. \tag{49}$$

In Gl. (49) kann $k_p + k_{nr}$ gegenüber k'_{CIP} aufgrund der in Kap. 4.5 dargestellten Überlegungen zu den Phosphoreszenzmessungen vernachlässigt werden, und man erhält

$$\phi'_{\mathrm{CIP}} = \frac{k'_{\mathrm{CIP}}}{k'_{\mathrm{CIP}} + k'_{\mathrm{DA}}} \cdot \phi_{\mathrm{isc}} \,. \tag{50}$$

Gemäß Gln. (46) und (48) hängen die Bildungsgeschwindigkeiten der CIPs linear von $E_{ph,0}$ ab. Die Abhängigkeit von der Absorbanz A impliziert, dass die Geschwindigkeiten bei niedriger Donator-Ausgangskonzentration proportional zu $[\mathrm{D}]_0$ sind, und dass die Photoreaktionen homogen in der Matrix verlaufen. Bei hoher Dotierung sind die Geschwindigkeiten unabhängig von $[\mathrm{D}]_0$ und die Photoreaktionen laufen nahe der Matrixoberfläche ab.

Durch Anpassung von Ausgleichsgeraden an die linearen Anfangsbereiche der Konzentrations/Zeit-Verläufe kann $\bar{v}_{\mathrm{CIP}}$ bzw. $\bar{v}'_{\mathrm{CIP}}$ und damit auch $\phi_{\mathrm{CIP}}\,\alpha$ bzw. $\phi'_{\mathrm{CIP}}\,\alpha$ ermittelt werden.

Für Edelgasmatrizen kann α aus dem Sättigungsverhalten der CIP-Bildung (siehe Abb. 26) ermittelt werden. Bei langen Bestrahlungszeiten konvergiert die CIP-Konzentration gegen einen Grenzwert, der nicht von der verwendeten Bestrahlungsstärke, jedoch von $[\mathrm{A}]_0$ abhängt. Dieser Befund deutet darauf hin, dass schließlich der gesamte Anteil α von D-Molekülen zu CIPs umgewandelt wird. Man erhält für $[\mathrm{A}]_0$ = 0,20 M und 0,40 M durch Anpassung von Exponentialfunktionen des Typs $y = B_1\left(1 - e^{-b_1 x}\right) + B_2\left(1 - e^{-b_2 x}\right)$ an die gemessenen Konzentrations/Zeit-Verläufe in Argonmatrizen mittlere α-Werte von 10 % bzw. 15 %.

Der Anteil β an D-Molekülen, die sich in Kontakt mit A-Molekülen befinden, kann mit der in [147] angegebenen Verteilungsfunktion $\rho(r)$ der zu einem D-Molekül nächstbenachbarten A-Moleküle entsprechend folgender Gleichung ermittelt werden:

$$\beta = \int_{0}^{r_D + r_A} \rho(r)\, dr \tag{51}$$

mit

$$\rho(r) = 4\pi\, N_A\, [\mathrm{A}]_0\, r^2\, e^{-\frac{4}{3}\pi N_A [\mathrm{A}]_0 r^3}. \tag{52}$$

r_D und r_A sind die Radien der als kugelförmig angenommenen D- bzw. A-Moleküle.

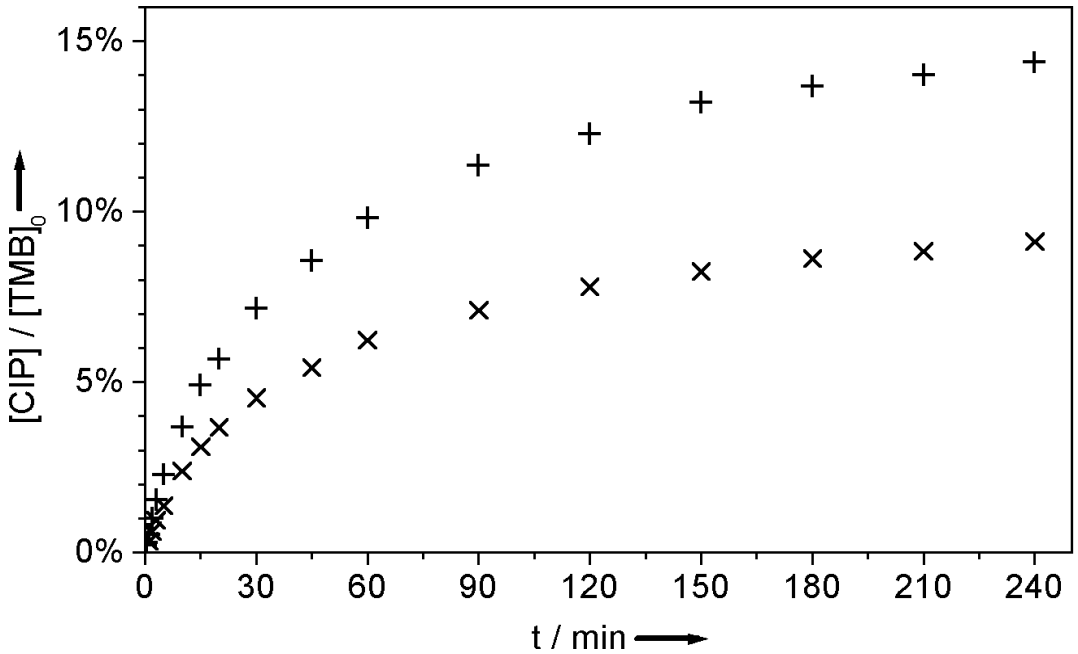


Abbildung 26: Sättigungsverhalten der Konzentration der Kontaktionenpaare (CIPs) von zwei mit UV-Licht bestrahlten TMB- und CCl_4-dotierten Argonmatrizen bei langen Bestrahlungszeiten. Auf der Ordinate ist das Verhältnis (in %) der Konzentration an gebildeten CIPs zur Donator-Ausgangskonzentration ($[TMB]_0$ jeweils etwa $4{,}0 \cdot 10^{-3}$ M) aufgetragen. Die mit × gekennzeichneten Datenpunkte wurden bei einer Akzeptor-Ausgangskonzentration von 0,20 M, die mit + gekennzeichneten bei 0,40 M erhalten.

Werden die Molekülradien aus dem geometrischen Mittelwert der Längen von TMB bzw. CCl_4 in den drei Raumrichtungen bestimmt [147], so erhält man $r_D = 4{,}2$ Å bzw. $r_A = 3{,}0$ Å, wenn man Bindungslängen und Bindungswinkel aus AM1-Rechnungen und für die endständigen Atome van der Waals-Radien r_{vdW} verwendet (Cl: $r_{vdW} = 1{,}75$ Å [4, 148, 149], H: $r_{vdW} = 1{,}20$ Å [149]). Mit diesen Werten ergeben sich $\beta = 18$ % und 32 % für $[A]_0 = 0{,}20$ M bzw. 0,40 M, so dass ein Verhältnis $\alpha/\beta \approx 0{,}5$ resultiert. Folglich befindet sich nur rund die Hälfte der A-Moleküle, die Kontakt zu

Tabelle 3: Verwendete Ausgangskonzentrationen an TMB und CCl_4 sowie Bestrahlungsstärken bei den Untersuchungen zur CIP-Bildung in festem Argon. Die Schichtdicke der Matrix betrug jeweils 22 µm. Die α-Werte wurden aus dem Sättigungsverhalten der CIP-Bildung bestimmt. Mit Hilfe der gemittelten α-Werte wurde ϕ_{CIP}- bzw. ϕ'_{CIP} aus der Anfangsgeschwindigkeit der CIP-Bildung bestimmt.

$\frac{[TMB]_0}{10^{-3}\,M}$	$\frac{[CCl_4]_0}{M}$	$\frac{E_{ph,0}}{10^{13}\ s^{-1}cm^{-2}}$	α	ϕ_{CIP} bzw. ϕ'_{CIP}
1.92	0.2	2.22	- [a]	0.11
1.91	0.2	3.08	8.4 %	0.16
1.85	0.2	7.87	9.7 %	0.10
1.93	0.2	2.22	7.7 %	0.13
1.84	0.2	3.72	9.6 %	0.16
1.89	0.2	7.67	10.9 %	0.13
3.90	0.2	2.14	- [a]	0.15
3.75	0.2	3.64	- [a]	0.13
3.66	0.2	7.56	9.6 %	0.12
3.89	0.2	2.14	9.6 %	0.17
3,85	0.2	3.64	9.9 %	0.13
3.78	0.2	7.46	10.0 %	0.15
4.00	0.2	2.14	10.2 %	0.15
3.90	0.2	3.64	10.7 %	0.17
3.90	0.2	7.46	8.7 %	0.14
4.06	0.4	2.48	15.4 %	0.13
4.01	0.4	4.23	14.8 %	0.15
3.95	0.4	8.72	- [a]	0.14
4.07	0.4	2.14	14.6 %	0.15
3.96	0.4	3.55	16.0 %	0.19
3.94	0.4	7.26	14.6 %	0.15

[a] Auf Grund des geringen Umsatzes konnte kein Sättigungswert ermittelt werden.

D-Molekülen haben, in geeigneter Position, um CIPs zu bilden. Diese Abschätzung steht im Einklang mit der quantenchemischen Interpretation der Spektren der CIPs des TMPD, wonach bevorzugt solche A-Moleküle CIPs bilden können, die oberhalb (bzw. unterhalb) des Ringes eines D-Moleküls positioniert sind (siehe auch Kapitel 4.2).

In Tab. 3 sind die aus dem Sättigungsverhalten ermittelten α-Werte und die aus den Anfangsgeschwindigkeiten der CIP-Bildung mit den mittleren α-Werten bestimmten ϕ_{CIP}- bzw. ϕ'_{CIP}-Werte bei verschiedenen Bestrahlungsstärken, Donator- und Akzeptor-Konzentrationen in festem Argon zusammengestellt. Für ϕ_{CIP} bzw. ϕ'_{CIP} wird ein Mittelwert von 0,14 ± 0,02 erhalten. Würde die CIP-Bildung aus dem T_1-Zustand des TMB erfolgen, so dürfte ϕ'_{CIP} (entsprechend Gl. (50)) maximal den Wert ϕ_{isc} = 0,57 annehmen. Anhand der ermittelten Quantenausbeuten der CIP-Bildung kann daher eine CIP-Bildung aus dem T_1-Zustand des Donators nicht ausgeschlossen werden. Entsprechend Gl. (50) sollte in einer Xenonmatrix der Einfluss des externen Schweratomeffekts auf ϕ'_{CIP} nachweisbar sein. Für Naphthalin erhöht sich k_{isc} in Xenonmatrix aufgrund des Schweratomeffektes um mehr als 10^9 s^{-1} [90]. Ähnliche Werte werden auch für einige andere organische Moleküle angegeben [90]. Nimmt man an, dass die Verhältnisse beim TMB vergleichbar sind, so ergibt sich in

Tabelle 4: Verwendete Ausgangskonzentrationen an TMB und CCl_4 bzw. CH_2Cl_2, sowie Bestrahlungsstärken bei den Untersuchungen zur Bildung von freien Radikalionen und Kontaktionenpaaren in festem Xenon. Die α-Werte wurden aus dem Sättigungsverhalten der CIP-Bildung bestimmt. Mit Hilfe der gemittelten α-Werte wurde ϕ_{CIP} bzw. ϕ'_{CIP} aus der Anfangsgeschwindigkeit der CIP-Bildung berechnet.

$\frac{[TMB]_0}{10^{-3}\,M}$	Akzeptor	$\frac{[A]_0}{M}$	$\frac{E_{ph,0}}{10^{13}\ s^{-1}cm^{-2}}$	α	ϕ_{CIP} bzw. ϕ'_{CIP}
4.28	CH_2Cl_2	0.04	52.6	- [a]	- [a]
4.19	CH_2Cl_2	0.04	89.6	- [a]	- [a]
4.20	CH_2Cl_2	0.04	187.6	- [a]	- [a]
4.37	CCl_4	0.2	1.97	39.7 %	0.15
4.32	CCl_4	0.2	3.47	40.6 %	0.13
4.38	CCl_4	0.2	7.16	39.9 %	0.15
4.04	CCl_4	0.2	2.09	45.9 %	0.13
4.02	CCl_4	0.2	3.64	43.7 %	0.13
4.13	CCl_4	0.2	7.26	37.9 %	0.11

[a] Es wurden ausschließlich freie Radikalionen gebildet.

Xenonmatrix $\phi_{isc} \geq 0{,}97$. Wenn also die CIP-Bildung aus dem T_1-Zustand erfolgen würde, so müsste in festem Xenon nach Gl. (50) ein im Vergleich zu den Messungen in Argon nahezu doppelt so großer ϕ'_{CIP}-Wert erhalten werden. In Tab. 4 sind die in festem Xenon aus dem Sättigungsverhalten ermittelten α-Werte und die bei verschiedenen Bestrahlungsstärken bestimmten ϕ_{CIP} - bzw. ϕ'_{CIP}-Werte zusammengefasst. Bei einer Akzeptor-Konzentration von 0,2 M wurde α = 41 % als Mittelwert erhalten. Dieser Wert ist deutlich größer als der in Argon bestimmte Wert. Für ϕ_{CIP} - bzw. ϕ'_{CIP} wird ein Mittelwert von 0,13 ± 0,01 erhalten. Dieser Wert stimmt nahezu mit dem in festem Argon ermittelten Wert überein (0,14 ± 0,02). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die CIP-Bildung über den S_1-Zustand des TMB erfolgt. Der Befund, dass TMB in festem CCl_4 nicht phosphoresziert und nur sehr schwach fluoresziert, legt nahe, dass k_f und k_{isc} in Gl. (47) vernachlässigt werden können; somit ist k_{DA} von ähnlicher Größenordnung wie k_{CIP}.

Tabelle 5: Verwendete Ausgangskonzentrationen an TMB und Bestrahlungsstärken bei den Untersuchungen zum photoneninduzierten Elektronentransfer in CH_2Cl_2- und CCl_4-Matrizen. ϕ_{IP} wurde aus der Anfangsgeschwindigkeit der Produktbildung bestimmt.

$\frac{[TMB]_0}{10^{-2}\,M}$	Akzeptor	$\frac{E_{ph,0}}{10^{13}\ s^{-1}cm^{-2}}$	ϕ_{IP}
1.25	CCl_4	2.05	0.11
1.29	CCl_4	3.47	0.15
1.25	CCl_4	7.06	0.14
1.05	CCl_4	2.05	0.11
1.11	CCl_4	3.47	0.14
1.08	CCl_4	7.06	0.14
3.66	CH_2Cl_2	6.16	0.10
3.53	CH_2Cl_2	2.03	0.12
3.46	CH_2Cl_2	4.03	0.10
1.50	CH_2Cl_2	2.05	0.13
1.46	CH_2Cl_2	3.38	0.14
1.51	CH_2Cl_2	7.06	0.12
1.40	CH_2Cl_2	2.05	0.09
1.39	CH_2Cl_2	3.55	0.11
1.39	CH_2Cl_2	7.06	0.14

Vermutlich erfolgt die k_{DA} entsprechende strahlungslose Desaktivierung von $^1D^*$ durch Elektronentransfer zu A, unmittelbar gefolgt vom Elektronen-Rücktransfer, der zu den Grundzuständen von D und A führt. Aufgrund der fehlenden Auswirkung des Schweratomeffekts auf ϕ_{CIP} in festem Xenon kann k_{CIP} zu $\gtrsim 10^9$ s^{-1} abgeschätzt werden.

Bezüglich der Einphotonenionisierung von TMB in festem CCl_4 ist anzunehmen, dass die Reaktion nach dem gleichen Mechanismus erfolgt wie in den Edelgasmatrizen, und dass die Geschwindigkeiten der Reaktionsschritte recht ähnlich sind. Unter der Annahme, dass Gl. (46) auch auf die einphotoneninduzierte Produktbildung (Quantenausbeute ϕ_{IP}) in CCl_4 angewendet werden kann, ergibt sich in diesem Fall für ϕ_{IP} α ein Wert von 0,13 ± 0,02. 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 eins zu erwarten und man erhält für die Quantenausbeute der Produktbildung ϕ_{IP} = (0,13 ± 0,02). Dieser Wert entspricht den in den Argon- und Xenonmatrizen bestimmten Quantenausbeuten. In Tab. 5 sind die in Einzelexperimenten bei verschiedenen Donator-Konzentrationen und Bestrahlungsstärken in den Chlormethan-Matrizen bestimmten ϕ_{IP}-Werte zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass im Fall von CH_2Cl_2 als Matrixmaterial ähnliche Quantenausbeuten (ϕ_{IP} = (0,12 ± 0,02)) wie in CCl_4 ermittelt wurden, obwohl CH_2Cl_2 in mit TMB dotiertem festen Argon keinerlei Tendenz zur Bildung von CIPs zeigt. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund ist, dass die CIPs in festem CH_2Cl_2 durch Lösungsmitteldipole eine gewisse Stabilisierung erfahren könnten. Des Weiteren sollte in Bezug auf den möglichen Mechanismus der Produktbildung in CCl_4- und CH_2Cl_2-Matrizen berücksichtigt werden, dass in diesen Medien die freien Radikalionen im Vergleich zu den CIPs aufgrund der höheren Polarisierbarkeiten der Chlormethane gegenüber den Edelgasen einen stärkeren stabilisierenden Effekt des Lösungsmittels erfahren (zu den energetischen Aspekten der CIP-Bildung siehe Kapitel 4.9). Es ist daher nicht auszuschließen, dass in den Chlormethan-Matrizen CIPs lediglich als transiente Spezies auftreten, von denen ein Elektron zu einem weiter entfernten Akzeptormolekül wandern kann.

4.7 Selektives Ausbleichen der CIPs

Wird eine Argonmatrix, die CIPs und FRCs enthält, mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 436$ nm bestrahlt, so wird eine Abnahme der Intensität der CIP-Bande und eine Zunahme der Absorptionsbande des neutralen Donators beobachtet. Die Banden der FRCs werden durch die Bestrahlung nicht beeinflusst. Der Rück-Elektronentransfer vom Anion zum angeregten Kation ist also offensichtlich nur bei Kontakt der Ionen möglich.

In Abb. 27 ist die Abnahme der relativen Konzentration von CIPs in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit *t* durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 436$ nm dargestellt. Die CIPs lassen sich nur in etwa zur Hälfte zum entsprechenden Donator bzw. Akzeptor zurückstrahlen. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die CIPs nicht in allen Konfigurationen zum Rück-Elektronentransfer in der Lage sind.

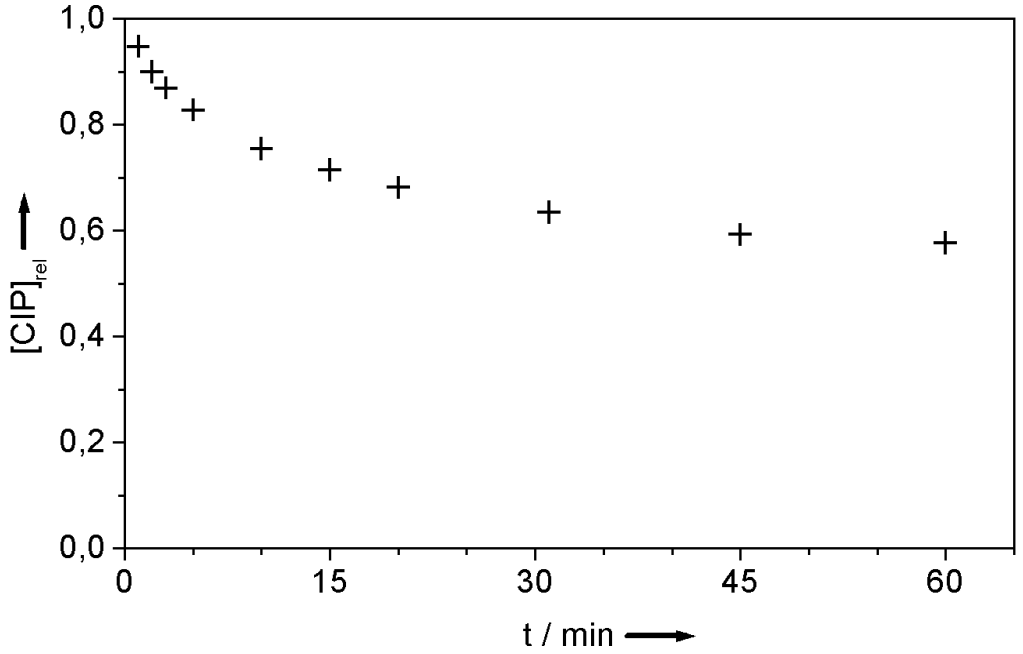


Abbildung 27: Abnahme der relativen Konzentration von Kontaktionenpaaren (CIPs) $[CIP]_{rel}$ in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit *t* bei Bestrahlung (Wellenlänge $\lambda = 436$ nm) einer Argonmatrix, die CIPs und (in geringem Umfang) freie Radikalkationen (FRCs) enthält. Die Konzentration der FRCs wird durch die Bestrahlung nicht beeinflusst.

4.8 Zum Sättigungsverhalten der CIP-Bildung

Da zunächst nicht ausgeschlossen werden kann, dass der in Kapitel 4.7 beschriebene Rück-Elektronentransfer auch bei größeren Photonenenergien als 2,84 eV erfolgen könnte, soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob das im Kapitel 4.6 beschriebene Sättigungsverhalten der CIP-Bildung bei Verwendung von Licht der Wellenlänge 313 nm durch den Rück-Elektronentransfer-Prozess bedingt ist. Hierzu werden die Geschwindigkeitskonstanten der CIP-Bildung und des Rück-Elektronentransfer-Prozesses k_{hin} und $k_{rück}$ abgeschätzt, um die Lage des Photogleichgewichts (53) zwischen Donator/Akzeptor-Kontaktpaaren DA und CIPs ermitteln zu können.

$$\mathrm{DA} \underset{k_{rück}}{\overset{k_{hin}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{CIP} \tag{53}$$

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

Für die Hinreaktion gilt im Gleichgewicht, falls die CIPs das Licht der Bestrahlungswellenlänge $\lambda = 313$ nm nur unwesentlich absorbieren,

$$\frac{d[\mathrm{CIP}]}{dt} = k_{hin}\,[\mathrm{DA}] \tag{54}$$

mit
$$k_{hin} = \sigma_{a,TMB}(\lambda)\,E_{ph,0}(\lambda)\,\phi_{\mathrm{CIP}}\,\frac{\left(1-10^{-A_0(1-\alpha)}\right)}{A_0(1-\alpha)}\cdot \lg e\,. \tag{55}$$

[CIP] bezeichnet die Konzentration der CIPs, $\sigma_{a,TMB}$ den Absorptionsquerschnitt des TMB, $E_{ph,0}$ die Bestrahlungsstärke an der Matrixoberfläche, ϕ_{CIP} die Quantenausbeute der CIP-Bildung, α den Bruchteil an D-Molekülen, die im Gleichgewicht CIPs bilden, A_0 die Absorbanz der unbestrahlten Matrix bei $\lambda = 313$ nm und [DA] die Konzentration der zur CIP-Bildung geeigneten Donator/Akzeptor-Paare.

Für die Rückreaktion gilt im Gleichgewicht

$$\frac{d[\mathrm{DA}]}{dt} = k_{rück}\,[\mathrm{CIP}] \tag{56}$$

mit $$k_{rück} = \sigma_{a,CIP}(\lambda)E_{ph,0}(\lambda)\phi_{\mathrm{DA}}\frac{\left(1-10^{-A_0(1-\alpha)}\right)}{A_0(1-\alpha)}\cdot \lg e\,. \tag{57}$$

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

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion $k_{rück}$ muss ϕ_{DA} bekannt sein. ϕ_{DA} kann aus den Rückstrahlexperimenten mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 436$ nm ermittelt werden. Bei dieser Bestrahlungswellenlänge reagieren nur die CIPs zurück, nicht jedoch die parallel bei der Hinreaktion in geringem Umfang gebildeten freien Radikalkationen. Für $\lambda = 436$ nm erhält man für die Anfangsgeschwindigkeit der Rückreaktion:

$$\overline{v}_{rück} = k_{rück}\,[\mathrm{CIP}], \tag{58}$$

mit $$k_{rück} = \sigma_{a,CIP}(\lambda)E_{ph,0}(\lambda)\phi_{\mathrm{DA}}\frac{1-10^{-A}}{A}\cdot \lg e\,, \tag{59}$$

wobei A die Absorbanz der unbestrahlten Matrix bei 436 nm bezeichnet.

Bestimmt man die Anfangsgeschwindigkeit der Rückreaktion (durch Anpassen einer Geraden an die ersten Datenpunkte des entsprechenden Konzentrations/Zeit-Verlaufs) und setzt diese in Gl. (58) ein, so lässt sich $k_{rück}$ für $\lambda = 436$ nm erhalten. Mit Gl. (59) ergibt sich ϕ_{DA} zu $3\cdot 10^{-3}$. Nimmt man an, dass ϕ_{DA} nicht von der Bestrahlungswellenlänge abhängt, so kann die Lage des Photogleichgewichtes bei 313 nm bestimmt werden. Man erhält $k_{hin} / k_{rück} \approx 174$. Das Photogleichgewicht liegt also fast vollständig auf der Produktseite. Demnach handelt es sich bei der Konvergenz der CIP-Bildung, wie in Kapitel 4.6 angenommen, um einen Sättigungseffekt.

4.9 Energiebetrachtungen zur CIP-Bildung

Anhand einfacher energetischer Betrachtungen werden in diesem Abschnitt die unterschiedlichen Reaktivitäten der Chlormethane bezüglich der Bildung von CIPs untersucht. Durch Abschätzung der Energieniveaus, die für die Thermodynamik und Kinetik der CIP-Bildung relevant sind, können weitere Hinweise auf den Mechanismus der CIP-Bildung in den untersuchten Medien gewonnen werden. Die anionischen Komponenten der CIPs werden dabei als undissoziierte [s. Kap. 4.3] Radikalanionen $A^{\bullet-}$ betrachtet. 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) berücksichtigt. Bei letzterer Spezies wird angenommen, dass die Ionen eines Paares nur durch ein Lösungsmittelmolekül getrennt sind. Diese Spezies ist für die einphotoneninduzierte Produktbildung, wie sie in festem CCl_4 und CH_2Cl_2 beobachtet wird, von Interesse (siehe unten).

4.9.1 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 (siehe auch Abb. 28):

$$E(FIP)_g = AIE(D)_g - AEA(A)_g \tag{60}$$

$$E(CIP)_g = E(FIP)_g + E_{bind}(CIP - FIP)_g \tag{61}$$

$$E(FIP)_s = E(FIP)_g + E_{solv}(FIP) \tag{62}$$

$$E(SSIP)_s = E(FIP)_s + E_{bind}(SSIP - FIP)_s \tag{63}$$

$$E(CIP)_s = E(CIP)_g + E_{solv}(CIP). \tag{64}$$

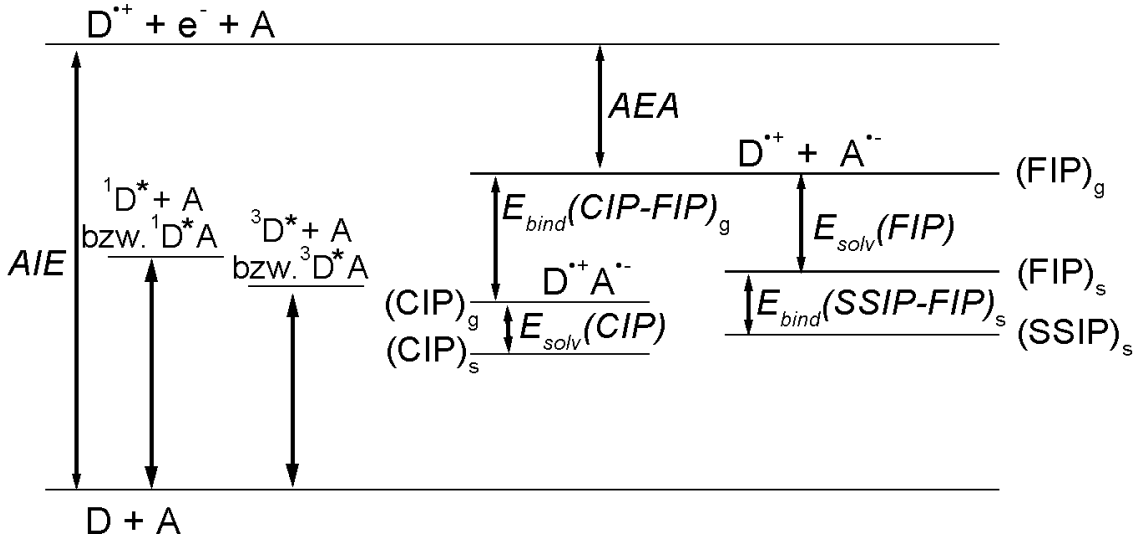


Abbildung 28: Schematisches Energieniveaudiagramm mit den für die Bildung von Kontaktionenpaaren (CIPs), freien Ionenpaaren (FIPs) und solvensgetrennten Ionenpaaren (SSIPs) in Festkörpern relevanten Energieniveaus. $AIE(D)_g$ und $AEA(A)_g$ bezeichnen die adiabatische Ionisierungsenergie eines Donatormoleküls (D) bzw. die adiabatische Elektronenaffinität eines Akzeptormoleküls (A) (jeweils in der Gasphase). $^1D^*$ und $^3D^*$ bezeichnen D im angeregten Singulett- bzw. Triplettzustand. $E_{bind}(CIP\text{-}FIP)_g$ ist die Bindungsenergie eines CIPs relativ zu dem entsprechenden FIP (jeweils in der Gasphase). $E_{solv}(FIP)$ bzw. $E_{solv}(CIP)$ ist die Solvatationsenergie eines FIPs bzw. eines CIPs. $E_{bind}(SSIP\text{-}FIP)_s$ ist die Bindungsenergie eines SSIPs relativ zum entsprechenden FIP.

$AIE(D)_g$ und $AEA(A)_g$ bezeichnen die adiabatische Ionisierungsenergie eines Donatormoleküls bzw. die adiabatische Elektronenaffinität eines Akzeptormoleküls (jeweils in der Gasphase). $E_{bind}(CIP\text{-}FIP)_g$ ist die auf die Gasphase bezogene Bindungsenergie eines CIPs relativ zu dem entsprechenden FIP. Für die Solvatationsenergie eines FIPs erhält man nach Born [150]:

$$E_{solv}(FIP) = -\frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{r_{D^{\bullet+}}} + \frac{1}{r_{A^{\bullet-}}}\right)\left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right), \tag{65}$$

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

$$E_{bind}(SSIP - FIP)_s = -\frac{e^2}{\varepsilon_r \, d_{SSIP}}, \tag{66}$$

wobei d_{SSIP} den Abstand der Ionenmittelpunkte bezeichnet. Die Solvatationsenergie des CIP wird mit dem Kirkwood-Onsager-Modell abgeschätzt (siehe z.B. [151, 152]):

$$E_{solv}(CIP) = -\frac{\mu^2}{r_{CIP}^3}\left(\frac{\varepsilon_r - 1}{2\,\varepsilon_r + 1}\right) \tag{67}$$

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

Tab. 6 zeigt die abgeschätzten Werte der Energieniveaus der Systeme TMB / CCl_4 in festem Argon und Xenon sowie TMB in festem CCl_4 (zusätzlich werden die für die Gasphase ermittelten Werte aufgeführt). In Tab. 7 werden die entsprechenden Werte für CH_2Cl_2 als Elektronenakzeptor wiedergegeben. Die Ergebnisse wurden unter Verwendung folgender experimenteller Daten erhalten: $AIE(D)_g$ = 6,40 eV [66], $AEA(A)_g(CCl_4)$ = (2,0 ± 0,2) eV [153], ε_r = 1,56 für Ar am Tripelpunkt bei 83,8 K [49], ε_r = 1,98 für Xe am Tripelpunkt bei 161,3 K [49], ε_r = 2,37 für CCl_4 bei 87 K [154] und ε_r = 3,0 für CH_2Cl_2 bei 83 K [155]. Für die adiabatische Elektronenaffinität des CH_2Cl_2 konnte kein zuverlässiger Wert gefunden werden. Ausgehend von den entsprechenden Werten des CCl_4 und der vertikalen

Tabelle 6: Energien *E* (in eV)[a] der aus TMB und CCl_4 in der Gasphase, in festem Argon, in festem Xenon und in festem CCl_4 [b] gebildeten freien Ionenpaare (FIPs), solvensgetrennten Ionenpaare (SSIPs) und Kontaktionenpaare (CIPs).

	In der Gasphase	In festem Argon	In festem Xenon	In festem CCl_4
E(FIP)	4,4	2,9	2,3	2,0
E(SSIP)		2,0	1,7	1,5
E(CIP)	2,1	1,8	1,7	1,7

[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.

Elektronenaffinitäten von CCl_4 und CH_2Cl_2 (siehe unten) ist ein Wert nahe Null wahrscheinlich. Nimmt man vereinfachend an, dass für CH_2Cl_2 der Fehler bei der Berechnung der Elektronenaffinität nach der AM1-Methode ($AEA(A)_g(CH_2Cl_2)$ = 0,35 eV, MP2/6-311+G(2d)-Rechnungen liefern 0,33 eV [156]), ebenso groß ist wie im Fall des CCl_4, bei dem die Abweichung des berechneten Wertes vom Literaturwert -15 % beträgt, so ergibt sich $AEA(A)_g(CH_2Cl_2) \approx 0{,}41$ eV. Die Molekülradien r_A = 3,0 Å (für CCl_4), r_A = 2,5 Å (für CH_2Cl_2), r_D = 4,2 Å und $r_{D^{\bullet+}}$ = 3,9 Å wurden aus dem geometrischen Mittelwert der Längen von CCl_4, CH_2Cl_2, TMB und $TMB^{\bullet+}$ in den drei Raumrichtungen bestimmt (siehe Kapitel 4.6). Für $r_{A^{\bullet-}}$ wurde der gleiche Wert wie für r_A benutzt. Der CIP-Radius r_{CIP} wurde sowohl für CCl_4 als auch für CH_2Cl_2 zu 5,0 Å abgeschätzt. Für die verschiedenen CIP-Konfigurationen wird angenommen, dass alle den gleichen Raumbedarf besitzen. Der Radius des CIPs ergibt sich für CCl_4 als Akzeptor, wenn man das endständige Cl-Atom des $Cl_2CCl^{\bullet}\cdots Cl^-$-Ions 2,77 Å oberhalb der Molekülebene des $TMB^{\bullet+}$ anordnet. Dieser Wert wurde als repräsentatives Ergebnis aus AM1-Rechnungen erhalten. Für CH_2Cl_2 wurde ein repräsentativer Abstand von 3,05 Å ermittelt. d_{SSIP} wurde gemäß $d_{SSIP} = r_{D^{\bullet+}} + r_{A^{\bullet-}} + 2r_s$ erhalten, wobei r_s den Radius der Lösungsmittelspezies bezeichnet (für Ar r_s = 1,88 Å [149], für Xe r_s = 2,16 Å [149] und für CCl_4 und CH_2Cl_2 $r_s = r_A$, siehe oben). Für $E_{bind}(CIP\text{-}FIP)_g$ und μ wurden typische Werte (für CCl_4: -2,3 eV bzw. 19 D und für CH_2Cl_2: -3,1 eV bzw. 18 D) aus AM1-Berechnungen verschiedener CIP-Konfigurationen gewählt. Die CIP-Konfigurationen wurden im Triplettzustand 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 des Elektronenanlagerungsproduktes des CCl_4 wurde die iso-Form $Cl_2CCl^{\bullet}\cdots Cl^-$ gewählt, wie es eine infrarot (IR)-spektroskopische Untersuchung der Elektronen-Anlagerungsprodukte des CCl_4 in festem Argon nahe legt [39, 126]. Die Abweichung der resultierenden C_{2v}-Struktur von der ab initio berechneten C_s-Struktur [39, 126] ist bezüglich der Zuverlässigkeit der erhaltenen Ionenwechselwirkungsenergien als unkritisch anzusehen. Nebenbei bemerkt ergaben die AM1-Berechnungen mit $AEA(A)_g = 1{,}71$ eV eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der experimentellen Elektronenaffinität von 2,0 eV (siehe oben) als der aus ab initio Rechnungen erhaltene Wert von 0,45 eV [39, 126]. Für das

Dichlormethan-Radikalanion wurde gleichfalls die iso-Form $ClHCH^{\bullet}\cdots Cl^{-}$ gewählt (s. Kap. 3.3). Die Abweichung der durch Geometrieoptimierung erhaltenen C_s-Struktur von der ab initio berechneten C_1-Struktur [39, 78] ist für die hier durchgeführten energetischen Abschätzungen als nicht bedeutend anzusehen.

Laut Tab. 6 sind für die Bildung der freien Ionen aus neutralen TMB- und CCl_4-Molekülen in der Gasphase 4,4 eV aufzubringen; allerdings wird diese Energie zu einem beträchtlichen Teil (gegeben durch $E_{bind}(CIP\text{-}FIP)_g$ = -2,3 eV) zurückerhalten, wenn die Ionen CIPs bilden. Dieser Wert ist typisch für chemische Bindungen und größtenteils auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen zurückzuführen [43]. Der stabilisierende Effekt des Lösungsmittels auf die CIPs ist relativ klein, natürlich besonders im Fall von Argon ($E_{solv}(CIP)$ = -0,3 eV, bedingt durch den kleinen ε_r-Wert). Die Stabilisierung der freien Ionen ist erheblich größer ($E_{solv}(FIP)$ = -1,5 eV). Für CCl_4 (ε_r relativ groß) ist das FIP-Niveau in die Nähe des entsprechenden CIP-Niveaus abgesenkt; jedoch sind in festem Argon CIPs erheblich stabiler als 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. 6 legen nahe, dass in Argon CIPs stabiler sind als SSIPs. In Xe sind die Niveaus der CIPs und der SSIPs etwa gleich hoch, während in festem CCl_4 die SSIPs gegenüber den CIPs etwas stabiler sind. Für CH_2Cl_2 als Akzeptor werden nach Tab. 7 aufgrund der geringeren adiabatischen Elektronenaffinität deutlich höhere Energiewerte erhalten. FIPs und SSIPs sind in den Edelgasmatrizen um 1,4 eV instabiler als im Fall des CCl_4, während das CIP-Niveau in den Edelgasmatrizen um 0,9 eV erhöht ist. Diese geringere Stabilität gegenüber den

Tabelle 7: Energien E (in eV)[a] der aus TMB und CH_2Cl_2 in der Gasphase, in festem Argon, in festem Xenon und in festem CH_2Cl_2 [b] gebildeten freien Ionenpaare (FIPs), solvensgetrennten Ionenpaare (SSIPs) und Kontaktionenpaare (CIPs).

	In der Gasphase	In festem Argon	In festem Xenon	In festem CH_2Cl_2
E(FIP)	6,0	4,3	3,7	2,9
E(SSIP)		3,4	3,0	2,4
E(CIP)	2,9	2,7	2,6	2,5

[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.

aus TMB und CCl_4 gebildeten persistenten CIPs ist eine mögliche Erklärung für die ausbleibende CIP-Bildung bei Verwendung von CH_2Cl_2 als Akzeptor. In festem CH_2Cl_2 sind SSIPs und CIPs in etwa energiegleich. Diese Ergebnisse unterstreichen, dass die Einphotonenionisierung in den Chlormethan-Matrizen, wie in den Kapiteln 4.4 und 4.6 angedeutet, nicht zu persistenten CIPs führen muss, sondern dass SSIPs als Zwischenstufen bei der Wanderung der Elektronen von den CIPs (die in diesem Fall als transiente Spezies gebildet werden) zu weiter entfernten Akzeptormolekülen auftreten können. Die Neigung, Ionenpaare mit größeren Abständen der Ionen zueinander zu bilden, mag bereits bei Xenonmatrizen (ε_r = 1,98) erkennbar sein, wenn man die geringere hypsochrome Verschiebung der CIP-Bande gegenüber der Bande des $TMB^{\bullet+}$ in festem Xenon (350 cm^{-1}) mit dem entsprechenden Wert in Argon (500 cm^{-1}) vergleicht.

4.9.2 Kinetische Aspekte

Alle betrachteten Systeme liegen energetisch deutlich höher als D und A im Grundzustand, so dass die entsprechenden ET-Prozesse, wie experimentell bestätigt, nicht in der Dunkelheit auftreten können. Für CCl_4 als Akzeptor sollte in festem Argon sogar das FIP-Niveau im Prinzip schon durch Einphotonenionisation vom ersten angeregten Singulettzustand, nicht jedoch vom Triplettzustand, des Donators erreichbar sein (adiabatische Anregungsenergie von TMB 3,54 bzw. 2,70 eV [74]).

Im Hinblick auf die Photokinetik der CIP-Bildung muss das Energieniveau des unrelaxierten (vertikalen) CIP (CIP_{vert}) abgeschätzt werden, d.h. eines CIPs, in dem die kationische und anionische Komponente die gleiche Geometrie besitzen wie das (Singulett- oder Triplett-) angeregte Donatormolekül ($^1D^*$ oder $^3D^*$) bzw. das Akzeptormolekül im Grundzustand (A). Je näher das Niveau des vertikalen CIP am Niveau des entsprechenden angeregten Donators liegt, desto schneller sollte entsprechend den klassischen Theorien des adiabatischen Elektronentransfers [144, 151, 157 - 159] der ET-Prozess ablaufen. Zur Veranschaulichung wurden in Abb. 29 Profile der Edukt- und Produkt-Energie(hyper)flächen entlang der Reaktionskoordinate (R.K.) stark vereinfacht als Parabeln dargestellt: Je näher das Niveau von CIP_{vert} am Scheitelpunkt der Eduktparabel liegt, desto geringer ist die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$.

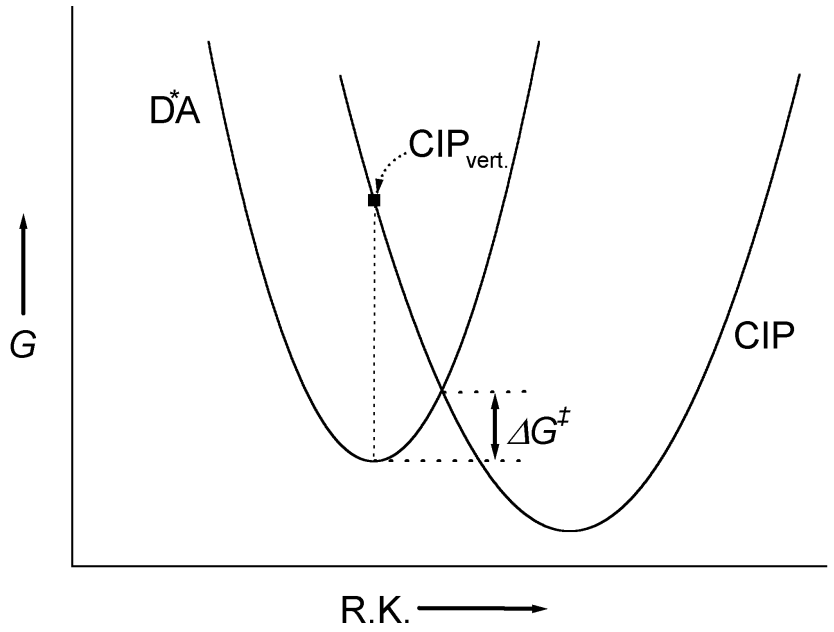


Abbildung 29: Schematische Darstellung der freien Enthalpie (*G*) der Edukte (D^*A, Donator im S_1- bzw. T_1-Zustand) und des Produkts (CIP) als Funktion der Reaktionskoordinate (R.K.). Die Schnitte der Energie(hyper)flächen entlang der Reaktionskoordinate (R.K.) wurden stark vereinfacht als Parabeln wiedergegeben. Je näher das Niveau des unrelaxierten (vertikalen) CIP (CIP_{vert}) am Scheitelpunkt der Eduktparabel liegt, desto geringer ist die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$.

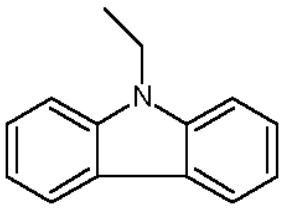
Das Energieniveau des vertikalen CIP wird nach Gln. (61) und (64) berechnet, wobei für $E_{solv}(CIP)$ und $E_{bind}(CIP\text{-}FIP)_g$ die gleichen Werte wie für die matrixstabilisierten CIPs eingesetzt werden (siehe oben). $E(FIP)_g$ wird aus Gl. (60) unter Verwendung der vertikalen Elektronenaffinität $VEA(A)_g$ und der vertikalen Ionisierungsenergie $VIE(D)_g$ abgeschätzt (letztere in Ermangelung geeigneter Werte, die auf die Gleichgewichtsgeometrien von $^1D^*$ und $^3D^*$ bezogen sind). Unter Verwendung von $VIE(D)_g$ = 6,55 eV [160] für TMB und $VEA(A)_g$ = 0,15 eV [161] für CCl_4 ergeben sich für $E(CIP_{vert})_s$ Werte von 3,8 eV und 3,6 eV für die unrelaxierten CIPs in festem Argon bzw. festem CCl_4. Diese Daten bestätigen die in den Kapiteln 4.5 und 4.6 begründete Vorstellung, dass ET aus $^1D^*$ und nicht aus $^3D^*$ auftritt (adiabatische Anregungsenergien 3,54 eV bzw. 2,70 eV, siehe oben).

$VEA(A)_g$ von CH_2Cl_2 ist im Unterschied zu CCl_4 ($VEA(A)_g$ = +0,15 eV) deutlich negativ (-1,23 ± 0,04 eV [162, 163], -1,01 eV [164, 165]). Mit $VEA(A)_g$ = -1,01 eV ergibt sich für $E(CIP_{vert})_s$ ein Wert von 4,3 eV für das vertikale CIP in festem Argon.

Die Werte legen nahe, dass aufgrund der großen Unterschiede in den vertikalen Elektronenaffinitäten das Niveau des unrelaxierten CIPs für CH_2Cl_2 merklich höher liegt als für CCl_4. Aufgrund des erheblichen Abstands des Niveaus des unrelaxierten CIPs von dem des S_1-Zustands des TMB ist daher eine erheblich höhere freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ zu erwarten als bei Verwendung von CCl_4. Dies erklärt die experimentellen Befunde, dass ET zum CCl_4, aber nicht zum CH_2Cl_2 auftritt. In festem CH_2Cl_2 wird für $E(CIP_{vert})_s$ ein etwas geringerer Wert von 4,0 eV abgeschätzt. Dieser Unterschied kann zur Erklärung des Befundes herangezogen werden, dass in einer mit TMB dotierten CH_2Cl_2-Matrix eine einphotoneninduzierte Produktbildung auftritt, während in mit TMB und CH_2Cl_2 dotiertem festem Argon keine CIPs nachgewiesen werden konnten.

4.10 Untersuchungen weiterer Donator/Akzeptor-Paare

4.10.1 N-Ethylcarbazol (NEC) und CCl_4 in Argonmatrix



NEC

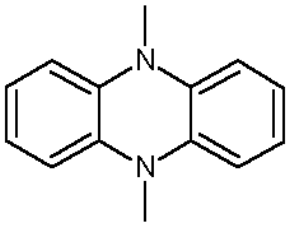
Neben den Systemen TMB / CCl_4 und TMPD / CCl_4 [43, 45, 46] wurde auch das System N-Ethylcarbazol (NEC) / CCl_4 in Argonmatrix in Bezug auf die Bildung von persistenten Kontaktionenpaaren eingehend untersucht. Unter experimentellen Bedingungen, die denen der CIP-Bildung bei Verwendung der Donatoren TMB und TMPD vergleichbar sind, konnten keine Kontaktionenpaare des NEC nachgewiesen werden. Durch sukzessive Erhöhung der Bestrahlungsstärken wurde lediglich das freie Radikalkation des NEC als Reaktionsprodukt spektroskopisch nachgewiesen. Die mit CCl_4 als Elektronenakzeptor erhaltenen Absorptionsspektren des Photoproduktes unterscheiden sich nicht von den bei Dotierung mit CH_2Cl_2 erhaltenen Spektren. Auch

bei Verwendung von Licht mit λ = 254 nm (4,88 eV) wurde ausschließlich das Spektrum des freien Radikalkations erhalten.

Für NEC konnte kein Wert für die adiabatische Gasphasenionisierungsenergie gefunden werden. Beim Carbazol beträgt der Unterschied zwischen der vertikalen und der adiabatischen Gasphasen-Ionisierungsenergie weniger als 0,1 eV [166, 167, 168]. Nimmt man an, dass die adiabatische Ionisierungsenergie des NEC gegenüber der vertikalen Ionisierungsenergie ebenfalls nur um etwa 0,1 eV verringert ist, so liegt das Niveau des adiabatischen CIP bei 2,6 eV. Die Energie der eingestrahlten Photonen (3,96 eV bzw. 4,88 eV) sollte daher ausreichen um CIPs durch einen Einphotonenprozess zu bilden.

Das Ausbleiben der Bildung von CIPs ist im Fall des Systems NEC / CCl_4 leicht verständlich. Die vertikale Ionisierungsenergie des NEC ist erheblich höher ($VIE(D)_g$ = 7,29 eV [169, 170]) als für TMB oder TMPD. Das Energieniveau des vertikalen CIP liegt demnach deutlich höher als bei TMB und TMPD. Nimmt man vereinfachend an, dass $E_{solv}(CIP)$ und $E_{bind}(CIP\text{-}FIP)_g$ für NEC genau so groß sind wie für TMB (für TMPD ist $E_{solv}(CIP)$ in etwa so groß wie für TMB [43, 46]) so ergibt sich $E(CIP_{vert})_s$ = 4,5 eV. Die adiabatische Anregungsenergie des S_1-Zustandes beträgt dagegen in festem Argon nur 3,31 eV, so dass der Elektronentransfer wie im Fall des Systems TMB / CH_2Cl_2 gehemmt ist (Kap.4.9.2).

4.10.2 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin und CCl_4 in Argonmatrix



DHDMP

Unter experimentellen Bedingungen, die denen der CIP-Bildung bei Verwendung der Donatoren TMB und TMPD vergleichbar sind, konnten keine Kontaktionenpaare des 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin (DHDMP) erhalten werden. Durch sukzessive Erhöhung der Bestrahlungsstärken wurde lediglich das freie Radikalkation des

DHDMP als Reaktionsprodukt spektroskopisch nachgewiesen. Auch bei Verwendung von Licht größerer Photonenenergie (4,88 eV) wurde ausschließlich das Spektrum des freien Radikalkations erhalten.

Die vertikale Ionisierungsenergie des DHDMP beträgt 6,57 eV [101, 171]. Nimmt man vereinfachend an, dass $E_{solv}(CIP)$ und $E_{bind}(CIP\text{-}FIP)_g$ für DHDMP genau so groß sind wie für TMB, so ergibt sich $E(CIP_{vert})_s$ = 3,8 eV. Die adiabatische Anregungsenergie des S_1-Zustandes beträgt dagegen in festem Argon 3,03 eV, so dass der Elektronentransfer wie im Fall der Systeme TMB / CH_2Cl_2 (Kap. 4.9.2) und NEC / CCl_4 (Kap. 4.10.1) offensichtlich gehemmt ist.

4.10.3 Tri-p-tolylamin und CCl_4 in Argonmatrix

Unter experimentellen Bedingungen, die denen der CIP-Bildung bei Verwendung des Donators TMB vergleichbar sind, wurden Kontaktionenpaare des Tri-p-tolylamin (TTA, Abb. 30) erhalten. Wie bei den Donatoren TMB und TMPD erfolgt die CIP-Bildung nach einem Einphotonenprozess, während für die Bildung des TTA-Radikalkations ein Zweiphotonenmechanismus nachgewiesen wurde. In Abb. 30 sind die Spektren von TTA, $TTA^{\bullet+}$ und der CIPs dargestellt. Kontaktionenpaare wurden durch Bestrahlung (λ = 313 nm) einer mit TTA ($[TTA]_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) und CCl_4 dotierten Argonmatrix bei relativ hoher CCl_4-Anfangskonzentration (0,40 M) unter Verwendung niedriger Bestrahlungsstärken ($E_{ph,0} = 4{,}1 \cdot 10^{13}\ s^{-1}cm^{-2}$) erhalten. Insgesamt wurde durch 150-minütige Bestrahlung etwa 6 % des eingesetzten TTA zu Kontaktionenpaaren umgesetzt. Bei Verwendung höherer Bestrahlungsstärken wurde zusätzlich das Radikalkation gebildet.

Wird eine Argonmatrix, die CIPs und FRCs enthält, mit polychromatischem sichtbarem Licht (λ > 550 nm) bestrahlt, so wird eine Abnahme der Intensität der CIP-Bande und eine Zunahme der Bande des neutralen Donators beobachtet. Die Banden der FRCs werden durch die Bestrahlung nicht beeinflusst. Ein Rück-Elektronentransfer vom Anion zum angeregten Kation ist also offensichtlich, wie beim TMPD und TMB, nur bei Kontakt der Ionen möglich. Das UV/Vis-Absorptionsspektrum der CIPs (in Abb. 30) wurde durch dieses selektive Ausbleichen der CIPs erhalten.

Das Spektrum der Kontaktionenpaare ähnelt bezüglich der Bandenformen und Bandenlagen dem Spektrum des freien Radikalkations, ist aber weniger aufgelöst. Das Maximum der CIP-Bande bei 622 nm ist gegenüber dem entsprechenden Maximum des Radikalkations um etwa 880 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Das Maximum der CIP-Bande bei 366 nm ist nur um etwa 100 cm^{-1} hypsochrom verschoben. Interessanterweise werden zusätzlich auch bathochrome Verschiebungen beobachtet. Die Banden weisen an den langwelligen Flanken jeweils ausgeprägte Schultern auf. Die unterschiedlichen Verschiebungen sind offensichtlich auf unterschiedliche Positionen zurückzuführen, die die Anionen relativ zu den Kationen innerhalb der CIPs einnehmen. Bathochrom verschobene CIP-Banden wurden bei den bisher untersuchten Donator/Akzeptor-Paaren bisher nicht beobachtet. LNDO/S PERTCI-

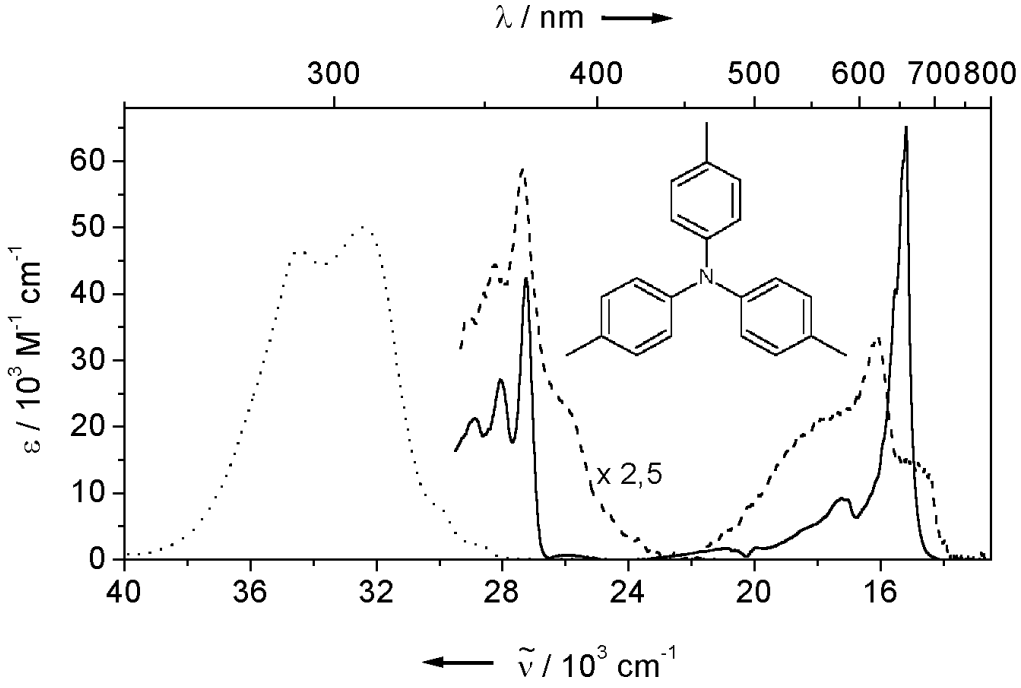


Abbildung 30: Gemessene UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) dotierter Argonmatrizen bei 16 K: Spektrum des TTA (gepunktete Linie). Spektrum des Radikalkations, erhalten durch intensive Bestrahlung (Wellenlänge $\lambda = 313$ nm, $E_{ph,0} = 1{,}2 \cdot 10^{16}\ s^{-1}cm^{-2}$) einer mit TTA und CCl_4 dotierten Argonmatrix (ausgezogene Linie). Spektrum der Kontaktionenpaare (um einen Faktor 2,5 verstärkt dargestellt) einer mit TTA und CCl_4 dotierten Argonmatrix bei relativ hoher CCl_4-Anfangskonzentration (0,40 M). Die Bandenmaxima der CIP-Banden sind gegenüber denen des FRC hypsochrom verschoben; zusätzlich tritt eine bathochrome Verschiebung der CIP-Banden auf.

Rechnungen zum System TMPD / CCl_4 ergaben jedoch bathochrome Verschiebungen, wenn das Anion in der Molekülebene platziert wird (s. Kap. 4.2).

Die vertikale Ionisierungsenergie des TTA beträgt 6,67 eV [172]. Nimmt man vereinfachend an, dass $E_{solv}(CIP)$ und $E_{bind}(CIP\text{-}FIP)_g$ für TTA genau so groß sind wie für TMB, so ergibt sich $E(CIP_{vert})_s$ = 3,9 eV. Die adiabatische Anregungsenergie des S_1-Zustandes beträgt dagegen in festem Argon 3,5 eV. Offensichtlich erfolgt demnach die CIP-Bildung aus $^1D^*$ und nicht aus $^3D^*$ (adiabatische Anregungsenergie des Triplettzustands: 3,0 eV [173]).

Offensichtlich handelt es sich bei der Bildung persistenter CIPs in festen Edelgasen um ein allgemeines Phänomen. Die Anzahl möglicher Systeme, die zur CIP-Bildung unter Beteiligung von CCl_4 als Elektronenakzeptor fähig sind, dürfte allerdings sehr gering sein, da aufgrund der energetischen Betrachtungen zur Kinetik der CIP-Bildung nur Donatoren in Frage kommen, die bei einer sehr geringen vertikalen Ionisierungsenergie eine relativ hohe adiabatische Anregungsenergie des des S_1-Zustands aufweisen.

4.10.4 N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD) und 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan (TCNQ) in Argonmatrix

7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan (TCNQ, Abb. 31a) ist einer der besten organischen Elektronenakzeptoren. Die adiabatische Elektronenaffinität des TCNQ beträgt in der Gasphase 2,8 eV [174, 175]. TCNQ bildet in Lösungsmitteln geringer Polarität (π-π intermolekulare) Charge-Transfer (CT-) Komplexe mit aromatischen Elektronendonatoren [176, 177]. Die UV/Vis-Absorptionsspektren der CT-Komplexe weisen neben den Absorptionsbanden des Donators und Akzeptors zusätzlich eine oder mehrere [178] Charge-Transfer (CT)-Banden auf. In polaren Lösungsmitteln dissoziieren die CT-Komplexe in die freien (durch das Lösungsmittel stabilisierten) Radikalionen [176, 178 - 180].

Aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln können kristalline Donator/Akzeptor-Komplexe leicht durch Mischung heißer Lösungen des Donators und des Akzeptors nach Abkühlung erhalten werden. Das Donator/Akzeptor-Paar N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD, Abb. 31a) / TCNQ bildet kristalline 1:1- [180, 181] und 1:2- [182] Komplexe. Bei dem 1:1-Komplex handelt es sich um einen Radikalionenkristall, wie sich aufgrund des Infrarotspektrums [183,

184], der Vis-Absorptionsspektren [178], der Photoelektronenspektren [185] und eines Vergleichs der Kristallstrukturen des Komplexes [181] mit den Kristallstrukturen des TCNQ [186] und der Alkalimetallsalze des TCNQ [187] ergibt. Im 1:2-Komplex liegen die Bindungslängen des TCNQ (Formalladung -0,5) zwischen denen des TCNQ und des $TCNQ^{\bullet-}$.

Die aus TCNQ und einer Reihe von Elektronendonatoren gebildeten stabilen festen Radikalionenkristalle besitzen eine hohe elektrische Leitfähigkeit [30, 176, 180, 188] und werden daher auch als organische Metalle [189] und Halbmetalle bezeichnet. Von besonderer Bedeutung ist diesbezüglich die im Vergleich zu den Metallen geringere Dichte der organischen Verbindungen sowie die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit bei einigen Verbindungen [180].

Abb. 31a zeigt die UV/Vis-Absorptionsspektren von TMPD ($\tilde{\nu}_{max} \approx 39000$ cm^{-1}, gepunktete Linie) und TCNQ ($\tilde{\nu}_{max} \approx 28000$ cm^{-1}, gepunktete Linie) sowie der freien Radikalionen $TMPD^{\bullet+}$ (durchgezogene Linie) und $TCNQ^{\bullet-}$ (gestrichelte Linie) in festem Argon. Das Spektrum der freien Radikalionen (hier um einen Faktor 10 verstärkt dargestellt) wurde durch Bestrahlung der mit TMPD und TCNQ dotierten Argonmatrix (Temperatur $T = 16$ K, $d = 11$ µm, Anfangskonzentrationen $[TMPD]_0 \approx 3{,}6 \cdot 10^{-2}$ M und $[TCNQ]_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$ M) mit einer Hg-HD-Lampe ($\lambda = 313$ nm, $E_{ph,0} = 1{,}2 \cdot 10^{16}$ $s^{-1}cm^{-2}$, Bestrahlungsdauer $t = 240$ min) erhalten. Die Ausgangskonzentration des TMPD wurde anhand der Absorbanz im Bandenmaximum mit dem in Kap. 5 ermittelten Absorptionskoeffizienten abgeschätzt. Zur Konzentrationsbestimmung von TCNQ wurde der in Acetonitril ermittelte Absorptionskoeffizient [190] verwendet.

Die gemessenen Spektren der Radikalionen stimmen mit den in der Literatur angegebenen Spektren des $TMPD^{\bullet+}$ [43] und $TCNQ^{\bullet-}$ [191 - 194] überein. Allerdings weisen die Spektren eine deutlich stärker ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur als in flüssiger Lösung oder in organischen Gläsern auf.

Anhand der Spektren ist ersichtlich, dass das System TMPD / TCNQ bezüglich der Untersuchung der Kinetik von Elektronentransferprozessen gegenüber den bisher in festem Argon untersuchten Donator/Akzeptor-Paaren einige Vorteile aufweist.

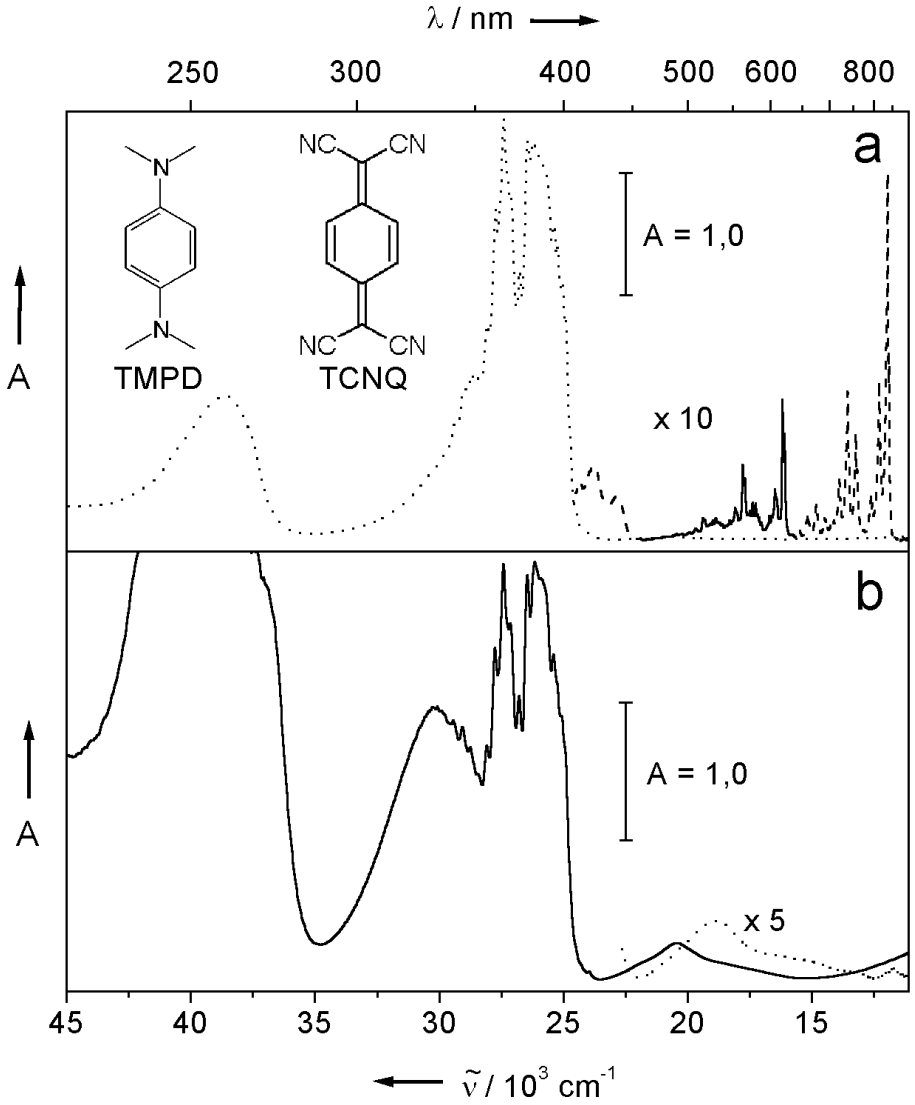


Abbildung 31: Gemessene UV/Vis-Absorptionsspektren (Absorbanz A gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) dotierter Argonmatrizen bei 16 K: (a) Spektren von TMPD und TCNQ (gepunktete Linie) sowie der freien Radikalionen $TMPD^{\bullet+}$ (durchgezogene Linie) und $TCNQ^{\bullet-}$ (gestrichelte Linie). Das Spektrum der freien Radikalionen (hier um einen Faktor 10 verstärkt dargestellt) wurde durch Bestrahlung der mit TMPD und TCNQ dotierten Argonmatrix (d = 11 µm, Anfangskonzentrationen $[TMPD]_0 \approx 3{,}6 \cdot 10^{-2}$ M und $[TCNQ]_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$ M) mit einer Hg-HD-Lampe (λ = 313 nm, $E_{ph,0} = 1{,}2 \cdot 10^{16}\ s^{-1}cm^{-2}$, Bestrahlungsdauer t = 240 min) erhalten. (b) Untergrundkorrigiertes Spektrum (durchgezogene Linie) einer mit TCNQ ($4 \cdot 10^{-2}$ M) und TMPD dotierten Argonmatrix (Temperatur T = 16 K, d = 11 µm) bei hoher TMPD-Konzentration (0,5 M). Im langwelligen Teil des Spektrums treten zusätzliche Absorptionsbanden auf ($\tilde{\nu}_{max} = 20408\ cm^{-1}$), die den CT-Komplexen aus TMPD und TCNQ zugeordnet werden können (siehe Text). Die gepunktete Linie ist das Spektrum einer Lösung von TMPD und TCNQ in flüssigem Chloroform bei Raumtemperatur (um einen Faktor 5 verstärkt dargestellt; $[TMPD]_0 = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ M und $[TCNQ]_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ M, d = 1 cm).

Da sich die Spektren der Neutralmoleküle nur geringfügig überlappen, ist die Bestimmung der Ausgangskonzentrationen des Donators und des Akzeptors anhand der gemessenen Ausgangsspektren leicht möglich. Zusätzlich überlappen sich auch die Spektren der Elektronentransferprodukte nicht wesentlich, so dass die Bestimmung der Kationen- wie der Anionen-Konzentration im Verlauf der Reaktion möglich ist. Durch Analyse der Intensitätsverhältnisse der Absorptionsbanden von Anion und Kation ist es daher prinzipiell auch möglich, durch Variation der Ausgangskonzentrationen die Bildung eventueller Nebenprodukte zu untersuchen. Infolge des hohen Absorptionskoeffizienten des $TCNQ^{\bullet-}$ im Bandenmaximum ($\varepsilon = 9{,}3 \cdot 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$) ist die Nachweisgrenze der Produktbildung deutlich geringer als im Fall der Umsetzung von TMPD in Gegenwart von CCl_4 oder CH_2Cl_2.

Für die Bildung der freien Radikalionen wurde, wie bei Verwendung der Chlormethane als Elektronenakzeptoren, ein Zweiphotonenmechanismus nachgewiesen. Allerdings wurde im Verlauf der Bestrahlungen nur ein relativ kleiner Teil des TMPD zum Radikalkation umgesetzt. Diese Verringerung des Umsatzes könnte auf eine strahlungslose bimolekulare Desaktivierung des S_1-Zustandes des TMPD nach dem Coulomb-Mechanismus erfolgen. Der Coulomb-Mechanismus der strahlungslosen Desaktivierung kann über Entfernungen bis ca. 100 Å wirksam sein [79]. Die für den Energietransfer nach dem Coulomb-Mechanismus notwendige Überlappung des Fluoreszenzspektrums des TMPD [39] mit dem Absorptionsspektrum des TCNQ ist im Spektralbereich von 345 - 445 nm erfüllt [39]. Eine weitere Ursache für den geringen Umsatz des TMPD könnte in der Löschung der Phosphoreszenz des Donators durch die ionischen Reaktionsprodukte bestehen [39]. Die in Argonmatrix normalerweise intensive Phosphoreszenz des TMPD wurde bei Zusatz von TCNQ nicht beobachtet.

Ein weiterer Nachteil des TCNQ besteht im geringen Dampfdruck des TCNQ. Um ausreichende Konzentrationen an TCNQ in den Argonmatrizen zu erhalten, musste der TCNQ-Vorratskolben auf 106°C thermostatisiert werden, wobei das Gaseinlass-System der Matrixanlage bis auf 130°C erhitzt wurde, um die Abscheidung von TCNQ zu verhindern. Als problematisch erweist sich dabei die Bildung der stabilen ionischen Verbindung CuTCNQ. CuTCNQ entsteht durch Reaktion des TCNQ mit den heißen Kupferoberflächen und bildet eine dünne harte blauschwarze Schicht auf den Kupferbauteilen des Gaseinlass-Systems (Kupferdichtungen,

Ventilteller) und macht diese teilweise unbrauchbar. CuTCNQ [180, 195, 196, 197] besitzt bemerkenswerte elektrische und optische Eigenschaften. Durch die Wirkung eines elektrischen Feldes [198, 199] oder durch Laser-Bestrahlung [200, 201] wird eine reversible Phasenumwandlung zwischen Zuständen unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit induziert.

Erhöht man die Ausgangskonzentrationen an TMPD ($[TMPD]_0 \approx 0{,}5$ M) in der Argonmatrix (Temperatur $T = 16$ K, $d = 11$ µm), so werden neben den Banden des TMPD und des TCNQ ($[TCNQ]_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$ M) weitere Banden im sichtbaren Teil des Absorptionsspektrums erhalten (s. Abb. 31b). Die Absorbanz der Banden nimmt mit steigender Donator-Konzentration zu. Eine Bestrahlung der Matrix wie im Fall der CIP-Bildung ist hier nicht erforderlich. Offensichtlich bilden sich beim Aufdampfen Charge-Transfer Komplexe aus Donator- und Akzeptormolekülen. Durch Bestrahlung der Matrix mit Licht der Wellenlängen 254 nm und 313 nm können zusätzlich die freien Radikalionen erzeugt werden. Durch Einstrahlung in die Bande bei 490 nm änderte sich das Absorptionsspektrum nicht.

Die Zuordnung der erhaltenen Absorptionsbanden zu Charge-Transfer-Komplexen wird durch Messungen der Absorptionsspektren des in Chloroform bei Raumtemperatur gelösten CT-Komplexes bestätigt. Der langwellige Teil des Absorptionsspektrums des durch Mischung von Lösungen der Neutralmoleküle in Chloroform erhaltenen CT-Komplexes ist in Abb. 31b (um einen Faktor 5 verstärkt) dargestellt ($[TMPD] = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ M und $[TCNQ] = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ M, $d = 1$ cm). Die Absorptionsbanden ähneln denen in festem Argon; das kurzwellige Bandenmaximum liegt bei $\lambda_{max} = 529$ nm (Literaturwerte: $\lambda_{max} = 530$ nm [179] und $\lambda_{max} = 1163$ nm [177]). Die starke bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums in Chloroform weist auf den CT-Charakter des elektronischen Übergangs hin.

5 Zweiphotonenionisation von TMPD

Die adiabatische Ionisierungsenergie *AIE* von TMPD in der Gasphase beträgt 6,20 eV [66]. Mit diesem Wert erhält man für die Ionisierungsschwelle (energy gap) E_g von TMPD entsprechend einer einfachen Abschätzung (wie sie in Kap. 3 für das TMB durchgeführt wurde) einen Wert von mindestens 5,47 eV. Folglich kann ein einzelnes Photon mit einer Energie bis zu etwa 5,5 eV nicht ausreichen, um ein TMPD-Molekül in einem Einphotonenprozess zu ionisieren. Für Photonenenergien von 3,40 bis 4,88 eV wurde für die Ionisierung des Donators TMPD in mit CH_2Cl_2 dotiertem festem Argon ein Zweiphotonenmechanismus nachgewiesen [39, 43].

Erste orientierende Untersuchungen zur Wellenlängenabhängigkeit des Ionisierungsquerschnittes des untersten Triplettzustands von TMPD wurden anhand der intensiven Emissionslinien bei 254, 297, 302, 313, 334 und 365 nm des Quecksilber-Hochdruckstrahlers durchgeführt [43]. Die Ergebnisse deuten auf einen Zusammenhang zwischen dem Triplett-Triplett (TT)- Absorptionsspektrum und dem Ionisierungsquerschnitt als Funktion der Wellenlänge hin. Als problematisch anzusehen ist allerdings die Messung bei nur sechs ausgewählten Wellenlängen sowie die nicht unerhebliche Streuung der erhaltenen Ionisierungsquerschnitte aufgrund der nur schwer reproduzierbaren experimentellen Bedingungen. Des Weiteren ist als Fehlerquelle die geringe Monochromasie (aufgrund der relativ großen Halbwertsbreite der verwendeten Interferenzfilter) der Strahlung zu nennen. Für eine fundiertere quantitative Betrachtung des möglichen Zusammenhanges zwischen dem TT-Absorptionsspektrum und der Wellenlängenabhängigkeit des Ionisierungsquerschnitts wurden daher unter Verwendung des verbesserten Gaseinlass-Systems (s. Kap. 2.2) Messungen des Ionisierungsquerschnittes bei neun verschiedenen Wellenlängen (365, 335, 313 (311), 303, 297, 290, 280, 265 und 254 nm) unter Verwendung einer Hg-Hd-Lampe und einer Xenon-Hochdruck (Xe-Hd-) Lampe durchgeführt, wobei die Monochromasie des Lichtes durch Kombination mehrerer Interferenz- und Kantenfilter (s. Kap. 2.3) erheblich verbessert wurde.

Die Kinetik der Zweiphotonenionisierung des TMPD wurde unter Verwendung von CH_2Cl_2 und CCl_4 als Elektronenakzeptoren untersucht. Durch einen Vergleich der für CH_2Cl_2 und CCl_4 aus den Simulationsrechnungen erhaltenen

Geschwindigkeitskonstanten wird der Reaktionsschritt der Elektronenanlagerung an den Akzeptor detaillierter betrachtet.

5.1 UV/Vis-Absorptionsspektrum des TMPD-Radikalkations

In Abb. 32 sind die UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenlänge λ und Anregungsenergie ΔE) von TMPD (gepunktete Linie) und $TMPD^{\bullet+}$ (durchgezogene Linie) dargestellt. Die Spektren wurden vor bzw. nach der Bestrahlung einer mit CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrix (Temperatur $T = 16$ K, $d = 22$ µm, Anfangskonzentrationen $[TMPD]_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M und $[CH_2Cl_2]_0 = 0{,}04$ M) mit einer Hg-HD-Lampe ($\lambda = 313$ nm, $E_{ph,0} = 1{,}28 \cdot 10^{16}$ $s^{-1}cm^{-2}$, Bestrahlungsdauer $t = 210$ min) erhalten. Das Spektrum von $TMPD^{\bullet+}$ zeigt eine besonders ausgeprägte Schwingungsstruktur im langwelligen Bereich ($\lambda = 450$ - 630 nm).

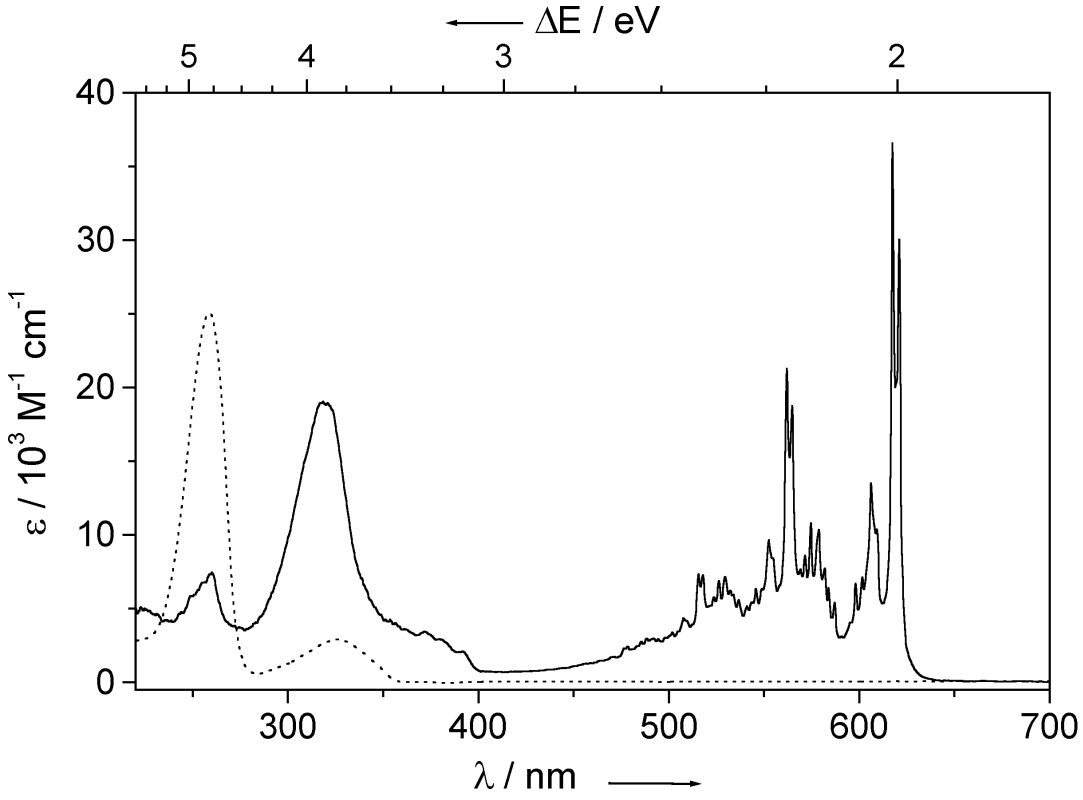


Abbildung 32: UV/Vis-Absorptionsspektren (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenlänge λ und Photonenenergie ΔE) von TMPD (gestrichelte Linie) und seines Radikalkations ($TMPD^{\bullet+}$) (durchgezogene Linie) in einer mit CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrix bei 16 K. Das Spektrum des Radikalkations wurde durch Bestrahlung der Matrix mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe erhalten.

In Abb. 33a sind das UV/Vis-Absorptionsspektrum (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) von $TMPD^{\bullet+}$ und die mit dem LNDO/S PERTCI-Verfahren berechneten vertikalen elektronischen Anregungsenergien und Oszillatorenstärken von $TMPD^{\bullet+}$ als Balkendiagramm (Oszillatorenstärke f gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) abgebildet. Es wurden nur Übergänge mit $f \geq 0{,}001$ berücksichtigt. Die Geometrie des Kations wurde mit

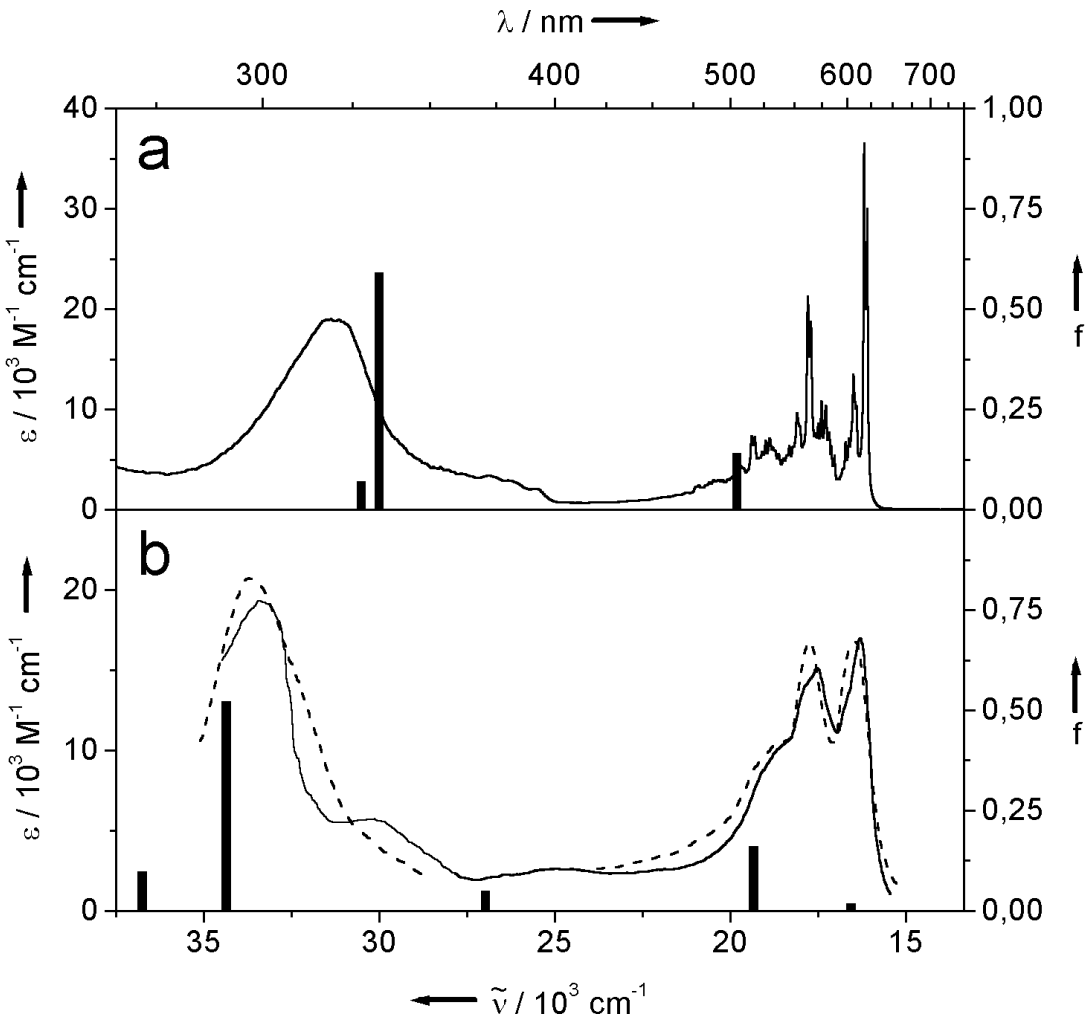


Abbildung 33: (a) Vergleich des gemessenen UV/Vis-Absorptionsspektrums (molarer Absorptionskoeffizient ε gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) von $TMPD^{\bullet+}$ mit dem mit der LNDO/S (local neglect of differential overlap/for spectroscopy) PERTCI (perturbational configuration interaction) - Methode berechneten Balkendiagramm (Oszillatorenstärke f gegen $\tilde{\nu}$ und λ). (b) Vergleich des UV/Vis-Absorptionsspektrums (durchgezogene Linie [202], gestrichelte Linie [203, 204]) des TMPD im T_1-Zustand mit den mit der LNDO/S PERTCI-Methode berechneten vertikalen elektronischen Anregungsenergien und Oszillatorenstärken.

dem AM1-Verfahren berechnet. Die Wellenzahlen (in 10^3 cm^{-1}) und Oszillatorenstärken (in Klammern) der berechneten Übergänge lauten für $^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{3u}$: 19,8 (0,14), $^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{3u}$: 30,0 (0,59) und $^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_u$: 30,5 (0,07).

Der energieniedrigste berechnete Übergang stimmt mit der entsprechenden experimentell bestimmten Bande gut überein und ist ihr eindeutig zuzuordnen. Da die beiden folgenden Banden nahe beieinander liegen und sich teilweise überlappen, kann eine Zuordnung anhand der Intensitäten erfolgen. Diese Zuordnung wird durch Vergleich der Richtungen der theoretischen Übergangsmomente mit experimentellen Bandenpolarisationen von $TMPD^{\bullet+}$ in organischen Gläsern [43] bestätigt.

5.2 Das Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum des TMPD

Zur quantitativen Untersuchung eines Zusammenhanges zwischen dem Triplett-Triplett (TT)- Absorptionsspektrum und dem Verlauf der Ionisierungsquerschnitte mit der Wellenlänge müssen zuverlässige Absorptionsquerschnitte der TT-Übergänge von TMPD im Wellenlängenbereich von etwa 250 bis 365 nm ermittelt werden. Die TT-Absorptionsspektren einer Vielzahl organischer Moleküle sind in einigen umfassenden Übersichtsartikeln [205 - 211] dokumentiert, die ausführliche Bibliographien [212] enthalten. Das TT-Absorptionsspektrum von TMPD wurde in eine einer Reihe von polaren [213, 214, 215] und unpolaren [77, 96, 210, 213, 214, 216] flüssigen Lösungsmitteln, sowie in organischen Gläsern bei 77 K [96, 202 - 204] und in Polymermatrizen [217] ermittelt. Der Großteil der Untersuchungen bezieht sich auf die erste Absorptionsbande im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums (nur zwei Messungen beziehen sich auf den UV-Bereich des Spektrums [202 - 204]), wobei in einigen Fällen auch die Absorptionskoeffizienten bestimmt wurden. Die ermittelten Absorptionskoeffizienten der (in einigen Lösungsmitteln aufgelösten) längstwelligen Schwingungsteilbande bei $\lambda_{max} \approx 620$ nm weisen eine erhebliche Streuung auf ($1{,}0 \cdot 10^4$ M^{-1} $cm^{-1} \leq \varepsilon \leq 2{,}4 \cdot 10^4$ M^{-1} cm^{-1}). Carmichael und Hug haben durch eine statistische Analyse aller verfügbaren Daten (unter Berücksichtigung der Relativmessungen) einen mittleren Absorptionskoeffizienten bei 620 nm von $1{,}7 \cdot 10^4$ M^{-1} cm^{-1} $\pm$ $0{,}4 \cdot 10^4$ M^{-1} cm^{-1} (95 % Konfidenzintervall) bestimmt [207]. Bei der Mittelung wurden Lösungsmitteleffekte vernachlässigt, da die Abweichungen von Messungen verschiedener Arbeitsgruppen von ähnlicher Größenordnung wie die Lösungsmitteleffekte sind [207, 208]. TMPD stellt eine von nur 21 Verbindungen dar,

die als Referenzsubstanzen für die Messung von TT-Absorptionsspektren vorgeschlagen wurden [208].

Der mittelere Absorptionskoeffizient bei 620 nm wurde zur Skalierung der in festem 3-Methylpentan (ε_{max} = 1,53 · 10^4 M^{-1} cm^{-1} [202]) und in n-Propylether (ε_{max} = 2,40 · 10^4 M^{-1} cm^{-1} [203, 204]) bei 77 K gemessenen Spektren verwendet. Im UV-Bereich musste dabei das in die Messung des TT-Absorptionsspektrums eingehende (Singulett-Singulett)-Absorptionsspektrum des TMPD zunächst abgezogen und nach der Skalierung wieder addiert werden [202 - 204]. Bei der Korrektur des TT-Absorptionsspektrums in festem n-Propylether wurde offensichtlich anstelle des Absorptionsspektrums des TMPD in einem organischen Glas das Spektrum einer flüssigen Lösung in Ethanol verwendet. Da die Absorptionsspektren des TMPD in alkoholischer Lösung ungewöhnlich kleine Absorptionskoeffizienten in den Bandenmaxima aufweisen, wurde bei der Korrektur des TT-Absorptionsspektrums das Spektrum des TMPD in flüssigem Ethanol abgezogen, und nach der Skalierung ein der Literatur entnommenes Spektrum von TMPD in einem organischen Glas bei 77 K [218] addiert. Die erhaltenen Spektren sind in Abb. 33b dargestellt.

Die korrigierten Spektren unterscheiden sich im UV-Bereich nur wenig voneinander. Das nach [203, 204] ermittelte Spektrum ist im UV-Bereich allerdings deutlich weniger aufgelöst. Die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (LNDO/S PERTCI) zum TT-Absorptionsspektrum sind in Abb. 33b als Balkendiagramm (Oszillatorenstärke f gegen Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ) dargestellt. Es wurden nur Übergänge mit $f \geq 0{,}001$ berücksichtigt. Die Geometrie des T_1-Zustands wurde mit dem AM1-Verfahren berechnet. Entsprechend den Rechnungen besitzt der T_1-Zustand in Übereinstimmung mit Raman-Untersuchungen [219 - 221] eine planare Struktur (Punktgruppe D_{2h}). Die Wellenzahlen (in 10^3 cm^{-1}) und Oszillatorenstärken (in Klammern) der berechneten Übergänge lauten für $^3B_{2u} \rightarrow {}^3A_g$: 16,5 (0,02), $^3B_{2u} \rightarrow {}^3B_{3g}$: 19,3 (0,16), $^3B_{2u} \rightarrow {}^3A_g$: 27,0 (0,05), $^3B_{2u} \rightarrow {}^3B_{3g}$: 34,4 (0,52), $^3B_{2u} \rightarrow {}^3B_{3g}$: 36,7 (0,10). Die erhaltenen Ergebnisse stimmen recht gut mit den in [97] mit einer modifizierten CNDO-CI (complete neglect of differential overlap) und der PPP (Pariser-Parr-Pople) Methode berechneten Werten überein. Eine Zuordnung der berechneten Übergänge zu den gemessenen Absorptionsbanden ist anhand der Bandenintensitäten möglich.

Die TT-Absorptionsspektren weisen eine sichtliche Ähnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum des $TMPD^{\bullet+}$ in festem Argon auf. Vergleicht man die TT-Absorptionsspektren mit den in festen organischen Gläsern gemessenen Absorptionsspektren des Radikalkations [202 - 204], so ist die Ähnlichkeit aufgrund der vergleichbaren Auflösung der Spektren noch augenfälliger. Die Absorptionsbanden im sichtbaren Teil des Spektrums ähneln sich bezüglich Lage und Form der Schwingungsteilbanden, wobei jedoch die Banden der TT-Übergänge gegenüber denen des Radikalkations hypsochrom verschoben sind. Im UV-Bereich ist die hypsochrome Verschiebung deutlich stärker ausgeprägt. Diese Verschiebung deutet sich auch in den berechneten Bandenlagen an.

5.3 Wellenlängenabhängigkeit des Ionisierungsquerschnitts

Zur Bestimmung von σ_i in Abhängigkeit von λ wurden Bestrahlungsexperimente bei den Wellenlängen 365, 335, 313 (311), 303, 297, 290, 280, 265 und 254 nm durchgeführt. Die Anfangskonzentrationen an TMPD bzw. CH_2Cl_2 betrugen jeweils etwa 0,01 M und 0,04 M. Für zwei voneinander getrennte Bereiche der Matrix (T = 16 K, d = 22 µm) wurden verschiedene Bestrahlungsstärken $E_{ph,0}$ verwendet. Die Zunahme der $TMPD^{\bullet+}$-Konzentration wurde UV/Vis-spektrometrisch verfolgt.

Simulationsrechnungen zur Reaktionskinetik der Zweiphotonenionisation von TMPD in mit Dichlormethan dotierter Argonmatrix wurden anhand des in Abschnitt 3.7 dargestellten, um die Rückreaktion erweiterten, kinetischen Modells durchgeführt. Für die Konstanten k_f, k_{isc} $k_p + k_{nr}$ und k_{dea} wurden die in [43] und in Kap. 3.4 angegebenen Werte verwendet. Da das zur Bestrahlung verwendete UV-Licht in einigen Fällen trotz Verwendung mehrerer Interferenz- und Kantenfilter nur eine mäßige Monochromasie aufwies, wurde für alle Emissionsbanden der mittlere Absorptionsquerschnitt $\overline{\sigma}_{a,D}$ des Donators im Wellenlängenbereich des Emissionslichtes gemäß

$$\overline{\sigma}_{a,D} = \frac{\int \sigma_{a,D}(\lambda) F_{ph}(\lambda) \prod_{\mathrm{i}} T_{\mathrm{i}}(\lambda) \mathrm{d}\lambda}{\int F_{ph}(\lambda) \prod_{\mathrm{i}} T_{\mathrm{i}}(\lambda)\, \mathrm{d}\lambda} \tag{68}$$

bestimmt. Dabei repräsentiert $\sigma_{a,D}(\lambda)$ das Absorptionsspektrum des Donators, $F_{ph}(\lambda)$ das (relative) Emissionsspektrum des verwendeten Hochdruck-Strahlers und $T_i(\lambda)$ die Transmissionsspektren der sich im Strahlengang befindenden Filter und Fenster der Apparatur. Die Absorptionsquerschnitte $\sigma_{a,D^{\bullet+}}$ und σ_{a,T_1} wurden anhand der in Argonmatrix bzw. der in 3-MP gemessenen Absorptionsspektren bestimmt. Für σ_{apd} wurde bei 254 nm der in Kap. 3.8 bestimmte Wert verwendet. Für alle anderen Wellenlängen wurde $\sigma_{apd} = 0$ angenommen. σ_i und k_{S_1} (siehe Kap. 5.4) wurden als frei wählbare Parameter durch Anpassung der errechneten an die experimentellen Konzentrations/Zeit-Verläufe ermittelt.

In Abb. 34 ist der aus den Experimenten bei verschiedenen Bestrahlungswellenlängen erhaltene Ionisierungsquerschnitt σ_i in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ dargestellt. Zum Vergleich sind die in 3-MP bei 77 K und in n-Propylether bei 77 K aufgenommenen Triplett-Triplett (TT)- Absorptionsspektren von

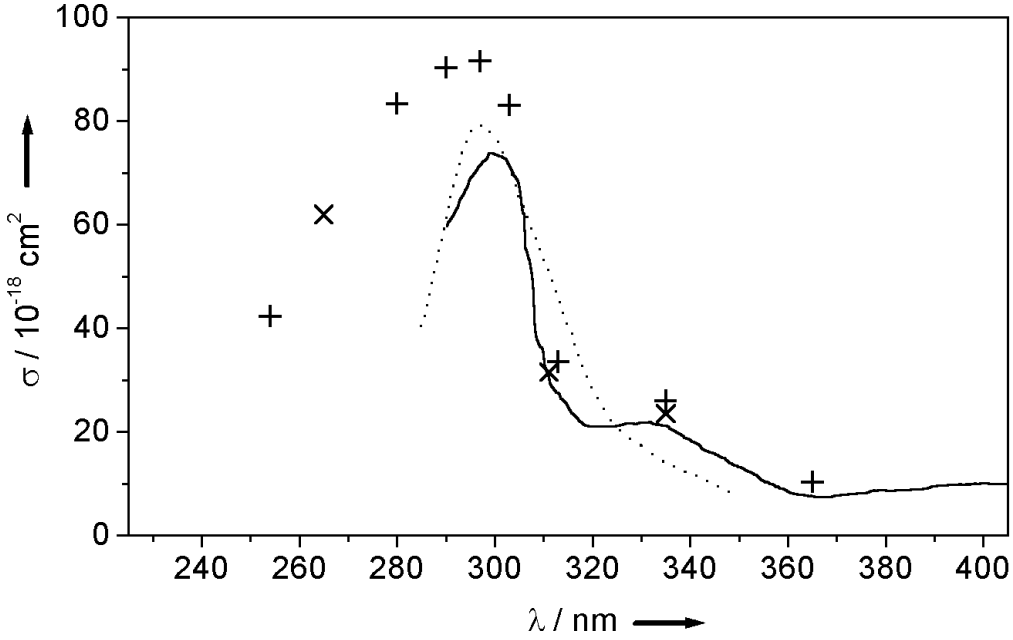


Abbildung 34: Ionisierungsquerschnitt σ_i (+, x) des ersten angeregten Triplettzustandes von TMPD in festem Argon bei 16 K und Triplett-Triplett-Absorptionsspektren (σ_a in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ) von TMPD in 3-MP (——) und n-Propylether (·····) bei 77 K (siehe Kap. 5.2). Die Ionisierungsquerschnitte wurden durch Messung der Bildungsgeschwindigkeit des freien Radikalkations bei Bestrahlung der mit CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrizen mit einer Hg-Hd- (+) bzw. Xe-Hd-Lampe (x) erhalten.

TMPD (s. Kap. 5.2) abgebildet. Berechnet man σ_i mit Hilfe der in Kap. 3.3 angegebenen Näherungsformeln, so werden (aufgrund der langsamen Population des T_1-Zustands) gegenüber den Simulationsrechnungen um etwa 5 - 16 % verringerte σ_i-Werte erhalten. Bei der Bestrahlungswellenlänge 365 nm liefert die Näherungsformel allerdings einen um ca. 40 % geringeren Wert. Diese Abweichung ist auf die bei der Ableitung der Gleichungen angewendeten Näherungen zurückzuführen. Aufgrund der geringen Absorbanz des TMPD bei 365 nm mussten relativ hohe Bestrahlungsstärken verwendet werden, so dass die Annahme, $\sigma_i E_{ph}$ sei gegenüber $k_p + k_{nr}$ vernachlässigbar, nicht zulässig ist.

σ_i ist im untersuchten Bereich stark wellenlängenabhängig. Es fällt auf, dass σ_i mit dem TT-Absorptionsspektrum korrespondiert. σ_i steigt ausgehend von 365 nm ($\sigma_i = 1{,}0 \cdot 10^{-17}$ cm^2) zunächst an, erreicht bei 297 nm ein Maximum ($\sigma_i = 9{,}2 \cdot 10^{-17}$ cm^2), und fällt dann bis auf $4{,}2 \cdot 10^{-17}$ cm^2 bei 254 nm ab. Die Lage des Maximums stimmt mit der des TT-Absorptionsspektrums überein. Die relative Abweichung der σ_i-Werte von σ_a nimmt mit steigender Photonenenergie zu. Die σ_i-Werte bei 280, 265 und 254 nm können nicht direkt mit dem TT-Absorptionsspektren verglichen werden, da diese bei 290 bzw. 285 nm enden. Berücksichtigt man jedoch die Ähnlichkeit des $TMPD^{\bullet+}$-Absorptionsspektrums mit dem TT-Absorptionsspektrum im übrigen Bereich, so ist anzunehmen, dass das TT-Absorptionsspektrum im kurzwelligen Bereich weiter abfällt. Nimmt man an, dass das Fluoreszenzlicht des TMPD ebenfalls zur Ionisierung beitragen kann (s. Kap. 3.5), so müssen die aus den Simulationsrechnungen bestimmten Werte nach Gl. (28) korrigiert werden. Die Fluoreszenzbande des TMPD erstreckt sich in festem Argon von etwa 350 - 475 nm (3,54 – 2,61 eV) [39]. Die Schwelle für die Elektronenabspaltung aus T_1 beträgt etwa 2,6 eV. Nimmt man daher an, dass das gesamte Fluoreszenzlicht zur Ionisation beiträgt, so erhält man mit der Annahme, dass σ_i im Bereich der Fluoreszenzbande konstant ist, bei Verwendung des bei 365 nm bestimmten Ionisierungsquerschnitts für $\sigma_{i,F}$ ($1{,}0 \cdot 10^{-17}$ cm^2) nach Gl. (28) bei 254 und 265 nm um 7 bzw. 5 % verringerte Ionisierungsquerschnitte. Für die anderen Wellenlängen sind die Abweichungen aufgrund der geringen Intensität des Fluoreszenzlichts vernachlässigbar klein.

Der Gesamtprozess der Photoionisierung in kondensierten Phasen kann im Allgemeinen durch eine Abfolge von drei Reaktionsschritten charakterisiert werden [222 - 224]. Der erste Teilschritt ist die Elektronenanregung des Donators (im

Grundzustand oder im angeregten Zustand der Energie E_D) durch Absorption eines Photons (Absorptionsquerschnitt σ_a). Entweder führt die Energieaufnahme zur Bildung eines hochangeregten Molekülzustandes oberhalb der Ionisierungsschwelle (E_g) oder ein Elektron wird direkt in das Leitungsband des Lösungsmittels angeregt (direkte Ionisation). Der zweite Teilschritt beinhaltet die Autoionisation [108, 225 - 228] des hochangeregten Molekülzustandes (falls die Relaxation oder Nebenreaktionen entsprechend langsam erfolgen) sowie die Thermalisierung des Elektrons mit der Überschussenergie E_e ($E_e = h\nu + E_D - E_g$) durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel. Die Thermalisierungslängen θ liegen in Kohlenwasserstoffen für $E_e \leq 2$ eV im Bereich von wenigen Nanometern [224, 229 - 234] und zeigen eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit [229, 231]. In Medien geringer Polarität ist das Coulombfeld des Kations von erheblicher Reichweite, so dass sich das thermalisierte Elektron weiterhin im Wirkungsbereich des Kations befindet [93]. In der Regel rekombinieren der größte Teil der gebildeten Kation/Elektron-Paare (geminate charge pairs, Bildungswahrscheinlichkeit P_{cp}) in organischen Lösungsmitteln, während nur ein kleiner Teil zum Radikalkation und zum freien Elektron zerfällt [232]. Die (aufgrund der kleinen Thermalisierungslängen) geringe Fluchtwahrscheinlichkeit (P_{esc}) des Elektrons ist offensichtlich verantwortlich für die (insbesondere bei niedrigen Temperaturen [203, 229, 235, 236]) geringen Umsätze in organischen Lösungsmitteln [223, 224]. Ein Vergleich der in Tetramethylsilan (TMS) und Hexan bei 347 nm bestimmten Ionisierungsquerschnitte des Triplettzustands des TMPD [237] macht den Einfluss von θ auf die Produktbildungsgeschwindigkeit deutlich: In TMS, das gegenüber den bei Raumtemperatur flüssigen Alkanen etwa zwei bis vier mal größere θ-Werte aufweist [222, 237 - 240], wird ein im Vergleich zu Hexan (σ_i = $2{,}0 \cdot 10^{-18}$ cm^2) rund 20-facher σ_i-Wert ($3{,}8 \cdot 10^{-17}$ cm^2) erhalten. Der letztere Wert stimmt recht gut mit dem in Argon ermittelten Ionisierungsquerschnitt überein.

Für σ_i erhält man unter Berücksichtigung aller drei Teilschritte:

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_a(\lambda) P_{cp}(\lambda) P_{esc}(\lambda) \tag{69}$$

Aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit aller drei Faktoren ist eine Unterscheidung zwischen Autoionisation und der direkten Ionisation in der Regel nicht möglich. Die Wellenlängenabhängigkeiten von P_{esc} und P_{cp} wurden in [223, 224] anhand einfacher

Modelle untersucht. Die für $Y = P_{esc} \cdot P_{cp}$ ermittelten analytischen Gleichungen können hervorragend durch die empirisch anhand von Photoleitfähigkeitsmessungen [223, 224, 241] abgeleiteten Funktionen des Typs

$$Y = (h\nu - E_g)^p \tag{70}$$

(mit $p \approx 2 - 4$) approximiert werden. Y zeigt demnach in Kohlenwasserstoffen eine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit. Es sollte daher in diesen Lösungsmitteln nur schwer möglich sein, einen Zusammenhang zwischen der Wellenlängenabhängigkeit von σ_i und der des Absorptionsquerschnitts zu erkennen. Bezüglich des Mechanismus der Ionisation von TMPD in unpolaren organischen Lösungsmitteln wurde das Auftreten einer Autoionisation lediglich vermutet [230, 231, 237, 242], während für das Vorliegen der direkten Ionisation einige Indizien diskutiert wurden [223, 224, 236]. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass die in Photoleitfähigkeitsspektren auftretenden Banden [232, 241, 243] nicht als Nachweis für das Vorliegen einer Autoionisation gewertet werden können [223].

In festem Argon sollten aufgrund der in diesem Medium deutlich höheren Thermalisierungslängen andere Reaktionsbedingungen als in organischen Lösungsmitteln vorliegen. Die Thermalisierungslängen sind in flüssigem Argon bei 85 - 90 K mindestens zehnmal so groß wie in Propan und 2-Methylpropan bei 120 K bzw. 148 K [238, 239, 244]. In festem Argon sind sogar noch größere Thermalisierungslängen zu erwarten (s. Kap. 5.4). Aufgrund der größeren Thermalisierungslängen ist die Wirkung des Coulombfeldes des Kations auf das Elektron in festem Argon deutlich geringer, so dass eine erheblich größere Fluchtwahrscheinlichkeit des Elektrons P_{esc} zu erwarten ist. Die Erhöhung von P_{esc} bewirkt eine Verringerung des Exponenten p in Gl. (70), so dass insgesamt der Einfluss von Y auf die Wellenlängenabhängigkeit von σ_i in Argon geringer sein sollte als in organischen Lösungsmitteln. In festem Argon sollte es daher möglich sein, die Wellenlängenabhängigkeit des Faktors σ_a in Gl. (69) zu ermitteln.

Der einer direkten Ionisation entsprechende Übergang vom T_1-Zustand in den Ionengrundzustand stellt den quantenchemischen Rechnungen zufolge einen Einelektronenprozess dar. Dieser Übergang sollte daher im Absorptionsspektrum des

Triplettzustands nahe der Ionisationsschwelle (in 3-MP) von etwa 3 eV (413 nm) [93] zu erkennen sein. Hingegen stellt der zum nächsthöheren Ionenzustand (etwa 5 eV oberhalb des T_1-Zustands) führende Elektronenübergang einen Zweielektronenprozess dar und sollte daher im Absorptionsspektrum des T_1-Zustands nicht erkennbar sein. Die weiteren Ionenzustände liegen etwa 6,1 bzw. 6,5 eV oberhalb des T_1-Zustands und damit weit außerhalb des hier betrachteten Energiebereichs. Das Fehlen einer Absorbanzzunahme um 3 eV sowie das Auftreten der Bande bei etwa 4 eV im TT-Absorptionsspektrum sprechen dafür, dass die Ionisation nicht als direkte Ionisation erfolgt. Das TT-Absorptionsspektrum ist somit nicht mit einer direkten Ionisation in Einklang zu bringen. Entsprechend den quantenschemischen Rechnungen ist das Absorptionsspektrum Triplett-Triplett-Übergängen zuzuordnen. Die Korrespondenz der TT-Absorptionsspektren in Abb. 34 mit dem Verlauf von σ_i deutet auf das Vorliegen einer Autoionisation hin. Die mit kürzeren Wellenlängen zunehmende Abweichung der ermittelten σ_i-Werte von den Triplett-Triplett-Absorptionsquerschnitten kann durch eine Zunahme von P_{esc} mit steigender Photonenenergie oder durch das Auftreten einer lediglich bei hohen Photonenenergien in festem Argon effektiven direkten Ionisation bewirkt werden.

Autoionisationen konnten bisher nur für wenige organische Moleküle wie Anilin [245], Diazabicyclooctan (DABCO) [246, 247, 248] und Pyrazin [249] nachgewiesen werden. Der Elektronentransfer erfolgt in diesen Fällen aus Rydbergzuständen, die gegen einen angeregten Schwingungszustand des Radikalkations konvergieren, in das Ionisationskontinuum eines Rydbergzustands, der gegen den nächst tiefer liegenden Schwingungszustand des Radikalkations (im gleichen elektronisch angeregten Zustand) konvergiert (Berry-Regel [226]). Die Ionisation wird demnach durch die Übertragung von Schwingungsenergie auf ein entferntes Rydberg-Elektron bewirkt. Neben dieser Schwingungs-Autoionisation ist die elektronische Autoionisation diskreter Molekülzustände, die sich im Ionisationskontinuum befinden, für einige Moleküle diskutiert worden [225]. In diesem Fall erfolgt der Wechsel in das Ionisationskontinuum unter Änderung des elektronischen Anregungszustands im Ionenrumpf, und die Populationen der Schwingungszustände im Radikalkation werden durch die Franck-Condon-Faktoren der (strahlungslosen) Elektronenübergänge zwischen dem zu ionisierenden Zustand und dem Ionisationskontinuum bestimmt [226]. Zunächst wird durch Anregung eines

Elektrons aus einem tiefliegenden MO ein hochangeregter Rydbergzustand gebildet. Anschaulich betrachtet, wird die Ionisation dann durch die Übertragung der bei der Besetzung der Elektronenlücke durch das Rydberg- oder ein Valenzelektron freiwerdenden Energie auf das loszulösende Elektron erreicht. Eine Unterscheidung der beiden Mechanismen ist aufgrund der zu erwartenden unterschiedlichen Populationen der Schwingungszustände im Radikalkation möglich.

Im Fall der Ionisation des Triplettzustands des TMPD kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, ob die Autoionisation im Sinne eines der oben diskutierten Mechanismen erfolgt. Die Triplett-Triplett-Absorptionsbanden sind entsprechend den quantenchemischen Rechnungen Valenzübergängen zuzuordnen. Ob die Ionisation aus den hochangeregten Valenzzuständen erfolgt, oder ob diese Valenzzustände mit Rydbergzuständen effektiv mischen, bleibt unklar.

5.4 Elektronenanlagerung an Dichlormethan und Tetrachlormethan

In Abb. 35 sind die anhand der Simulationsrechnungen zur Zweiphotonenionisation von TMPD in mit Dichlormethan dotiertem festen Argon erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Kation/Elektron-Rekombination k_{S_1} in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ dargestellt (bei 365 und 290 nm konnte k_{S_1} aufgrund des geringen Umsatzes nicht ermittelt werden). Die k_{S_1}-Werte hängen, wie im Fall des Systems TMB / CH_2Cl_2, nicht von der Photonenenergie ab. Für k_{S_1} ergibt sich durch Mittelung ein Wert von $(4{,}9 \pm 1{,}6) \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$. Dieser Wert ist etwas kleiner als die in den Kapiteln 3.5 und 3.8 für das System TMB / CH_2Cl_2 ermittelten k_{S_1}-Werte (6,6 und $7{,}2 \cdot 10^{10}\ M^{-1}\ s^{-1}$).

Der Einfluss des Akzeptors auf die Kinetik des Elektronentransfers wurde durch Verwendung von CCl_4 an Stelle des CH_2Cl_2 untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenanlagerung an CCl_4 und CH_2Cl_2 in der Gasphase unterscheiden sich bei Raumtemperatur um mehr als vier Größenordnungen ($k_{dea}(CH_2Cl_2) = 3 \cdot 10^9\ M^{-1}\ s^{-1}$ (s. Kap. 3.4); $k_{dea}(CCl_4) = 2{,}1 \cdot 10^{14}\ M^{-1}\ s^{-1}$ [43, 98]). Bei tiefen Temperaturen sollte der Unterschied sogar noch ausgeprägter sein, da $k_{dea}(CH_2Cl_2)$ mit fallender Temperatur stark abnimmt, während für CCl_4 im Temperaturbereich von 300 bis 1000 K nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit ermittelt wurde (s. Kap. 3.4 und [43, 98]).

Zur Bestimmung von $k_{dea}(CCl_4)$ in festem Argon bei 16 K wurden die Bestrahlungsexperimente unter den gleichen experimentellen Bedingungen wie bei Verwendung von CH_2Cl_2 als Akzeptor durchgeführt ($d = 22$ µm, $[TMPD]_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M, $[CCl_4]_0 = 0{,}04$ M). Die Bestrahlung erfolgte mit einer Hg-HD-Lampe ($\lambda = 313$ nm). k_{dea} und σ_i wurden durch Anpassung der errechneten an die experimentellen Konzentrations/Zeit-Verläufe ermittelt, wobei für k_{S_1} der aus den Experimenten mit CH_2Cl_2 als Akzeptor erhaltene Mittelwert verwendet wurde. Da die Krümmung der Konzentrations/Zeit-Verläufe durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{dea} und k_{S_1} bestimmt wird und somit k_{dea} von dem für k_{S_1} bestimmten (Relativ-) Wert abhängt, können jeweils nur die Verhältnisse der k_{dea}-Werte von CCl_4 und CH_2Cl_2 in festem Argon und in der Gasphase miteinander verglichen werden.

Für k_{dea} wurde aus vier Einzelmessungen für CCl_4 ein Mittelwert von $(2{,}2 \pm 0{,}8) \cdot 10^9$ M^{-1} s^{-1} erhalten. Für σ_i erhält man in recht guter Übereinstimmung mit den Messungen bei Verwendung von CH_2Cl_2 als Akzeptor $(2{,}6 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-18}$ cm^2. Für

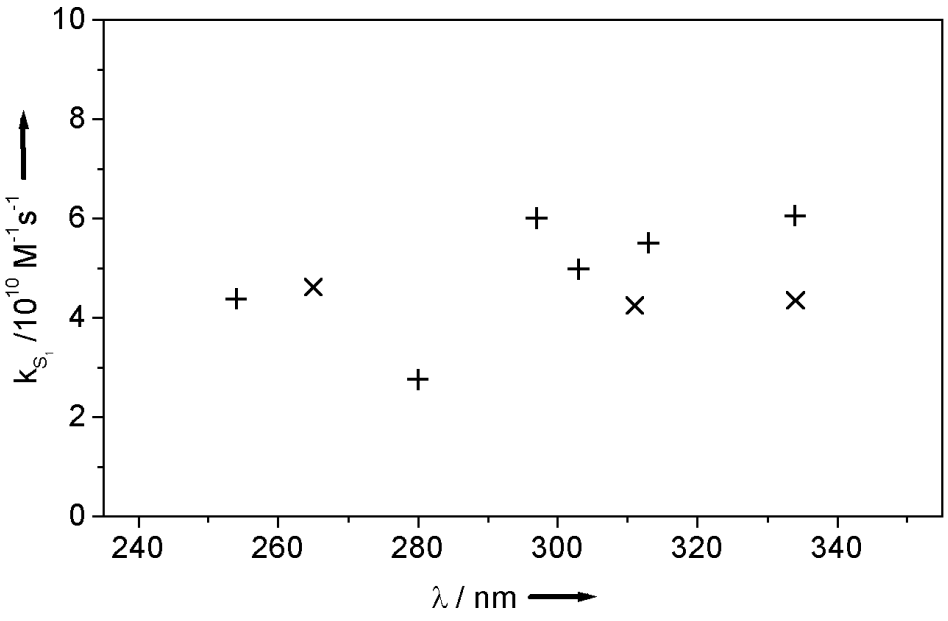


Abbildung 35: Geschwindigkeitskonstanten der Kation/Elektron-Rekombination k_{S_1} in Abhängigkeit von der Bestrahlungswellenlänge λ. k_{S_1} wurde aus den Simulationsrechnungen zur Kinetik der Zweiphotonenionisation von TMPD ($[TMPD]_0$ jeweils etwa $1{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) bei Bestrahlung der mit CH_2Cl_2 dotierten Argonmatrizen ($[A]_0 = 4{,}0 \cdot 10^{-2}$ M) mit einer Hg-HD- (+) bzw. Xe-HD-Lampe (x) durch Anpassung der berechneten an die experimentellen Konzentrations/Zeit-Verläufe erhalten.

CCl_4 wird in festem Argon somit ein k_{dea}-Wert erhalten, der im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem des CH_2Cl_2 übereinstimmt. Ein möglicher Grund für die Übereinstimmung kann im Mechanismus der Elektronenwanderung durch das feste Argon vermutet werden. Wäre die Elektronenwanderung der die Geschwindigkeit des Elektroneneinfangs bestimmende Schritt, so wäre eine Übereinstimmung der k_{dea}-Werte für CCl_4 und CH_2Cl_2 zu erwarten. Für die Geschwindigkeitskonstante k_{diff} einer diffusionskontrollierten bimolekularen Reaktion gilt:

$$k_{diff} = 4\pi N_A (D_A + D_{e^-}) r_a \tag{71}$$

Dabei sind N_A die Avogadrokonstante, D_A und D_{e^-} die Diffusionskoeffizienten des Akzeptors und des Elektrons, und r_a der Abstand zwischen Akzeptor und Elektron, bei dem die Elektronenanlagerung ablaufen kann. Nimmt man vereinfachend an, dass die Reaktion erst bei einem Kontakt des Elektrons mit dem Akzeptor erfolgen kann, dann erhält man mit $r_a = r_A + r_{e^-} \approx r_A$ in fester Lösung ($D_A = 0$):

$$k_{diff} = 4\pi N_A D_{e^-} r_A \tag{72}$$

Die Gleichungen gelten nur dann, wenn das Elektron in Argonmatrix als frei beweglich betrachtet werden kann. Diese Vorraussetzung ist nur dann erfüllt, wenn die Thermalisierungslängen so groß sind, dass die Wirkung des elektrischen Feldes des Kations vernachlässigbar klein ist. Entsprechend den Überlegungen in Kap. 5.3 ist diese Vorraussetzung in festem Argon offensichtlich erfüllt. Der Diffusionskoeffizient des Elektrons D_{e^-} kann aus den Elektronenbeweglichkeiten („low-field mobility“) thermalisierter Elektronen (μ_{e^-}) in festem Argon berechnet werden [230]:

$$D_{e^-} = \frac{k_B T}{e} \mu_{e^-} \tag{73}$$

Dabei sind k_B die Bolzmannkonstante und e die Elementarladung. μ_{e^-} wurde in Argon im Temperaturbereich von 66 - 158 K untersucht [250 - 253]. Die Elektronenbeweglichkeiten thermalisierter Elektronen sind in flüssigem und festem Argon deutlich größer als in organischen Lösungsmitteln [238, 253, 254]. In der Nähe des

Tripelpunkts wurden in festem Argon zwei bis drei mal höhere Elektronenbeweglichkeiten als in flüssigem Argon ermittelt [250, 252]. Die Elektronenbeweglichkeit in festem Argon ist, in Einklang mit theoretischen Betrachtungen [252], proportional zu $T^{-3/2}$ [250, 252] und nimmt somit mit fallender Temperatur zu. Die hohen Elektronenbeweglichkeiten thermalisierter Elektronen in Argon können als eine Erklärung für die im Vergleich zu den in organischen Lösungsmitteln erheblich größeren Thermalisierungslängen („ballistischer" Elektronen) herangezogen werden [223, 255, 256]. Die Größe der Elektronenbeweglichkeiten sowie die Temperaturabhängigkeit von μ_{e^-} deuten darauf hin, dass das Elektron in festem Argon nicht als lokalisiertes Teilchen, sondern als eine ebene Welle beschrieben werden muss [257], wobei μ_{e^-} letztlich durch Streuung der ebenen Welle an Gitterschwingungen und Gitterdefekten (s. Kap. 4.5) begrenzt wird [252]. In organischen Lösungsmitteln liegt der überwiegende Teil der Elektronen lokalisiert vor („physical trapping") [258]. Die Energieniveaus der gebundenen Elektronen liegen unterhalb des Leitungsbandes. Durch thermische Anregung können die Elektronen in das Leitungsband angehoben werden („two-state model" [223, 254, 259 - 261]). μ_{e^-} wird dann durch den Bruchteil der quasi-freien Elektronen im Leitungsband bestimmt, während die Elektronenwanderung nach dem Platzwechsel-Mechanismus („hopping" [262, 263]) nur eine untergeordnete Rolle spielen soll [223, 259, 260]. μ_{e^-} nimmt in diesem Fall mit fallender Temperatur stark ab [260], so dass in organischen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen sowie in organischen Gläsern nur geringe Elektronenbeweglichkeiten (sowie geringe Thermalisierungslängen) zu erwarten sind.

Da für festes Argon bei 16 K keine μ_{e^-}-Werte bekannt sind, wird μ_{e^-} anhand der bekannten Temperaturabhängigkeit aus den Messwerten bei 66 - 84 K [250, 252] abgeschätzt. Man erhält $\mu_{e^-} = 1{,}2 \cdot 10^4$ cm^{2}V^{-1}s^{-1} und damit $D_{e^-} = 1{,}7 \cdot 10^1$ cm^{2}s^{-1}. Setzt man D_{e^-} in Gl. (72) ein, so erhält man mit $r_A = 2{,}5$ Å (s. Kap. 4.9.1) für Dichlormethan $k_{diff} = 3{,}2 \cdot 10^{15}$ M^{-1}s^{-1}. Dieser bemerkenswert hohe Wert ist sogar um mehr als eine Größenordnung größer als der für CCl_4 in der Gasphase angegebene k_{dea}-Wert von $2{,}1 \cdot 10^{14}$ M^{-1}s^{-1}. Die Kinetik des Gesamtprozesses der Elektronenanlagerung an CH_2Cl_2 sowie an CCl_4 kann daher in festem Argon nicht diffusionskontrolliert sein. Die Ursachen für die in festem Argon ermittelte Gleichheit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{dea}(CH_2Cl_2)$ und $k_{dea}(CCl_4)$ muss auf andere Einflüsse

des Festkörpers zurückzuführen sein. Als ein bemerkenswertes Ergebnis der Überlegungen sollte dennoch hervorgehoben werden, dass das feste Argon ein hervorragendes Medium in Bezug auf die Ermittlung des Einflusses eines kondensierten Mediums auf die Geschwindigkeitskonstanten der Elektronen-anlagerung darstellt, da in Argon aufgrund der großen Elektronen-beweglichkeiten die Geschwindigkeitskonstanten auch sehr schneller Elektronen-Anlagerungsprozesse zugänglich sein sollten.

Eine Begründung der Gleichheit der für CH_2Cl_2 und CCl_4 in Argon bestimmten k_{dea}-Werte kann durch eine qualitative Betrachtung des Einflusses des Mediums auf die Potentialverläufe der Reaktanden gegeben werden. In Abb. 36 sind Profile der Edukt- und Produkt-Energie(hyper)flächen entlang der Reaktionskoordinate (R.K.) in der Gasphase und in festem Argon schematisch für die beiden Akzeptoren CCl_4 (a) und CH_2Cl_2 (b) dargestellt. In der Gasphase (ausgezogene Kurven) liegt (entsprechend den experimentellen vertikalen Elektronenaffinitäten *VEA*) der Schnittpunkt der Potentialkurven der Edukte ($A + e^-$) und Produkte ($A^{\bullet-}$) für CCl_4 (*VEA* = 0,15 eV, s. Kap. 4.9.2) im Bereich des Minimums der Eduktkurve ($\Delta G^{\ddagger} \approx 0$), während für CH_2Cl_2 (*VEA* = -1,01 eV, s. Kap. 4.9.2) der Schnittpunkt deutlich oberhalb des Minimums der Eduktparabel liegt ($\Delta G^{\ddagger} > 0$). In der Gasphase ist demnach für CH_2Cl_2 ein deutlich kleinerer k_{dea}-Wert zu erwarten als für CCl_4. Diese Überlegung wird durch die experimentell in der Gasphase ermittelten k_{dea}-Werte bestätigt.

In festem Argon kann der Einfluss des Mediums auf die Lage der Potentialkurven (in erster Näherung) durch den Beitrag der Polarisationsenergie P_- des Radikalanions sowie die Elektronenaffinität *EA* des Argons berücksichtigt werden. P_- kann nach Gl. (65) für CCl_4 bzw. CH_2Cl_2 zu etwa -0,9 eV bzw. -1,0 eV abgeschätzt werden. Die Elektronenaffinität festen Argons ist durch die Energie V_0 der Unterkante des Leitungsbandes relativ zum Vakuumniveau gegeben ($V_0 \equiv -EA$). Für V_0 werden für festes Argon Werte von 0,51 eV [64] und 0,4 eV [264] angegeben, wobei in älteren Arbeiten [65, 255, 257, 265, 266], in Übereinstimmung mit den hohen Elektronenbeweglichkeiten in festem Argon [250, 252, 261] sowie im Einklang mit Messungen [257, 267] und Berechnungen [268, 269] von V_0 in flüssigem Argon, auch negative Werte um etwa –0,4 eV angegeben werden. Für die qualitative Betrachtung anhand von Abb. 36 sind diese Unstimmigkeiten unerheblich, da hier nur die relative Verschiebung der Potentialkurven (bestimmt durch $V_0 - P_-$) beim Übergang von der

Gasphase zum kondensierten Medium betrachtet wird. In [254] wird die Zuverlässigkeit der verschiedenen Methoden zur V_0-Bestimmung kurz diskutiert.

Ist $V_0 > 0$, so ist die Potentialkurve der Edukte gegenüber der Gasphase um V_0 angehoben, während der Verlauf für das Produkt in Argon um $|P_-|$ abgesenkt wird. Dabei wird angenommen, dass P_- sich nicht mit der Reaktionskoordinate ändert. Diese Annahme ist streng genommen natürlich nicht erfüllt, da die Elektronenanlagerung zu

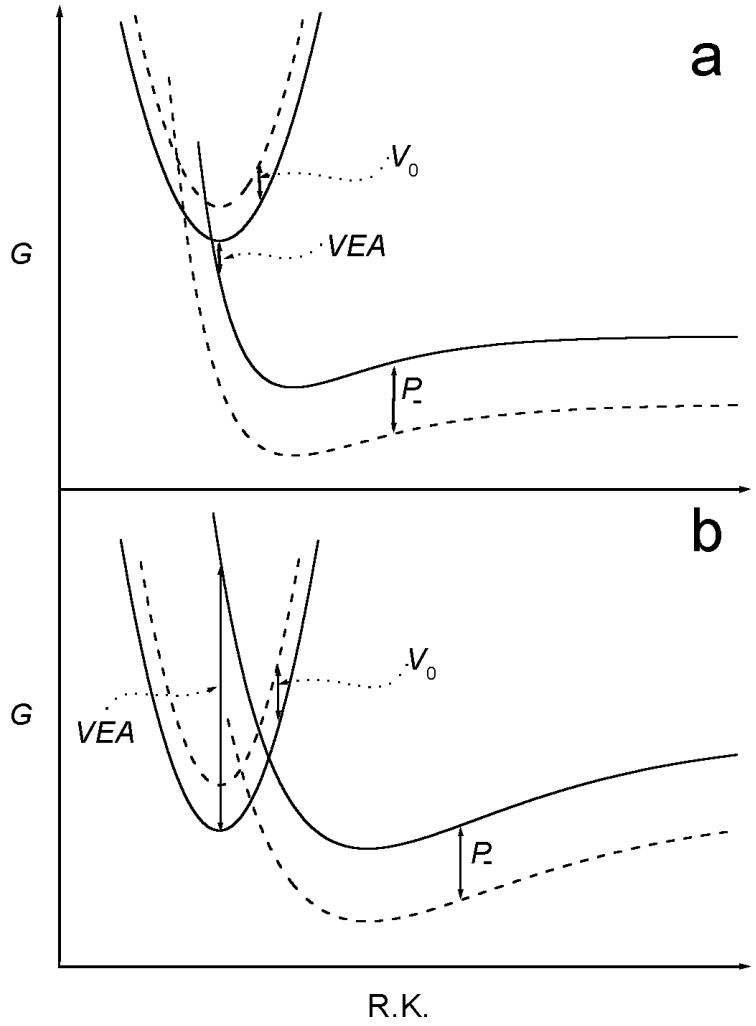


Abbildung 36: Schematische Darstellung der freien Enthalpie (G) der Edukte ($A + e^-$) und des Radikalanions als Funktion der Reaktionskoordinate (R.K.) in der Gasphase (ausgezogene Kurven) und in festem Argon (gestrichelte Kurven) für CCl_4 (a) und CH_2Cl_2 (b). Die Schnitte der Energie(hyper)flächen entlang der Reaktionskoordinate (R.K.) wurden stark vereinfacht wiedergegeben. Die Kurve für die Edukte in festem Argon ist gegenüber dem Verlauf in der Gasphase um V_0 nach oben verschoben. Die Produktkurve ist in Argon um den Betrag der Polarisationsenergie des Anions P_- gegenüber der Gasphase stabilisiert. Je näher der Schnittpunkt der Kurven am Scheitelpunkt der Eduktparabel liegt, desto geringer ist die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$.

einer Verlängerung einer C-Cl-Bindung führt [39, 270], wobei negative Ladung auf dem entsprechenden Chloratom konzentriert wird (s. Kap. 4.3). Nach Gl. (65) nimmt dann die Polarisationsenergie mit der Reaktionskoordinate zu. Der Effekt dürfte aber im Bereich des Schnittpunktes der Potentialkurven im Rahmen dieser qualitativen Betrachtung vernachlässigbar sein. Die relative Verschiebung der Potentialkurven ist durch die Differenz V_0 - P_- gegeben. Da $|P_-|$ für nicht zu große Moleküle offensichtlich größer als $|V_0|$ ist, ist die Potentialkurve des Anions in festem Argon im Vergleich zur Gasphase gegenüber der Eduktkurve abgesenkt. Entsprechend der Abb. 36 ergibt sich für CCl_4 in festem Argon somit eine gegenüber der Gasphase verringerte Geschwindigkeitskonstante k_{dea}, während für CH_2Cl_2 eine Zunahme von k_{dea} zu erwarten ist. Das Verhältnis der k_{dea}-Werte von CCl_4 und CH_2Cl_2 wird in festem Argon also gegenüber der Gasphase verringert sein.

In Edelgasmatrizen muss neben den Einflüssen von V_0 und P_- auch der Käfigeffekt der Matrix auf die Potentialverläufe berücksichtigt werden. Aufgrund der starren Matrix führt eine Ausdehnung des Moleküls, auch in nur einer Richtung, aufgrund der Abstoßung der Elektronenhüllen zu einer Anhebung der Potentialverläufe. Im Fall der Elektronenanlagerung an CCl_4 und CH_2Cl_2 führt die Verlängerung der C-Cl-Bindung mit der Reaktionskoordinate zu einer Erhöhung der Lage des Schnittpunktes der Potentialkurven, wenn die Bindungslänge der C-Cl-Bindung am Schnittpunkt größer als der Gleichgewichtsabstand im Neutralmolekül ist.

Abschließend soll noch bemerkt werden, dass, falls die Elektronenanlagerung unter Beteiligung angeregter Zustände verläuft, ebenfalls mit einem deutlichen Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen ist, da die größere räumliche Ausdehnung des Moleküls im angeregten Zustand zu einer Anhebung der Energieniveaus des angeregten Zustands gegenüber der Gasphase führt [271]. So werden für die Anregungsenergien der Rydbergübergänge von NO und C_2H_2 in festem Argon etwa 0,3 bis 0,9 eV [65, 138, 264] höhere Werte als in der Gasphase gemessen.

Welche Einflüsse letztendlich für die Gleichheit der in Argon für CH_2Cl_2 und CCl_4 bestimmten k_{dea}-Werte maßgeblich sind, lässt sich aufgrund der Messergebnisse nicht ermitteln. Weitere Anhaltspunkte könnten durch Untersuchung der k_{dea}-Werte weiterer Elektronenakzeptoren erhalten werden.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden UV/Vis-absorptionsspektroskopische Untersuchungen der Photoionisierung von N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin (TMB), N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin (TMPD), 5,10-Dihydro-5,10-dimethylphenazin (DHDMP), N-Ethylcarbazol (NEC) und Tri-p-tolylamin (TTA) in mit Tetrachlormethan (CCl_4) bzw. Dichlormethan (CH_2Cl_2) bzw. 7,7,8,8-Tetracyanchinodimethan (TCNQ) dotierten Edelgasmatrizen (Argon und Xenon) durchgeführt, wobei als Strahlungsquellen eine Quecksilber- und eine Xenon-Hochdrucklampe dienten. 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 CH_2Cl_2 als Akzeptor entstehen aus TMB stets, d.h. unabhängig von den gewählten Ausgangskonzentrationen, freie Radikal-kationen (FRCs). Mit CCl_4 als Akzeptor erhält man bei erhöhter Dotierung jedoch (wenn ein Teil der Donatormoleküle direkt von Akzeptormolekülen benachbart ist) persistente Kontaktionenpaare (CIPs). Persistente CIPs waren bisher nur für das System TMPD / CCl_4 in festem Argon bekannt.
- Mit 313 nm (3,96 eV)-Strahlung lässt sich das TMB vollständig zu FRCs umsetzen. Bei Verwendung von 254 nm (4,88 eV)-Strahlung verläuft die Ionisierung dagegen nur unvollständig. Bestrahlt man die nach vollständigem Umsatz von TMB zum FRC erhaltene Matrix mit Licht der Wellenlänge 254 nm, so bildet sich das TMB teilweise zurück.
- Die Bildung der FRCs erfolgt nach einem Zweiphotonenmechanismus. Die Ergebnisse der kinetischen Modellrechnungen stimmen mit den experimentellen Konzentrations/Zeit-Verläufen für verschiedene Ausgangs-konzentrationen an TMB und CH_2Cl_2 sowie für verschiedene Bestrahlungsstärken gut überein. Entsprechend dem Modell erfolgt die Ionisation aus dem untersten Triplettzustand (Photoionisierungsquerschnitt σ_i).

- Der photoneninduzierten Rückreaktion liegt ein Einphotonenprozess zugrunde. Der Rücktransfer des Elektrons wird durch photoneninduzierte Abspaltung eines Elektrons (Querschnitt σ_{apd}) vom Methylenchloridanion hervorgerufen. Das photodynamische Gleichgewicht ist zu formulieren als $D + A \underset{h\nu}{\overset{2h\nu}{\rightleftharpoons}} D^{\bullet+} + A^{\bullet-}$. Die Rückreaktion bleibt aus, wenn die Photonen eine zu geringe Energie besitzen, um ein Elektron vom Radikalanion abzulösen.
- σ_i kann durch Anpassung der berechneten an die gemessenen Konzentrations/Zeit-Verläufe recht genau bestimmt werden. Bei 313 nm wird ein Mittelwert von $3{,}4 \cdot 10^{-18}$ cm^2 erhalten. Bei 254 nm ergibt sich σ_i zu $4{,}8 \cdot 10^{-18}$ cm^2.
- Aus der Anfangsgeschwindigkeit der Rückreaktion kann der Querschnitt der photoneninduzierten Elektronenabspaltung vom Radikalanion σ_{apd} durch eine analytische Näherungsformel berechnet werden. Die erhaltenen σ_{apd}-Werte stimmen mit den Ergebnissen der Simulationsrechnungen nahezu überein. Für σ_{apd} wird ein gegenüber σ_i um zwei Größenordnungen kleinerer Wert ($4{,}7 \cdot 10^{-20}$ cm^2) bestimmt.
- Die CIP-spezifische Absorptionsbande wird einer gewichteten Überlagerung von FRC-Banden des TMB 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.
- CIPs entstehen in einem Einphotonenprozess. Energetische Betrachtungen zur Kinetik der CIP-Bildung zeigen, dass der Elektronentransfer aus dem ersten angeregten Singulettzustand des TMB erfolgt. Das Ausbleiben eines Schweratomeffekts bei Untersuchungen zur Kinetik der CIP-Bildung in festem Xenon, sowie das Ausbleiben von CIPs bei Verwendung von DHDMP und NEC als Elektronendonatoren untermauern diese Überlegungen.
- Persistente CIPs wurden erstmals auch für das System TTA / CCl_4 in festem Argon nachgewiesen. Energiebetrachtungen legen nahe, dass die CIPs in einem Einphotonenprozess aus dem ersten angeregten Singulettzustand des TTA

gebildet werden. Offensichtlich handelt es sich bei der Bildung persistenter Kontaktionenpaare in festem Argon um ein allgemeines Phänomen.

- Der Photoionisierungsquerschnitt σ_i von TMPD im Triplettzustand ist im Wellenlängenbereich von 254 bis 365 nm stark wellenlängenabhängig. Anhand der Korrespondenz des Triplett-Triplett-Absorptionsspektrums mit dem Verlauf von σ_i konnte gezeigt werden dass die Ionisierung unter Beteiligung hochangeregter Triplettzustände verläuft. Das Auftreten einer Autoionisation wurde damit erstmals für TMPD nachgewiesen.
- Durch einen Vergleich der für CH_2Cl_2 und CCl_4 in festem Argon aus den Simulationsrechnungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der Elektronen-anlagerung an den Akzeptor mit den entsprechenden Gasphasenwerten ist ein erheblicher Einfluss des (festen) Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit dieses Teilschritts nachweisbar.

7 Literaturverzeichnis

[1] V.A. Apkarian, N. Schwentner, Chem. Rev. 99 (1999) 1481.

[2] V.E. Bondybey, M. Räsänen, A. Lammers, Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C 95 (1999) 331.

[3] V.E. Bondybey, A.M. Smith, J. Agreiter, Chem. Rev. 96 (1996) 2113.

[4] N. Schwentner, M. Chergui, in: B. di Bartolo (Hrsg.), *OpticalProperties of Excited States in Solids* (Plenum Press, New York, 1992), S. 499.

[5] M.J. Almond, A.J. Downs, *Spectroscopy of Matrix Isolated Species* (Wiley, New York, 1989).

[6] L. Andrews, M. Moskovits (Hrsg.), *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species* (North-Holland, Amsterdam, 1989).

[7] R.S. Sheridan, in: A. Padwa (Hrsg.) *Organic Photochemistry Vol 8* (Marcel Dekker, New York, Basel, 1987).

[8] H. Schnöckel, S. Schunck, Chem. uns. Zeit 21 (1987) 73.

[9] V.E. Bondybey, J. Photochem. 18 (1982) 97.

[10] A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gaufrès (Hrsg.), *Matrix Isolation Spectroscopy* (D. Reidel, Amsterdam, 1981).

[11] I.R. Dunkin, Chem. Soc. Rev. 9 (1980) 1.

[12] M.E. Jacox, Rev. Chem. Intermed. 2 (1978) 1.

[13] A.J. Downs, C. Peake, *Matrix Isolation* (Specialist Periodical Reports of the Chemical Society) 1 (1973) 523.

[14] L. Andrews, in: J. Berkowitz, K.-O. Groeneveld, *Molecular Ions* (Plenum, New York, London 1983).

[15] M.L. Klein, J.A. Venables (Hrsg.), *Rare Gas Solids* (2 Bde., Academic Press, London 1977).

[16] T. Linker, M. Schmittel, *Radikale und Radikalionen in der Organischen Synthese* (Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998).

[17] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie* (Teubner, Stuttgart 1995).

[18] 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 IV* (Springer Verlag, Berlin, 1992), S. 131.

[19] L. B. Knight, Acc. Chem. Res. 19 (1986) 313.

[20] M.C.R. Symons, Chem. Sec. Rev. 13 (1984) 393.

[21] T. Shida, E. Haselbach, T. Bally, Acc. Chem. Res. 17 (1984) 180.

[22] V.D. Parker, Acc. Chem. Res. 17 (1984) 243.

[23] V.E. Bondybey und T.A. Miller (Hrsg.), *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry* (North-Hooland, Amsterdam, 1983), S. 125.

[24] T. A. Miller, Ann. Rev. Phys. Chem. 33 (1982) 257.

[25] R. Lesclaux, J. Joussot-Dubien, in: J.B. Birks, S.P. McGlynn (Hrsg.), *Organic Molecular Photophysics Vol. 1* (Wiley, New York, 1973).

[26] J.P. Maier, Chem. Soc. Rev. 17 (1988) 45.

[27] E.E. Ferguson, Acc. Chem. Res. 3 (1970) 402.

[28] W.H. Hamill, in: E.T. Kaiser und L. Kevan (Hrsg.), *Radical Ions* (Wiley-interscience, New York, 1968), S. 321.

[29] M.J.S. Dewar, J.D. Dunitz, K. Hafner, S. Ito, J.-M. Lehn, K.N. Raymond, C.W. Rees, J. Thiem, F. Vögtle (Hrsg.), *Topics in Current Chemistry, Vol. 168, Photoinduced Electron Transfer V* (Springer Verlag, Berlin, 1993), und dort zitierte Literatur.

[30] M. Baumgarten, K. Müllen; in: M.J.S. Dewar, J.D. Dunitz, K. Hafner, S. Ito, J.-M. Lehn, K.N. Raymond, C.W. Rees, J. Thiem, F. Vögtle (Hrsg.), *Topics in Current Chemistry, Vol. 169, Electron Transfer I* (Springer Verlag, Berlin, 1994), S. 1.

[31] M.R. Wasielewski, Chem. Rev. 92 (1992) 435.

[32] D.M. Hudgins, L.J. Allamandola, J. Phys. Chem. 99 (1995) 8978.

[33] M. Vala, J. Szczepanski, F. Pauzat, O. Parisel, D. Talbi, Y. Ellinger, J. Phys. Chem. 98 (1994) 9187.

[34] F. Salama, L.J. Allamandola, J. Chem. Phys. 95 (1991) 6190.

[35] K. Kesper, F. Diehl, J.G.G. Simon, H. Specht, A. Schweig, Chem. Phys. 153 (1991), 511.

[36] F. Diehl, Dissertation, Marburg/Lahn 1991.

[37] A. Richter, Diplomarbeit, Marburg/Lahn 1991.

[38] K. Kesper, Dissertation, Marburg/Lahn 1992.

[39] A. Richter, Dissertation, Marburg/Lahn 1997.

[40] C. Kutschera, Diplomarbeit, Marburg/Lahn 1997.

[41] H. Meyer, A. Richter, B. Gödicke, C. Kutschera, A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 287 (1998) 57.

[42] A. Langenscheidt, Diplomarbeit, Marburg/Lahn 1998.

[43] B. Gödicke, Dissertation, Marburg/Lahn 2000.

[44] L. Andrews, in: V.E. Bondybey und T.A. Miller (Hrsg.), *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure and Chemistry* (North-Hooland, Amsterdam, 1983), S. 91, 120.

[45] B. Gödicke, A. Langenscheidt, H. Meyer, A. Schweig, Chem. Phys. Lett. 318 (2000) 102.

[46] B. Gödicke, A. Langenscheidt, H. Meyer, A. Schweig, Chem. Phys. 261 (2000) 339.

[47] W. Schulz, D.M. Kolb, J. C. S. Faraday Trans. II 70 (1974) 1098.

[48] H. Alius, R. Schmidt, Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 1200.

[49] B. Sonntag, in: M.L. Klein, J.A., Venables (Hrsg.), *Rare Gas Solids*, Vol. 2 (Academic Press, London, 1977).

[50] N. Van Nhu, G.A. Iglesias-Silva, F. Kohler, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 93 (1989) 526.

[51] M. Okazaki, I. Hara, T. Fujiyama, J. Phys. Chem. 80 (1976) 1586.

[52] B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy, Optical Properties of Molecules in Matrices, Mixed Crystals and Frozen Solutions*, (American Elsevier Publishing Company, New York, 1971).

[53] M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Handbuch Vakuumtechnik, Theorie und Praxis*, (6. Auflage, Vieweg, Braunschweig, 1997).

[54] J.G.G. Simon, Dissertation, Marburg/Lahn (1993).

[55] J.A. Venables, B.L. Smith, in: M.L. Klein, J.A. Venables (Hrsg.), *Rare Gas Solids*, Vol. 2 (Academic Press, London, 1977), S. 650.

[56] F. Vögtle, J. Winkel, Tetrahedron Lett. 18 (1979) 1561.

[57] R.D.W. Kemmitt, R.H. Nuttall, D.W.A. Sharp, J. Chem. Soc. (1960) 46.

[58] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 3902.

[59] MOPAC 6 Programmpaket, QCMP 137.

[60] G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 4925.

[61] H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 48 (1978) 47.

[62] C.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971).

[63] H.D. Försterling und H. Kuhn, *Praxis der Physikalischen Chemie* (3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 1991), S. 56.

[64] Z. Ophir, B. Raz, J. Jortner, V. Saile, N. Schwentner, E.-E. Koch, M. Skibowski, W. Steinmann, J. Chem. Phys. 62 (1975) 650.

[65] B. Katz, M. Brith, B. Sharf, J. Jortner, J. Chem. Phys. 50 (1969) 5195.

[66] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, *Handbook of Photochemistry*, (Marcel Dekker, New York 1993).

[67] N.V. Klassen, C.K. Ross, J. Phys. Chem. 91 (1987) 3668.

[68] N.V. Klassen, C.K. Ross, Chem. Phys. Lett. 132 (1986) 478.

[69] J.P. Suwalski, Radiat. Phys. Chem. 17 (1981) 393.

[70] R.E. Bühler, A.S. Domazou, Y. Katsumura, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 4986.

[71] Y. Katsumura, R.E. Bühler, Radiat. Phys. Chem. 34 (1989) 543.

[72] H. Jakobi, H. Martin, H. Kuhn, Marb. Sitzungsber. 84 (1962) 497.

[73] R. Arce, L. Kevan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 81 (1984) 1669.

[74] S.A. Alkaitis, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 3549.

[75] M. Vernois, G. Friedmann, M. Brini, P. Federlin, Bull. Soc. Chim. Fr. (1971) 1793.

[76] K. Takemoto, H. Matsusaka, S. Nakayama, K. Suzuki, Y. Ooshika, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41 (1968) 764.

[77] A. Tsuchida, M. Nakano, M. Yoshida, M . Yamamoto, Y. Wada, Polymer Bull. 20 (1988) 297.

[78] A. Richter, H. Meyer, T. Kausche, T. Müller, W. Sporleder, A. Schweig, Chem. Phys. 214 (1997) 321.

[79] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules* (VCH Publishers, New York, 1994).

[80] G. Köhler, G. Kittel, N. Getoff, J. Photochem. 18 (1982) 19.

[81] S. Hashimoto, J.K. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 88 (1984) 4044.

[82] W.M. McClain, A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. 43 (1965) 465.

[83] Y. Hirata, A. Nogata, N. Mataga, Chem. Phys. Lett. 189, (1992) 159.

[84] P.K. Das, A.J. Muller, G.W. Griffin, I.R. Gould, C.-H. Tung, N.J. Turro, Photochem. Photobiol. 39 (1984) 281.

[85] P.K. Das, A.J. Muller, G.W. Griffin, J. Org. Chem. 49 (1984) 1977.

[86] T. Saito, K. Haida, M. Sano, Y. Hirata, N. Mataga, J. Phys. Chem. 90 (1986) 4017.

[87] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules* (VCH Publishers, New York, 1994), S. 246.

[88] D.A. Head, A.Singh, M.G. Cook, M.J. Quinn, Can. J. Chem. 51 (1973) 1624.

[89] G. Maier, C. Lautz, Angew. Chem. 111 (1999) 2118.

[90] C. Crépin, A. Tramer, Chem. Phys. 272 (2001) 227.

[91] E.P. Gibson, A.J. Rest, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 77 (1981) 109.

[92] W. Siebrand, J. Chem. Phys. 47 (1967) 2411.

[93] A.C. Albrecht, Acc. Chem. Res. 3 (1970) 238.

[94] A. Bernas, T.B. Truong, Photochem. Photobiol. 15 (1972) 311.

[95] N. Yoshida, N. Ebara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48 (1975) 709.

[96] N. Yamamoto, Y. Nakato, H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39 (1966) 2603.

[97] K. Matsui, H. Morita, N. Nishi, M. Kinoshita, S. Nagakura, J. Chem. Phys. 73 (1980) 5514.

[98] L.G. Christophorou, D.L. McCorkle, A.A. Christodoulides, in: L.G. Christophorou (Hrsg.), *Molecular Interactions and their Applications,Vol 1* (Academic Press, London, 1984), S. 544, 567.

[99] B. Brocklehurst, Nature 221 (1969) 921.

[100] B. Brocklehurst, G. Porter, J.M. Yates, J. Phys. Chem. 68 (1964) 203.

[101] U. Brühlmann, J.R. Huber, J. Phys. Chem. 81 (1977) 386.

[102] L.G. Christophorou, D.L. McCorkle, A.A. Christodoulides, in: L.G. Christophorou (Hrsg.), *Molecular Interactions and their Applications,Vol 1* (Academic Press, London, 1984), S. 578-588.

[103] D.W. Swan, Proc. Phys. Soc. 82 (1963) 74.

[104] J.O. Berg, G.W. Robinson, Chem. Phys. Lett. 34 (1975) 211.

[105] A. Nitzan, S. Mukamel, J. Jortner, J. Chem. Phys. 60 (1974) 3929.

[106] H. Dubost, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978) 112.

[107] L.G. Christophorou, K. Siomos, in: L.G. Christophorou (Hrsg.), *Molecular Interactions and their Applications,Vol 2* (Academic Press, London, 1984), S. 302.

[108] G.V. Marr, *Photoionization Processes in Gases* (Academic Press, New York, London, 1967), S. 204.

[109] A. Bühl, P. Zöfel, *SPSS Version 8. Einführung in die moderne Datenanalyse unter Windows* (Addison-Wesley, Bonn, Reading (Mass.), 1999).

[110] U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag, Chem. Phys. 55 (1981) 193.

[111] H. Gratz, A. Penzkofer, Chem. Phys. 263 (2001) 471.

[112] M. Goez, V. Zubarev, J. Phys. Chem. A 103 (1999) 9605.

[113] L. Andrews, R.S. Friedman, B.L. Kelsall, J. Phys. Chem. 89 (1985) 4016.

[114] L. Andrews, R.S. Friedman, B.L. Kelsall, J. Phys. Chem. 89 (1985) 4550.

[115] B.L. Kelasll, L. Andrews, J. Chem. Phys. 76 (1982) 5005.

[116] V. Radojević, H.P. Kelly, W.R. Johnson, Phys. Rev. A 35 (1987) 2117.

[117] A. Mandl, Phys. Rev. A 14 (1976) 345.

[118] C.R. Moylan, J.A. Dodd, C.-C. Han, I. Brauman, J. Chem. Phys. 86 (1987) 5350.

[119] D.M. Wetzel, J.I. Brauman, Chem. Rev. 87 (1987) 607.

[120] J. Schiedt, R. Weinkauf, J. Chem. Phys. 110 (1999) 304.

[121] E.A. Brinkman, E. Günther, O. Schafer, J.I. Brauman, J. Chem. Phys. 100 (1994) 1840.

[122] M.M. Mariq, N.A. Tanguay, J.C. O´Brien, S.M. Rodday, E. Rinden, J. Chem. Phys. 90 (1989) 3136.

[123] G.A. Janaway, J.I. Brauman, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 1117.

[124] H. Shimamori, H. Musasa, J. Phys. Chem. 99 (1995) 14359.

[125] J.M. Warman, R.-J. Visser, Chem. Phys. Lett. 98 (1983) 49.

[126] A. Richter, H. Meyer, T. Müller, H. Specht, A. Schweig, J. Mol. Struct. (Theochem) 436-437 (1997) 359.

[127] N. Ichinose, T. Majima, Chem. Phys. Lett. 322 (2000) 15.

[128] F. Köhn, J. Hofkens, F.C. De Schryver, Chem. Phys. Lett. 321 (2000) 372.

[129] Y. Hirata, N. Mataga, J. Phys. Chem. 88 (1984) 3091.

[130] H. Shimamori, Y. Tatsumi, J. Phys. Chem. 97 (1993) 9408.

[131] H. Schimamori, T. Okuda, J. Phys. Chem. 98 (1994) 2576.

[132] R.E. Bühler, Rad. Phys. Chem. 60 (2001) 232.

[133] J.G. McCaffrey, H. Kunz, N. Schwentner, J. Chem. Phys. 96 (1992) 155.

[134] K.F. Niebel, J.A. Venables, in: M.L. Klein, J.A. Venables (Hrsg.), *Rare Gas Solids* (Bd 1. Academic Press, London 1977).

[135] R. Mevrel, T. Bricheno, J.A. Venables, J. Phys. C : Solid State Phys. 10 (1977) 773.

[136] C. Crépin, P. de Pujo, B. Bouvier, V. Brenner, Ph. Millié, Chem. Phys. 272 (2001) 243.

[137] Y.-P. Hsu, P.M. Johnson, J. Chem. Phys. 59 (1973) 136.

[138] M. Chergui, N. Schwentner, V. Chandrasekharan, J. Chem. Phys. 89 (1988) 1277.

[139] J.A. Venables, B.L. Smith, in: M.L. Klein, J.A. Venables (Hrsg.), *Rare Gas Solids*, Vol. 2 (Academic Press, London, 1977), S. 637, 639.

[140] P. Geissinger, T. Giering, W. Richter, D. Haarer, Acc. Chem. Res. 33 (2000) 131.

[141] W. Langel, M. Prager, H.-W. Fleger, E. Knözinger, H.-J. Lauter, H. Blank, C.J. Arlile, J. Chem. Phys. 98 (1993) 4838.

[142] S.K. Saha, S.K. Dogra, J. Lumin. 75 (1997) 117.

[143] K.M.C. Davis, M.F. Farmer, J. Chem. Soc. B (1967) 28.

[144] G.J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer* (VCH Publishers, New York, 1993), S. 21.

[145] M.G. Kuzmin, Pure Appl. Chem. 65 (1993) 1653.

[146] A. Weller, Pure Appl. Chem. 54 (1982) 1885.

[147] R.K. Huddleston, J.R. Miller, J. Phys. Chem. 86 (1982) 200.

[148] R.D. Shannon, Acta Chryst. A 32 (1976) 751.

[149] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441.

[150] M. Born, Z. Phys. 1 (1920) 45.

[151] G.J. Kavarnos, Top. Curr. Chem. 156 (1990) 21.

[152] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics* (Oxford University Press, London, 1959).

[153] H. Dispert, K. Lacmann, Int. J. Mass Spectrm. Ion. Phys. 28 (1987) 49.

[154] H. Isnardi, Z. Phys. 9 (1922) 153.

[155] S.O. Morgan, H.H. Lowry, J. Phys. Chem, 34 (1930) 2384.

[156] S. Roszak, W.S. Koski, J.J. Kaufman, K. Balasubramanian, SAR and QSAR in Environmental Research, 11 (2000) 383.

[157] R.A. Marcus, Angew. Chem. 105 (1993) 1161.

[158] B. Röder, *Einführung in die molekulare Photobiophysik* (Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1999), S. 98.

[159] R.B. Jordan, *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen* (Teubner, Stuttgart, 1994), S. 178ff.

[160] Y. Iida, A. Yamagishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52 (1979) 2443.

[161] M. Hatano, O. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44 (1971) 916.

[162] P.D. Burrow, A. Modelli, N.S. Chiu, K.D. Jordan, J. Chem. Phys. 77 (1982) 2699.

[163] M. Guerra, D. Jones, G. Distefano, F. Scagnolari, A. Modelli, J. Chem. Phys. 94 (1991) 484.

[164] K. Aflatooni, G.A. Gallup, P.D. Burrow, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 7359.

[165] K. Aflatooni, P.D. Burrow, J. Chem. Phys. 113 (2000) 1455.

[166] H.J. Haink, J.E. Adams, J.R. Huber, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78 (1974) 436.

[167] R. Knochenmuss, S. Leutwyler, J. Chem. Phys. 92 (1990) 4686.

[168] A.L. Marzinzik, P. Rademacher, M. Zander, J. Mol. Struct. 375 (1996) 117.

[169] R.W. Bigelow, G.P. Ceasar, J. Phys. Chem. 83 (1979) 1790.

[170] S. Hankin, D.J. Sandman, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 186 (1990) 197.

[171] H.J. Haink, J.R. Huber, Chem. Ber. 108 (1975) 1118.

[172] N. Sato, M. Yoshikawa, Chem. Phys. 160 (1992) 289.

[173] H. Tachikawa, L.R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 5569.

[174] R.N. Compton, C.D. Cooper, J. Chem. Phys. 66 (1977) 4325.

[175] E.C.M. Chen, W.E. Wentworth, J. Chem. Phys. 63 (1975) 3183.

[176] B.P. Bespalov, V.V. Titov, Russ. Chem. Rev. 44 (1975) 1091.

[177] R. Foster, T.J. Thomson, Trans. Faraday. Soc. 58 (1962) 860.

[178] R. Foster, T.J. Thomson, Trans. Faraday. Soc. 59 (1963) 296.

[179] A. Yamagishi, F. Watanabe, T. Masui, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1977) 273.

[180] L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 3375.

[181] A.W. Hanson, Acta Cryst. 19 (1965) 610.

[182] A.W. Hanson, Acta Cryst. B 24 (1968) 768.

[183] M. Kinoshita, H. Akamatu, Nature 207 (1965) 291.

[184] A. Girlando, A. Painelli, C. Pecile, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 112 (1984) 325.

[185] I. Ikemoto, J.M. Thomas, H. Kuroda, J. Chem. Soc. Faraday Discuss. 54 (1972) 208.

[186] R.E. Long, R.A. Sparks, K.N. Trueblood, Acta Cryst. 18 (1965) 932.

[187] C.J. Fritchie, P. Arthur, Acta Cryst. 21 (1966) 139.

[188] C.J. Fritchie, Acta Cryst. 20 (1966) 892.

[189] M.R. Bryce, L.C. Murphy, Nature 309 (1984) 119.

[190] A.M. Kini, D.O. Cowan, F. Gerson, R. Moeckel, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 556.

[191] H. Bock, M. Kleine, Z. Naturforsch. 51 b (1996) 1215.

[192] I. Haller, F.B. Kaufman, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 1464.

[193] A. Bieber, J.J. Andre, Chem. Phys. 5 (1974) 166.

[194] H.T. Jonkman, J. Kommandeur, Chem. Phys. Lett. 15 (1972) 496.

[195] M.M. Kamna, T.M. Graham, J.C. Love, P.S. Weiss, Surf. Sci. 419 (1998) 12.

[196] S.-G. Liu, Y.-Q- Liu, P.-J. Wu, D.-B. Zhu, H. Tian, K.-C. Chen, Thin Solid Films, 289 (1996) 300.

[197] E.I. Kamitsos, W.M. Risen, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5808.

[198] R.S. Potember, T.O. Poehler, D.O. Cowan, Appl. Phys. Lett. 34 (1979) 405.

[199] J. Gong, Y. Osada, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2787.

[200] R.C. Benson, R.C. Hoffman, R.S. Potember, E. Bourkoff, T.O. Poehler, Appl. Phys. Lett. 42 (1983) 855.

[201] R.S. Potember, T.O. Poehler, R.C. Benson, Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 548.

[202] K.D. Cadogan, A.C. Albrecht, J. Phys. Chem. 73 (1969) 1868.

[203] K.S. Bagdasaryan, Y.I. Kirjukhin, Z.A. Sinitsina, J. Photochem. 1 (1973) 225.

[204] Y.I. Kiryukhin, Z.A. Sinitsyna, K.S. Bagdasar`yan, Doklady Phys. Chem. 203 (1972) 298.

[205] I. Carmichael, G.L. Hug, in: *Handbook of Organic Photochemistry*, J.C. Scaiano (Hrsg.) (CRC Press, Boca Raton, 1989), S. 369.

[206] I. Carmichael, G.L. Hug, J. Phys. Chem. Ref. Data. 15 (1986) 1.

[207] I. Carmichael, W.P. Helman, G.L. Hug, J. Phys. Chem. Ref. Data. 16 (1987) 239.

[208] R. Bonneau, I. Carmichael, G.L. Hug, Pure Appl. Chem. 63 (1991) 289.

[209] R. Bensasson, E.J. Land, in: K.C. Smith (Hrsg.), *Photochemical and Photobiological Reviews*, Vol. 3 (Plenum Press, New York, 1978) S. 163.

[210] R. Bensasson, E.J. Land, Trans. Faraday Soc. 67 (1971) 1904.

[211] H. Labhart, W. Heinzelmann, in: J.B. Birks (Hrsg.), *Organic Molecular Photophysics*, Vol. 1 (Whiley, New York, 1973) S. 297.

[212] I. Carmichael, G.L. Hug, Radiat. Phys. Chem. 36 (1990) 829, und dort zitierte Literatur.

[213] S. Nakamura, N. Kanamaru, S. Nohara, H. Nakamura, Y. Saito, J. Tanaka, M. Sumitani, N. Nakashima, K. Yoshihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 57 (1984) 145.

[214] J.T. Richards, J.K. Thomas, Trans. Faraday Soc. 66 (1970) 621.

[215] R. Potashnik, M. Ottolenghi, R. Bensasson, J. Phys. Chem. 73 (1969) 1912.

[216] K. Yokoyama, Chem. Phys. Lett. 92 (1982) 93.

[217] S. Siegel, T. Stewart, J. Chem. Phys. 55 (1971) 1775.

[218] G.E. Johnson, A.C. Albrecht, J. Chem. Phys. 44 (1966) 3162.

[219] H. Isaka, J. Abe, T. Ohzeki, Y. Sakaino, H. Takahashi, J. Mol. Struct. 178 (1988) 101.

[220] J. Abe, T. Miyazaji, H. Takahashi, J. Chem. Phys. 90 (1989) 2317.

[221] O. Poizat, A. Bourkba, G. Buntinx, A. Deffontaine, M. Bridoux, J. Chem. Phys. 87 (1987) 6379.

[222] K. Lee, S. Lipsky, J. Chem. Phys. 82 (1985) 3650.

[223] G.J. Hoffman, A.C. Albrecht, J. Phys. Chem. 95 (1991) 2231.

[224] G.J. Hoffman, A.C. Albrecht, J. Phys. Chem. 94 (1990) 4455.

[225] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy* (Academic Press, New York, San Francisco, London, 1979) S. 27ff.

[226] Ch. Jungen, S.T. Pratt, J. Chem. Phys. 106 (1997) 9529.

[227] Y. Hatano, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 119 (2001) 107.

[228] K. Kameta, N. Kouchi, M. Ukai, Y. Hatano, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 123 (2002) 225.

[229] R.A. Holroyd, R.L. Russel, J. Phys. Chem. 78 (1974) 2128.

[230] R.C. Jarnagin, Acc. Chem. Res. 4 (1971) 420.

[231] F.F. Brazgun, V.A. Nadtochenko, I.V. Rubtsov, L.V. Lukin, Chem. Phys. 211 (1996) 469.

[232] R. Katoh, K. Lacmann, W.F. Schmidt, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 78 (1996) 419.

[233] A. Tsuchida, W. Sakai, M. Nakano, M. Yamamoto, J. Chem. Phys. 96 (1992) 8855.

[234] T. Nakabayashi, S. Kamo, K. Watanabe, H. Sakuragi, N. Nishi, Chem. Phys. Lett. 355 (2002) 241.

[235] R. Rahn, J. Schroeder, J. Troe, K.H. Grellmann, J. Phys. Chem. 93 (1989) 7841.

[236] K.D. Cadogan, A.C. Albrecht, J. Phys. Chem. 75 (1968) 929.

[237] S.S. Takeda, N.E. Houser, R.C. Jarnagin, J. Phys. Chem. 54 (1971) 3195.

[238] J.-P. Dodelet, K. Shinsaka, G.R. Freeman, J. Chem. Phys. 59 (1973) 1293.

[239] J.-P. Dodelet, G.R. Freeman, Can. J. Chem. 50 (1972) 2667.

[240] L.G. Christophorou, K. Siomos, in: L.G. Christophorou (Hrsg.), *Molecular Interactions and their Applications,Vol 2* (Academic Press, London, 1984), S. 238.

[241] R. Katoh, K. Lacmann, W.F. Schmidt, Chem. Phys. 195 (1995) 457.

[242] C.L. Braun, T.W. Scott, A.C. Albrecht, Chem. Phys. Lett. 84 (1981) 248.

[243] R. Katoh, K. Lacmann, W.F. Schmidt, Z. Phys. Chem 190 (1995) 193.

[244] P.G. Fuochi, G.R. Freeman, J. Chem. Phys. 56 (1972) 2333.

[245] C.A. Raptis, S.T. Pratt, J. Chem. Phys. 113 (2000) 4190.

[246] M. Fujii, K. Sato, K. Kimura, J. Phys. Chem. 91 (1987) 6507.

[247] S.T. Pratt, Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 406.

[248] M.G. Boogarts, I. Holleman, R.T. Jongma, D.H. Parker, G. Meijer, U. Even, J. Chem. Phys. 104 (1996) 4357.

[249] A. Goto, M. Fujii, M. Ito, J. Phys. Chem. 91 (1987) 2268.

[250] L.S. Miller, S. Howe, W.E. Spear, Phys. Rev. 166 (1968) 871.

[251] H. Schnyders, S.A. Rice, L. Meyer, Phys. Rev. 150 (1966) 127.

[252] W.E. Spear, P.G. Le Comber, in: M.L. Klein, J.A., Venables (Hrsg.), *Rare Gas Solids*, Vol. 2 (Academic Press, London, 1977) S.1119.

[253] A. Vertes, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5558.

[254] L.G. Christophorou, K. Siomos, in: L.G. Christophorou (Hrsg.), *Molecular Interactions and their Applications,Vol 2* (Academic Press, London, 1984), S. 226ff.

[255] D.M. Kolb, F. Forstmann, in: A.J. Barnes, W.J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gaufrès (Hrsg.), *Matrix Isolation Spectroscopy* (D. Reidel, Amsterdam, 1981).

[256] N. Schwentner, Phys. Rev. B 14 (1976) 5490.

[257] B. Raz, J. Jortner, Chem. Phys. Lett. 4 (1969) 155.

[258] J.E. Willard, J. Phys. Chem. 79 (1975) 2966.

[259] Y.A. Berlin, R.A. Holroyd, J. Chem. Phys. 93 (1990) 1939.

[260] R.C. Muñoz, R.A. Holroyd, J. Chem. Phys. 84 (1986) 5810.

[261] R.A. Holroyd, W.F. Schmidt, Annu. Rev. Phys. Chem. 40 (1989) 439.

[262] P.M. Borsenberger, W.T. Gruenbaum, U. Wolf, H. Bässler, Chem. Phys. 234 (1998) 277, und dort zitierte Literatur.

[263] S. Barth, D. Hertel, Y.-H. Tak, H. Bässler, H.H. Hörhold, Chem. Phys. Lett. 274 (1997) 165.

[264] M. Chergui, N. Schwentner, W. Böhmer, J. Chem. Phys. 85 (1986) 2472.

[265] A. Gedanken, B. Raz, J. Jortner, J. Chem. Phys. 58 (1973) 1178.

[266] B. Raz, J. Jortner, Chem. Phys. Lett. 9 (1971) 222.

[267] R. Reininger, U. Asaf, I.T. Steinberger, S. Basak, Phys. Rev. B 28 (1983) 4426.

[268] B. Space, D.F. Coker, Z.H. Liu, B.J. Berne, G. Martyna, J. Chem. Phys. 97 (1992) 2002.

[269] D.-Y. Kuan, C. Ebner, Phys. Rev. A 23 (1981) 285.

[270] S. Roszak, J.J. Kaufman, W.S. Koski, M. Vijayakumar, K. Balasubramanian, J. Chem. Phys. 101 (1994) 2978.

[271] N. Schwentner, C. Bressler, W. Lawrence, J. Xu, M. Chergui, Chem. Phys. 189 (1994) 205.

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

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Hermann Meyer für die vielen wertvollen Diskussionen, Herrn H. Specht und Herrn B. Holzapfel für die engagierte Mitarbeit und Herrn Dr. B. Gödicke und den übrigen Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Die Werkstätten des Instituts standen mir bei der Lösung technischer Probleme stets zur Seite. Stellvertretend für alle Mitarbeiter möchte ich Herrn Schirrmeister und Herrn Petri (Feinmechanik) und Herrn Kröschel (Elektronik) danken.