

4.5 STATIONÄRE FLUORESZENZSPEKTROSKOPIE

Die Anregung von Porphyrinen und Chlorinen aus dem Grundzustand S_0 in einen angeregten Zustand S_x ($x > 1$) führt innerhalb von 10^{-12} bis 10^{-13} Sekunden in den niedrigsten angeregten Singlettzustand S_1 . Die Relaxation in den S_1 -Zustand erfolgt um so schneller, je geringer die Energiedifferenz zwischen den Zuständen S_2 und S_1 ist. Daher kann man an Porphyrinen und Chlorinen nur in Ausnahmefällen Fluoreszenz aus dem S_2 -Zustand beobachten, während bei Bacteriochlorinen mit einer großen Energielücke zwischen S_2 und S_1 die Fluoreszenz aus S_2 deutlich stärker ist.¹

Anschließend erfolgt nach 10^{-8} bis 10^{-9} Sekunden ein vertikaler Übergang in den elektronischen Grundzustand S_0 , wobei die verschiedenen Gerüstschwingungsniveaus des Grundzustands in Abhängigkeit vom Quadrat des Überlappungsintegrals ihrer Wellenfunktionen mit dem schwingungslosen S_1 -Zustand besetzt werden. Man erhält ein Fluoreszenzspektrum, das neben dem Übergang (0-0) auch die längerwelligen Übergänge (0-1), (0-2) und weitere aufweist und ungefähr spiegelsymmetrisch zum Absorptionsspektrum ist. Der Mittelwert von Emissions- und Absorptionspeak wird als Energiedifferenz zwischen $S_{1,0}$ und $S_{0,0}$ herangezogen.

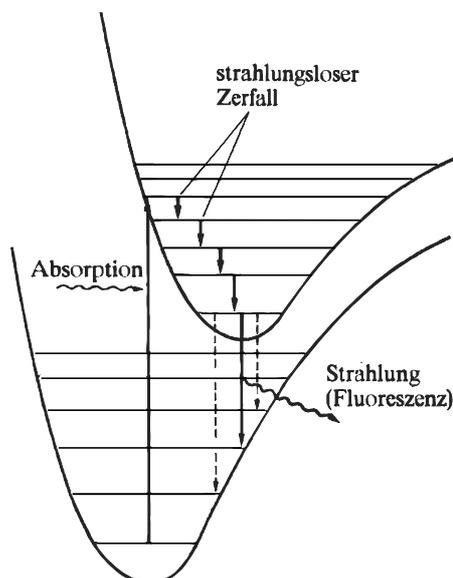


Abbildung 4-54: Strahlungsübergang aus dem ersten angeregten Singlettzustand S_1 in den Grundzustand S_0
(Abbildung aus Ref. 2)

¹ M. Gouterman, in: "The Porphyrins", Band 3, Kap. 1; D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press, New York (1978).

² P. W. Atkins, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie", 1. Aufl., VCH (1987).

Im Fall der Porphyrine handelt es sich beim Übergang von S_1 nach S_0 um einen Q_x -Übergang, bei Chlorinen und Bacteriochlorinen dagegen um einen Q_y -Übergang. Da die in **Abschnitt 4.4.1** beschriebenen Auswahlregeln für die elektronischen Übergänge auch bei der Fluoreszenz gelten, ist die Fluoreszenzintensität bei Chlorinen und Bacteriochlorinen deutlich höher als bei Porphyrinen. In **Abbildung 4-55** sind die Fluoreszenzspektren der Referenzverbindungen **TPC**, **ZnTPC** und **TPB** abgebildet.

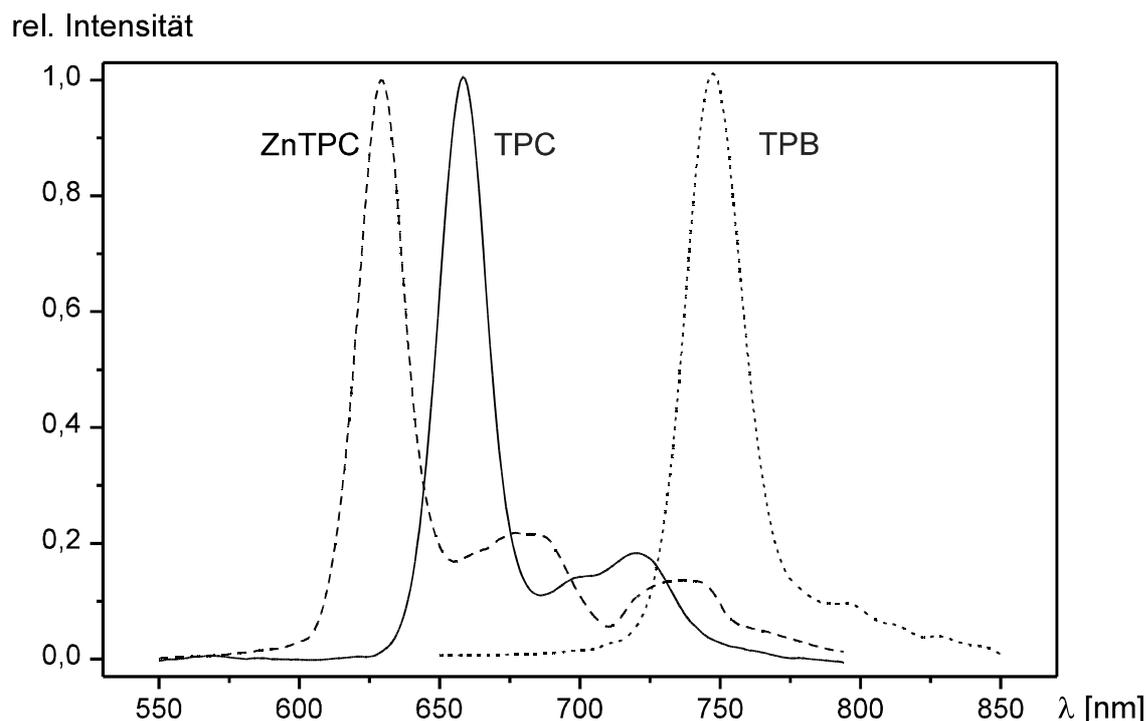


Abbildung 4-55: Fluoreszenzspektren von **TPC**, **ZnTPC** und **TPB** in Dichlormethan

Die Fluoreszenzspektren der untersuchten Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Butylen- und Cyclohexylenbrücke unterscheiden sich in Lage und relativer Intensität der Banden kaum von den Spektren der Tetraphenylverbindungen, allerdings ist bei ihnen durch den gleichzeitig ablaufenden Elektronentransfer aus dem S_1 -Zustand die Gesamtintensität stark vermindert. In direkt verknüpften Diaden ist die Löschung durch den Elektronentransfer so stark, daß keine Fluoreszenz gemessen werden konnte. Die Fluoreszenz-Maxima der $Q_{y(0-0)}$ -Übergänge liegen für Chlorine bei 658 nm, für Zink(II)-Chlorine bei 630 nm und für Bacteriochlorine bei 747 nm.