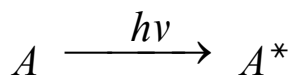


3. Photochemische Primärprozesse und Quantenausbeute

Es ist sinnvoll, zwischen photophysikalischen und photochemischen Primärprozessen zu unterscheiden. Wir betrachten ein Molekül A, das durch Absorption eines Lichtquants in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt wird:

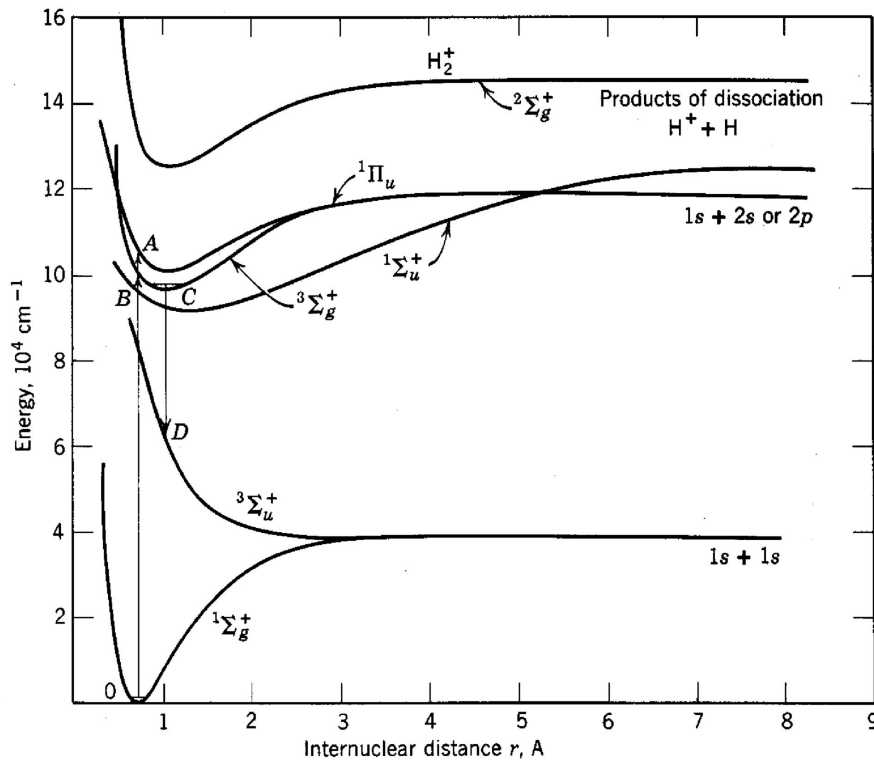


Die folgende Tabelle vermittelt eine Übersicht über die ersten Ereignisse.

Tabelle 3.1: Erste Reaktionen, die nach elektronischer Anregung ablaufen.

Absorption eines Photons ↓	<ul style="list-style-type: none"> • Übergang in elektronisch angeregten Zustand
Photophysikalische Primärprozesse ↓	<ul style="list-style-type: none"> • Relaxation angeregter Kernbewegungen • Wechsel in einen andern elektronisch angeregten Zustand (z.B. der Wechsel des Drehimpulszustands wird als Intersystem Crossing ISC bezeichnet) • Interne Konversion IC • Spontane Emission eines Photons • Induzierte Emission eines Photons • Energieübertragung
Photochemische Primärprozesse ↓	<ul style="list-style-type: none"> • Umordnung der Solvathülle • Elektron-Lochpaar Bildung • Elektronenübertragung • Jede Veränderung der Bindungsverhältnisse (z.B. cis-trans Isomerisierung, Abstraktion eines Protons oder eines H-Atoms, Dissoziation, Elimination, Säure-Base Reaktionen etc.)
Photochemische Sekundärprozesse bzw. Folgereaktionen	<ul style="list-style-type: none"> • Sehr vielfältige Reaktionen Folgereaktionen sind Prozesse, die dank der Erzeugung bestimmter Primärprodukte möglich geworden sind.

Beispiel: Einige photophysikalische und photochemische Prozesse des H_2 bzw. D_2 Moleküls.



Figur 3.1: Potentialverlauf von H_2 bzw. D_2 in einigen elektronisch angeregten Zuständen. Mit O bezeichnen wir den elektronischen Grundzustand.

- Absorption eines Lichtquants: Übergänge $B \leftarrow O$ 110.9 nm
 $A \leftarrow O$ 100.2 nm
- Photophysikalischer Primärprozess: Relaxation von A nach C.
Emission beim spontanen Übergang $C \rightarrow D$. Breite Emissionsbande, die in Deuterium Lampen genutzt wird. (Die Anregung erfolgt dann mit Hilfe einer elektrischen Entladung.)
- Photochemischer Primärprozess: Nach erfolgter $C \rightarrow D$ Emission dissoziiert das D_2 (bzw. H_2) Molekül spontan in zwei D-Atome. Die D-Atome übernehmen die überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie, die sie erst in Stößen mit andern Molekülen oder mit der Wand wieder los werden.

3.1 Überlegungen zur Quantenausbeute Φ

Wir suchen nach einem Mass, das dafür verwendet werden kann, die Ausbeute einer photochemischen Reaktion in Bezug auf die Anzahl der absorbierten Photonen anzugeben.

Versuch einer Definition:

Die Quantenausbeute Φ einer photochemischen Reaktion ist definiert als

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl Moleküle, die diese Reaktion eingehen}}{\text{Anzahl absorbierte Lichtquanten}}$$

Diese Definition ist nicht für alle Zwecke ausreichend. Photochemische Primärprodukte sind häufig instabil und können zu mehreren nachfolgenden Dunkelprozessen (Folgereaktionen) führen. Zudem sollte die Quantenausbeute so definiert sein, dass thermische Relaxationsprozesse und Lumineszenzerscheinungen auch erfasst werden. Wir betrachten den folgenden Reaktionsablauf:



Unter einem Primärprodukt, das aus einem elektronisch angeregten Zustand hervorgeht, verstehen wir einen neuen Zustand von A oder ein neues Molekül B, das in einem Primärprozess aus A^* entstanden ist.

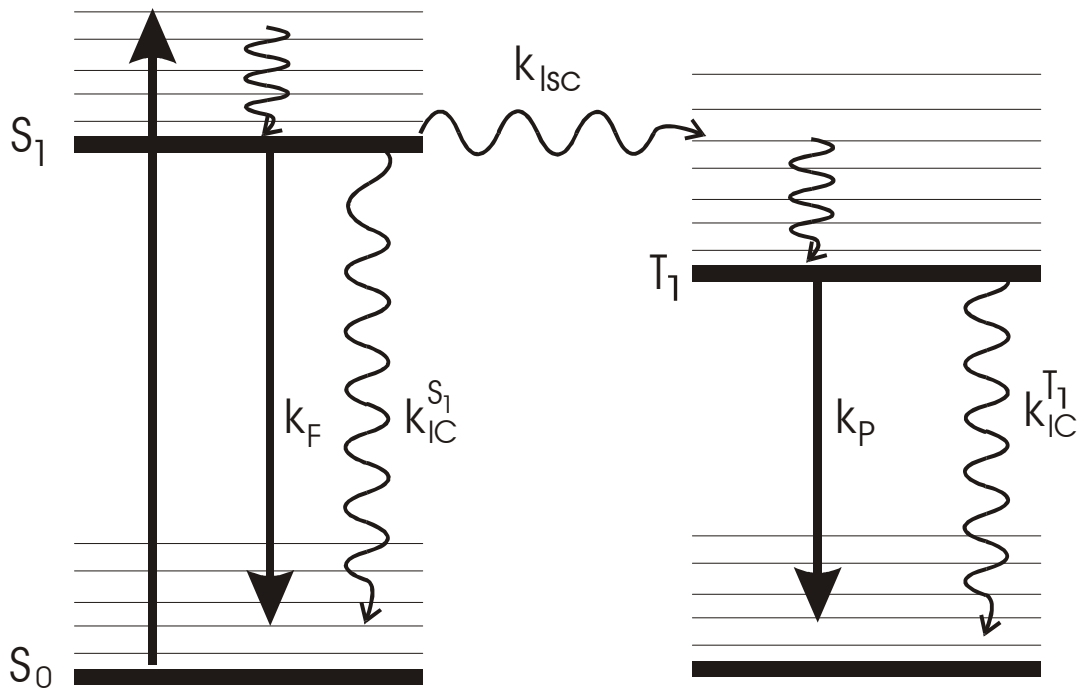
Damit kann die Quantenausbeute Φ_i für die Bildung des i-ten Primärprodukts aus A^* exakt definiert werden.

$$\Phi_i = \frac{\text{Anzahl Moleküle, die diesen Primärprozess eingehen}}{\text{Anzahl absorbierte Lichtquanten durch die Ausgangsverbindung}}$$

Die Summe der Quantenausbeuten Φ_i über alle Primärprodukte ist gleich eins.

$$\sum_i \Phi_i = 1$$

Wir betrachten ein organisches Farbstoffmolekül von dem wir vereinfachend annehmen, dass es nach Anregung in den ersten elektronisch angeregten Singulettzustand S_1 nur die in Figur 3.2 dargestellten photophysikalischen Prozesse eingeht.

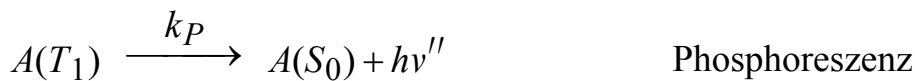
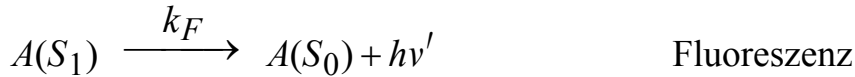


Figur 3.2: Photophysikalische Primärprozesse eines Farbstoffmoleküls. S_0 , S_1 und T_1 bezeichnen den elektronischen (Singulett-) Grundzustand, den ersten elektronisch angeregten Singulettzustand und den ersten Tripletzustand.

Tabelle 3.2. Zusammenstellung einiger photophysikalischer Prozesse

Fluoreszenz F	Spontane Emission unter Erhaltung der Spinmultiplizität.	Geschwindigkeitskonstante k_F
Phosphoreszenz P	Spontane Emission unter Änderung der Spinmultiplizität.	k_P
Lumineszenz L	Oberbegriff, der alle Arten der spontanen Emission von Photonen umfasst.	k_L
Intersystem Crossing ISC	Strahlungsloser Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen (oft mit verschiedener Spinmultiplizität oder allgemeiner: mit verschiedenem Drehimpuls).	k_{ISC}
Interne Konversion IC	Strahlungsloser Übergang in einen energetisch tiefer liegenden Zustand unter Abgabe von Wärme.	k_{IC}

Zusammenstellung der in Figur 3.2 illustrierten Prozesse:



Wir gehen davon aus, dass die elektronische Anregung mit Hilfe einer station\u00e4ren Lichtquelle (Lichtquelle mit konstantem Photonenfluss J) und der spektralen Breite $\Delta\nu$ erfolge.

Photonenfluss [*Einstein*/(m^2s)]: $J = J_\nu \Delta\nu$

Vom System werde pro Zeit und Volumeneinheit V die Photonenmenge

$$\dot{c}_{Ph} = \frac{\dot{n}}{V} \quad [\text{Einstein}/(Ls)]$$

absorbiert. Dann gilt f\u00fcr die Teilchen-Konzentrationen in den S_1 und T_1 Zust\u00e4nden:

$$\frac{d[A(S_1)]}{dt} = \dot{c}_{Ph} - (k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]$$

$$\frac{d[A(T_1)]}{dt} = k_{ISC}[A(S_1)] - (k_P + k_{IC}^{T_1})[A(T_1)]$$

F\u00fcr eine station\u00e4re Beleuchtung (d.h. $J = \text{konstant}$) wird nach kurzer Zeit ein station\u00e4rer Zustand erreicht. Das hei\u00dft:

$$\frac{d[A(S_1)]}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d[A(T_1)]}{dt} = 0$$

was wir auch wie folgt formulieren k\u00f6nnen:

$$0 = \dot{c}_{Ph} - (k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]$$

$$0 = k_{ISC}[A(S_1)] - (k_P + k_{IC}^{T_1})[A(T_1)]$$

Daraus folgt für die stationären Konzentrationen der Moleküle in S_1 und T_1 Zuständen:

$$\dot{c}_{Ph} = (k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]$$

$$[A(S_1)] = \frac{\dot{c}_{Ph}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}}$$

$$[A(T_1)] = \frac{k_{ISC}}{k_P + k_{IC}^{T_1}} [A(S_1)] = \frac{k_{ISC}}{k_P + k_{IC}^{T_1}} \frac{\dot{c}_{Ph}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}}$$

Aufgabe 3.1: Wie gross sind die stationären Singulett S_1 und Triplett T_1 Konzentrationen, wenn eine Probe mit monochromatischem Licht (500 nm) der Leistung 1 W bestrahlt wird, falls 50 % des Lichts von der Probe absorbiert wird und die Geschwindigkeitskonstanten die folgenden Werte aufweisen: $k_F = 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_P = 10 \text{ s}^{-1}$, $k_{IC}^{S_1} = 10^7 \text{ s}^{-1}$, $k_{ISC} = 10^8 \text{ s}^{-1}$, $k_{IC}^{T_1} = 8 \text{ s}^{-1}$.

Wir fragen jetzt nach den Quantenausbeuten für die verschiedenen Prozesse. Wir nehmen uns die Mühe, jeden Ausdruck im Detail hinzuschreiben. Sie werden so leicht erkennen, dass die Überlegungen immer nach dem gleichen Schema ablaufen.

$$\Phi_F = \frac{k_F[A(S_1)]}{\dot{c}_{Ph}} = \frac{k_F[A(S_1)]}{(k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]} = \frac{k_F}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}}$$

$$\Phi_{IC}^{S_1} = \frac{k_{IC}^{S_1}[A(S_1)]}{\dot{c}_{Ph}} = \frac{k_{IC}^{S_1}[A(S_1)]}{(k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]} = \frac{k_{IC}^{S_1}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}}$$

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}[A(S_1)]}{\dot{c}_{Ph}} = \frac{k_{ISC}[A(S_1)]}{(k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]} = \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}}$$

$$\Phi_P = \frac{k_P[A(T_1)]}{\dot{c}_{Ph}} = \frac{k_{ISC} \frac{k_P}{k_P + k_{IC}^{T_1}} [A(S_1)]}{(k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]} = \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}} \frac{k_P}{k_P + k_{IC}^{T_1}}$$

$$\Phi_{IC}^{T_1} = \frac{k_{IC}^{T_1}[A(T_1)]}{\dot{c}_{Ph}} = \frac{k_{ISC} \frac{k_{IC}^{T_1}}{k_P + k_{IC}^{T_1}} [A(S_1)]}{(k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]} = \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}} \frac{k_{IC}^{T_1}}{k_P + k_{IC}^{T_1}}$$

Aufgabe 3.2: Zeigen Sie, dass diese Gleichungen für die Primärprodukte die Bedingung $\sum_i \Phi_i = 1$ erfüllen.

Die Quantenausbeute bezieht sich immer auf die Anzahl Photonen, die von der Ausgangsverbindung absorbiert werden. Das oben diskutierte Beispiel illustriert, dass es zweckmässig ist einen weiteren Begriff einzuführen: die Effizienz eines Schrittes i , die wir mit η_i bezeichnen. η_i ist definiert als das Verhältnis der Geschwindigkeit v_i eines Schrittes i , der zur Entvölkerung des untersuchten Zustandes führt, zur Summe der Geschwindigkeiten aller involvierter Prozesse, die diesen Zustand entvölkern. η_i entspricht also der Einzelwahrscheinlichkeit des i -ten Schrittes. Das können wir für N Schritte formelmässig wie folgt ausdrücken:

$$\eta_i = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^N v_j} \quad \text{und} \quad \Phi_l = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \dots \eta_{N_l}$$

Wir wenden die Definition der Effizienz η_i an:

$$\Phi_F = \frac{k_F[A(S_1)]}{(k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]} = \frac{k_F}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}} = \eta_F$$

$$\Phi_{IC}^{S_1} = \frac{k_{IC}^{S_1}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}} = \eta_{IC}^{S_1}$$

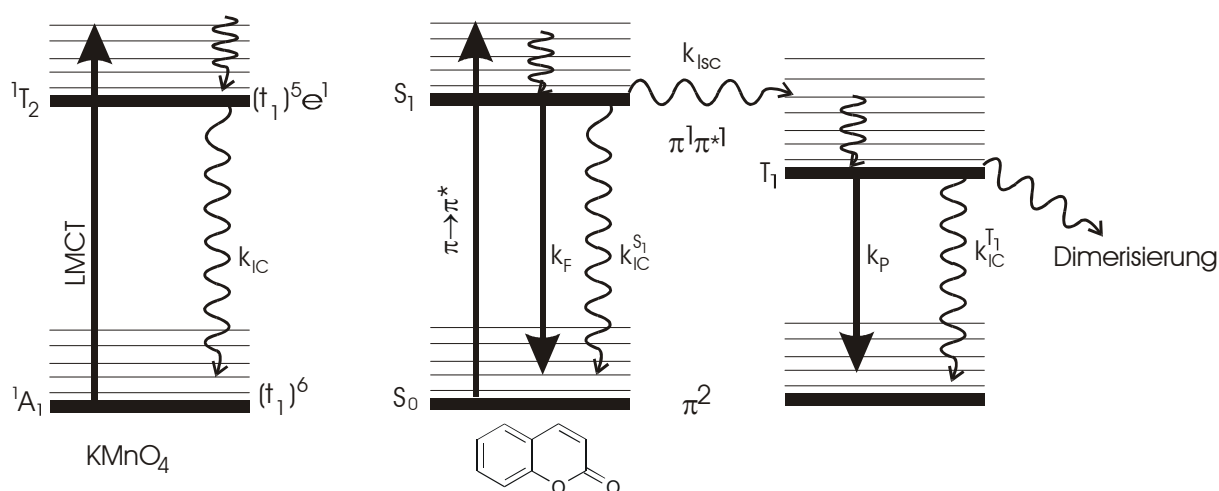
$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}} = \eta_{ISC}$$

$$\Phi_P = \frac{k_P[A(T_1)]}{(k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC})[A(S_1)]} = \frac{k_P}{k_P + k_{IC}^{T_1}} \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}} = \eta_P \eta_{ISC}$$

$$\Phi_{IC}^{T_1} = \frac{k_{ISC}}{k_F + k_{IC}^{S_1} + k_{ISC}} \frac{k_{IC}^{T_1}}{k_P + k_{IC}^{T_1}} = \eta_{ISC} \eta_{IC}^{T_1}$$

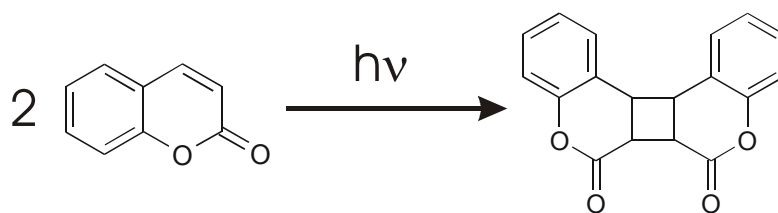
3.2 Einige Beispiele

Wir vergleichen zunächst das Verhalten zweier einfacher Verbindungen in Lösung, nämlich dasjenige von KMnO_4 in Wasser und von Coumarin in Äthanol. Bei der Anregung von KMnO_4 in den ersten elektronische angeregten Zustand wird Elektronendichte von den Sauerstoffatomen auf das Zentralatom (Mn^{+7} , d^0) verschoben. Wir sprechen deshalb von einem LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer) Übergang. Im Fall des Coumarin entspricht der erste erlaubte elektronische Übergang einem π, π^* Übergang, also einem Übergang zwischen Zuständen, deren Wellenfunktionen in der Molekülebene einen Knoten aufweisen.

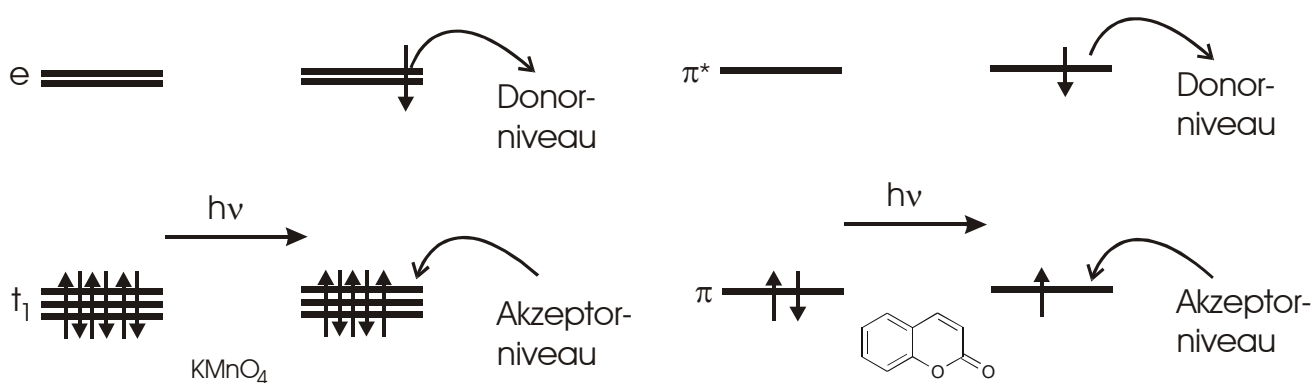


Figur 3.3: Vergleich des Verhaltens von zwei sehr verschiedenen Substanzen in Lösung nach selektiver elektronischer Anregung. Die dicken Balken stehen für die elektronischen Zustände während die fein gezeichneten Balken Schwingungszustände symbolisieren.

In Figur 3.3 sind sowohl die Symbole der Symmetriezustände (1A_1 , 1T_2 bzw. S_0 , S_1 , T_1) als auch jene der Elektronenkonfigurationen ($(t_1)^6, (t_1)^5e^1$ bzw. π^2 , $\pi^1\pi^{*1}$) angegeben. Es fällt auf, dass der S_1 und der T_1 die gleiche Elektronenkonfiguration ($\pi^1\pi^{*1}$) aufweisen. Sie unterscheiden sich nur in der Spinnmultiplizität. Bei Komplexen werden in der Regel die korrekten Bezeichnungen für die Symmetriezustände verwendet, während man bei organischen Molekülen meist die Bezeichnungen S_0 , S_1 etc. für die Singulettzustände und T_1 , T_2 etc. für die Triplettzustände verwendet. Elektronische Anregung führt immer zu neuen "potentiellen" Akzeptorplätzen und zu energiereichen Donorplätzen, wie das im folgenden Schema dargestellt ist. Ob und auf welche Art diese neuen Reaktionsmöglichkeiten genutzt werden können, hängt von den Reaktionsbedingungen, von der spezifischen Elektronendichteverteilung und von der Lebensdauer der entsprechenden Zustände ab. KMnO_4 ist in der Regel sehr photostabil, das heisst, dass es die elektronische Anregungsenergie sehr rasch über interne Konversion wieder abgibt. Coumarin fluoresziert in alkoholischer Lösung kräftig. Es geht aber auch die folgende Reaktion ein:

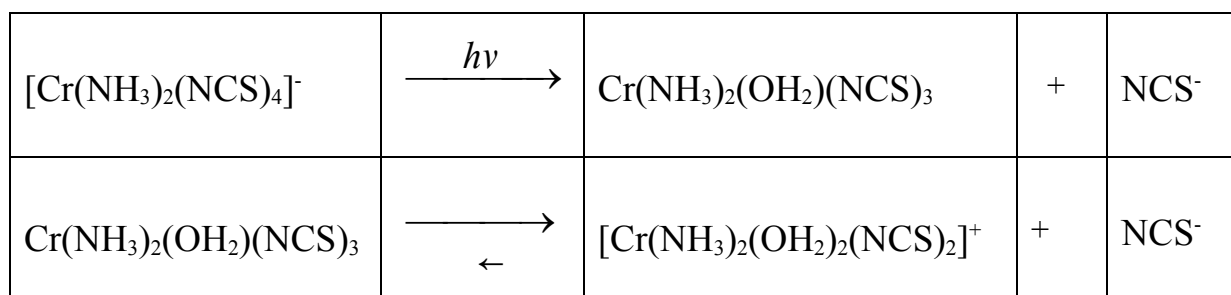


Figur 3.4 zeigt, wie man für beide Moleküle, die neuen Akzeptor und Donorniveaus schematisch beschreiben kann. Um die Reaktivität dieser Zustände besser zu verstehen benötigen wir allerdings genauere Information über die Elektronendichteverteilung. Häufig entscheidet vor allem die Lebensdauer eines Zustandes ob seine spezifischen Eigenschaften in einer chemischen Reaktion genutzt werden können.

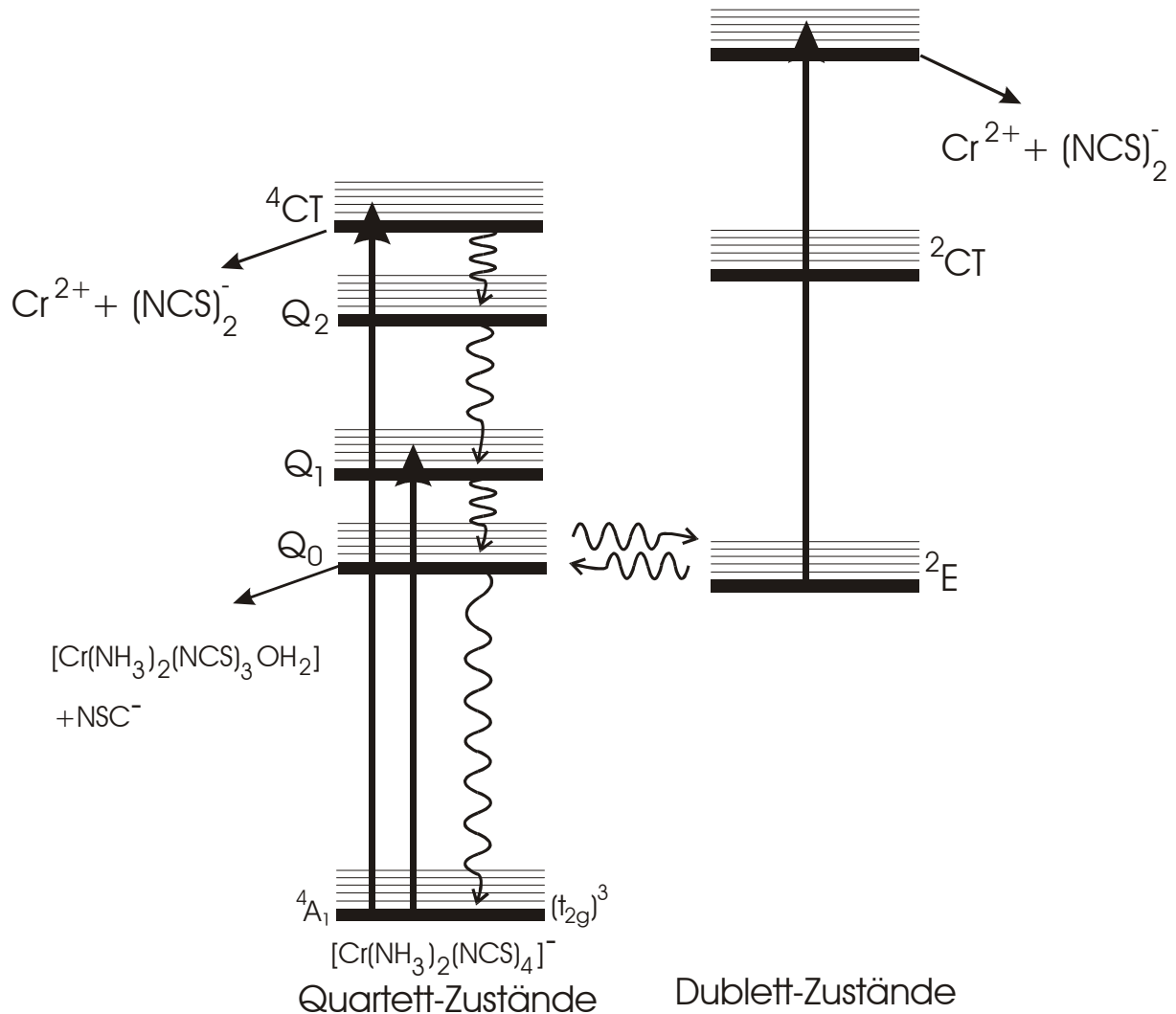


Figur 3.4: Vergleich der Elektronenkonfigurationen im KMnO_4 und im Coumarin.

Ein interessanter Komplex, dessen Photochemie in schwach saurer wässriger Lösung genau untersucht wurde, ist das Reineckesalz $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$. Es reagiert zwischen 316 und 750 nm mit einer konstanten Quantenausbeute von etwa 0.3 unter Abgabe von NCS^- . Die hier angegebene Quantenausbeute bezieht sich auf die Anzahl Mol NCS^- , die pro Einstein absorbiertes Photonen gebildet werden. Bis 400 nm kann die Reaktion wie folgt formuliert werden:



Die elektronischen Zustände des Reineckesalzes sind in Figur 3.5 dargestellt.



Figur 3.5: Quartett (Q_0 , Q_1 , Q_2 , $4CT$) und Dublett ($2E$, $2CT$) Zustände die das photochemische Verhalten des Reinecke Salzes bestimmen. Die elektronische Anregung aus dem Dublett $2E$ Zustand spielt nur bei hoher Lichtleistung eine Rolle.

Wässrige Reineckesalz Lösungen sind in neutraler bis schwach saurer Lösung so stabil, dass ihre langsame Zersetzung in der Regel keine Rolle spielt, falls mit jeweils frisch hergestellten Lösungen gearbeitet wird. Das Thiocyanat kann durch Komplexierung mit Fe^{3+} quantitativ nachgewiesen werden weil der Extinktionskoeffizient von $[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]^-$ bei 450 nm nur ca. $3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und jener von $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ $4'300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ beträgt. Deshalb kann dieses System als Aktinometer verwendet werden. Die in Figur eingezeichnete elektronische Anregung aus dem Dublett $2E$ Zustand spielt nur bei hoher Lichtleistung, wie sie z.B. mit gepulsten Lasern leicht erreicht werden, eine Rolle. Es werden keine neuen Reaktionsprodukte beobachtet. Hingegen ist die Quantenausbeute für die Bildung von freiem NCS^- nicht mehr konstant.

3.3 Lebensdauer von elektronisch angeregten Zuständen

Photochemische Reaktionen sind statistischer Natur. Das heisst, dass wir für ein beliebig herausgegriffenes Molekül lediglich wissen können, mit welcher Wahrscheinlichkeit es im Zeitintervall $(t-\Delta t/2, t+\Delta t/2)$ eine bestimmte Veränderung erfahren wird.

Wir unterscheiden zwischen der *mittleren Lebensdauer* eines Zustands, der mit τ_{Zustand} (häufig verwenden wir einfach τ) bezeichnet wird, und der *natürlichen Lebensdauer* (intrinsic lifetime) τ^0_{Zustand} .

τ = Abklingzeit (mittlere Lebensdauer)

τ^0 = natürliche Lebensdauer (= Abklingzeit die beobachtet würde, wenn es keine konkurrenzierenden Prozesse gäbe)

Wir benötigen einige Begriffe aus der Statistik.

N Teilchen befinden sich zur Zeit t_0 im Zustand Z_2 .

n_1 dieser Teilchen gehen im Zeitintervall Δt_1 unter Aussendung eines Lichtquants in den Zustand Z_1 über.

n_2 dieser Teilchen gehen im Zeitintervall Δt_2 unter Aussendung eines Lichtquants in den Zustand Z_1 über.

usw.

N ist die Summe aller Teilchen. Wenn nach k Zeitintervallen alle Teilchen von Z_2 nach Z_1 gewechselt haben, so gilt:

$$N = \sum_{i=1}^k n_i$$

Die mittlere Zeit \bar{t} , die die Teilchen im Zustand Z_2 verbracht haben, ist somit:

$$\bar{t} = \frac{n_1\Delta t_1 + n_2\Delta t_2 + \dots + n_k\Delta t_k}{N}$$

bzw.

$$\bar{t} = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{N} \Delta t_i$$

n_i/N ist die relative Häufigkeit des i -ten Ereignisses. Entsprechend gilt für die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieses Ereignisses:

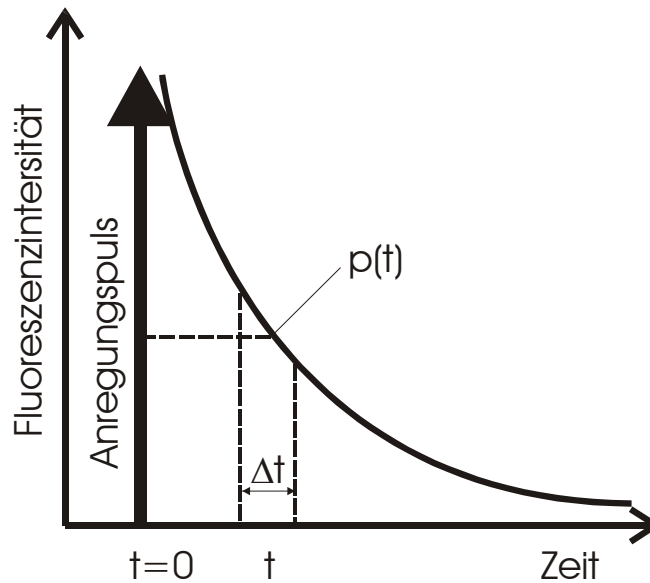
$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}$$

Damit können wir von der mittleren Zeit \bar{t} auf die mittlere Lebensdauer τ übergehen:

$$\tau = \sum_{i=1}^k P_i \Delta t_i$$

Der zeitliche Verlauf des Abklingens der Fluoreszenzintensität und andere

Zeitereignisse werden, wie in Figur 3.6 dargestellt, in der Regel als kontinuierliche Kurven dargestellt (seltener so gemessen!).



Figur 3.6: Beispiel einer Fluoreszenzabklingkurve, nach Anregung durch einen kurzen Puls.

Wir können die Wahrscheinlichkeit für die Emission von Licht im Zeitintervall $(t-\Delta t/2, t+\Delta t/2)$ wie folgt ausdrücken:

$$P(t - \frac{\Delta t}{2} \leq t \leq t + \frac{\Delta t}{2}) = p(t)\Delta t$$

dabei ist $p(t)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte und wir können die mittlere Abklingzeit wie folgt ausdrücken:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} p(t)t dt}{\int_0^{\infty} p(t) dt}$$

Wir nehmen als Beispiel an, dass der Übergang der N Teilchen vom Zustand Z_2 nach Z_1 unter Aussendung eines Photons dem folgenden Geschwindigkeitsgesetz gehorcht:

$$-\frac{dN_{Z_2}}{dt} = kN_{Z_2}$$

Daraus erhalten wir:

$$N_{Z_2}(t) = N_{Z_2}(0)e^{-kt}$$

Wir fragen jetzt nach der mittleren Abklingzeit. Offensichtlich können wir dazu die

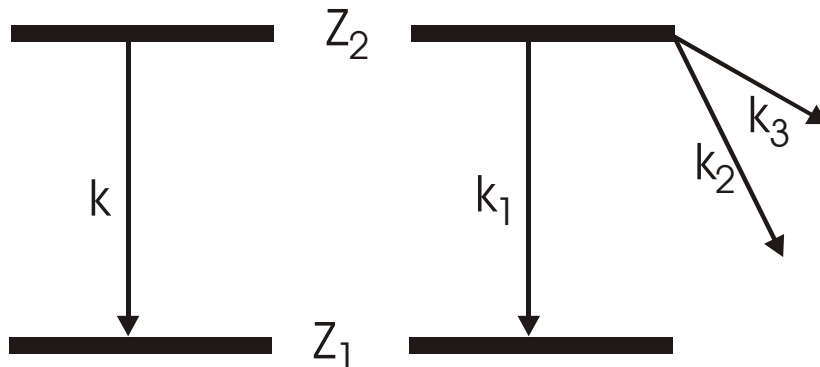
oben hergeleitete Gleichung für τ verwenden:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} N_{Z_2}(t) dt}{\int_0^{\infty} N_{Z_2}(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} N_{Z_2}(0) e^{-kt} dt}{\int_0^{\infty} N_{Z_2}(0) e^{-kt} dt} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-kt} dt}{\int_0^{\infty} e^{-kt} dt} = \frac{1}{k^{-1}} \int_0^{\infty} e^{-kt} dt = \frac{1}{k}$$

Damit haben wir gefunden, dass in Abwesenheit anderer Prozesse gilt:

$$\tau = \frac{1}{k} = \tau^0$$

Weil wir nur ein Ereignis zugelassen haben, nämlich die Lumineszenz, entspricht die mittlere Abklingzeit gerade der natürlichen Lebensdauer. Das ändert sich, wenn wir mehrere Prozesse zulassen, wie in Figur 3.7 rechts illustriert.



Figur 3.7: Relaxation des angeregten Zustandes Z_2 . Links: nur ein Relaxationsweg spielt eine Rolle. Rechts: mehrere Relaxationskanäle spielen eine Rolle.

Wir nehmen jetzt an, dass der angeregte Zustand entlang verschiedener Relaxationskanäle $i = 1, 2, \dots, n$, die alle erster Ordnung in Z_2 sind, deaktiviert werden könne. Dann gilt für das Zeitgesetz:

$$-\frac{dN_{Z_2}}{dt} = (k_1 + k_2 + \dots + k_n) N_{Z_2}$$

$$N_{Z_2}(t) = N_{Z_2}(0) e^{-\sum_{i=1}^n k_i t} = N_{Z_2}(0) e^{-t/\tau}$$

Das heisst, dass für die mittlere Abklingzeit jetzt gilt:

$$\tau = \frac{1}{\sum_{i=1}^n k_i}$$

Entsprechend gilt für die Effizienzen η_j der einzelnen Schritte:

$$\eta_j = \frac{k_j}{\sum_{i=1}^n k_i}$$

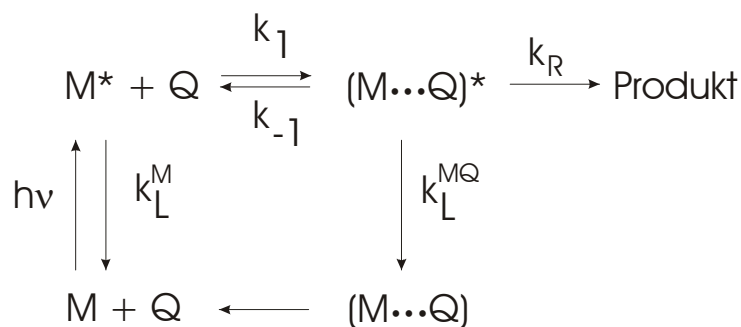
Die natürliche Fluoreszenzlebensdauer τ_F^0 ist direkt mit dem Einsteinkoeffizienten A_{21} für spontane Emission verknüpft. Es gilt:

$$\tau_F^0 = \frac{1}{A_{21}}$$

Dasselbe gilt auf für jede Art von Lumineszenz.

3.4 Bimolekulare Löschprozesse

Figur 3.8 zeigt das Schema eines typischen Löschprozesses. Bei Eigenlöschung ist $Q = M$. Falls gesamthaft keine stoffliche Veränderung vorliegt, so ist das Produkte gleich $M + Q$. Der Zustand $(M \cdots Q)^*$ wird oft als Begegnungskomplex bezeichnet.



Figur 3.8: Schema eines typischen Löschprozesses. Die strahlungslose Relaxation von M^* , die auch in Abwesenheit von Q stattfinden kann, ist nicht eingezeichnet.

Es gibt viele Photochemische Systeme, die so beschrieben werden können. Eine Analyse der Kinetik dieses Reaktionsschemas zeigt, dass die durch Wechselwirkung von M^* mit Q verursachte Verminderung der Lumineszenzausbeute von M^* mit Hilfe des folgenden kinetischen Schemas beschrieben werden kann:

$M^* \rightarrow M + hv'$ Lumineszenz von M^* , Geschwindigkeitskonstante k_L^M

$M^* \rightarrow M$ Strahlungslose Relaxation von M^* , k_{IC}

$M^* + Q \rightarrow M + Q$ Löschen der Fluoreszenz von M^* durch Wechselwirkung mit Q ; Geschwindigkeitskonstante k_q .

Wir untersuchen den Fall, dass k_q von gleicher Grössenordnung ist wie k_1 und dass k_L^{MQ} keine Rolle spielt. Unter diesen Voraussetzungen gilt die folgende Kinetik:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -(k_L^M + k_{IC} + k_q[Q])[M^*]$$

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau'} + k_q[Q]\right)[M^*]$$

Damit gilt:

$$[M^*] = [M^*]_0 \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau'} + k_q[Q]\right)t\right]$$

Die Lumineszenzintensität ist proportional zur Konzentration von M*:

$$I(t) = k_L^M [M^*] = k_L^M [M^*]_0 \exp\left[-\left(\frac{1}{\tau'} + k_q[Q]\right)t\right]$$

Die Lumineszenzabklingzeit ist somit monoexponentiell, mit der Abklingzeit τ :

$$\tau = \frac{1}{\frac{1}{\tau'} + k_q[Q]} = \frac{\tau'}{1 + \tau' k_q[Q]}$$

Daraus folgt die Stern-Vollmer Gleichung für die Lumineszenzabklingzeiten:

$$\frac{\tau'}{\tau} = 1 + \tau' k_q[Q] = 1 + K_{SV}[Q]$$

K_{SV} wird als Stern-Vollmer Konstante bezeichnet. Ob eine Lumineszenzlöschung dieser Gleichung folgt, kann am Einfachsten durch Messen der Lumineszenzabklingzeiten bei verschiedenen Konzentrationen von Q festgestellt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Lumineszenzquantenausbeute Φ_L bei verschiedenen Quencherkonzentrationen zu messen. Wir bezeichnen die Lumineszenzquantenausbeute in Abwesenheit eines Löschmoleküls mit Φ_L'

$$\Phi_L' = \frac{k_L^M}{k_L^M + k_{IC}} = \tau' k_L^M$$

und in Gegenwart desselben mit Φ_L .

$$\Phi_L = \frac{k_L^M}{k_L^M + k_{IC} + k_q[Q]} = \frac{k_L^M}{\frac{1}{\tau'} + k_q[Q]}$$

Daraus folgt die Stern-Vollmer Beziehung für die Lumineszenzquantenausbeuten, bzw. für das Verhältnis der Lumineszenzintensitäten in Abwesenheit und in Gegenwart eines Löschmoleküls Q:

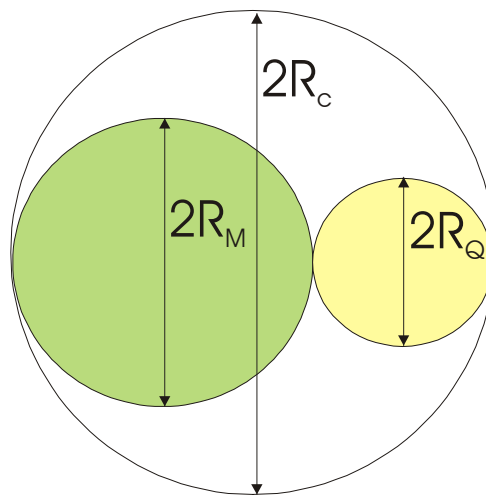
$$\frac{\Phi_L'}{\Phi_L} = \frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau' [Q] = 1 + K_{SV}[Q]$$

Wir wollen als Beispiel für Q Sauerstoffmoleküle setzen und für M den Komplex

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. In diesem Fall luminesziert M^* in Abwesenheit von O_2 mit der Quantenausbeute Φ' . Die Lumineszenz klingt exponentiell mit der Halbwertszeit τ' ab. In Gegenwart von Sauerstoff wird die Lumineszenz des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ effizient gelöscht. Dieser Löschvorgang ist in einem Medium hoher Viskosität und auch bei tieferer Temperatur weniger effizient. Der Grund liegt darin, dass der elektronisch angeregte Komplex und das Sauerstoffmolekül miteinander stoßen müssen, damit Löschung eintritt. Das hat zur Folge, dass der Löschvorgang diffusionskontrolliert ist. Unter der Voraussetzung, dass jeder Stoß erfolgreich gilt, kann k_{-1} in Figur 3.8 vernachlässigt werden und es gilt:

$$k_q = k_1$$

Wir untersuchen zunächst eine Situation, bei der die beiden Spezies M^* und Q als kugelförmig mit den Radien R_M und R_Q beschrieben werden können, wie in Figur 3.9 skizziert.



Figur 3.9: Skizze eines Begegnungskomplexes bei dem die Wechselwirkungsbe-
reiche von M und Q als kugelförmig angenommen werden.

Falls es richtig ist anzunehmen, dass eine Reaktion dann erfolgt, wenn sich die beiden Kugeln berühren, wenn also ihr Abstand $R_c = R_M + R_Q$ beträgt, so gilt:

$$k_q = 4\pi N_L R_c D$$

Wobei D gleich der Summe der Diffusionskoeffizienten D_M und D_Q von M^* und Q ist. N_L ist die Loschmidtsche Zahl.

Für kugelförmige M^* und Q kann der Diffusionskoeffizient nach Stokes-Einstein wie folgt angegeben werden, wobei η gleich der Viskosität der Lösung ist:

$$D = D_M + D_Q = \frac{kT}{6\pi\eta} \left(\frac{1}{R_M} + \frac{1}{R_Q} \right)$$

Diffusionskoeffizienten in Wasser sind bei Raumtemperatur in der Grössenordnung von $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Das hat zur Folge, dass k_q unter diesen Bedingungen in der Grössenordnung von 10^9 bis $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ liegt.

Die Gleichung für k_q kann noch vereinfacht werden, falls R_M und R_Q etwa gleich-gross sind. In diesem Fall gilt mit $R = N_L k$ für k_q :

$$k_q = \frac{8RT}{3\eta}$$

Zahlenwerte: Die Viskosität von Wasser bei Raumtemperatur beträgt etwa 1 centi-Poise ($= 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$). Damit finden wir für k_q bei 25°C :

$$k_q = \frac{8}{3 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}} \cdot 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K} = 6.61 \times 10^6 \frac{\text{m}^3}{\text{mol} \times \text{s}} = 6.61 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Aufgabe 3.3: Berechnen Sie k_q für die Löschung der Lumineszenz von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit O_2 und mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in einer wässrigen Lösung bei Raumtemperatur unter der Annahme, dass die Wirkungsradien der Reaktanden den obigen Vorstellungen entsprechen. Für die Abschätzung der Radien können Sie van der Waals Radien annehmen.

3.4.1 Zeitabhängiger Reaktionsparameter k_q

Bei grosser Konzentration an Löschmolekülen werden Abweichung vom soeben beschriebenen Verhalten beobachtet. Wir stellen uns eine δ -Puls Anregung von M vor. Zu Beginn der Reaktion wird ein effizienteres Löschen der Lumineszenz der so angeregten M^* beobachtet, weil Löschmoleküle, die sich bereits vor der elektronischen Anregung in unmittelbarer Nähe von M^* befunden haben, zu schnellerer Löschung führen. Dieser Effekt klingt mit der Zeit ab. Unter sonst gleichen Bedingungen wie oben erhielt Smoluchowski (Smoluchowski M. V., Z. Phys. Chem. 92 (1927) 129) den folgenden Ausdruck für k_q :

$$k_q(t) = 4\pi N_L R_c D \left(1 + \frac{R_c}{\sqrt{\pi D t}} \right)$$

Für die Fluoreszenzabklingkinetik gilt somit:

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\left(\frac{1}{\tau} + [Q] \int_0^t k_q(t') dt' \right) \right]$$

woraus folgt:

$$I(t) = I_0 \exp[-at - 2b\sqrt{t}]$$

mit

$$a = \frac{1}{\tau} + 4\pi N_L R_c D [Q] \quad \text{und} \quad b = 4\sqrt{\pi D} N_L R_c^2 [Q]$$

Das heisst, dass der Fluoreszenzzerfall nicht mehr einfach exponentiell ist. Die

Konsequenz für den Stern-Volmer Plot ist eine Abweichung von der Geraden bei höheren Löschmolekülkonzentrationen

Aufgabe 3.4: Untersuchen Sie für den Fall der Löschung der Lumineszenz von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit O_2 und mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in einer Lösung bei Raumtemperatur bei welcher Viskosität die Zeitabhängigkeit von k_q noch eine wesentliche Rolle spielt. Wählen Sie für $t' = 1 \mu\text{s}$. Untersuchen Sie den Viskositätsbereich von 0.345 cP (Wert für Acetonitril) bis 1270 cP (Wert für Glycerin) und den Bereich $[Q] = 0$ bis 10^{-4} M. Photophysikalische Daten für $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ finden Sie in C.T. Lin, W. Böttcher, M. Chou, C. Creutz, N. Sutin J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 6536. *Zusatz:* Die Abklingzeit von gut fluoreszierenden organischen Farbstoffen liegt bei etwa 5 ns. Beantworten Sie dieselbe Frage wie oben für diesen Fall unter sonst gleichen Annahmen.

Löschprozess, die auf Protonenübertragung, Elektronenübertragung oder Übertragung von elektronischer Anregungsenergie zurückzuführen sind, werden wir später besprechen.