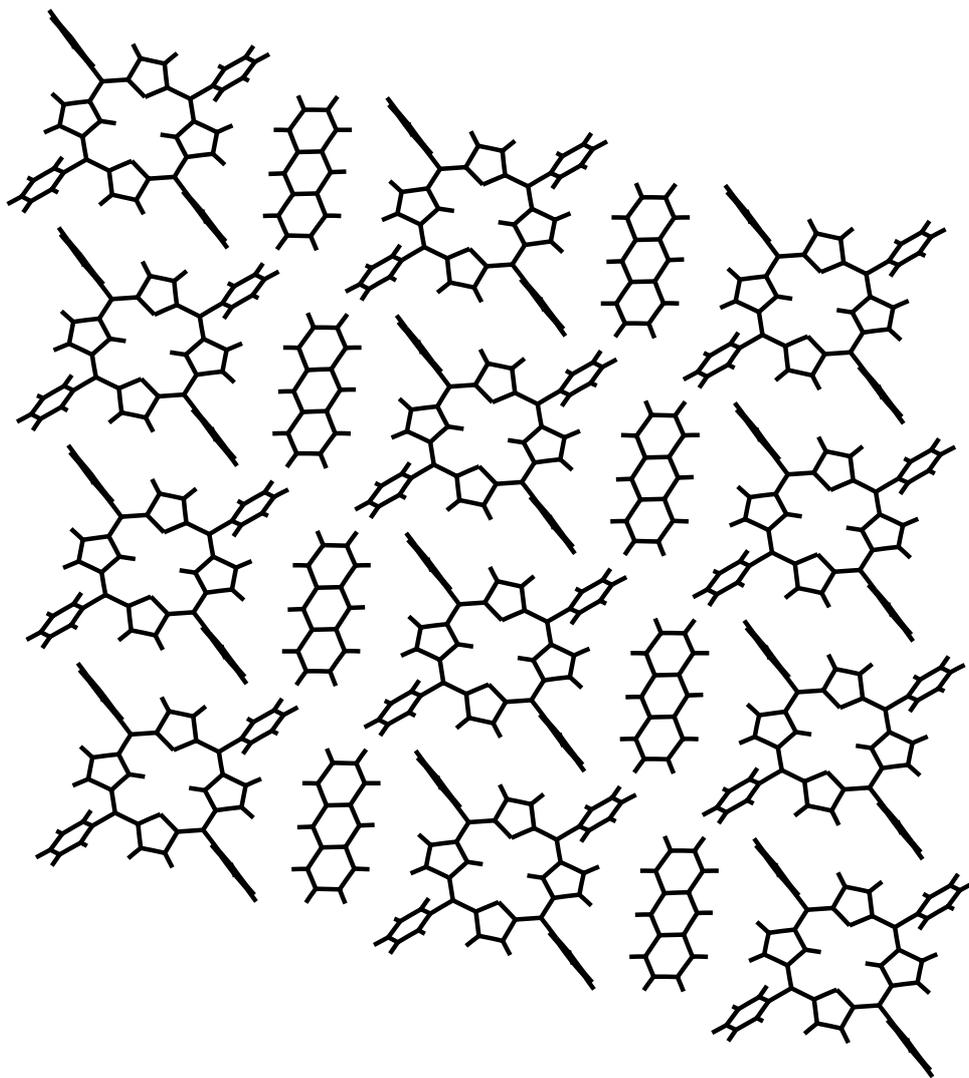


Jens Blömker

Optische und magnetische Untersuchungen
an kristallinem Tetraphenylporphyrin
und TPP-Gast-Klathraten



**Optische und magnetische Untersuchungen
an kristallinem Tetraphenylporphyrin
und TPP-Gast-Klathraten**

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr.rer.nat)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Jens Blömker

aus Backnang

Hauptberichter:	Prof. Dr. H.C. Wolf
Mitberichter:	Prof. Dr. M. Mehring
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. G. Mahler
Tag der mündlichen Prüfung:	10.07.2000

3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2000

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Vorkenntnisse und theoretische Grundlagen	3
2.1	Organische Moleküle und Molekülkristalle	3
2.1.1	organische Moleküle und ihre Anregungszustände	3
2.1.2	organische Molekülkristalle	5
2.2	Feinstrukturaufspaltung im Nullfeld	6
2.2.1	Prinzip der ODMR	7
2.3	Tetraphenylporphyrin	10
2.4	Tetraphenylporphyrin - Gast - Klathrat	12
3	Experimentelles	13
3.1	Apparatur	13
3.1.1	ODMR Apparatur mit Badkryostat für 1,3 K	13
3.1.2	Optische Apparatur mit Durchflußkryostat (5 K bis 300 K)	14
3.2	Meßmethoden	14
3.2.1	Absorptions-Spektroskopie	14
3.2.1.1	UV/VIS-Absorptions-Spektroskopie	14
3.2.1.2	IR-Spektroskopie	15
3.2.2	Emissions-Spektroskopie	15
3.2.2.1	Spektren der gesamten Emission	15
3.2.2.2	Verzögerte Emission	17
3.2.2.3	Transienten	18
3.2.3	Anregungsspektroskopie	19
3.2.4	ODMR (Optisch Detektierte Magnetische Resonanz)	20
3.2.4.1	FDMR (Fluoreszenz Detektierte Magnetische Resonanz)	20

3.2.4.2	DFDMR (Verzögerte Fluoreszenz Detektierte Magnetische Resonanz)	23
3.2.4.3	MIE (Mikrowellen Induzierte Emission)	23
3.3	Kristallzucht und Probenpräparation	23
3.3.1	Zuchtmethoden	24
3.3.1.1	Sublimationszucht	24
3.3.1.2	Lösungszucht	24
3.3.1.3	Zucht auf einem Quarzglasplättchen	24
3.3.2	Untersuchte Proben	25
3.3.2.1	TPP aus der Sublimationszucht	25
3.3.2.2	TPP aus der Lösungszucht	27
3.3.2.3	TPP-Anthrazen-Klathrat	29
3.3.2.4	TPP-Phenanthren-Klathrat	31
3.3.2.5	TPP-Pyren-Klathrat	33
3.3.3	Zusammenfassung der untersuchten Proben	35
4	Meßergebnisse	37
4.1	Reines Tetraphenylporphyrin	38
4.1.1	Tetraphenylporphyrin aus der Sublimationszucht	38
4.1.1.1	IR-Absorptionsmessungen	38
4.1.1.2	Absorptionsmessungen	39
4.1.1.3	Emissions- und Anregungsmessungen	40
4.1.1.4	ODMR-Messungen	41
4.1.2	Tetraphenylporphyrin aus der Lösungszucht	44
4.1.2.1	IR-Absorptionsmessungen	44
4.1.2.2	Absorptionsmessungen	45
4.1.2.3	Emissions- und Anregungsmessungen	46
4.1.2.4	ODMR-Messungen	48
4.2	Tetraphenylporphyrin-Gast-Klathrate	49
4.2.1	Tetraphenylporphyrin - Anthrazen	49
4.2.1.1	IR-Absorptionsmessungen	49
4.2.1.2	Absorptionsmessungen	50
4.2.1.3	Emissions- und Anregungsmessungen	51
4.2.1.4	ODMR-Messungen	53
4.2.2	Tetraphenylporphyrin - Phenanthren	56

4.2.2.1	IR-Absorptionsmessungen	56
4.2.2.2	Absorptionsmessungen	57
4.2.2.3	Emissions- und Anregungsmessungen	58
4.2.2.4	ODMR-Messungen	60
4.2.3	Tetraphenylporphyrin - Pyren	63
4.2.3.1	IR-Absorptionsmessungen	63
4.2.3.2	Absorptionsmessungen	64
4.2.3.3	Emissions- und Anregungsmessungen	65
4.2.3.4	ODMR-Messungen	67
4.3	Zusammenfassung der Meßergebnisse	71
4.3.1	optische Ergebnisse	71
4.3.2	magnetische Ergebnisse	73
5	Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse	75
5.1	IR-Absorptionsmessungen	76
5.1.1	reines Tetraphenylporphyrin	76
5.1.2	Tetraphenylporphyrin-Gast-Klathrat	76
5.2	UV/VIS-Absorptionsmessungen	79
5.2.1	TPP-Anthrazen-Klathrat	79
5.2.2	TPP-Phenanthren-Klathrat	79
5.2.3	TPP-Pyren-Klathrat	79
5.2.4	Zusammenfassung UV/VIS-Absorptionsspektren	83
5.3	Emissions- und Anregungsmessungen	84
5.4	ODMR-Messungen	92
5.4.1	reines Tetraphenylporphyrin	92
5.4.2	Tetraphenylporphyrin-Gast-Klathrat	94
6	Zusammenfassung	99
	Tabellenverzeichnis	101
	Abbildungsverzeichnis	102
	Literaturverzeichnis	105
	Lebenslauf	109
	Danksagung	110

Kapitel 1

Einleitung

Die Porphyrinmoleküle haben in der Natur unter anderen zwei wichtige Funktionen: Transport von Sauerstoff und die Photosynthese.

Tetraphenylporphyrin (TPP) als eines der einfachsten Porphyrine ist seit langem ein wichtiges Modellmolekül, obwohl es in der Natur nicht vorkommt.

Es existieren daher viele Meßdaten optischer und magnetischer Natur in den verschiedenen Formen (kristallin ([1], [2] und [3]), amorph und in fester Lösung ([4], [5] und [6])).

In dieser Arbeit sollen die niedrigsten elektronischen Zustände von TPP im Kristall untersucht werden. Dazu wurden neben den zwei reinen Kristallmodifikationen des TPP drei TPP-Gast-Klathrate untersucht, um Änderungen der elektronischen Zustände in diesen "molekularen Schwämmen" zu erreichen und somit die Auswirkung auf diese Zustände von Struktur und Nachbarn zu bestimmen.

Neu ist der Versuch das TPP, bisher in Shpolskii-Matrizen ([6] und [7]) eingebaut, in einer geordneten Umgebung, einem TPP-Gast-Klathrat (siehe hierzu [8], [9], [10], [11] und [12]), unterzubringen. Damit bietet sich die Möglichkeit, über den Gast im Klathrat, gezielt die Umgebung und den Abstand der TPP-Moleküle und damit deren elektronische Struktur zu ändern.

Voraussetzung für dieses Vorhaben sind Gastmoleküle, deren Anregungszustände oberhalb der des TPP liegen.

Aus dem großen Sortiment der TPP-Gast-Klathrate wurden Klathrat-Kristalle mit aromatischen Gästen (Anthrazen, Phenanthren und Pyren) gewählt, da sie obige Voraussetzung besitzen. Ihre spektralen Eigenschaften sind sehr gut bekannt. Die Absorptions- und Infrarotspektren dieser Gäste können mit denen der neu gebildeten Kristalle verglichen und Rückschlüsse aus beobachteten Phänomenen gezogen werden.

Dabei war anfangs nicht klar, ob sich Klathratkristalle bilden und falls, in welchem Verhältnis TPP und Gast im Kristall eingebaut sind.

Die Bildung eines Tetraphenylporphyrin - Gast - Klathrats ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt.

Im Laufe dieser Arbeit ist es gelungen, TPP-Gast-Klathrate mit einem Verhältnis von TPP zu Gast von 1:1 herzustellen, ihre Struktur aufzuklären und die Singulett- und Triplettanregungszustände zu vermessen.

Weiterhin gelang es, eine Systematik der Werte der Anregungszustände des TPPs zu finden, wobei die Lokalisierung der Anregung auf dem Porphyringerüst signifikant von der sterischen Stellung der Seitengruppen und Planarität des TPP abhängt.

Höherenergetische Banden die bei idealen einkomponentigen Systemen nicht auftreten dürfen, konnten als Oberflächenkristallphasen mit verminderter Gastkonzentration erklärt werden.

Kapitel 2

Vorkenntnisse und theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die Kenntnisse über die in dieser Arbeit benutzten Materialien und Meßmethoden kurz dargestellt werden. Für über diese Punkte hinaus gehende Fragen und Kenntnisse sei auf Review-Artikel und weiterführende Literatur verwiesen.

2.1 Organische Moleküle und Molekülkristalle

Um einen umfassenden Einblick in die Welt der Atome und Moleküle zu bekommen, bieten die Lehrbücher von Haken und Wolf ([13] und [14]) eine gute Möglichkeit. Hier sind die theoretischen Konzepte und experimentellen Methoden organischer Moleküle und Molekülkristalle dargestellt.

2.1.1 organische Moleküle und ihre Anregungszustände

In Abbildung 2.1 sind die Energieniveaus der Singulett und Triplett-Systeme eines Moleküls dargestellt.

Ohne äußere Beeinflussung befindet sich das Molekül in seinem Grundzustand S_0 . Durch optische Anregung (findet im Allgemeinen durch die Absorption eines Lichtquants genügend hoher Energie statt) wird es in einen angeregten Zustand eines Singulettsystems (S_x $x = 1, 2, \dots$) gebracht. Von diesem Zustand fällt das Molekül in den tiefsten angeregten Singulett-Zustand S_1 durch den strahlungslosen Prozeß der inneren Konversion (*IC*). Es gibt zwei Möglichkeiten, des weiteren Zerfalls. Zum einen kann es mittels der *Fluoreszenz* ein Lichtquant aussenden und in einen Schwingungszustand des Grundzustands S_0 gelangen. Als zweite Wahl bleibt der Mechanismus des *Inter-System-Crossings (ISC)*, bei dem

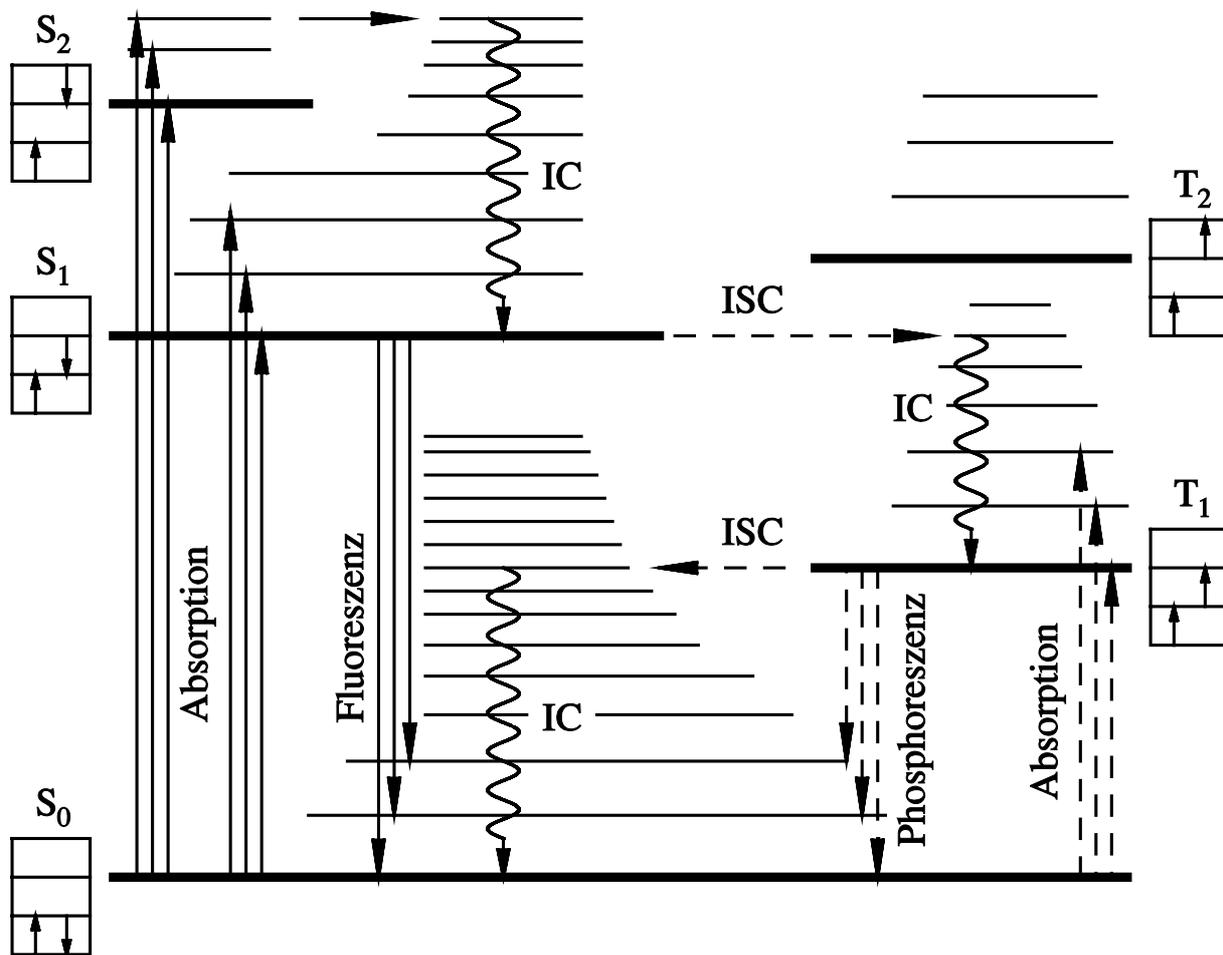


Abb. 2.1: Energienivauschema eines Moleküls.

Dargestellt sind Singulett- und Triplett-System und die möglichen Prozesse, die in und zwischen diesen Systemen stattfinden können.

das Molekül aus dem Singulett-Zustand S_1 in einen Triplett-Zustand T_n ($n = 1, 2, \dots$) und dessen vibronische Struktur wechselt. Bei diesem Vorgang klappt der Spin des beteiligten Elektrons um. Dieses Umlappen ist normal verboten und findet nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit, die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung ermöglicht wird, statt.

Analog zum Singulett-System gelangt die Anregung des Moleküls durch die innere Konversion in den tiefsten Triplett-Zustand T_1 . Von dort kann es seine verbliebene Energie durch Aussendung eines Lichtquants loswerden. Bei diesem Prozeß (*Phosphoreszenz*), gelangt das Molekül wieder in den Grundzustand S_0 , es ist also wieder ein Spinumklapp notwendig. Dieser Vorgang ist eigentlich verboten, wird aber wie zuvor durch das *ISC* die Spin-Bahn-Wechselwirkung ermöglicht. Als Konkurrenz zur *Phosphoreszenz* ist direktes *ISC* zurück in Schwingungszustände des Singulett-Grundzustands S_0 möglich, wobei die restliche Energie strahlungslos abgegeben werden kann. Dieser Konkurrenzprozeß wird

bei niedriger energetischen Lage des tiefsten Triplett-Zustand T_1 immer bedeutender, das heißt, die Phosphoreszenz wird bei längeren Wellenlängen schwächer, da die strahlungslosen Prozesse stärker werden.

Durch die kleine Wahrscheinlichkeit, mit der *Phosphoreszenz*-Übergang stattfindet, ist die Lebensdauer des Triplett-Zustands sehr viel höher als die des Singulettzustands. Die typischen Lebensdauer von Triplettzuständen bei organischen Molekülen betragen wenige Millisekunden bis Sekunden, während die Singulett-Zustände weitaus kürzere Lebensdauern von Nano- bis Picosekunden besitzen können.

2.1.2 organische Molekülkristalle

Betrachtet man nicht einzelne organische Moleküle, sondern Moleküle in Kristallen, so bilden sich durch die schwache *Van der Waals Wechselwirkung*, mit der der Kristall zusammengehalten wird, aus den Energie-Niveaus der einzelnen Moleküle *Energiebänder*, deren energetische Lage sich unter bestimmten Bedingungen (z.B. durch exzitonische Effekte, Exzimer-Bildung, CT-Komplexe) stark verändern kann.

Diese Bänder sind nun nicht mehr an ein Molekül lokalisiert, sondern im gesamten Kristall ausgedehnt. Damit sind bewegliche Anregungszustände, sogenannte *Exzitonen*, möglich, die durch den Kristall wandern können. Im Falle von organischen Molekülkristallen handelt es sich um Frenkel-Exzitonen, bei denen die elementare Anregung diejenige eines Moleküls ist. Sie entstehen durch die Anregung eines gebundenen Elektrons in einen höheren Energiezustand. Allerdings ist es nicht frei von dem zurückbleibenden Loch. Ein Exziton ist also ein zwei-Teilchen-Zustand, dessen Spin-1/2-Teilchen (Loch und Elektron) sich zu einem Gesamtspin 0 (einem *Singulett*-Exziton) oder einem Gesamtspin 1 (einem *Triplet*-Exziton) kombinieren. Da die *Triplet*-Exzitonen durch den verbotenen Übergang vom Triplet zum Singulett langlebig sind, können auch sie während ihrer Lebensdauern gewisse Strecken durch den Kristall wandern. Dabei werden sie besonders durch Energiesenken, hervorgerufen durch Kristallfehler oder andere Exzitonen, angezogen und zerfallen dort. Treffen sich nun zwei Exzitonen während ihrer Lebensdauer, so kombinieren sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Die Energie des dabei entstehenden Zustands ist die Summe der Energien der einzelnen Exzitonen, ebenso der Spin, der zu einem *Quintett* (Spin 2), *Triplet* (Spin 1) oder *Singulett* (Spin 0) wird. Die Kombination zweier *Triplet-Exzitonen* zu einem *Singulett* führt zu einen hochenergetischen Singulett-Zustand, der strahlungslos in den tiefsten angeregten Singulettzustand S_1 zerfällt. Der anschließende strahlende Zerfall dieses Zustands wird als *verzögerte Fluoreszenz* bezeichnet.

2.2 Feinstrukturaufspaltung im Nullfeld

Wie zuvor erwähnt, gibt es in organischen Molekülkristallen Triplett-Zustände, die durch ein Elektron-Loch-Paar (*Exziton*) oder zwei ungepaarte Elektronen (auf einem Molekül) entstanden sind. Der Spin dieser Zustände ist $S=1$, und durch die Kopplung der magnetischen Momente mit den Elektronenspins sind diese Zustände paramagnetisch. Jeder Elektronenspin führt sein eigenes dipolfrmiges Magnetfeld mit. Somit wechselwirken der Spin eines Elektrons mit dem Magnetfeld des anderen. Diese *Dipol-Dipol-Wechselwirkung* führt zu einer energetischen Aufspaltung des Triplettzustands in drei Subniveaus ohne äußeres Magnetfeld.

Die Bestimmung der energetischen Aufspaltung lässt sich aus dem Dipol-Dipol-Wechselwirkungsoperator \hat{H}^{SS} und der zeitunabhängigen Schrödingergleichung erreichen.

$$\hat{H}^{\text{SS}}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

$$\text{mit } \hat{H}^{\text{SS}} = \frac{\hat{\underline{\mu}}_1 \hat{\underline{\mu}}_2 r^2 - 3 \left(\hat{\underline{\mu}}_1 \underline{r} \right) \left(\hat{\underline{\mu}}_2 \underline{r} \right)}{r^5}$$

$$\text{und } \hat{\underline{\mu}}_i = -g_i \cdot \mu_B \cdot \hat{\underline{S}}_i \quad \text{für } i = 1, 2$$

wobei μ_B das *Bohrsche Magneton* und g_i der *Land-Faktor* des Elektrons ist.

Gibt es keine schweren Atome im Molekül, so kann man die Spin-Bahn-Kopplung vernachlässigen und die Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ in einen Spinanteil $|\sigma\rangle$ und einen Ortsanteil $|\phi\rangle$ separieren ($|\Psi\rangle = |\sigma\rangle |\phi\rangle$). Setzt man einen über den Ort gemittelten Spinoperator H_ϕ^{SS} in Gleichung 2.1 ein, so erhält man den *Feinstrukturtensor* $\underline{\underline{F}}$.

$$\hat{H}_\phi^{\text{SS}}|\sigma\rangle = E|\sigma\rangle \quad (2.2)$$

$$\text{mit } \hat{H}_\phi^{\text{SS}} = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \hat{\underline{S}} \cdot \underline{\underline{F}} \cdot \hat{\underline{S}}$$

Transformiert man den Feinstrukturtensor auf seine Hauptachsenform, so lässt er sich durch die beiden *Feinstrukturparameter* D und E beschreiben (zur quantenmechanischen Betrachtung siehe [15]).

$$\underline{\underline{F}} = \frac{g^2 \mu_B}{2} \begin{pmatrix} \frac{\langle \phi | r^2 - 3x^2 | \phi \rangle}{r^5} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\langle \phi | r^2 - 3y^2 | \phi \rangle}{r^5} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\langle \phi | r^2 - 3z^2 | \phi \rangle}{r^5} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{3}D - E & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}D + E & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}D \end{pmatrix}$$

$$\text{Sp} \underline{\underline{F}} = 0$$

$$\text{mit } D = \frac{g^2 \mu_B}{2} \frac{2 \langle \phi | r^2 - 3z^2 | \phi \rangle}{3 r^5} \quad \text{und} \quad E = \frac{g^2 \mu_B}{2} \frac{2 \langle \phi | y^2 - x^2 | \phi \rangle}{3 r^5}$$

Dabei wird das Koordinatensystem normalerweise so in das Molekül gelegt, daß $|D| > 3|E|$ gilt. Die *Feinstrukturparameter* D und E beschreiben die örtliche Verteilung des Triplett-Zustands in gemittelter Form.

- Ist der Zustand kugelsymmetrisch, so ist $D = 0$ und automatisch $E = 0$.
- Bei Molekülen mit ebenen π -Elektronensystemen (z.B. Anthrazen, Tetraphenylporphyrin und anderen diskusförmigen Molekülen) wird das Koordinatensystem sinnvollerweise so gewählt, daß die z -Achse senkrecht zur Molekülebene steht. Damit ist $z \approx 0$ und $D > 0$ sowie $D \sim \frac{1}{r^3}$. Hieraus ist ersichtlich, daß D die Delokalisierung der Elektronen aus der Molekülebene (x - y -Ebene) und E die Asymmetrie in x - y -Richtung innerhalb der Ebene beschreiben.
- Besitzt das Molekül ein Triplettssystem, dessen Feinstrukturtensor auf Grund der Molekülsymmetrie zigarrenförmig ist, so legt man die z -Achse parallel zur Molekülachse. Die Folge ist, daß $D < 0$ ist. Ist das System zylindersymmetrisch ($E \approx 0$), so lassen sich die ungepaarten Elektronen mittels eines Punkt-Dipol-Modell als punktförmige Dipole im Abstand $r = a$ betrachten.

In folgender Abbildung 2.2 sind die Energieeigenwerte E_n des Feinstrukturensors der Nullfeldaufspaltung dargestellt. Die Resonanzenergien entsprechen den Energiedifferenzen der Subniveaus und betragen $|E|$, $|D| - |E|$ und $|D| + |E|$.

2.2.1 Prinzip der ODMR

Eine Untersuchung des Triplettzustands eines Moleküls bietet die **O**ptische **D**etektierte **M**agnetische **R**esonanz (ODMR). Mit dieser Variante der magnetischen Elektronenspinresonanz werden durch Mikrowellen geeigneter Wellenlänge Übergänge zwischen den Subniveaus des Triplettzustands induziert. Diese Übergänge bewirken eine Intensitätsänderung der optischen Übergänge (Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Absorption, ...) im Molekül. Folgende Abbildung 2.3 zeigt das Grundprinzip der ODMR.

Betrachtet man ein Ensemble von Molekülen, so befinden sich sie entweder im Grundzustand mit der Konzentration $[S_0]$ oder im tiefsten Triplettzustand $[T_1]$, unter der Annahme, das alle anderen Zustände schnellzeitig gegenüber T_1 sind. Da die Anzahl der Moleküle konstant ist gilt $[S_0] + [T_1] = 1$ mit $[T_1] = [T_x] + [T_y] + [T_z]$. Mit dem Zusammenhang $\Delta I_{\text{opt. Übergang}} \sim \Delta[\text{Startniveau des opt. Übergangs}]$ und der Abbildung 2.3 findet man folgende Zusammenhänge zwischen der Triplettänderung $\Delta[T_1]$ und den Intensitäten der optischen Übergänge:

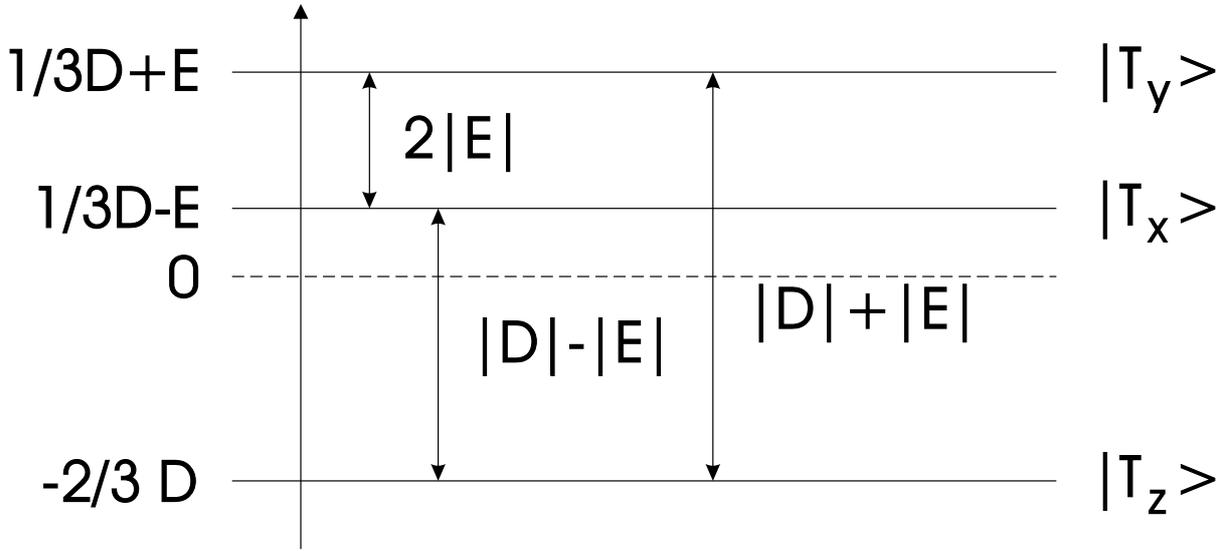


Abb. 2.2: Nullfeldaufspaltung des Triplettzustands:

$|T_x \rangle$, $|T_y \rangle$ und $|T_z \rangle$ sind die Nullfeldspinfunktionen, $2|E|$, $|D| - |E|$ und $|D| + |E|$ die in der ODMR beobachteten Energien der Resonanzfrequenzen.

Phosphoreszenz	ΔI_{PDMR}	$\sim \Delta[T_1]$
Fluoreszenz	$\Delta I_{\text{FDMR}} \sim \Delta[S_0]$	$\sim -\Delta[T_1]$
Absorption	$\Delta I_{\text{ADMR}} \sim \Delta[S_0]$	$\sim -\Delta[T_1]$
verz. Fluoreszenz	ΔI_{DFDMR}	$\sim \Delta[T_1]^2$

Für weiterführende Betrachtungen sei hier auf die Lektüre der Arbeiten von Hoff [16], Speer [17] und Groß [18] [19] verwiesen.

Um durch resonante Mikrowelleneinstrahlung eine Änderung der Triplettkonzentration zu erreichen müssen die Triplettsubniveaus T_i unterschiedliche Zerfallsraten k_i besitzen, da dann die Umbesetzung eine veränderte Gesamttreplettlebensdauer bewirkt ($\rightarrow k_i \neq k_j$). Ebenso müssen die verschiedenen Triplettsubniveaus unterschiedliche Besetzungszahlen n_i haben, da sonst keine Umbesetzung zwischen zwei schon gleichbesetzten Niveaus möglich ist. Für unterschiedliche Besetzungszahlen muß gelten $p_i/k_i \neq p_j/k_j$. Die stärksten ODMR-Intensitäten erhält man bei tiefsten Temperaturen, da dort die Spin-Gitter-Relaxation so klein wird, so daß sie vernachlässigt werden kann. Bei höheren Temperaturen führt sich durch die geringen Energiedifferenzen zwischen den Subniveaus zu einer Gleichbesetzung (schon bei einer Temperatur von 5 K beträgt der Boltzmann-Faktor bei einer typischen Aufspaltung von 1000 MHz 0,99).

Sind all diese Bedingungen erfüllt, so erwarten man ein ODMR-Spektrum wie in Abbildung 2.4.

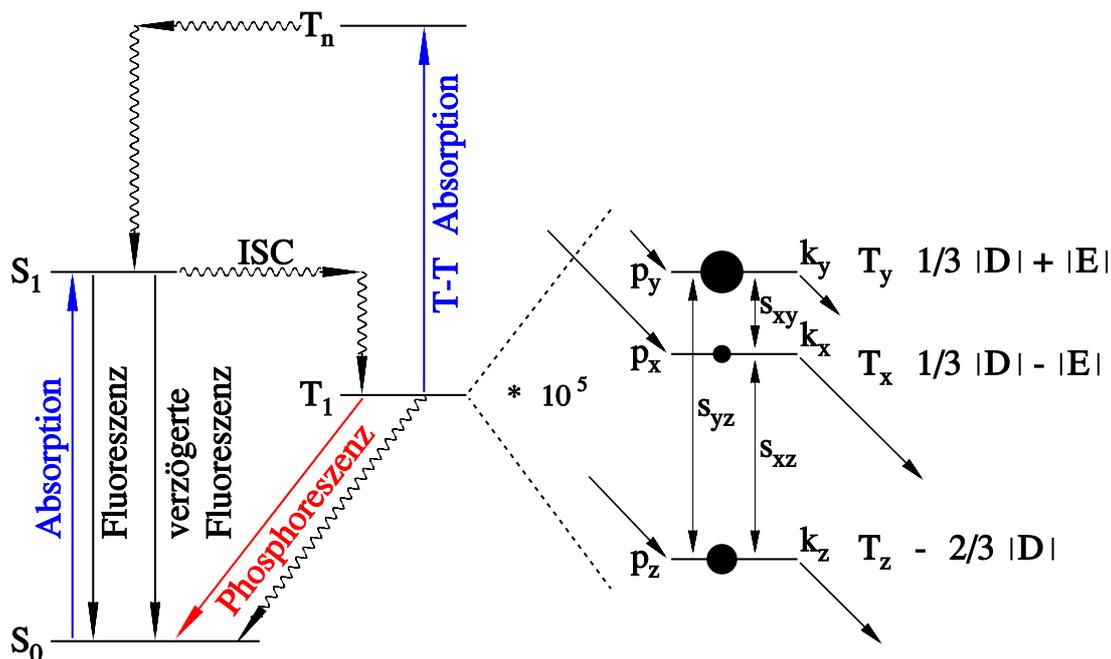


Abb. 2.3: Prinzip der ODMR:

Bevölkerung der T_i -Subniveaus durch die Bevölkerungsrate p_i ; Entvölkerung durch die Raten k_i ; Besetzungszahlen n_i werden durch die Größe der Kreisflächen symbolisiert; Die Einstrahlung resonanter Mikrowellen beeinflusst mit den Übergangsraten s_{ij} dieses Gleichgewicht.

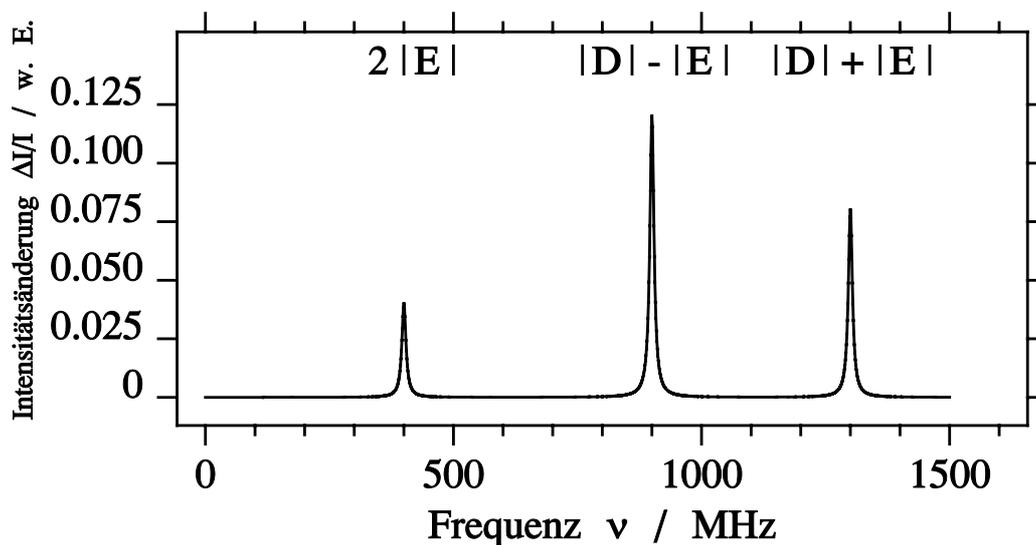


Abb. 2.4: Idealisertes ODMR-Spektrum:

Beim Durchfahren der Mikrowellenfrequenzen wird an den Resonanzfrequenzen $2|E|$, $|D| - |E|$ und $|D| + |E|$ eine Änderung der Intensität beobachtet, die sich auf eine Änderung der Triplettkonzentration bzw. der Triplettsubniveaus zurückführen läßt.

2.3 Tetraphenylporphyrin

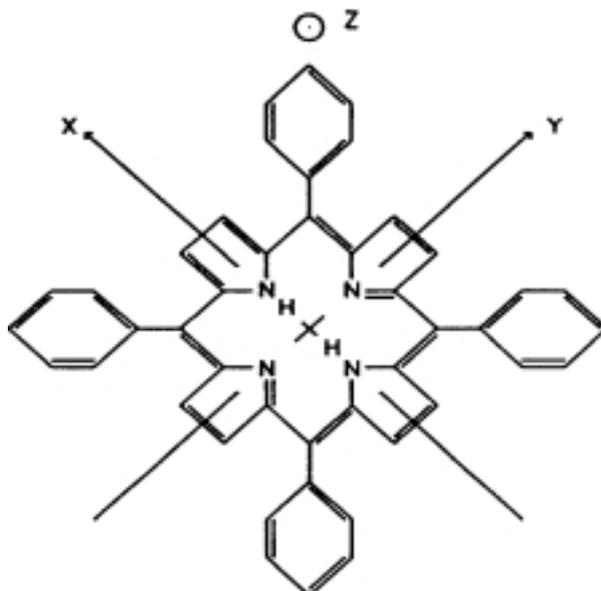


Abb. 2.5: Das Tetraphenylporphyrin-Molekül mit seinen Molekülachsen.

Tetraphenylporphyrin kommt in der Natur nicht vor. Es besteht aus einem Porphyrin-Ring, einem der Grundbausteine der Chlorophylle und anderer in der Natur vorkommenden Stoffe (z.B. dem Häm, im Hämoglobin), an dessen vier Methinbrücken (-C=) jeweils ein Phenylring hängt. Die Phenylringe sind in freien Molekül um 90° gegenüber der Porphyrinebene gedreht ist.

Abbildung 2.6 zeigt typische Emissionsspektren eines *free base*-Porphyrin (zwei zentrale Wasserstoffatome im Porphyrinring siehe Abbildung 2.5). Alle *free base*-Porphyrine zeigen in Absorption ein, im sichtbaren Bereich (von 15000 cm^{-1} bis 21000 cm^{-1}) liegendes, aus vier Banden bestehendes System (die Q-Bande) und ein extrem starkes, Soret-Bande genanntes Maximum bei 24000 cm^{-1} [21]. Die Fluoreszenzspektren (im Bereich von 13000 cm^{-1} bis 15000 cm^{-1}) und die Phosphoreszenzspektren (bei 11650 cm^{-1}) bestehen je aus zwei Banden, deren Komponenten um 1500 cm^{-1} getrennt sind. Dies entspricht dem Abstand der Maxima in der Q-Bande der Absorption [20].

Als Übersichtsartikel für die Spektren von TPP und anderen Porphyrinen seien die Veröffentlichungen von Goutermann [22] und Rabinowitch [23] sowie einer Zusammenstellung von Goutermann [24] empfohlen.

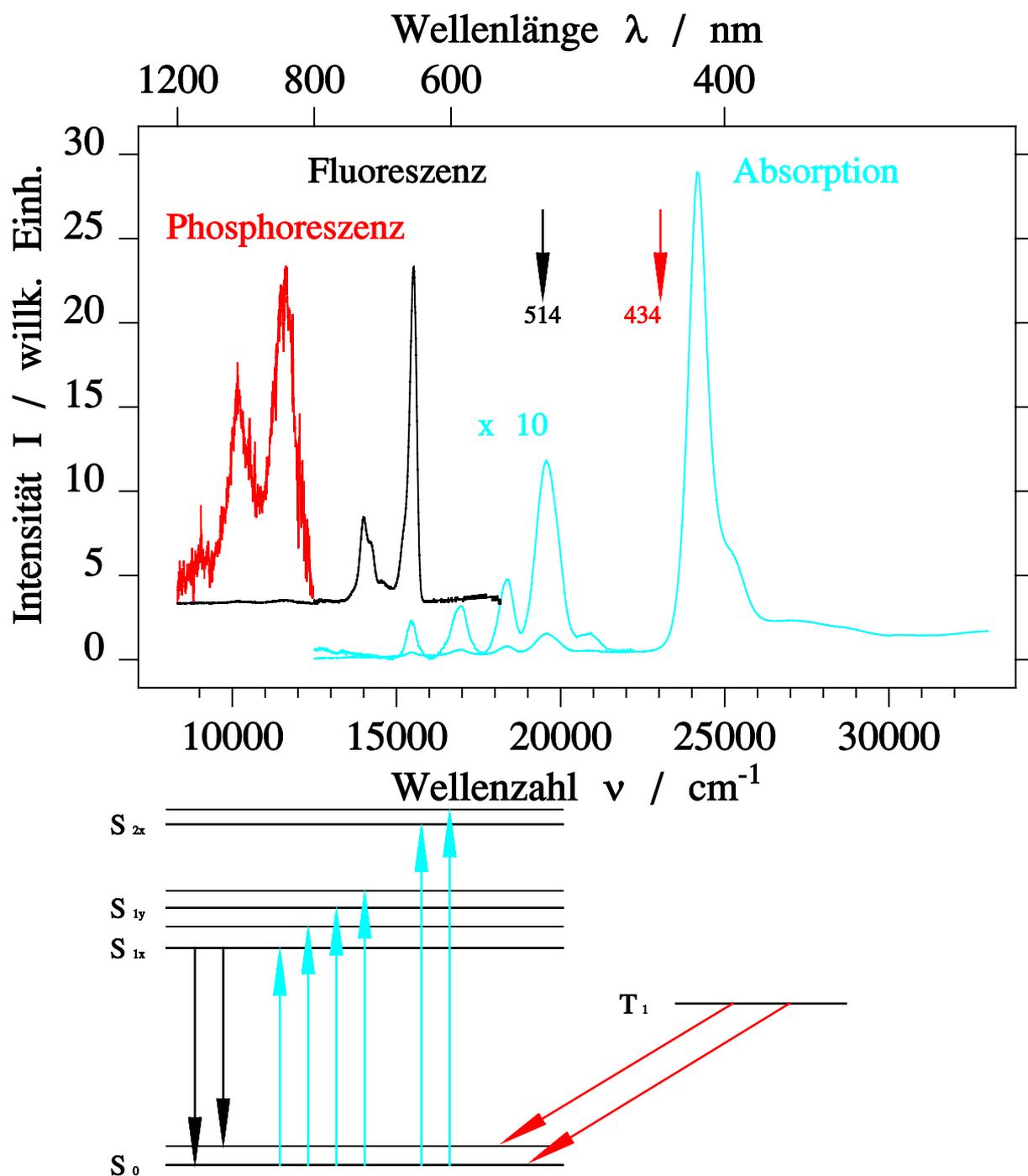


Abb. 2.6: Phosphoreszenz (bei 77 K in MTHF [20]), Fluoreszenz (bei 5 K in EPA) und Absorptionsspektrum (bei 295 K in EPA) von Tetraphenylporphyrin in Lösung aus [21] und [20].

2.4 Tetraphenylporphyrin - Gast - Klathrat

Der Begriff „Klathrat“ wird in dieser Arbeit als genereller Begriff für den Einschluß von Gastmolekülen in einem kristallinen Verband von Gastgebermolekülen (TPP).

a) Methode der Klathratzucht:

Die Bildung geschieht mittels Lösungskristallzucht (z.B. Toluol, Xylol [10]) wobei das Tetraphenylporphyrin aus dem flüssigen Gastes rekristallisiert wird. Bei höher schmelzenden Gästen geschieht die Zucht aus gemeinsamen Lösungen in Lösungsmitteln, die sich nicht einbauen lassen (z. B. Mesitylen).

b) Einbau der Gäste durch Aufweitung der Kanäle:

Abbildung 2.7 a) zeigt die Lage der Tetraphenylporphyrin-Moleküle im Kristall. Blickt man entlang der Porphyrinebene (a-Achse), so lassen sich TPP-Stapel in der b-c-Ebene bilden. Diese TPP-Stapel findet man ebenfalls in den Klathrat-Kristallen vor (siehe Abbildung 2.7 b)). Hier sind sie allerdings entlang der c-Achse auseinandergezogen und bilden Kanäle.

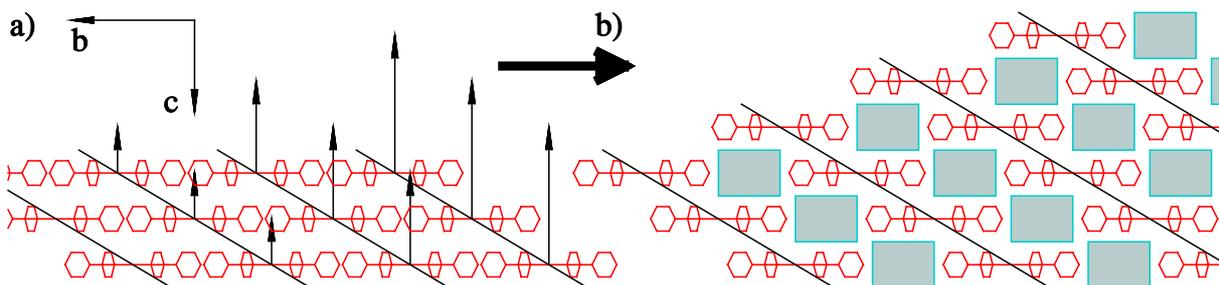


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Bildung eines Klathrats:

- a): reines TPP: die Moleküle sind in Stapeln in der b-c-Ebene angeordnet
- b): Bildung der Kanäle im Kristall durch Auseinanderziehen der TPP-Stapel.

In die aufgeweiteten Kanäle bauen sich die Gastmoleküle ein. Dabei sind ein bis fünf Gastmoleküle pro Tetraphenylporphyrin beobachtet worden [10]. Die Packung der Moleküle entlang der Kanäle zeigt eine eindimensionale Anordnung der Gäste im Klathrat im Gegensatz zu anderen Klathrat-Verbindungen (Werner Komplexen [25], Cyclophosphazen [26], Perhydrotriphenylen [27], Cyclotrimeratrylen [28], Triphenylmethan [29], Tri-O-Thymotid [30] und zahllose „hexa-Hosts“ [31]), die effizient Packungen in drei Dimensionen erreichen. Zusätzlich zu dieser eindimensionalen Anordnung können auch Kanäle in der gleichen TPP-Ebene in einer zweiten Ausrichtung (in Abbildung 2.7 von 8-Uhr-nach 2-Uhr-Stellung 60°) ausgebildet werden [10]. So erhält man eine zweidimensionale Packung der Gastmoleküle im TPP.

Kapitel 3

Experimentelles

Für diese Arbeit wurde neben den begleitenden Meßmethoden der Infrarot- und UV/VIS-Absorptions-Spektroskopie vor allem optische Emissions- und Anregungs-Spektroskopie und Optisch Detektierte Magnetische Resonanz (ODMR) angewendet.

3.1 Apparatur

Zunächst sollen die wesentlichen Meßapparaturen für die verwendeten Spektroskopiemethoden beschrieben werden.

Zur Verfügung standen zwei Anlagen, an denen sowohl die optischen Experimente als auch die magnetischen Untersuchungen durchgeführt wurden.

Diese beiden Anlagen unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihr Kryostatsystem, mittels dessen sich die untersuchten Proben bei Temperaturen von 1,3 K bzw. im Temperaturbereich von 5 K bis 295 K (Raumtemperatur) untersuchen ließen.

3.1.1 ODMR Apparatur mit Badkryostat für 1,3 K

Die Proben werden in dieser Apparatur in suprafluidem Helium bei einer Temperatur von 1,3 K untersucht. Die Messung in suprafluidem Helium ($T < T_C = 2,2$ K) hat neben der niedrigen Temperatur zwei weitere Vorteile: Durch die sehr hohe Wärmeleitfähigkeit in diesem Zustand bilden sich keine Gasbläschen im Helium, die durch Temperaturgradienten zwischen flüssiger Phase und Oberfläche bei normalfluidem Helium entstehen. Außerdem gewährleistet diese hohe Wärmeleitfähigkeit einen effektiven Abtransport von Wärmeenergie, erzeugt durch Bestrahlung (z.B. mit einem Laser) der Probe, die diese gegenüber der Umgebungstemperatur erwärmen würde. Für weiterführende Experimente und Theorien sei auf das Lehrbuch von Pobell [32] verwiesen.

Der Aufbau der Anlage wurde schon im vorangegangenen Arbeiten von H. Pioch [33] und M. Braun [34] genau beschrieben und soll hier nicht nochmals wiederholt werden.

Zur Anregung der Proben wird ein Argon-Ionen-Laser benutzt, dessen energetisch niedrigste Emissionslinie (bei 514,5 nm) innerhalb der Absorption der Schwingungsprogression des S_{1y} -Zustandes des TPP liegt.

Der Nachweis erfolgt wie in [33] und [34] beschrieben mittels eines Photomultipliers, der einem Monochromator nachgeschaltet ist.

Zusätzlich lassen sich Mikrowellen im Frequenzbereich von 0,1 bis 18 GHz zur Probe leiten, mit deren Hilfe man magnetische Übergänge induzieren kann.

3.1.2 Optische Apparatur mit Durchflußkryostat im Temperaturbereich von 5 K bis 300 K

Diese Anlage bietet gegenüber der vorhin beschriebenen den Vorteil der einstellbaren Temperatur im Bereich von 5 K bis Raumtemperatur (295 K).

Diese Anlage wird in ihrem Aufbau als ADMR- (Absorptions-Detektierte magnetische Resonanz) Apparatur von U. Groß [19] und als optische Apparatur für Emissions- und Anregungsmessungen von M. Braun [34] beschrieben.

Zur Anregung wird wie in Kapitel 3.1.1 entweder die energetisch niedrigste Emissionslinie eines Argon-Ionen-Lasers verwendet (Emissions- und ODMR-Messungen), oder die Emission einer XBO-Lampe (700 W) (bei der Anregungsspektroskopie) benutzt.

Wie schon bei der Apparatur mit Badkryostat werden Mikrowellen mittels eines Kabels an den Probenort gebracht und dort von einer Spule abgestrahlt, um ODMR-Messungen zu gestatten.

3.2 Meßmethoden

Zur Untersuchung der Proben wurden verschiedene Meßmethoden aus dem Bereich der optischen und magnetischen Spektroskopie verwendet, die in den folgenden Abschnitten kurz erläutert werden sollen.

3.2.1 Absorptions-Spektroskopie

3.2.1.1 UV/VIS-Absorptions-Spektroskopie

Für Voruntersuchungen in Probencharakterisierung wurde bei Raumtemperatur Absorptionsmessungen im Wellenlängenbereich von 190 nm bis 900 nm durchgeführt. Dazu wur-

den die zu untersuchenden Proben (auf Quarzglasplatten aufgetropft Material (siehe Abschnitt 3.3.1.3) in Lösung oder in KBr oder KI zerriebene Kristalle (siehe Abschnitt 3.2.1.2)) in einem kommerziellen UV/VIS Spektrometer Lambda 16 der Firma Perkin Elmer gemessen. Auf Grund des begrenzten Auflösungsvermögen des Spektrometers sollten die Proben eine maximale Absorption der optischen Dichte (OD) 2 besitzen. Besonders bei den in KBr/KI zerriebenen Kristallen sind Referenzproben aus reinem KBr bzw. KI von Nöten. Bei den auf Glasplatten getropften Material wurden gereinigte Suprasil-Plättchen als Referenz benutzt.

3.2.1.2 IR-Spektroskopie

Zur Bestimmung des Mol-Verhältnisses zwischen TPP und Gast in den Klathraten eignet sich die IR-Spektroskopie (siehe Abbildung 3.1).

a) Probenpräparation:

Für die Infrarot-Spektroskopie und UV/VIS-Absorptionsspektren wurde als Probe ca. 6 mg TPP oder ca. 1,7 mg des Gastes in 2,5 g KI fein zerrieben. Aus dem Gemisch (Probe in KI) entnimmt man ca. 200 bis 300 mg und preßt es ca. 1 min bei einem Druck von 10^9 Pa ($\hat{=}$ 10 t) zu einer 1 bis 1,5 mm dicken Scheibe.

b) Durchführung der Messung:

Diese Scheiben werden in einem kommerzielle Infrarot-Spektrometer Galaxy Series FTIR 3000 der Firma Mattson Instrument Inc. im Bereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} gemessen. Für quantitative Aussagen müssen die Einzelkomponenten (TPP und Gast) genau eingewogen werden. Somit sind Genauigkeiten von 5% möglich. Diese Größenordnung reicht aus, um grob das Verhältnis TPP zu Gast zu bestimmen.

3.2.2 Emissions-Spektroskopie

3.2.2.1 Spektren der gesamten Emission

Bei dieser Meßmethode werden die Proben mit Licht konstanter Wellenlänge und konstanter Intensität bestrahlt. Die Lichtemission der Probe wird durch einen Photomultiplier detektiert und in elektrische Signale umgewandelt. Dabei ist die auf den Photomultiplier auftreffende Intensität der Emission proportional zum Photostrom. Möchte man die Intensität in Abhängigkeit von der Wellenlänge (bzw. Energie) kennen, so schaltet man zwischen Probe und Photomultiplier einen Monochromator.

Um möglichst wenig Streulicht (von der Anregungsquelle und Umgebungslicht) zu messen wurde die Detektion der Probenemission in einem Winkel von 90° zur Anregung durchgeführt. Aus gleichem Grunde wurden Kantenfilter geeigneter Wellenlänge zwischen Probe

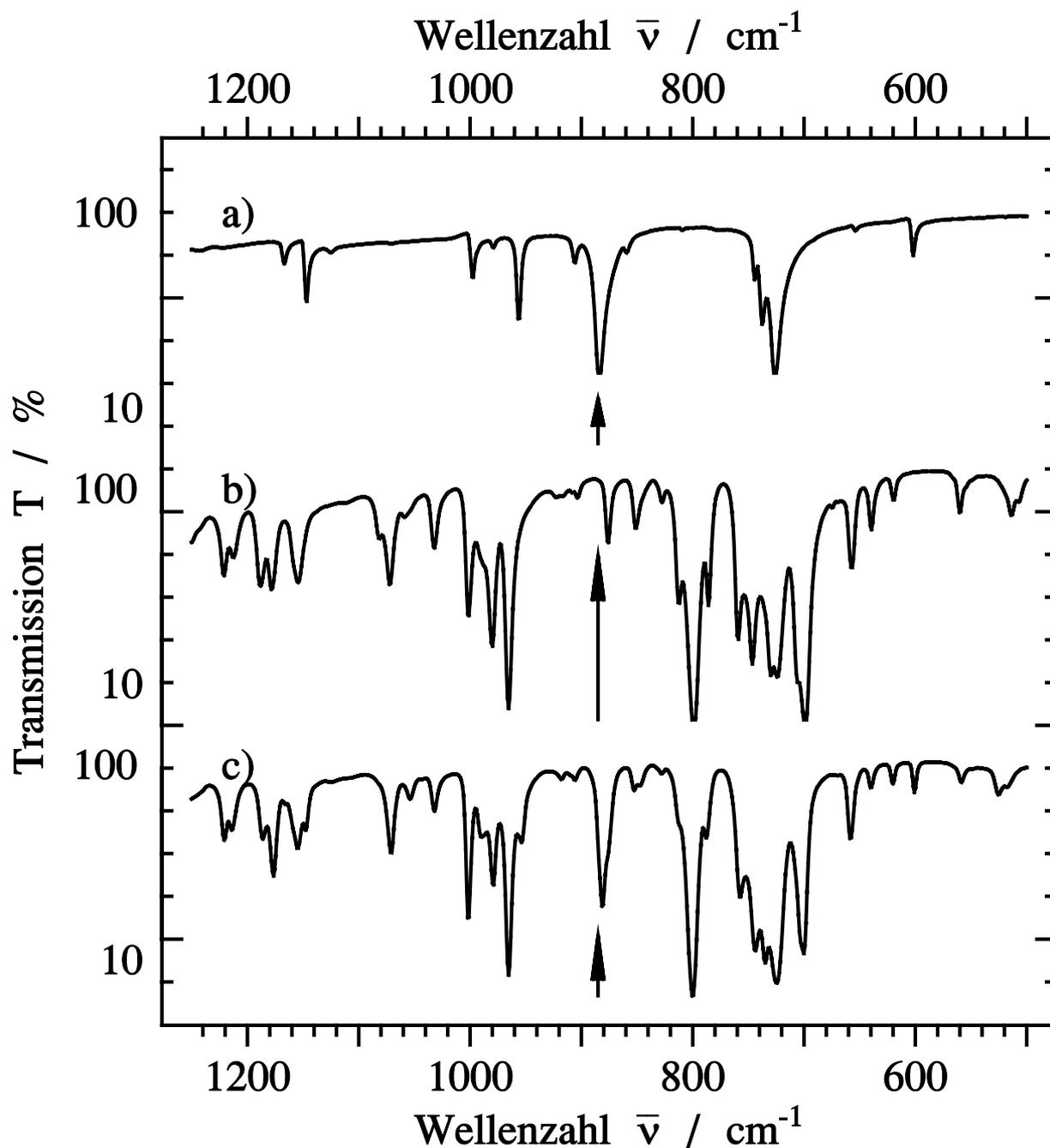


Abb. 3.1: Infrarot-Absorptionsspektren von a): reinen Anthrazen, b): reinen TPP (in trikliner Form), c): TPP-Anthrazen-Klathrat.

Zu erkennen sind die zusätzlichen Absorptionsbanden des Anthrazens im TPP-Anthrazen-Klathrat bei 885 cm^{-1} . Aus der Lage und Intensität der Absorptionsbanden lassen sich Einbau und Molverhältnis des Anthrazens im TPP-Anthrazen-Klathrat bestimmen.

und Detektor gestellt. Zur größtmögliche Empfindlichkeit wurde das Anregungslicht fokussiert (um eine große Flächendichte der Intensität zu erreichen) und das von der Probe

emittierte Licht gesammelt und auf den Eintrittsspalt des Monochromators abgebildet.

Gesteuert wird die Wellenlänge des Monochromators durch einen handelsüblichen Personalcomputer, der gleichzeitig zur Steuerung des Monochromators wellenlängenabhängig die Stärke des Photostroms aufnimmt.

Die Spektren werden mittels der spektralen Empfindlichkeit der Anlage korrigiert.

Wie schon erwähnt, erhält man bei der Aufnahme eine Intensitätsabhängigkeit der Emission der Proben in Abhängigkeit von der Wellenlänge $I(\lambda)d\lambda$ für den Bereich $d\lambda$ (der vom spektralen Auflösungsvermögen der Monochromators abhängt). Zur Beurteilung der energetischen Lage der Emission ist allerdings eine Auftragung der Intensität $I(\nu)d\nu$ über der Energie (in Wellenzahlen ν) günstiger.

Mit der Bestimmung der Energie des Lichtes aus seiner Wellenlänge $\nu = \lambda^{-1}$ folgt:

$$I(\nu)d\nu = I(\lambda^{-1})\frac{d\nu}{d\lambda}d\lambda = -I(\lambda)\frac{d\lambda}{\lambda^2}$$

Die über einer linearen Energieachse (ν) dargestellten Spektren wurden zuvor mit dem Faktor λ^2 multipliziert, um eine korrekte Darstellung der Intensität zu erhalten.

3.2.2.2 Verzögerte Emission

In der in Abschnitt 3.2.2.1 behandelten Meßmethode wird die gesamte Emission der Proben ermittelt. Diese Emission besteht aus drei Einzelemissionen.

- Der Fluoreszenz, die mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes zerfällt,
- der verzögerten Phosphoreszenz, die durch den strahlenden Zerfalls des Triplett entsteht und eine niedrigere energetische Lage besitzt als die zuvor erwähnte Fluoreszenz und
- der verzögerten Fluoreszenz, die gleichenergetisch zur prompten Fluoreszenz länger lebt.

Bestrahlt man eine Probe mit Lichtpulsen (z.B. der Länge 5 ms) und detektiert ihre Emission nach Abschalten der Anregung, so erhält man nur die verzögerte Emission der Probe. Mit dem von mir benutzten Aufbau wurden die Lichtpulse durch einen 50Hz-Chopper erzeugt. Ebenso wurde der Lichtweg zwischen Probe und Detektor durch einen zweiten 50Hz-Chopper periodisch unterbrochen. Durch geschickte Phaseneinstellung der beiden Chopperrn zueinander ließ es sich bewerkstelligen die Emission der Probe genau dann zu messen, wenn der Anregungslichtweg gerade blockiert war. Im Gegensatz zur kontinuierlichen Messung der gesamten Emission erhält man einen gepulsten Photostrom, den man

mittels eines Strom/Spannungs-Vorverstärkers, der über den Zeitraum von 1s mittelt, in eine Gleichspannung wandelt, die wiederum von einem Personalcomputer eingelesen wurde. Mittels dieser Meßanordnung lassen sich Emissionen detektieren, die zu Zeiten $\tau > 500 \mu\text{s}$ noch existieren.

Diese Emission enthält nun nicht mehr die drei Anteile Fluoreszenz, Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz, sondern nur noch die zeitlich späteren Anteile der Phosphoreszenz und verzögerte Fluoreszenz.

Somit kann man die Spektren in einen prompten und verzögerten Anteil aufteilen.

3.2.2.3 Transienten

Neben dem Aufschlüsseln der Spektren nach prompter und verzögerter Emission gibt die Messung des zeitlichen Verlaufs der Emission einen Hinweis auf die Ankling- und Zerfallszeiten der verschiedenen Emissionen.

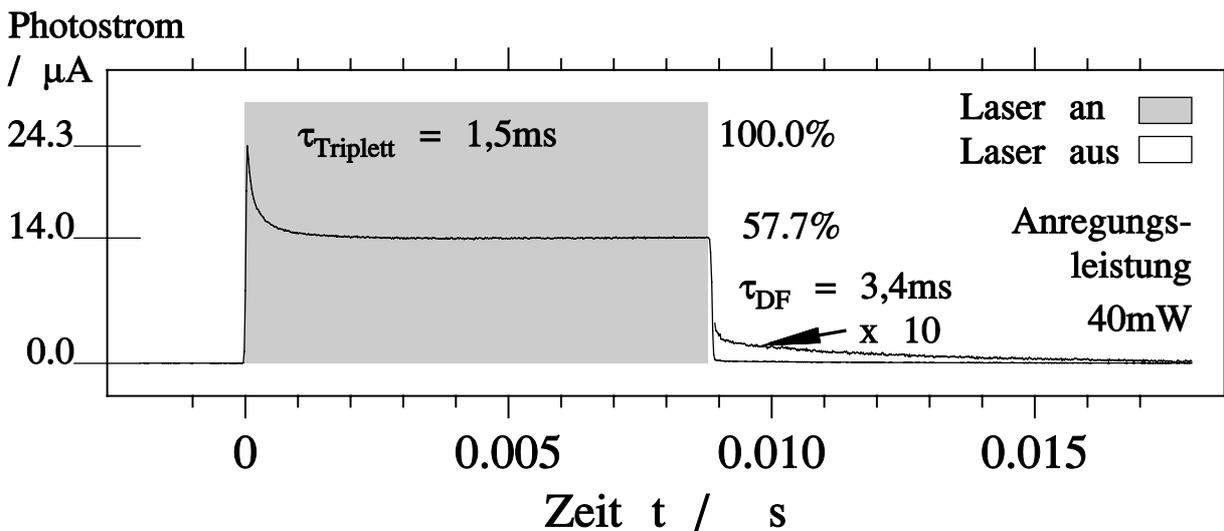


Abb. 3.2: Zeitlicher Verlauf der Emission (transiente Emission) von TPP bei der Nachweiswellenlänge von 662,6 nm

(Anregung: Ar-Ionen-Laser 514,5 nm, Temperatur: 1,3 K):

Zu sehen ist der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz nach Beginn der Anregung (grau hinterlegter Zeitbereich (von 0 bis 0,009 s)). Durch Bevölkung der Tripletzustände mit der Triplettlebensdauer τ_{Triplet} nimmt die Fluoreszenz ab. Nach Ende der Anregung (ab 0,009 s) detektiert man die verzögerte Fluoreszenz mit ihrer Lebensdauer τ_{DF} (eine kinetische Analyse der verzögerten Fluoreszenz ist in [35] dargestellt) (zur Verdeutlichung ist der zeitliche Verlauf der Emission nach Abschalten der Lichtquelle (ab 0,009 s) um den Faktor 10 vergrößert).

Im Gegensatz zu Abschnitt 3.2.2.2, wird nur das Anregungslicht durch einen 50Hz-Chopper in Lichtpulse (5 ms) zerhackt. (der Chopper im Nachweis wird nicht benutzt). Der gesamte zeitliche Verlauf der Emission wird aufgezeichnet. Die elektronische Zeitkonstante liegt unter der der Systemantwort, da sonst das Zeitverhalten der Emission verfälscht werden würde. Die zeitlichen Verläufe der Emission werden mit einem Speicheroszilloskop aufgezeichnet und dann zum Rechner zur Weiterverarbeitung geschickt.

Man erhält Verlaufskurven wie in Abbildung 3.2. Aus diesen Kurven lassen sich bedingt die Lebensdauern der strahlenden Zustände, der Anteil der Moleküle im Triplettzustand und die Stärke der verzögerten Fluoreszenz bestimmen.

Durch die Verwendung von 50Hz-Choppern ist das Zeitfenster für eine Messung nur 10ms. Für die Bestimmung von großen Lebensdauern ($\tau > 10$ ms) müssen langsam drehende Chopper oder ein Photoverschluß verwendet werden.

3.2.3 Anregungsspektroskopie

In den bisherigen Meßmethoden wurden die Proben mit Licht einer festen Wellenlänge bestrahlt, während der Nachweis variiert wurde.

Dreht man das Ganze um, daß heißt, Nachweis bei fester Wellenlänge, Anregung variabel, so führt man Anregungsspektroskopie durch. Die aus dieser Meßmethode gewonnenen Spektren zeigen das Bevölkerungsverhalten der Proben, somit kann man Bevölkerungspfade den strahlenden Entvölkerungspfaden zuordnen und Information über Energietransporte innerhalb der Probe erhalten.

Im Falle von TPP-Kristallen ist die Anregungsspektroskopie die einzige Möglichkeit, einen Eindruck über die Absorption der Kristalle zu erhalten, da die optische Dichte der Kristalle zu groß ist ($OD \gg 2$) um Absorptionsspektren zu messen.

Als breitbandige Anregungslichtquelle bieten sich Farbstofflaser und Lampen ohne Linienspektren (z.B. XBO-Lampe) an. In dieser Arbeit wurde eine 700 W XBO-Lampe als Lichtquelle verwendet, deren Licht durch einen zwischen Lampe und Probe gestellten Monochromator schmalbandig selektiert wird. Bei Nachweis einer bekannten Emission ändert man die Wellenlänge des Anregungslichtes durch Verstellung des Anregungsmonochromators und zeichnet anregungswellenlängenabhängig die Intensität der Emission auf. Auf diesem Wege erhält man ein Spektrum, das einem Absorptionsspektrum entspricht (Pseudoabsorptionsspektrum).

Da die Anregungsintensität einer XBO-Lampe sich abhängig von der Wellenlänge ändert, müssen die Anregungsspektren mit dem Intensitätsspektrum der Anregung korrigiert werden. Dieses Spektrum wird mit Hilfe einer Thermosäule bestimmt.

3.2.4 ODMR (Optisch Detektierte Magnetische Resonanz)

Die in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.3 beschriebenen Meßmethoden beschäftigen sich ausschließlich mit den elektronischen Übergängen der Proben. Neben diesen rein optischen Methoden wurden die magnetischen Unterniveaus der Triplettzustände mittels der Optisch Detektierten Magnetischen Resonanz (ODMR) untersucht.

In dieser Arbeit wurde die Fluoreszenz Detektierte Magnetische Resonanz (FDMR), die Delayed Fluoreszenz Detektierte Magnetische Resonanz (DFDMR siehe hierzu [36]) und Mikrowellen Induzierte Emission (MIE) als Varianten der ODMR benutzt. Die anderen Methoden der ODMR Absorptions Detektierte Magnetische Resonanz (ADMR) wurden von J. Greis [37] und U. Groß [19], die Phosphoreszenz Detektierte Magnetische Resonanz (PDMR) von R. Sauter [38] und M. Braun [34] näher beschrieben.

3.2.4.1 FDMR (Fluoreszenz Detektierte Magnetische Resonanz)

Wie sämtliche ODMR-Methoden dient die FDMR zur direkten Bestimmung der mit dem detektieren Übergang gekoppelten Feinstrukturparametern D und E eines Triplets.

Bei dieser Methode wird unter kontinuierlicher optischer Anregung die Fluoreszenz der Probe bei Einstrahlung von Mikrowellen detektiert.

Die Mikrowellen werden über Koaxialleitungen zur Probe gebracht, die sich in einer mikrowellenabstrahlenden Spule befindet.

Bei Einstrahlung von Mikrowellen geeigneter Frequenz (siehe hierzu Abschnitt 2.2.1), die genau dem energetische Abstand zweier Triplett-Subniveaus entspricht, wird die Besetzung der Subniveaus des Triplettzustand geändert.

Ändert sich dadurch die Konzentration der Moleküle, die sich im Triplettzustand befinden, so bedeutet dies gleichzeitig eine Änderung der Konzentration der Moleküle im Grundzustand (siehe 2.2.1). Die daraus folgenden Intensitätsänderungen der Fluoreszenz lassen sich mit FDMR-Spektren (Änderung der Fluoreszenzintensität über der Mikrowellenfrequenz) messen.

Wie schon in Abschnitt 2.2.1 erwähnt erwartet man für ein einzelnes Triplettssystem drei Resonanzen, die sich durch Fluoreszenzänderungen manifestieren. Aus diesen drei Frequenzlagen lassen sich die Feinstrukturparameter D und E bestimmen.

a) Methode mit einem unmodulierten Sweep

Bei konstanter Einstrahlung des Anregungslichtes und Detektion auf einer Emissionslinie der Probe wird Mikrowellenstrahlung konstanter Leistung kontinuierlich eingestrahlt. Bei langsamer Variation der Mikrowellenfrequenz wird die Emissionsänderung gemessen. Somit tastet man Lage und Form der Resonanzlinien ab.

b) Methode mit Lock-In-Verstärker

Nicht immer führt die oben beschriebene Methode zum Erfolg. Ist die Intensitätsänderung ΔI sehr klein gegenüber dem Rauschpegel des Photostroms, so reichen langsame Durchläufe nicht aus.

Für solch schwer detektierbare Signale bietet sich die Meßmethode mittels eines Lock-In-Verstärkers an.

Bei dieser Methode wird die Mikrowellenstrahlung durch eine PIN-Diode periodisch an- und ausgeschaltet. Im Falle der Resonanz erhält man eine hell/dunkel blinkende Probe.

Der Lock-In-Verstärker detektiert mit vorgegebener Phasenlage nun nur Signale der Frequenz, mit der die Mikrowelle moduliert wird. Somit fallen sämtliche Anteile des störenden Rauschpegels, die nicht der richtigen Frequenz und Phase entsprechen aus. Dies führt zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses.

Zu beachten bei dieser Meßmethode ist allerdings die korrekte Wahl der Modulationsfrequenz. Ist sie zu langsam, so dauert die gesamte Messung sehr lang. Ist sie zu schnell, so kann das Triplettsystem der schnellen Frequenz nicht folgen, und die Intensitäts-Differenz zwischen ein- und ausgeschalteten Zustand der Mikrowellen wird geringer.

Durch den sehr langsamen Durchgang der Resonanz läßt sich mittels dieser Methode ebenfalls die Lage und Form der Linien bestimmen, da transiente Effekte, die die Lage und Form verfälschen könnten, hier keine Rolle spielen.

c) Methode: schnelle Sweeps

Im Gegensatz zu den vorigen beschriebenen Meßmethoden wird die Frequenz der Mikrowelleneinstrahlung schnell variiert.

Solche schnellen Resonanzdurchgänge werden neben der ODMR auch bei anderen magnetischen Meßmethoden (z.B. magnetische Doppelresonanz, Overhausershiftmessungen (siehe u.a. [39])) angewandt, um eine Richtungsinverson der im Magnetfeld ausgerichteten Spins zu erreichen.

In dieser Arbeit wird mit solch einem schnellen Resonanzdurchgang (Variationsgeschwindigkeit typischerweise 2-3 GHz/s) allerdings ein breitbandiger Mikrowellenpuls erzeugt. Somit erhält man die Pulsantwort aller Spins des Systems auf diese Störung.

Mittels dieser Methode erhält man im Wesentlichen die grobe Lage der Linien, da man durch die Wahl einer großen Zeitkonstante am Vorverstärker eine Integration des Signals erhält. Stellt man allerdings die Zeitkonstante sehr klein ein, so erhält man transiente Signale, die mit der Zerfallszeiten der Niveaus zerfallen.

Diese Methode hat allerdings einen entscheidenden Nachteil. Detektiert man die Resonanz über die Fluoreszenz, so erhält man nicht instantan eine Signaländerung, da die

Änderung der Triplett/Singulettkonzentration sich erst mit der Lebensdauer des Triplett-systems (siehe Abbildung 3.3) aufbaut. Dies hat eine verzögerte Antwort zur Folge. Bei der Detektion über die Phosphoreszenz läßt sich diese Methode allerdings hervorragend anwenden (siehe O. Wendland [40]).

d) Langsames An- und Abschalten der Mikrowellenstrahlung bei fester Frequenz

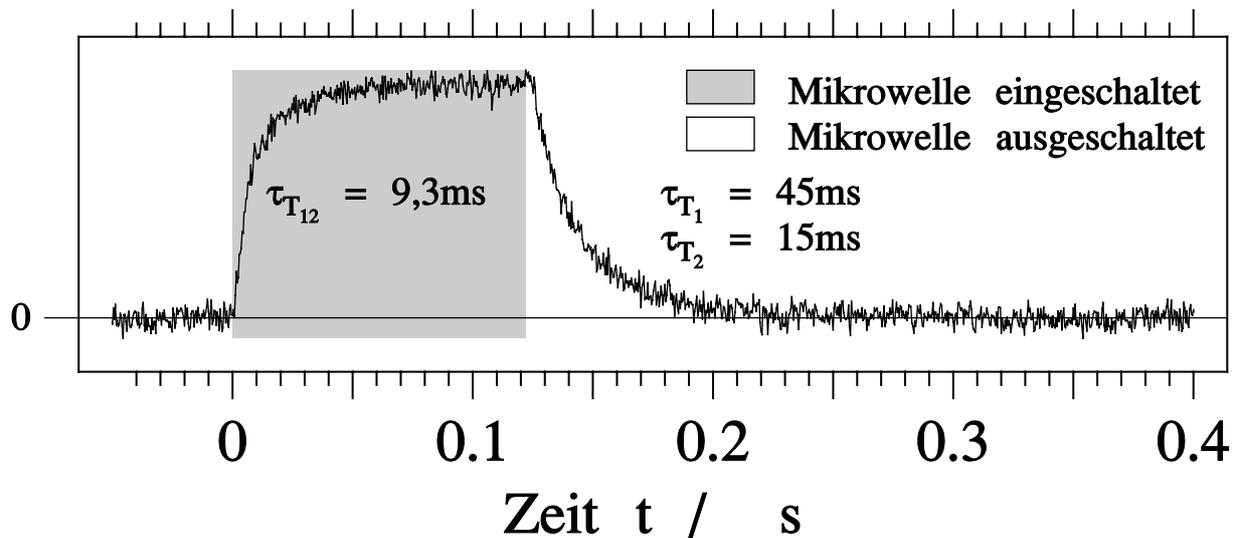


Abb. 3.3: Transientes FDMR-Signal eines TPP-Phenanthren-Klathrats bei einer Mikrowellen-Frequenz von 1296 MHz und einer Nachweiswellenlänge von 657,4 nm bei einer Temperatur von 1,3 K. Zu sehen ist ein Anstieg der Emission bei eingeschalteter Mikrowelle (grau hinterlegter Zeitbereich (von 0 bis 0,12 s)) mit der Zerfallszeit der gekoppelten Unterniveaus $\tau_{T_{12}}$. Nach Ausschalten der Mikrowellen (ab 0,12 s) ist ein biexponentieller Zerfall mit den Zeiten τ_{T_1} und τ_{T_2} zu beobachten.

Bei dieser transienten Meßmethode wird die Mikrowellenstrahlung (ähnlich der Lock-In-Methode) bei fester Frequenz durch eine PIN-Diode abwechselnd ein- und ausgeschaltet. Entspricht die eingestellte Frequenz einer Resonanz der Probe, so erhält man einen zeitlichen Verlauf der Intensitätsänderung der Emission wie in Abbildung 3.3 dargestellt ist.

Somit lassen sich die Lebensdauern der beteiligten Triplettunter-niveaus τ_{T_1} und τ_{T_2} bestimmen und daraus die Zerfallsraten der drei Unterniveaus des Triplett-systems extrahieren.

3.2.4.2 DFDMR (Verzögerte Fluoreszenz Detektierte Magnetische Resonanz)

Sämtliche Methoden der FDMR (unmodulierter Sweep, Messung mit Lock-In-Verstärker und schneller Sweep) sind ebenfalls mittels der verzögerte Fluoreszenz (als Nachweispfad), falls vorhanden, durchführbar.

Spektral liegen Fluoreszenz und verzögerte Fluoreszenz im selben Bereich. Somit ist die Trennung beider Emissionen nur über die Zeit möglich. Dazu benutzt man zwei synchrone 50Hz-Chopper, die so aufeinander abgestimmt sind, daß nur Licht der Probe nachgewiesen wird, wenn keine Anregung mehr erfolgt (analog zu der in Abschnitt 3.2.2.2 beschriebenen verzögerten Emission).

3.2.4.3 MIE (Mikrowellen Induzierte Emission)

Bei den in den beiden vorigen Abschnitten dargestellten Methoden blieb die Nachweiswellenlänge fest, während die Mikrowellenstrahlung in ihrer Frequenz und Intensität variiert wurde.

Möchte man die spektrale Auswirkung einer Mikrowelleneinstrahlung resonanter Frequenz beobachten, so bietet sich die Mikrowellen Induzierte Emission (MIE) an. Ein MIE-Spektrum ist das Differenzspektrum der Emission bei ausgeschalteter und eingeschalteter Mikrowellenstrahlung. Man erhält somit nur denjenigen Teil des Spektrums, der durch die resonante Mikrowellenstrahlung beeinflusst wird und damit mit den beteiligten Triplettniveaus gekoppelt ist.

Wie bei der Lock-In-Meßmethode moduliert man die Mikrowellenstrahlung mittels einer PIN-Diode und mißt die Änderung der Emission mittels eines Lock-In-Verstärkers. Nun ändert man die Nachweiswellenlänge und nimmt bei fester Mikrowellenfrequenz (in Resonanz mit einem ODMR-Übergang) ein MIE-Spektrum auf.

Da bei dieser Meßmethode nur diejenigen Emissionen detektiert werden, die durch die resonante Mikrowellenstrahlung beeinflusst werden, ist es möglich Gesamtemissionen aufzuschlüsseln. Bei mehrkomponentigen Proben kann man Emissionen trennen, die spektral übereinander liegen, sofern sie sich in ihren Triplettsystemen (unterschiedliche Resonanzfrequenzen) unterscheiden.

3.3 Kristallzucht und Probenpräparation

Zur Zucht von reinen Tetraphenylporphyrin und TPP-Gast-Klathraten wurden im Rahmen dieser Arbeit von Herrn Ch. Herb und Herrn W. Tuffentsammer verschiedene Methoden angewandt.

Zur Zucht wurde als Grundsubstanz chlorinfreies 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Porphyrin (Reinheit 99+%) der Firma Aldrich benutzt, das durch 1-fache Stufen- und 2-fache Gradientensublimation nachgereinigt wurde.

Die verwendeten Gäste Anthrazen, Phenanthren und Pyren wurden zonengereinigt.

3.3.1 Zuchtmethoden

Zur Zucht von Tetraphenylporphyrin, eignen sich prinzipiell zwei Methoden:

3.3.1.1 Sublimationszucht

Bei dieser Zuchtmethode wird die Ausgangssubstanz in einem evakuierten Glasgefäß am Boden verdampft, um sich am kälteren Glasdeckel niederzuschlagen.

Bei geeigneter Wahl des Temperaturgradienten zwischen Boden und Deckel scheiden sich kleine pyramidenförmige TPP-Kristalle ab, die nach 3 bis 4 Monaten eine Größe von ca. 1mm besitzen.

3.3.1.2 Lösungszucht

Die zuvor vorgestellte Zuchtmethode eignet sich leider nicht zur Zucht von TPP-Gast-Klathraten. Diese werden aus Lösungszuchten gewonnen, wobei man entweder den Gast als Lösungsmittel benutzt (so im Falle des Toluols [8]), oder bei höherschmelzenden Gästen (Anthrazen) ein Lösungsmittel benutzt, das sich nicht in TPP einbaut.

Zur Zucht wurden die Lösungsmittel Toluol (Reinheit 99,8%, wasserfrei) und Mesitylen verwendet, wobei das Mesitylen vor Gebrauch über eine Säule von neutralem Al_2O_3 chromatographisch gereinigt wurde.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von M. Byrn et. al. [8], bis [12] wurden die von mir untersuchten Kristalle nicht mit Epoxydharz zur Vermeidung des Verlustes der Gäste überzogen, da die von mir benutzten Meßmethoden von solch einer Schicht zu stark gestört würden. Neben den Signalen der Proben erhielt man zusätzlich Emissionen aus der Epoxydharzschicht.

3.3.1.3 Zucht auf einem Quarzglasplättchen

Die beiden oben vorgestellten Zuchtmethoden brauchen naturgemäß eine gewisse Zeit (2 bis 4 Wochen minimal), bis man erste Ergebnisse erhält.

Tropft man das gelöste Gemisch von TPP und Gast im geeigneten Verhältnis auf eine Quarzglasplatte und läßt das Gemisch verdampfen, so erhält man bei der Verwendung von Toluol innerhalb einer viertel Stunde eine Schicht von Kleinstkristallen (Größe 0,05 mm) auf der Glasplatte.

Diese Methode eignet sich besonders gut zur Bestimmung des richtigen Molverhältnis von TPP und Gast und für die maximale Ausbeute von Klathrat-Kristallen.

3.3.2 Untersuchte Proben

3.3.2.1 TPP aus der Sublimationszucht

Alle Proben aus der Sublimationszucht (siehe Abschnitt 3.3.1.1) zeigen sich als Doppelpyramiden mit quadratischer Grundfläche. Ihre Größe liegt im Bereich von 1 mm. Abbildung 3.4 zeigt solch eine Pyramide. Die Farbe der Kristalle ist durch ihre niederenergetisch beginnende Absorption lila-schwarz.

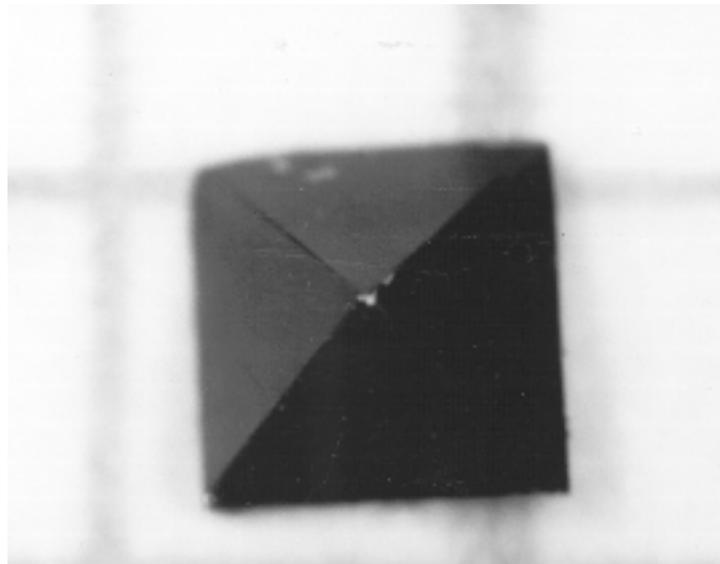


Abb. 3.4: TPP-Kristall aus einer Sublimationszucht unter 40-facher Vergrößerung. (das Raster entspricht einer Millimeterskala).

Kristallstruktur:

Die Kristallstruktur dieser Kristalle ist tetragonal [1]. Dies läßt sich unter anderen mittels der Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie nachweisen.

Mit den Gitterparametern aus Tabelle 3.1 und den in [1] veröffentlichten Atomlagen erhält man folgendes Strukturbild (Abb. 3.5).

a	15,125 Å	α	90°
b	13,940 Å	β	90°
c	13,940 Å	γ	90°
Volumen der Einheitszelle			2944,0 Å ³
Moleküle pro Einheitszelle			4 * TPP

Tab. 3.1: Gitterparameter von tetragonalem TPP aus [1].

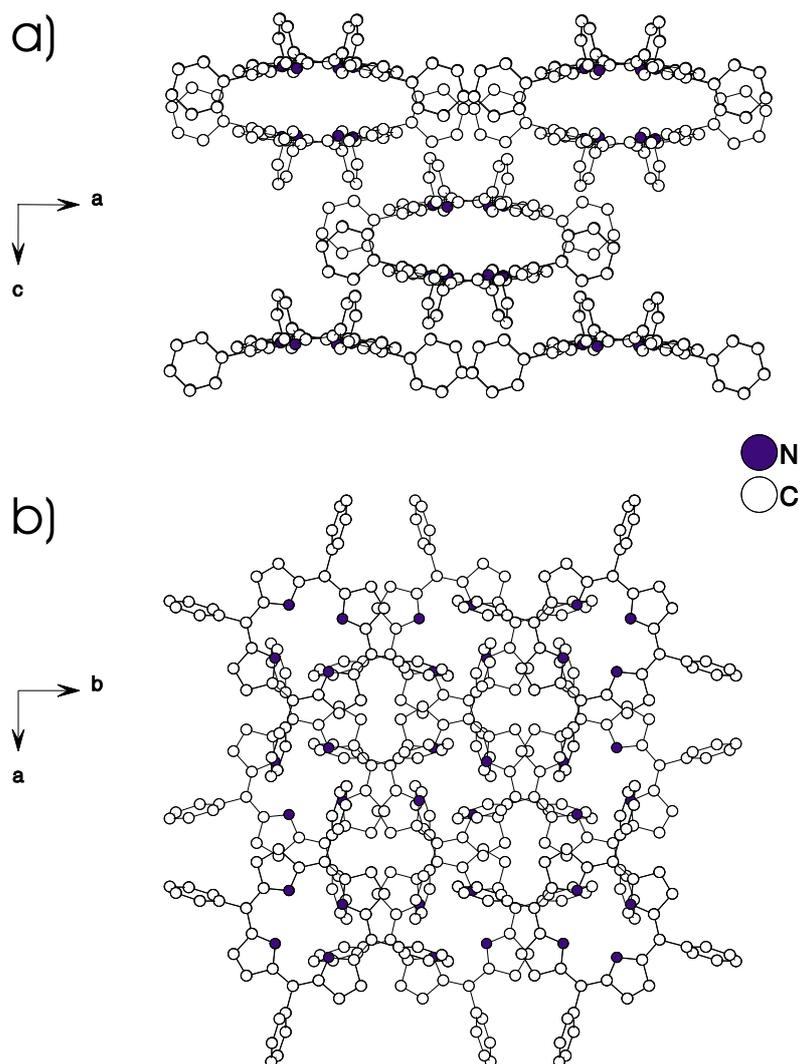


Abb. 3.5: Kristallstruktur von tetragonalen TPP:

- a): Sicht auf die a-c-Ebene entlang der b-Achse
 b): Sicht auf die a-b-Ebene entlang der c-Achse.

Das Strukturbild wurde aus denen in [1] veröffentlichten Gitterparametern und Atompositionen berechnet.

Gegenüber dem planaren TPP in Lösung sind die Moleküle sattelförmig verbogen. Ebenso sind die Phenylringe nicht ganz um 90° gegenüber der Porphyrinebene gedreht, sondern nur um $81,5^\circ$.

3.3.2.2 TPP aus der Lösungszucht

Um TPP-Gast-Klathrate mit Anthrazen, Phenanthren und Pyren zu erhalten, muß die Zucht aus Lösungsmitteln erfolgen.

Nimmt man Toluol als Lösungsmittel, das sich in TPP TPP-Toluol-Klathrat-Kristallen einlagert (siehe [8]), so erhält man Kristalle, die nicht mehr die Form von Doppelpyramiden haben, wie im Falle der Sublimationszucht.

Es entstehen 1 bis 1,5 mm große Kristalle mit einer unregelmäßigen Form, die an einem schief angeschnittenen Quader erinnert (siehe Abbildung 3.6).

Wie die sublimationsgezogenen Kristalle ist ihre Farbe lila-schwarz auf Grund ihrer energetisch ähnlich liegenden Absorption.

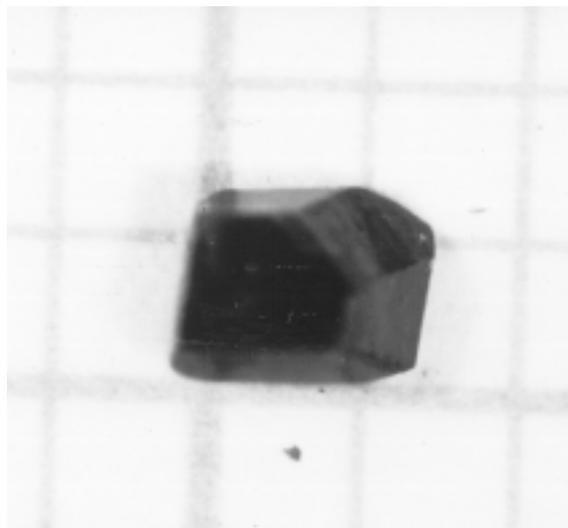


Abb. 3.6: TPP-Kristall aus einer Lösungszucht unter 16-facher Vergrößerung.
(Raster entspricht einer Millimeterskala).

Da diese Kristalle, wie auch die später behandelten Klathrat-Kristalle nicht mit einem Epoxydharz überzogen wurden, ließ sich bei einer von Frau Ch. Ender durchgeführten HPLC-Messung kein Toluol nachweisen. Das Toluol entweicht durch die Kanäle und es bildet sich ein reiner TPP-Kristall.

Kristallstruktur:

Die Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie zeigt eine trikline Kristallstruktur der

Lösungszuchtkristalle (siehe auch [2]). Dabei tritt keine Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel (Chloroform, Dioxan, Mesitylen und Toluol) auf.

Mit den Gitterparametern aus Tabelle 3.2 und den Atomlagen aus [2] erhält man folgendes Strukturbild (Abbildung 3.7).

a	6,44 Å	α	96,06°
b	10,42 Å	β	99,14°
c	12,41 Å	γ	101,12°
Volumen der Einheitszelle			801,9 Å ³
Moleküle pro Einheitszelle			1 * TPP

Tab. 3.2: Gitterparameter von triklinem TPP aus [2].

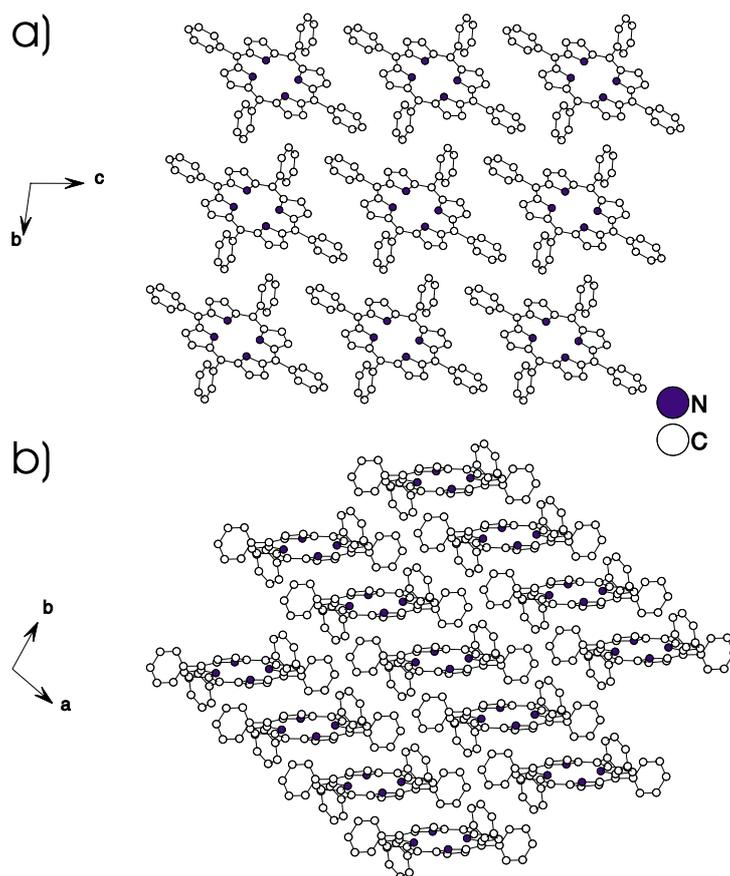


Abb. 3.7: Kristallstruktur von triklinen TPP:

a): Sicht auf die b-c-Ebene entlang der a-Achse

b): Sicht auf die a-b-Ebene entlang der c-Achse.

Das Strukturbild wurde aus denen in [2] veröffentlichten Gitterparametern und Atompositionen berechnet.

Im Gegensatz zum tetragonalen TPP (Abb. 3.7) ist der Porphyrinring im triklinen TPP planar wie im freien TPP (in Lösung). Allerdings sind zwei Phenylringe um $63,1^\circ$ die anderen beiden um $61,1^\circ$ gegenüber der Porphyrinebene verdreht, während in Lösung die Phenylringe senkrecht zur Porphyrinebene stehen.

Wie aus Abbildung 3.7 b) ersichtlich ist, ordnen die TPP-Moleküle sich in Stapeln an. Würde man den Kristall senkrecht zu diesen Stapeln auseinanderziehen, so entstünden Lücken zwischen den TPP-Molekülen. In diese Lücken, die sich tunnelförmig ausbilden, lassen sich Fremdmoleküle einbauen.

3.3.2.3 TPP-Anthrazen-Klathrat

Die TPP-Gast-Klathrat-Kristalle werden wie die triklone Form des TPP aus der Lösungszucht gewonnen.

Die mittels dieser Zuchtmethode erzeugten Kristalle haben eine dem triklinen TPP ähnliche Form (siehe Abbildung 3.6). Allerdings sind die gewonnene Kristalle etwas kleiner (etwa 0,3 bis 0,6 mm groß).

Kristallstruktur:

Die an diesen Kristallen durchgeführte Röntgenbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie zeigt, dass die Kristallstruktur dieser Kristalle nicht mit der des tetragonalen oder der des triklinen TPP übereinstimmt.

Eine vollständige Röntgenstrukturanalyse wurde im Rahmen dieser Arbeit von W. Frey [41] durchgeführt. Daraus erhält man folgende Kristallparameter (Tab. 3.3) und Kristallstruktur (Abb. 3.8).

a	9,35 Å	α	106,4°
b	10,90 Å	β	101,8°
c	11,78 Å	γ	105,5°
Volumen der Einheitszelle	1058,2 Å ³		
Moleküle pro Einheitszelle	1 * TPP, 1 * Anthrazen		

Tab. 3.3: Gitterparameter eines TPP-Anthrazen-Klathrats aus [41].

Wie in Abbildung 3.8 b) zu erkennen ist, sind die TPP-Stapel des triklinen Gitters auseinandergezogen und in die so entstandenen Hohlräume Anthrazen eingelagert. Die Anthrazenmoleküle sind in diesen Kanälen so hintereinander aufgereiht, daß ihre π -Orbitale nicht überlappen. Der Abstand zwischen TPP und Anthrazen ist im Bereich von 6 bis 7 Å, so daß eine starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen ausgeschlossen werden kann.

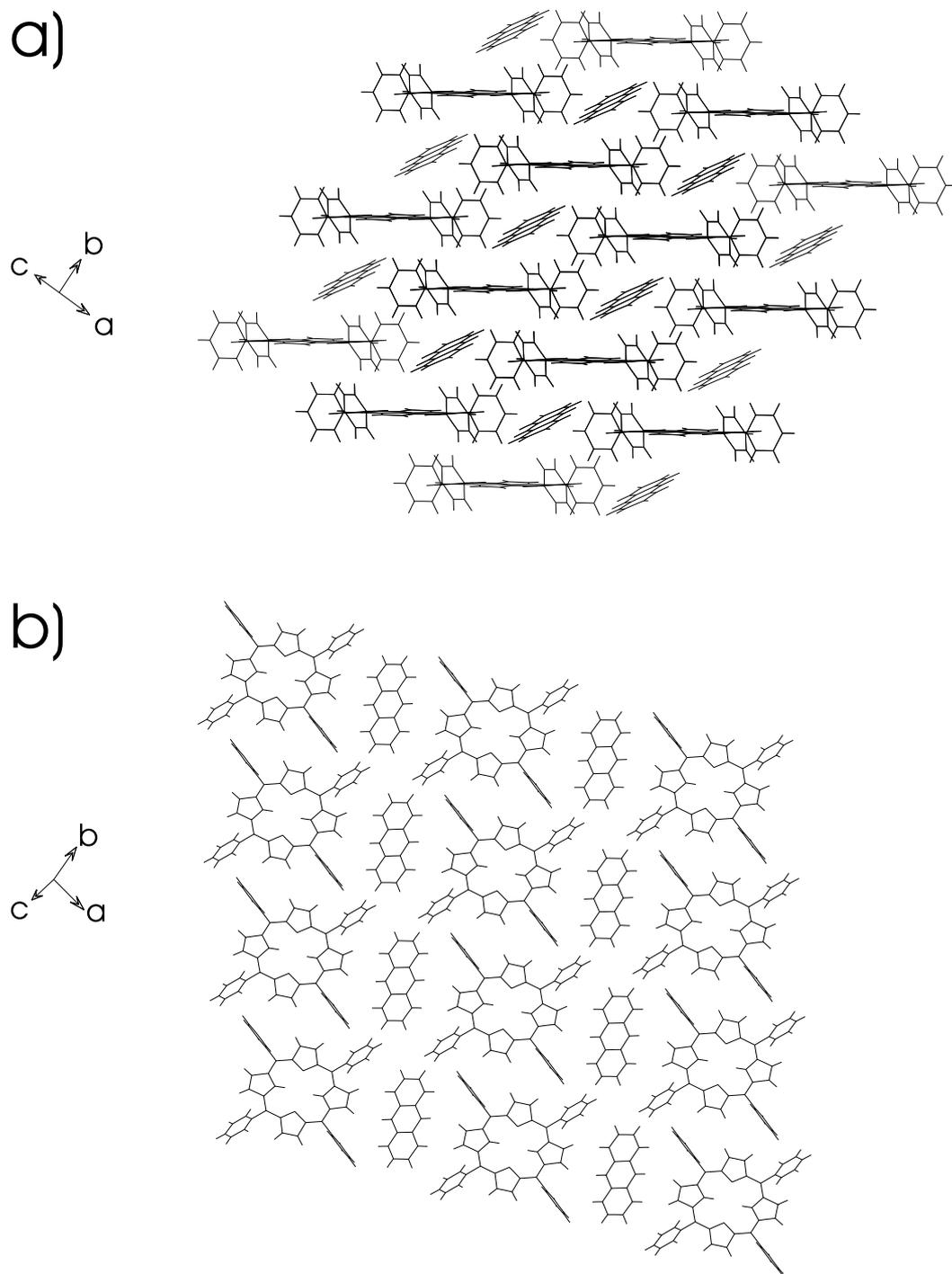


Abb. 3.8: Kristallstruktur eines triklinen TPP-Anthrazen-Klathrats:

a): Sicht entlang der mit Anthrazen gefüllten Kanäle

b): Sicht senkrecht zu den Kanälen.

Das Strukturbild wurde aus denen in [41] veröffentlichten Gitterparametern und Atompositionen berechnet.

Der Einbau des Anthrazens bewirkt somit eine Verdünnung des TPP-Kristalls. Dies manifestiert sich auch in der Abnahme der spezifischen Dichte des Kristalls von $1,273 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (triklines TPP) bzw. $1,385 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (tetragonales TPP) nach $1,243 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.

Zu beachten ist neben dieser Aufweitung die Verdrehung der vier Phenylringe bezüglich der Porphyrinebene. Im Gegensatz zu den reinen TPP-Kristallen sind im Klathrat jeweils zwei der unter- und oberhalb der Kanäle lokalisierten Phenylringe (siehe Abbildung 3.8 b)) um $68,2^\circ$ verdreht. Die beiden anderen stehen mit $87,2^\circ$ fast senkrecht auf der Porphyrinebene.

3.3.2.4 TPP-Phenanthren-Klathrat

Weiterhin wurde Phenanthren als Gast in TPP mittels der in Abschnitt 3.3.1.2 beschriebenen Verdampfungslösungszucht eingebaut. Bei der verwendeten Zuchtmethode (Lösung der Einzelkomponenten in Mesitylen, Verdampfen des Lösungsmittels) ergab ein deutlicher Überschuß an Phenanthren gegenüber TPP im Verhältnis von 1,6 zu 1 die besten Zuchtergebnisse.

Dabei gilt zu beachten, daß bei einem Überschuß an Phenanthren neben den 1:1-Klathraten noch Phenanthren-Kristalle und -Überzüge über die Klathrate entstehen. Diese unerwünschten Produkte ließen sich durch vorsichtiges Waschen der Klathrat-Kristalle mit Petroläther entfernen.

Die entstehenden Klathrat-Kristalle unterscheiden sich in ihrer äußeren Form und Farbe nicht von den triklinen TPP-Kristallen (Abb. 3.6).

Kristallstruktur:

Durch den Einbau eines in seiner Form gegenüber Anthrazen unterschiedlichen aromatischen Moleküls (Phenanthren) erhält man eine leicht veränderte Kristallstruktur. Dies wird durch Röntgenbeugungsmessungen bestätigt.

Eine an diesen Kristallen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Röntgenstrukturanalyse [42] ergibt folgende Ergebnisse (Tab. 3.4 und Abb. 3.9).

a	9,46 Å	α	106,2°
b	10,79 Å	β	102,8°
c	11,68 Å	γ	104,2°
Volumen der Einheitszelle			1054,0 Å ³
Moleküle pro Einheitszelle			1 * TPP, 1 * Phenanthren

Tab. 3.4: Gitterparameter eines TPP-Phenanthren-Klathrats aus [42].

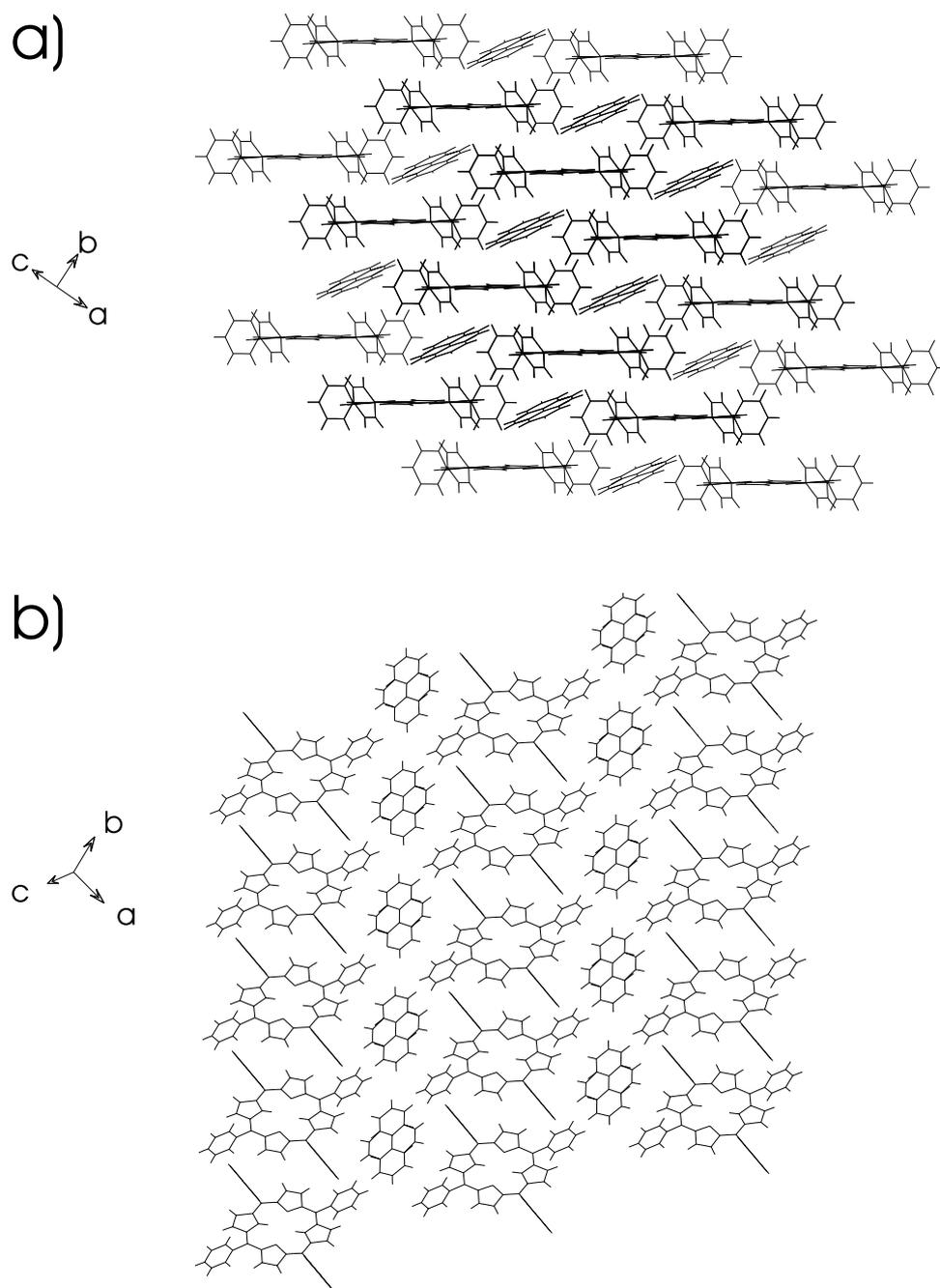


Abb. 3.9: Kristallstruktur eines triklinen TPP-Phenanthren-Klathrats:

a): Sicht entlang der mit Phenanthren gefüllten Kanäle

b): Sicht senkrecht zu den Kanälen

(Beide Orientierungen der fehlgeordneten Phenanthrenmoleküle sind eingezeichnet.)

Das Strukturbild wurde aus denen in [42] veröffentlichten Gitterparametern und Atompositionen berechnet.

Wie zuvor erhält man ein triklinen TPP-Kristallgitter, in dessen Kanäle sich Phenanthrenmoleküle hintereinander einbauen.

Auf Grund ihrer gewinkelten Struktur sind die Phenanthrenmoleküle fehlgeordnet. Das Phenanthren hat zwei äquivalente Möglichkeiten, sich im Kristall einzubauen. Dies ist in Abbildung 3.9 so dargestellt, als ob Pyrenmoleküle eingebaut wären.

Eine Aufweitung des TPP-Kristalls äußert sich in der Abnahme der spezifischen Dichte auf $1,248 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (analog zum TPP-Anthrazen-Klathrat (Abschnitt 3.3.2.3)).

Die Verdrehung der Phenylringe aus der Porphyrin-Ebene ist analog zum TPP-Anthrazen-Klathrats mit $65,8^\circ$ für die, unter- und oberhalb der Kanäle lokalisierten Ringe und $87,4^\circ$ für die anderen beiden.

Somit erhält man eine sehr ähnliche Struktur des TPP-Phenanthren-Klathrats verglichen mit der des TPP-Anthrazen-Klathrats. Der einzig augenscheinlich größere Unterschied ist die Fehlordnung der Phenanthrenmoleküle im Kristall.

3.3.2.5 TPP-Pyren-Klathrat

Die fehlgeordneten Phenanthrenmoleküle im TPP-Phenanthren-Klathrat beanspruchen den selben Platz wie ein Pyrenmolekül (siehe Abschnitt 3.3.2.4). Somit bietet es sich an Pyren anstatt von Phenanthren einzubauen.

Die Zuchtkristalle wurden mit Petroläther gewaschen, um eventuell vorkommende Pyrenüberzüge abzuwaschen.

Kristallstruktur:

Pyren beansprucht denselben Platz wie das fehlgeordnete Phenanthren. Die Unterschiede gegenüber den TPP-Phenanthren-kristallen in der Kristallstruktur eines TPP-Pyren-Klathrats ist daher (siehe Abb. 3.10) nur in den Kristallparametern 3.5 sichtbar, die mittels einer im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenstrukturanalyse [43] bestimmt wurden.

a	9,73 Å	α	106,3°
b	10,85 Å	β	104,1°
c	11,62 Å	γ	104,4°
Volumen der Einheitszelle			1073,5 Å ³
Moleküle pro Einheitszelle			1 * TPP, 1 * Pyren

Tab. 3.5: Gitterparameter eines TPP-Pyren-Klathrats aus [43].

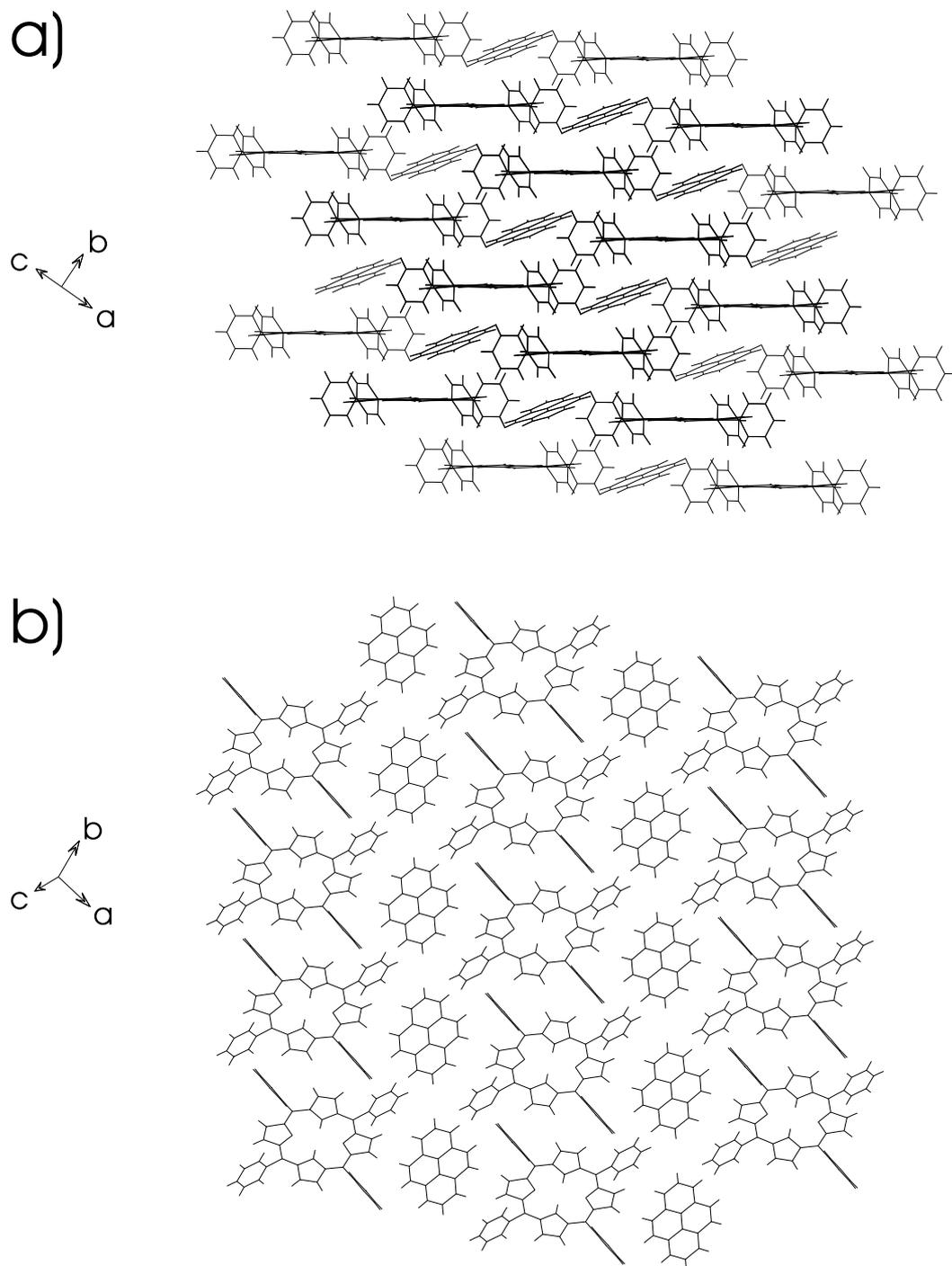


Abb. 3.10: Kristallstruktur eines triklinen TPP-Pyren-Klathrats:

a): Sicht entlang der mit Pyren gefüllten Kanäle

b): Sicht senkrecht zu den Kanälen.

Das Strukturbild wurde aus denen in [43] veröffentlichten Gitterparametern und Atompositionen berechnet.

Die Ähnlichkeiten zu den beiden zuvor besprochenen Klathraten setzt sich in den Punkten der Aufweitung des Kristalls (auf eine spezifische Dichte von $1,262 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) und der Verdrehung der Phenylringe bezüglich der Porphyrinebene ($67,1^\circ$ für die unter- und oberhalb der Kanäle lokalisierten Ringe und $89,9^\circ$ für die beiden anderen) fort.

3.3.3 Zusammenfassung der untersuchten Proben

Kristall- und Strukturparameter

Meßgröße	reines TPP		Klathrat		
	triklin	tetragonal	Anthrazen	Phenanthren	Pyren
a [Å]	6,44	15,125	9,352	9,458	9,727
b [Å]	10,42	13,940	10,900	10,786	10,854
c [Å]	12,41	13,940	11,781	11,680	11,620
α [°]	96,06	90	106,393	106,18	106,30
β [°]	99,14	90	101,822	102,81	104,11
γ [°]	101,12	90	105,468	104,21	104,43
Volumen der Einheitszelle [Å ³]	801,9	2944,0	1058,2	1054,0	1073,5
Moleküle pro Einheitszelle	1 * TPP	4 * TPP	1 * TPP, 1 * Ant	1 * TPP, 1 * Phen.	1 * TPP, 1 * Pyren
Dichte [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]	1,273	1,385	1,243	1,248	1,262
Drehung der Phenylringe [°]	63,1	81,5	87,2	65,8	89,9
	61,1	81,5	68,2	87,4	67,1

Tab. 3.6: Kristall- und Strukturparameter der reinen TPP-Kristalle und der TPP-Gast-Klathrate

Kapitel 4

Meßergebnisse

In diesem Kapitel werden die Messungen und Meßwerte an den reinen Tetraphenylporphyrin-Kristallen und den TPP-Gast-Klathraten (Gast: Anthrazen, Phenanthren und Pyren) dargestellt.

Es werden die Spektren der IR-Absorption und UV/VIS-Absorption bei Raumtemperatur, der Emission (gesamte Emission unter kontinuierlicher Anregung) und Anregung (bei 1,3 K bzw. 5 K) und der ODMR bei 1,3 K nach der jeweiligen Probe sortiert vorgestellt.

Bei der ODMR-Messungen können Intensitätsänderungen in positiver (Zunahme) und negativer Richtung (Abnahme der Intensität des beobachteten optischen Überganges) vorkommen. In dieser Arbeit wurden keine Untersuchungen bezüglich des Vorzeichens dieser Änderungen vorgenommen.

Am Ende dieses Kapitels sind die Meßergebnisse in tabellarischer Form nochmals zusammengefaßt.

Die Ergebnisse der, an den Klathrate durchgeführten Röntgenstrukturanalysen wurden bereits in Kapitel 3 beschrieben und sind in der Tabelle 3.6 zusammengestellt.

4.1 Reines Tetraphenylporphyrin

4.1.1 Tetraphenylporphyrin aus der Sublimationszucht

4.1.1.1 IR-Absorptionsmessungen

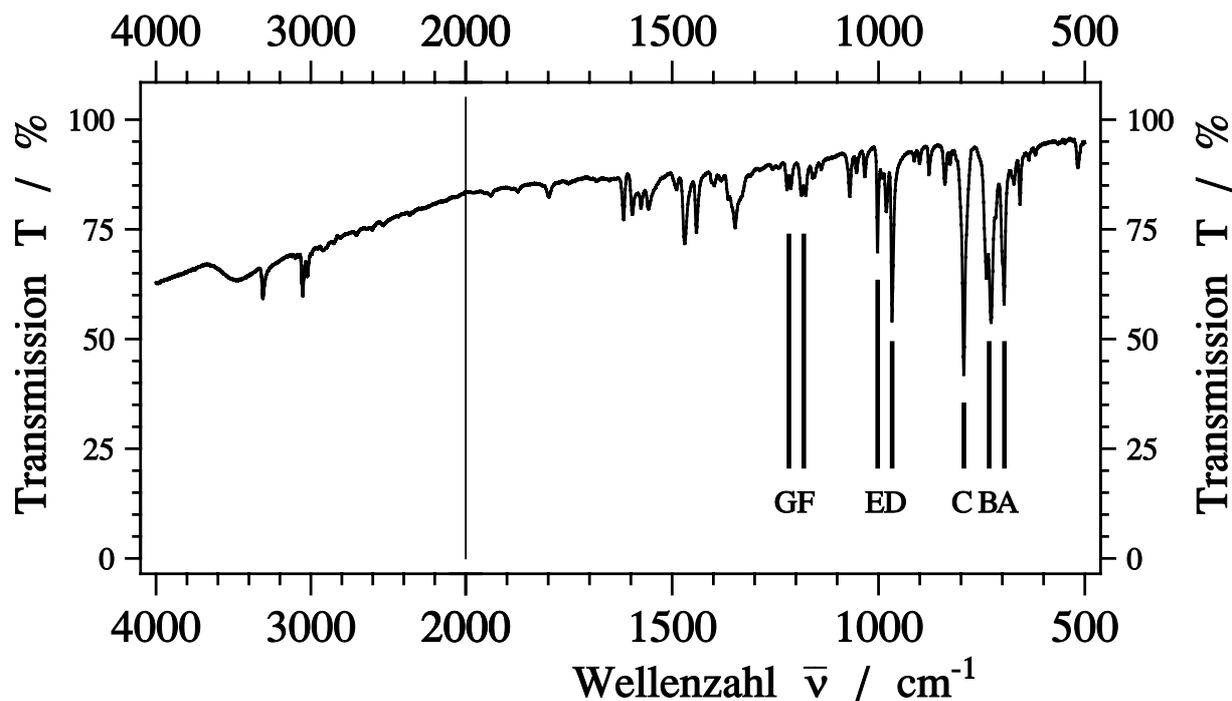


Abb. 4.1: Absorptionsinfrarotspektrum von Tetraphenylporphyrin aus der Sublimationszucht (tetragonale Kristallstruktur). Temperatur: 295 K.
Der Maßstab der Wellenzahlachse ändert sich bei 2000 cm^{-1} aus Gründen der Übersichtlichkeit.

Auf Grund der relativ komplizierten Molekülstruktur des Tetraphenylporphyrins, bestehend aus einem Porphyrinring und vier Phenylringen, erhält man die Infrarotschwingungen dieser Einzelkomponenten plus zusätzlichen Schwingungen, die durch die Verbindung der Einzelkomponenten entstehen.

Aus Übersichtsgründen beschränke ich mich in den Betrachtungen der Infrarotschwingungsbanden auf den Bereich von 500 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} . In diesem Bereich sind die Schwingungsbanden bei folgenden Energien besonders stark

(Markierungen A bis G sind aus Abbildung 4.1):

A	695 cm^{-1}	E	1002 cm^{-1}
B	$724/739\text{ cm}^{-1}$	F	$1175/1187\text{ cm}^{-1}$
C	793 cm^{-1}	G	$1212/1222\text{ cm}^{-1}$
D	967 cm^{-1}		

4.1.1.2 Absorptionsmessungen

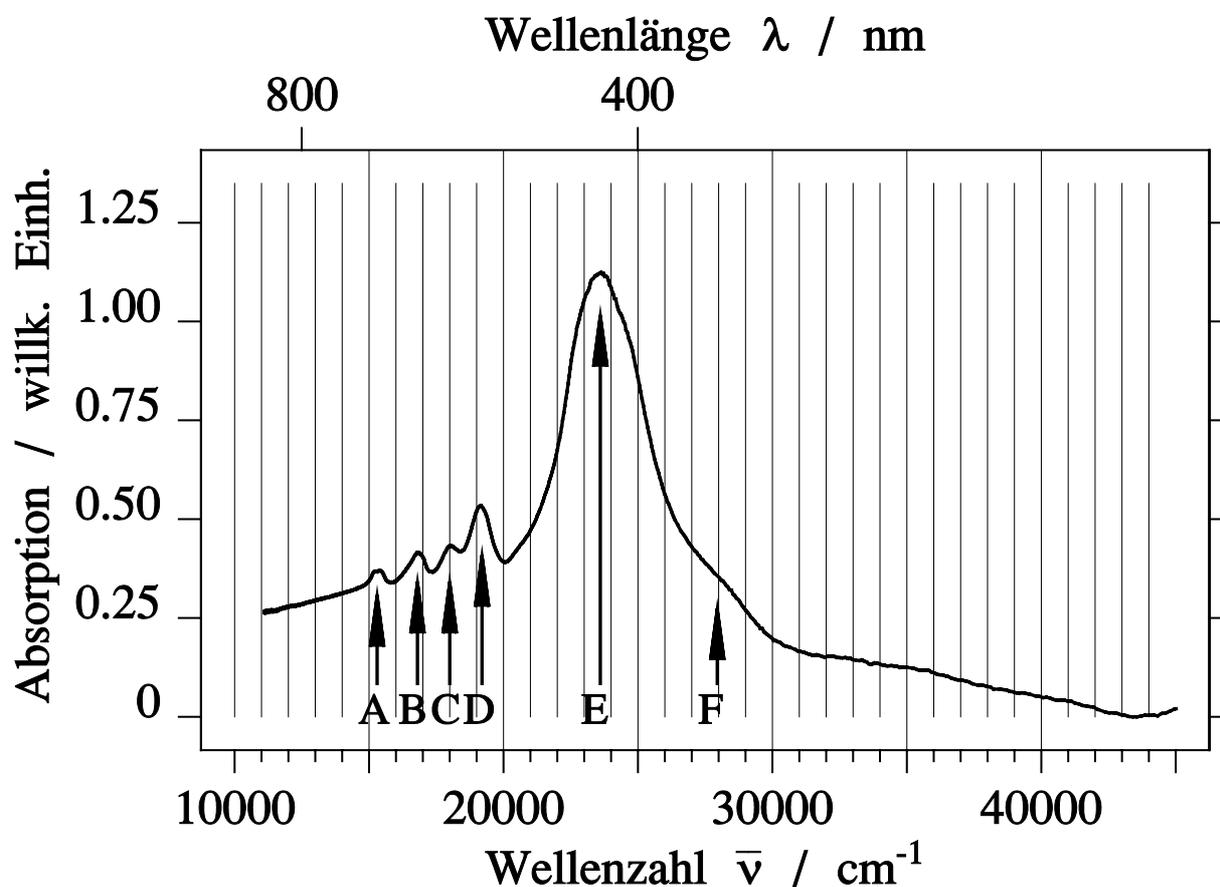


Abb. 4.2: UV/VIS-Absorptionsspektrum von Tetraphenylporphyrin-Kristallen in KI aus der Sublimationszucht (tetragonale Kristallstruktur). Temperatur: 295 K.

Der tetragonale Kristall des Tetraphenylporphyrins zeigt das aus Lösung bekannte Absorptionsspektrum (Abbildung 4.2).

Im Bereich von 15000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1} erkennt man die vier Q-Banden des $S_0 \rightarrow S_1$ Überganges. Diese Aufspaltung erhält man durch die Asymmetrie des Moleküls.

$S_0 \rightarrow S_{1x}$	Q_x ((0-0)-Linie)	15300 cm^{-1}	A
	Q_x (vibronische (0-1)-Linie)	16800 cm^{-1}	B
$S_0 \rightarrow S_{1y}$	Q_y ((0-0)-Linie)	18000 cm^{-1}	C
	Q_y (vibronische (0-1)-Linie)	19200 cm^{-1}	D

Wie bei allen auf Porphyrin basierenden Molekülen ist die Absorption in den S_2 Zustand (B-Bande, Soret-Bande) um einiges intensiver.

Im Falle des tetragonalen Tetraphenylporphyrins liegt sie bei 23600 cm^{-1} (E) mit einer Schulter bei 27950 cm^{-1} (F). Eine Aufspaltung in mehrere B-Banden, wie bei den Q-Banden ist hier wegen die Breite der Linien nicht zu beobachten.

Im Bereich von über 30000 cm^{-1} erwartet man die Banden der $S_0 \rightarrow S_n$ ($n=3,4,5$) Übergänge (N, L und M-Banden). Diese sind im Spektrum von solch geringer Intensität, daß sie nicht zu sehen sind.

4.1.1.3 Emissions- und Anregungsmessungen

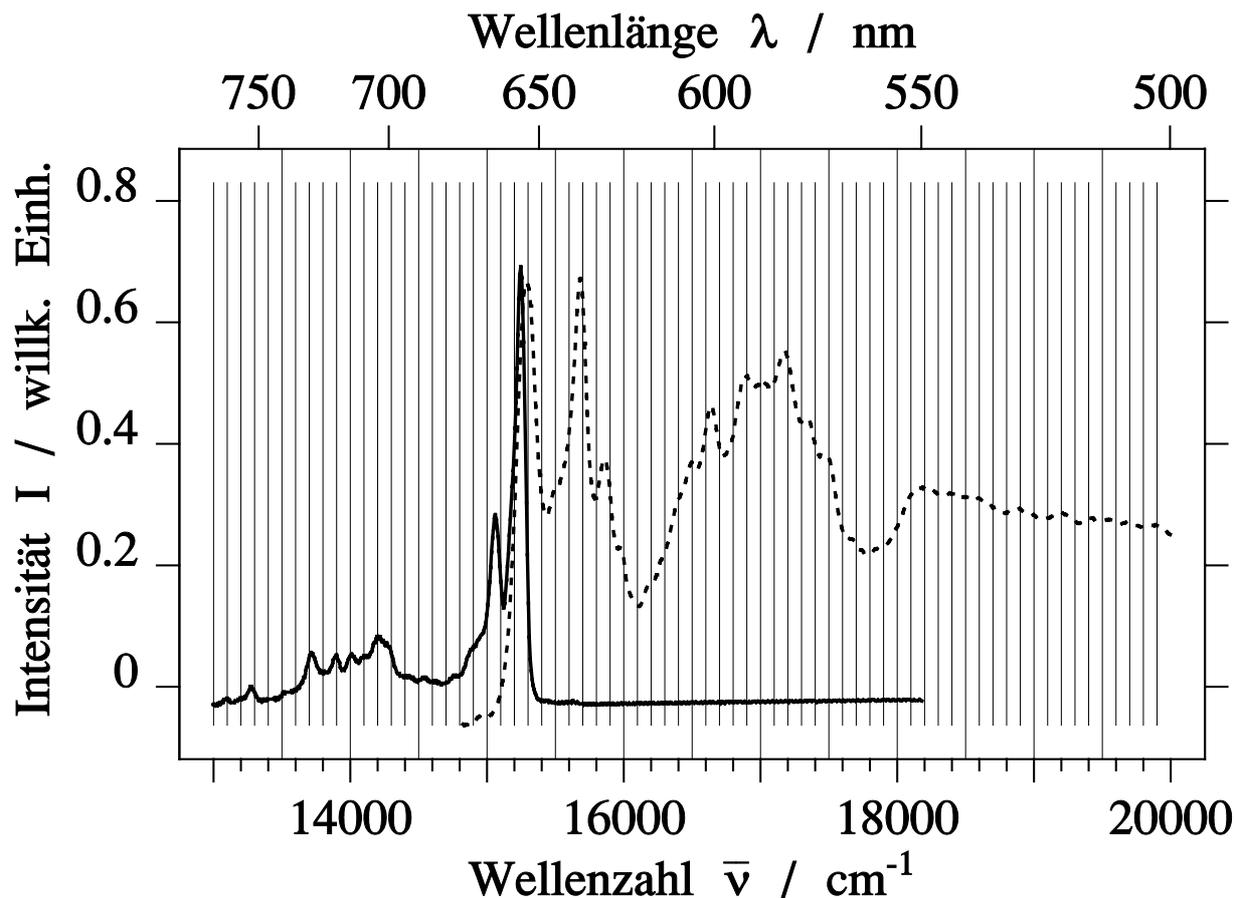


Abb. 4.3: Emissions- (durchgezogen) und Anregungsspektrum (gestrichelt) von Tetraphenylporphyrin aus der Sublimationszucht (tetragonale Kristallstruktur)
 Temperatur: 1,3 K (Emission), 5 K (Anregung)
 Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 50 mW, XBO-Lampe (700 W)
 Nachweis: 702 nm (14245 cm^{-1}).

Die Emission von reinen Tetraphenylporphyrin aus der Sublimationszucht (Abbildung 4.3) zeigt eine hochenergetische Bande mit einer starker Emissionslinie bei 15225 cm^{-1} und Schwingungsprogressionslinien bei 15062 cm^{-1} und 14903 cm^{-1} (Wobei die niederenergetische Linie nur als Schulter erkennbar ist.). Eine zweite Emissionsbande mit vier Linien bei 14202 cm^{-1} , 14001 cm^{-1} , 13895 cm^{-1} und 13712 cm^{-1} schließt sich im niederenergetischen Bereich daran an.

Das zur Probe zugehörige Anregungsspektrum (gestrichelt in Abbildung 4.3) zeigt, daß die Emissionslinie mit der maximalen Intensität dem 0-0-Übergang zuzuordnen ist. Der Vergleich mit dem in Abbildung 4.2 dargestellten Absorptionsspektrum zeigt die Q_x -(0-0)-Linie bei 15273 cm^{-1} bis 15983 cm^{-1} (mit Linien bei 15273 cm^{-1} , 15671 cm^{-1} , 15879 cm^{-1} und 15983 cm^{-1}) und die vibronische Q_x -(0-1)-Linie im Bereich von 16486 cm^{-1} bis 17681 cm^{-1} (Linienlagen in diesem Bereich sind 16486 cm^{-1} , 16641 cm^{-1} , 16884 cm^{-1} , 17005 cm^{-1} , 17213 cm^{-1} , 17369 cm^{-1} , 17508 cm^{-1} und 17681 cm^{-1}). Ab 18000 cm^{-1} verbleibt das Spektrum strukturlos, so daß die Q_y - und Soret-Banden nicht beobachtet werden.

4.1.1.4 ODMR-Messungen

Die ODMR-Spektren auf der maximalen Emission (15244 cm^{-1}) zeigen drei starke Signale, die einem einzigen Triplet zuzuordnen sind (siehe Abbildung 4.4).

Diese Signale liegen bei den Frequenzen

$$298\text{ MHz}, \quad 888,5\text{ MHz} \quad \text{und} \quad 1188\text{ MHz}$$

und haben eine Breite von circa 10 MHz.

Die hieraus bestimmten Feinstrukturparameter lauten:

$$D = (0,0346 \pm 0,0002)\text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad E = (0,0049 \pm 0,0002)\text{ cm}^{-1}$$

Führt man ODMR-Messungen bei anderen Nachweiswellenlängen innerhalb des Tetraphenylporphyrin-Spektrums (15062 cm^{-1} , 14903 cm^{-1} , 14202 cm^{-1} , ...) durch, so erhält man immer dasselbe ODMR-Spektrum wie in Abbildung 4.4. Daraus läßt sich schließen, daß die gesamte Emission demselben Triplet zuzuordnen ist. Dies bestätigt auch die Mikrowellen induzierten Emissionen (MIE) (siehe Abbildung 4.5), die dieselben Spektren wie die Gesamtemission aufweisen.

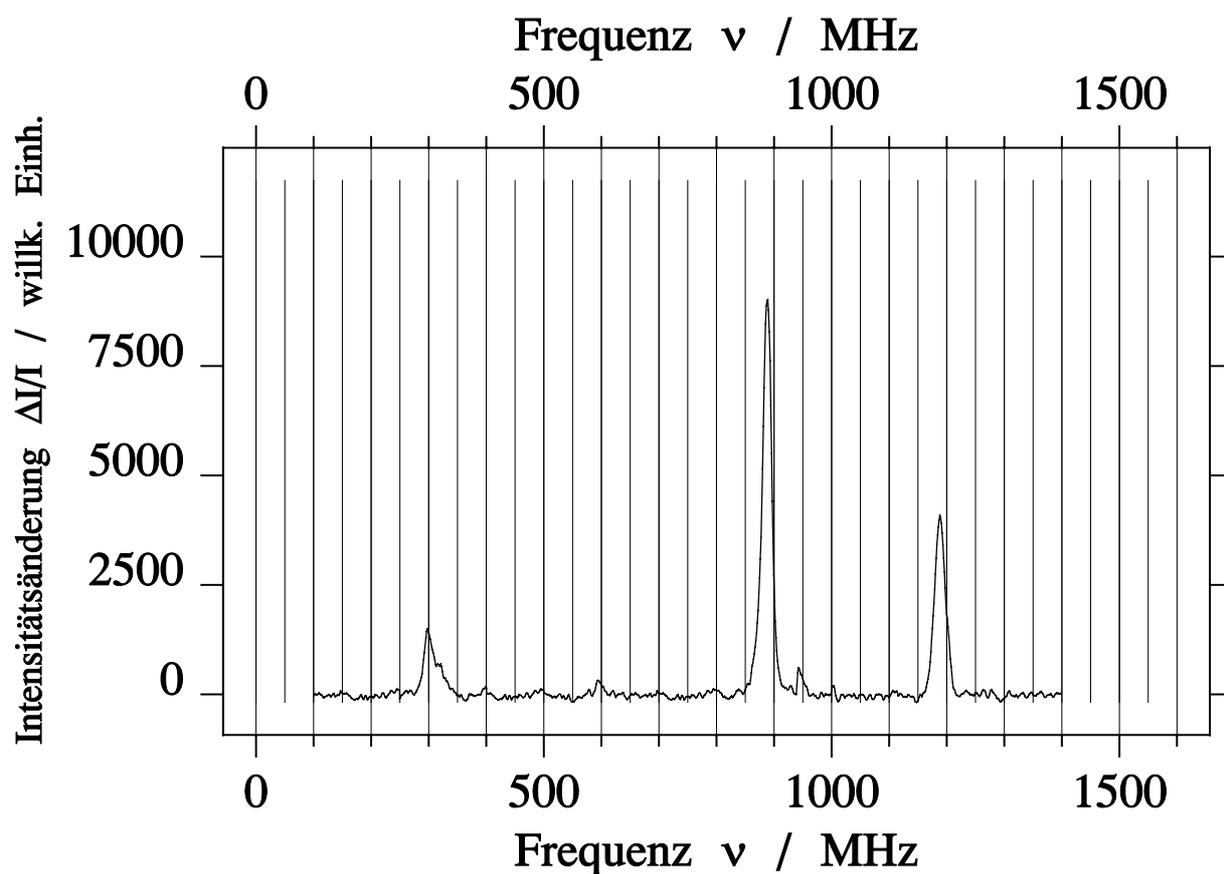


Abb. 4.4: ODMR-Spektrum von Tetraphenylporphyrin aus der Sublimationszucht (tetragonale Kristallstruktur).

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 5 mW

Mikrowelle: langsamer Durchlauf 2 MHz/s $P_{mw}=100$ mW

Nachweis: 656 nm (15244 cm⁻¹).

(Über die Richtung der Intensitätsänderung der Fluoreszenz wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen angestellt.)

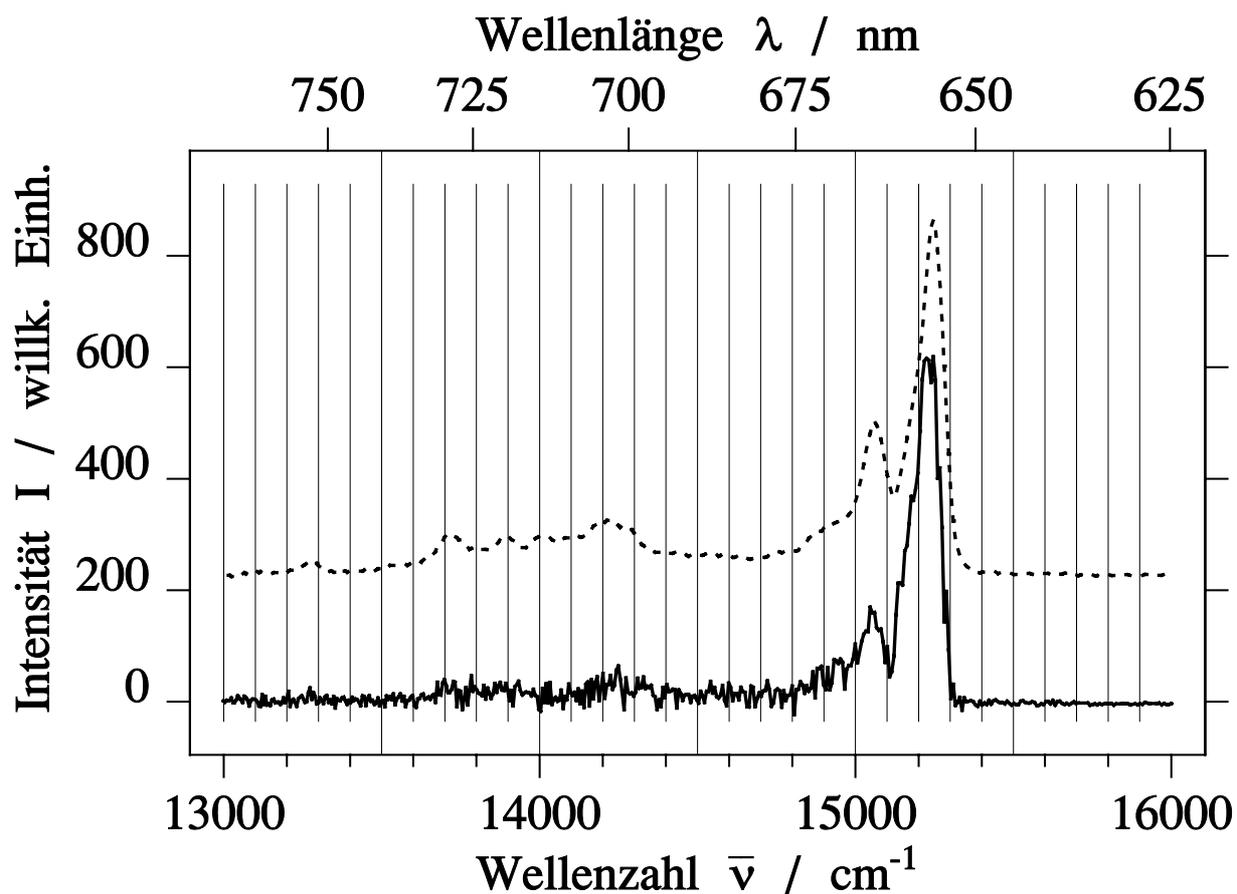


Abb. 4.5: MIE- (durchgezogen) und Emissions-Spektrum (gestrichelt) von Tetraphenylporphyrin aus der Sublimationszucht (tetragonale Kristallstruktur).

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 50 mW

Mikrowelle: 889 MHz $P_{mw}=100$ mW

4.1.2 Tetraphenylporphyrin aus der Lösungszucht

4.1.2.1 IR-Absorptionsmessungen

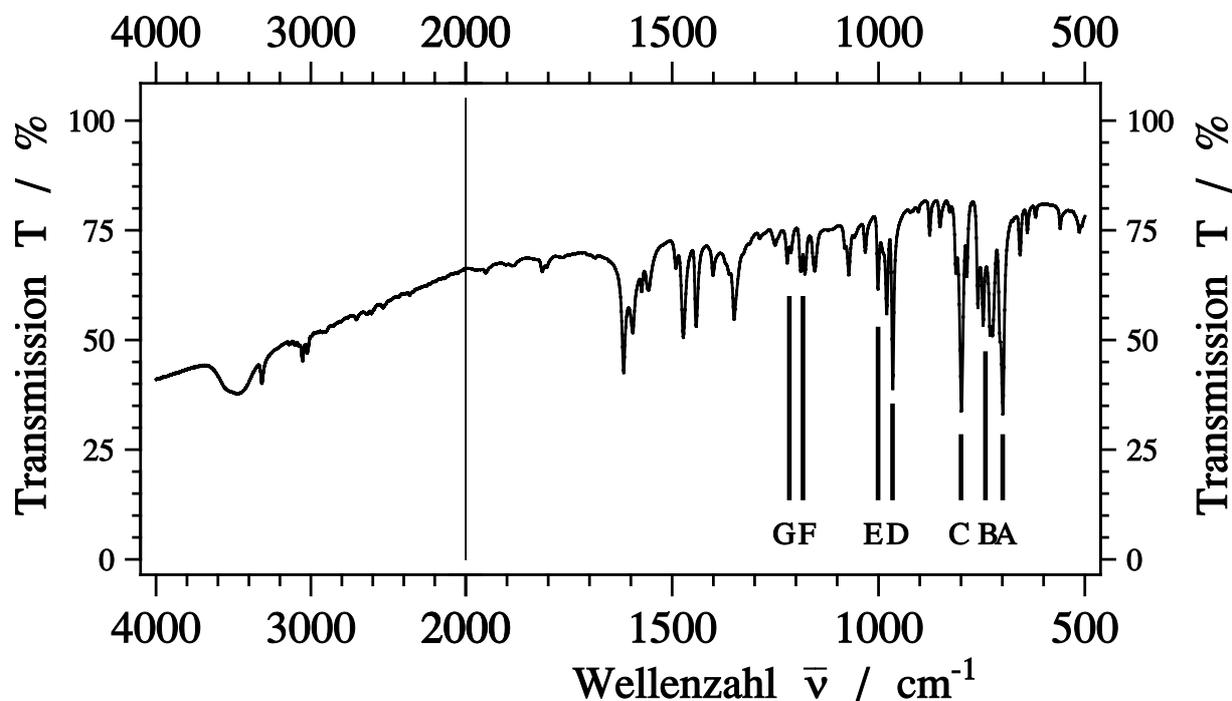


Abb. 4.6: Absorptionsinfrarotspektrum von Tetraphenylporphyrin aus der Lösungszucht (trikline Kristallstruktur) Temperatur: 295 K.

Der Maßstab der Wellenzahlachse ändert sich bei 2000 cm^{-1} aus Gründen der Übersichtlichkeit.

In Abbildung 4.6 ist das Infrarotspektrum eines aus Lösungszucht gewonnenen Tetraphenylporphyrinkristalls zu sehen. Man erhält wie im Falle des tetragonalen Kristalls (siehe hierzu Absatz 4.1.1.1) das komplizierte Spektrum des TPP mit den ausgesuchten Banden (A bis G):

A	699 cm^{-1}	E	1001 cm^{-1}
B	$724/729/746/759 \text{ cm}^{-1}$	F	$1177/1189 \text{ cm}^{-1}$
C	$785/800/813 \text{ cm}^{-1}$	G	$1212/1220 \text{ cm}^{-1}$
D	966 cm^{-1}		

Im Bereich von 2000 bis 4000 cm^{-1} sind nur noch schwache Absorptionsbanden zu erkennen. Eine Ausnahme bildet eine sehr breite Bande im Bereich von 3500 cm^{-1} , die durch die Benutzung von KI als Trägermaterial bedingt ist.

4.1.2.2 Absorptionsmessungen

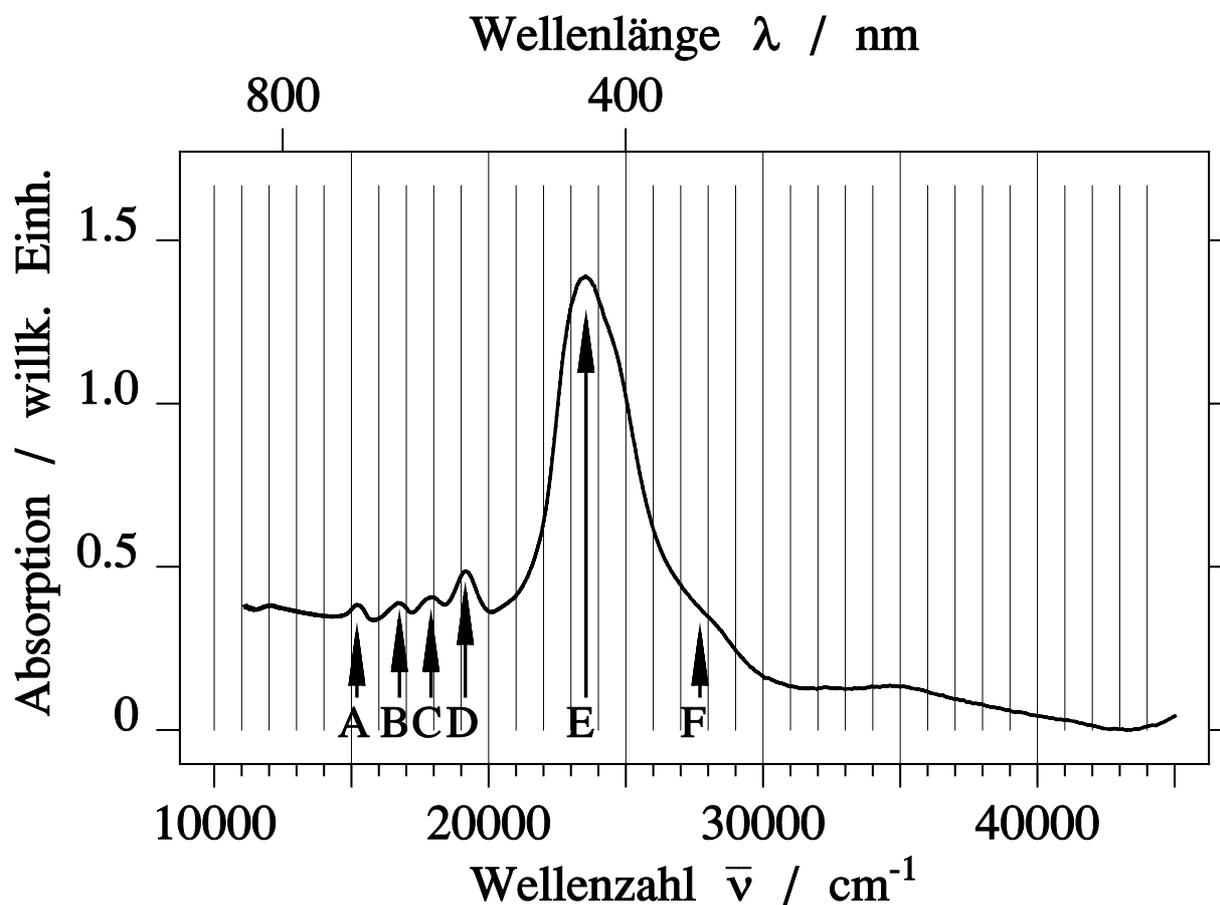


Abb. 4.7: UV/VIS-Absorptionsspektrum von Tetraphenylporphyrin aus der Lösungszucht in KI (trikline Kristallstruktur) Temperatur: 295 K.

Im Falle des triklinen, aus Lösungszucht gewonnenen Tetraphenylporphyrin-Kristalls bemerkt man in Abbildung 4.7 zur Absorption des tetragonalen Kristalls keine signifikanten Unterschiede (Abbildung 4.2).

Es gibt vier Q-Banden bei

15200 cm^{-1}	(0-0)-Linie Q_x	A
16750 cm^{-1}	(0-1)-Linie Q_x	B
17900 cm^{-1}	(0-0)-Linie Q_y	C
19150 cm^{-1}	(0-1)-Linie Q_y	D

und eine sehr starke Soret-Bande bei 23550 cm^{-1} (E) mit einer Schulter bei 27700 cm^{-1} (F).

Somit besitzt der trikline Kristall eine leicht rötlich verschobene Absorption (ca. 100 cm^{-1}) gegenüber dem tetragonalen Kristall.

4.1.2.3 Emissions- und Anregungsmessungen

a) Gesamtemission und Anregungsspektrum:

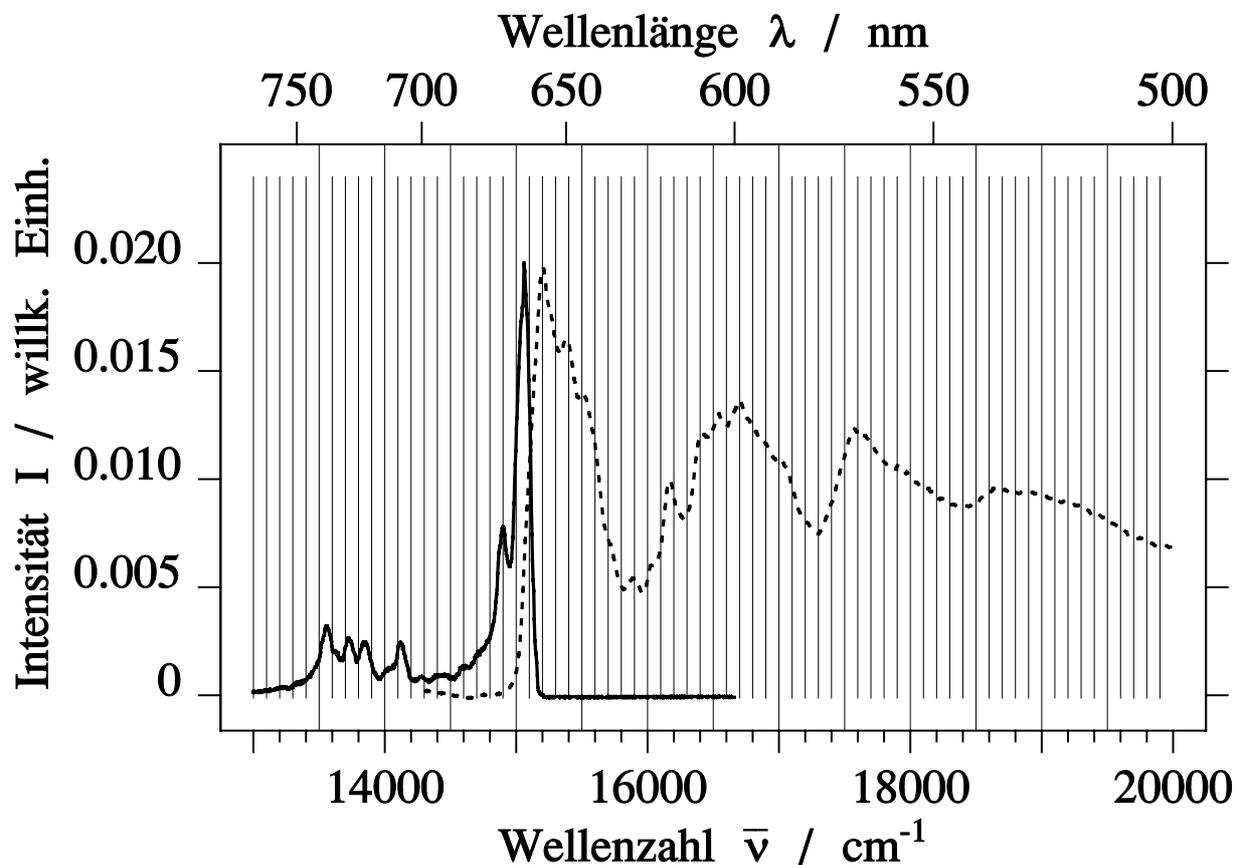


Abb. 4.8: Emissions- (durchgezogen) und Anregungsspektrum (gestrichelt) von Tetraphenylporphyrin aus der Lösungszucht (trikline Kristallstruktur)

Temperatur: 1,3 K (Emission), 5 K (Anregung)
 Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 20 mW, XBO-Lampe (700 W)
 Nachweis: 725 nm (13793 cm^{-1}).

Das Emissionsspektrum eines aus Lösungszucht gewonnenen Tetraphenylporphyrin-Kristalls (Abbildung 4.8) ist dem des tetragonalen Tetraphenylporphyrins (Abbildung 4.3) sehr ähnlich.

hochenergetische Bande	15064 cm^{-1}	14896 cm^{-1}
	(stärkste Emission)	
niederenergetische Bande	14119 cm^{-1}	13851 cm^{-1}
	13725 cm^{-1}	13556 cm^{-1}

Aus dem Anregungsspektrum (gestrichelt in Abbildung 4.8) erhält man den 0-0-Übergang bei der maximalen Emission (15064 cm^{-1}) und die Q_x -(0-0)- (von 15004 cm^{-1}

bis 15810 cm^{-1}), Q_x -(0-1)- (von 16090 cm^{-1} bis 17246 cm^{-1}) und Q_y -(0-0)-Banden (von 17281 cm^{-1} bis 18455 cm^{-1}). (Siehe hierzu die Absorption in Abbildung 4.7).

Diese Banden bestehen wie zuvor aus mehreren Linien, die folgend aufgelistet sind:

Q_x -(0-0)	15197 cm^{-1}	15389 cm^{-1}	15530 cm^{-1}
Q_x -(0-1)	16125 cm^{-1}	16405 cm^{-1}	16528 cm^{-1}
	16686 cm^{-1}	17001 cm^{-1}	
Q_y -(0-0)	17544 cm^{-1}	17895 cm^{-1}	

b) zeitlicher Verlauf der Emission:

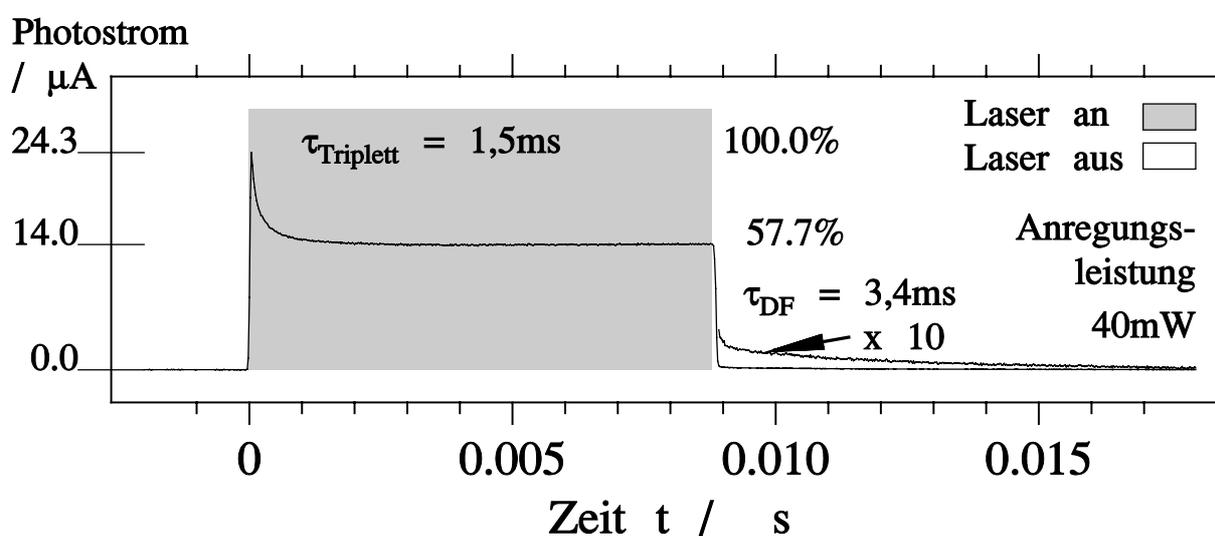


Abb. 4.9: Zeitlicher Verlauf der Emission von Tetraphenylporphyrin aus der Lösungszucht (trikline Kristallstruktur) während der Anregung (grau hinterlegt) und nach der Anregung (weiß). (Zur Erläuterung siehe Abb. 3.2.)

Temperatur: 1,3 K, Nachweis: 662.6 nm (15092 cm^{-1})

Anregung: Argon-Ionen-Laser $514,5\text{ nm}$ 40 mW.

Abbildung 4.9 zeigt den zeitlichen Verlauf der Emission von triklinen Tetraphenylporphyrin. Deutlich ist die Abnahme der Emission nach Einsetzen der Anregung zu sehen. Im Gleichgewicht befinden sich 42,3% der Moleküle im Tripletzustand (57,7% im Grundzustand ($I_{\text{Emiss}} \sim [S_0]$, $[T_1] = 1 - [S_0]$)). Dies deckt sich mit den Messungen von van Dorp [7], der einen Anteil von 40% von H_2P (*free base* Porphyrin in *n*-Oktan) Molekülen im Tripletzustand festgestellt hat. Diese hohe Anzahl von Molekülen im Tripletzustand erleichtert die nachfolgenden ODMR-Messungen, da Umbesetzungen im Triplet eine große Prozentzahl von Molekülen erfaßt.

Neben der Bestimmung des Anteil der Moleküle im Tripletzustand erhält man die gemittelten Lebensdauern $\tau_{\text{Triplet}} = 1,5\text{ ms}$ des Triplets und $\tau_{\text{DF}} = 3,4\text{ ms}$ als die der verzögerten Fluoreszenz.

4.1.2.4 ODMR-Messungen

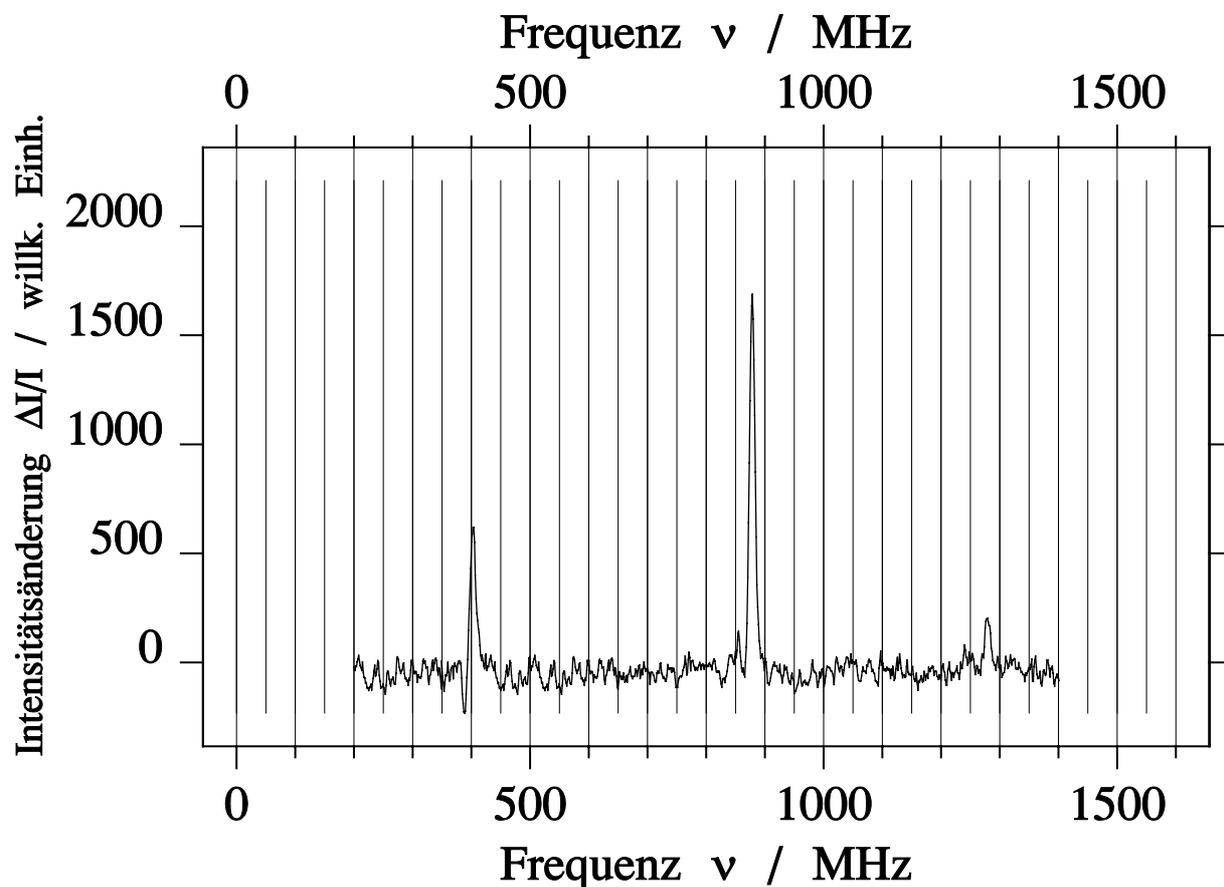


Abb. 4.10: ODMR-Spektrum von Tetraphenylporphyrin aus der Lösungszucht (trikline Kristallstruktur)

Temperatur: 5 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 355 nm 10 mW

Mikrowelle: langsamer Durchlauf 10 MHz/s $P_{mw}=100$ mW

Nachweis: 664 nm (15060 cm⁻¹).

Triklines Tetraphenylporphyrin besitzt wie tetragonales Tetraphenylporphyrin drei ODMR-Triplett-Signale (siehe Abbildung 4.10).

Diese liegen bei den Frequenzen:

$$402 \text{ MHz}, \quad 879 \text{ MHz} \quad \text{und} \quad 1277 \text{ MHz}$$

mit einer Halbwertsbreite von 10 MHz.

Die hieraus bestimmten Feinstrukturparameter lauten:

$$D = (0.0342 \pm 0,0002) \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad E = (0.0070 \pm 0,0002) \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Signale sind auf allen Nachweiswellenlängen der Emissionsspektrums meßbar.

Somit erhält man wie im Falle der tetragonalen Tetraphenylporphyrins einen einzigen Triplettzustand mit leicht unterschiedlicher Feinstruktur.

4.2 Tetraphenylporphyrin-Gast-Klathrate

4.2.1 Tetraphenylporphyrin - Anthrazen

4.2.1.1 IR-Absorptionsmessungen

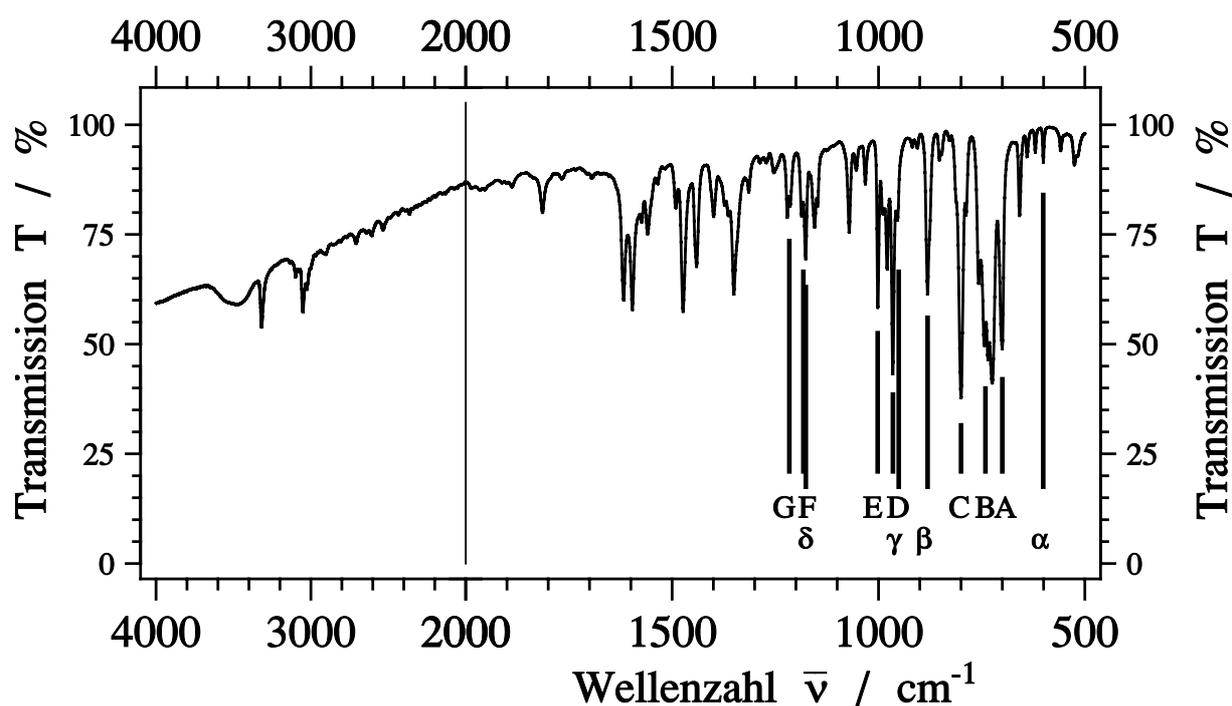


Abb. 4.11: Absorptionsinfrarotspektrum von Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrat (trikline Kristallstruktur) Temperatur: 295 K.

Der Einbau von Anthrazen in den Tetraphenylporphyrinkristall zu einem Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrat bedingt eine Zunahme der Infrarot-Bandenanzahl, da zu den bekannten Tetraphenylporphyrin-Schwingungen (A bis G, siehe Abbildung 4.11) noch Anthrazen-Schwingungen dazukommen (α bis δ).

A	699 cm^{-1}	E	1001 cm^{-1}
B	724/729/746/759 cm^{-1}	F	1177/1189 cm^{-1}
C	785/800/813 cm^{-1}	G	1212/1220 cm^{-1}
D	966 cm^{-1}		
α	600 cm^{-1}	γ	951 cm^{-1}
β	881 cm^{-1}	δ	1176 cm^{-1}

Insbesondere ist ein Kennzeichen für das Vorhandensein von Anthrazen das Auftreten der mit β gekennzeichnete Schwingungsbande, die mit keinen starken Schwingungsbanden des Tetrphenylporphyrins überlappt.

4.2.1.2 Absorptionsmessungen

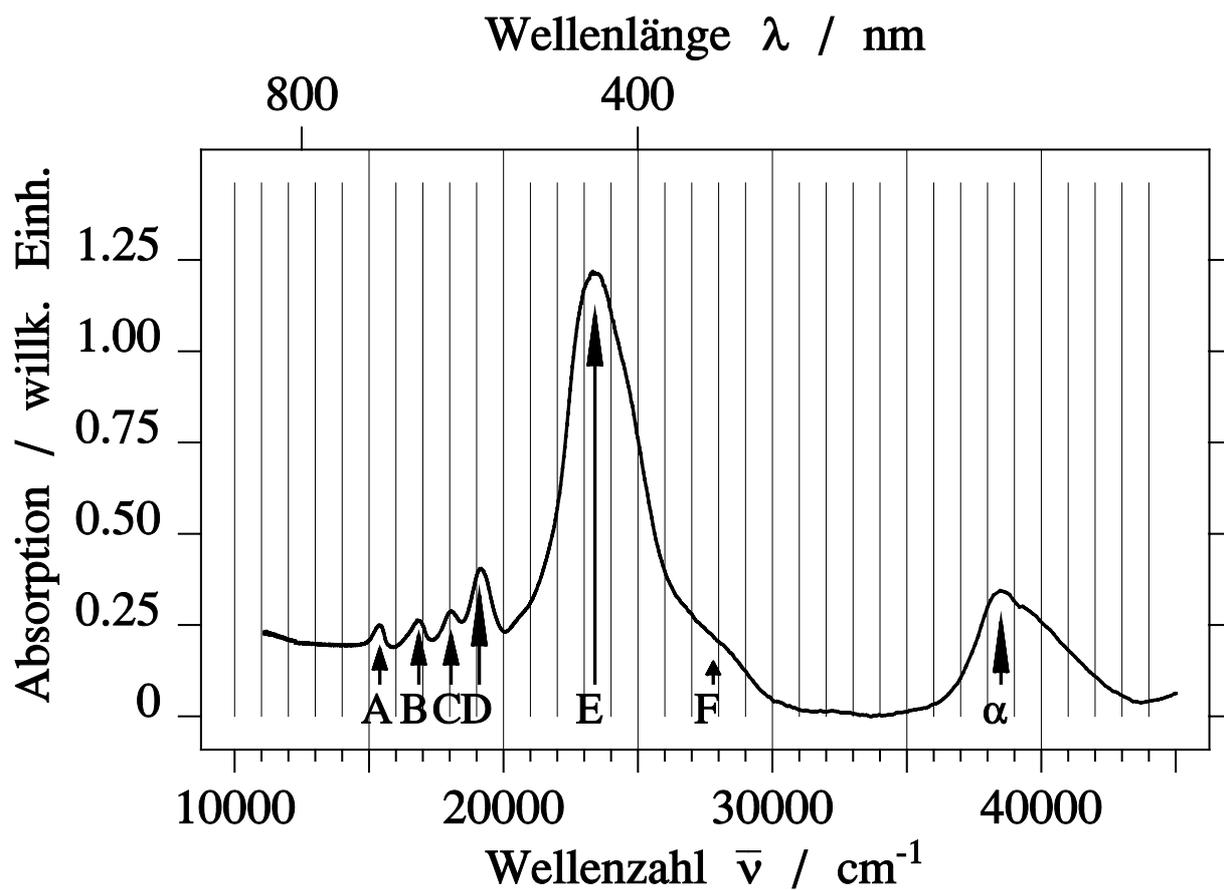


Abb. 4.12: UV/VIS-Absorptionsspektrum von Tetrphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrat in KI (trikline Kristallstruktur) Temperatur: 295 K.

Das in Abbildung 4.12 dargestellte Absorptionsspektrum eines Tetrphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrats zeigt neben den bekannten Q-Banden (bei 15400 cm^{-1} (A)),

16850 cm^{-1} (B), 18050 cm^{-1} (C) und 19100 cm^{-1} (D)) und Soret-Banden (bei 23400 cm^{-1} (E) (Schulter bei 27800 cm^{-1} (F))) zusätzlich eine Absorption bei 38500 cm^{-1} (α), die zu höheren Energien mehrere Schultern aufweist, die nicht aufgelöst werden können.

4.2.1.3 Emissions- und Anregungsmessungen

a) Gesamtemission und Anregungsspektrum:

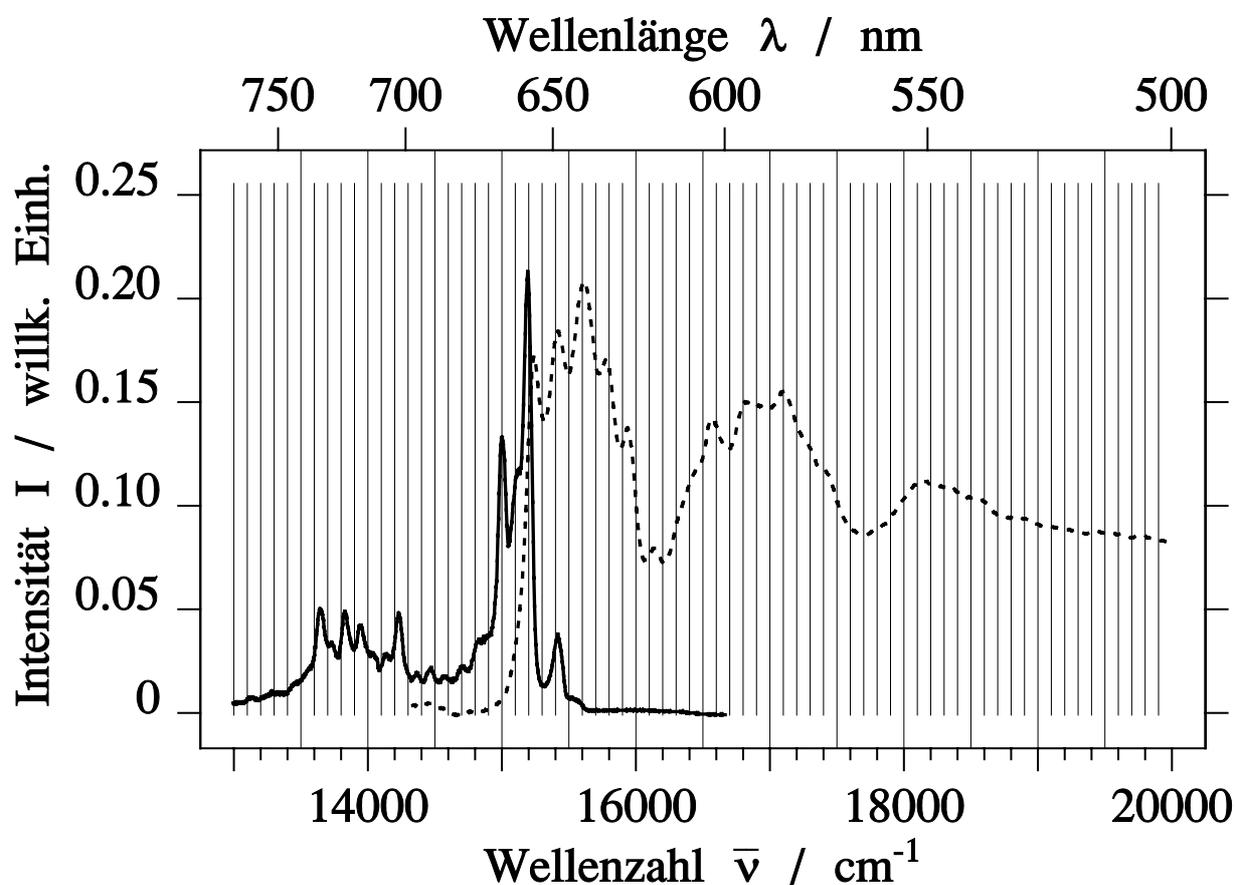


Abb. 4.13: Emissions- (durchgezogen) und Anregungsspektrum (gestrichelt) von Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrat (trikline Kristallstruktur)
 Temperatur: 1,3 K (Emission), 5 K (Anregung)
 Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW, XBO-Lampe (700 W)
 Nachweis: 718 nm (13928 cm^{-1}).

Durch den Einbau von Anthrazen bleibt das Emissionsspektrum des Tetraphenylporphyrins in einem Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrat weitgehend unverändert. Eine Emission des Anthrazens ist bei diesem Klathrat nicht zu beobachten, da Tetraphenyl-

porphyrin niederenergetischere elektronische Niveaus besitzt und damit die Anthrazenbesetzung, falls vorhanden, effektiv entleert.

Man erhält ein typisches Tetraphenylporphyrinspektrum (siehe Abbildung 4.13) mit einer Emission maximaler Stärke bei 15194 cm^{-1} und einer Schulter bei 15117 cm^{-1} . Desweiteren liegt zu dieser Bande eine zugeordnete Linie bei 15002 cm^{-1} mit einer Schulter bei 14853 cm^{-1} . Wie zuvor beim reinen Tetraphenylporphyrin gibt es eine niederenergetischen Emissionsbande mit vier Linien bei 14228 cm^{-1} , 13949 cm^{-1} , 13826 cm^{-1} und 13638 cm^{-1} .

Neu hinzugekommen zu diesen bekannten Emissionslinien ist eine Linie bei 15424 cm^{-1} und eine ihr vorgelagerte Schulter bei 15539 cm^{-1} . In der niederenergetische Emissionsbande findet man eine schwache zusätzliche Linie bei 14129 cm^{-1} . Zwischen der hoch- und der niederenergetischen Bande (Bereich 14310 cm^{-1} bis 14760 cm^{-1}) findet man einige schwache Linien bei 14700 cm^{-1} , 14566 cm^{-1} , 14470 cm^{-1} , 14366 cm^{-1} .

Betrachtet man das Anregungsspektrum (Abbildung 4.13 gestrichelt dargestellt), so zeigt sich die Linie der maximalen Emission (bei 15160 cm^{-1}) wieder als 0-0-Linie des $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang. Die Schwingungsstruktur der Q-Banden ($Q_x-(0-0)$ (von 15016 cm^{-1} bis 16078 cm^{-1}) und $Q_x-(0-1)$ (von 16209 cm^{-1} bis 17654 cm^{-1})) mit ihren Linien ist ebenfalls gut zu erkennen.

$Q_x-(0-0)$	15237 cm^{-1}	15411 cm^{-1}	15610 cm^{-1}	15779 cm^{-1}	15936 cm^{-1}	
$Q_x-(0-1)$	16414 cm^{-1}	16572 cm^{-1}	16813 cm^{-1}	16950 cm^{-1}	17103 cm^{-1}	17423 cm^{-1}

b) zeitlicher Verlauf der Emission:

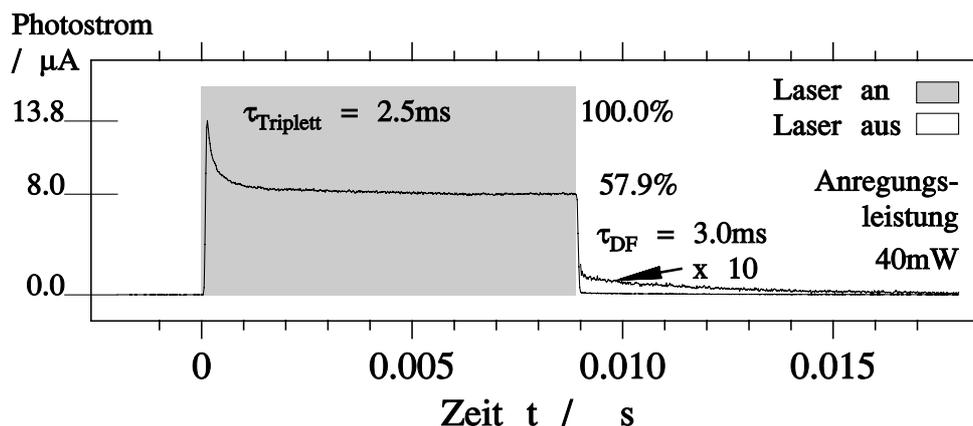


Abb. 4.14: Zeitlicher Verlauf der Emission von Tetraphenylporphyrin Anthrazen während einer Lichtanregung (grau hinterlegt) und nach der Anregung (weiß). (Zur Erläuterung siehe Abb. 3.2.)

Temperatur: 1,3 K, Nachweis: 658 nm (15198 cm^{-1})

Anregung: Argon-Ionen-Laser $514,5\text{ nm}$ 40 mW .

TPP-Anthrazen zeigt wie reines TPP nach Einschalten der Laseranregung einen exponentiellen Zerfall der Emission von einem Maximalwert auf einen Gleichgewichtszustand mit 42,1% der Moleküle im Tripletzustand. Die Betrachtung der exponentiellen Verläufe liefert die Lebensdauern $\tau_{\text{Triplet}} = 2,5 \text{ ms}$ und $\tau_{\text{DF}} = 3,0 \text{ ms}$.

4.2.1.4 ODMR-Messungen

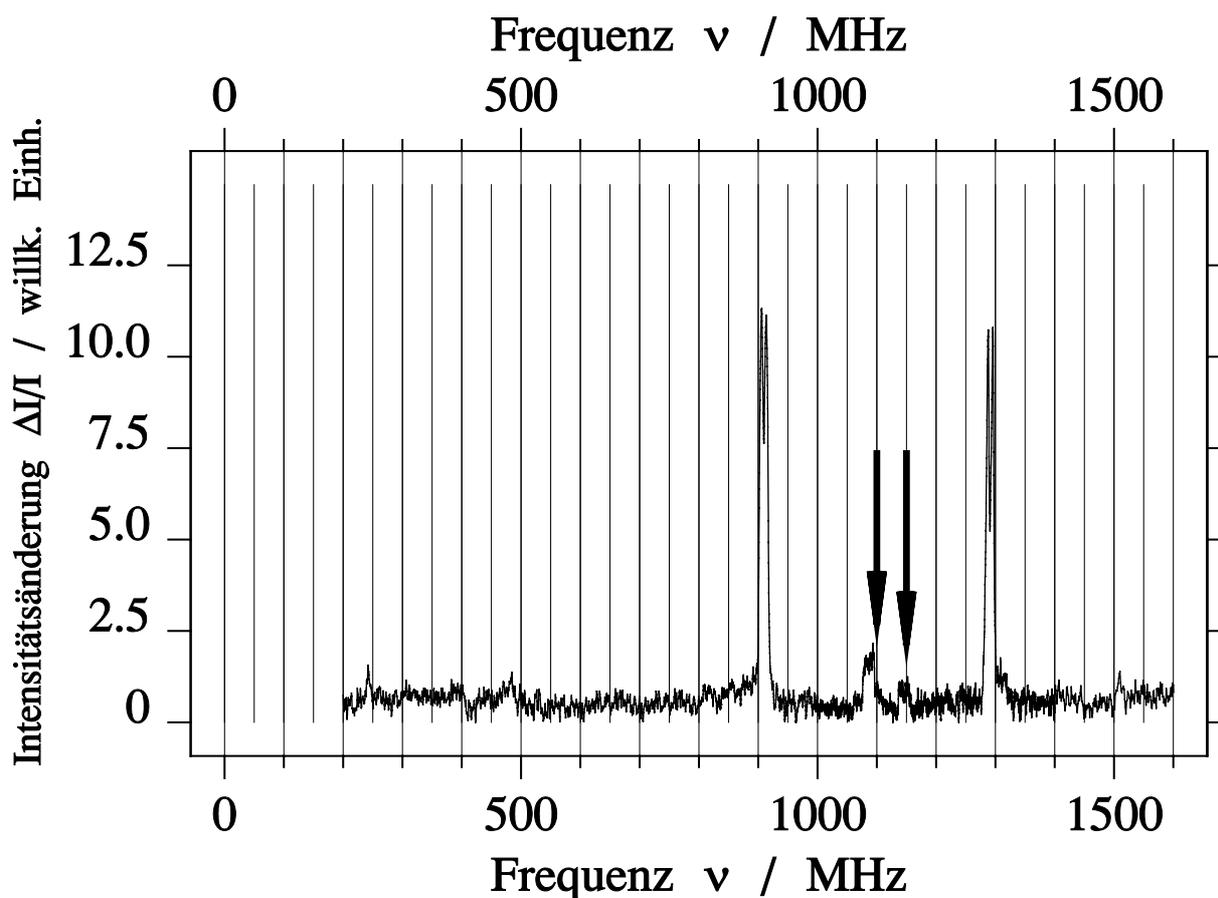


Abb. 4.15: ODMR-Spektrum von Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrat (trikline Kristallstruktur). Der Nachweis fand auf der Hauptemission (658 nm (15198 cm^{-1})) statt.

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 20 mW

Mikrowelle: langsamer Durchlauf 20 MHz/s, $P_{mw}=10 \text{ mW}$

Nachweis: 658 nm (15198 cm^{-1}) (Hauptemission).

(Die schwach sichtbaren Signale der vorgelagerten Bande sind mit Pfeilen markiert.)

Neben den bekannten ODMR-Triplett-Signalen des reinen Tetraphenylporphy-

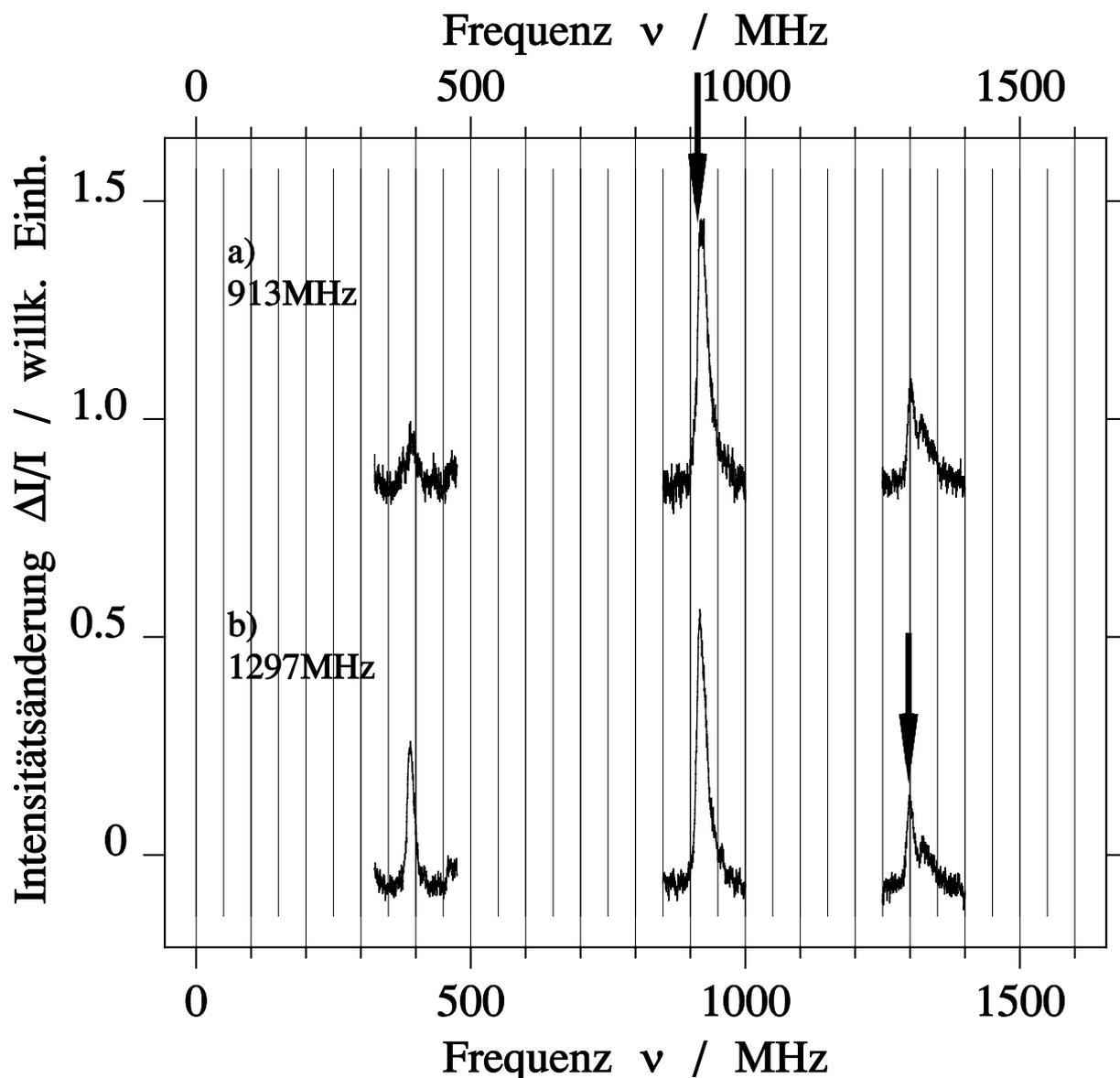


Abb. 4.16: EEDOR-Spektrum von Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrat (trikline Kristallstruktur). Der Nachweis fand auf der Hauptemission (658 nm (15198 cm^{-1})) statt.

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser $351,1 \text{ nm}$ 40 mW

Mikrowelle (variabel): langsamer Durchlauf 20 MHz/s , $P_{\text{variabel}}=100 \text{ mW}$

Mikrowelle (fest): a) 913 MHz , b) 1297 MHz , $P_{\text{fest}}=100 \text{ mW}$

Nachweis: 658 nm (15198 cm^{-1}) (Hauptemission).

(Die Pfeile zeigen die Frequenz der zweiten festgehaltenen Mikrowellenstarhlung an.)

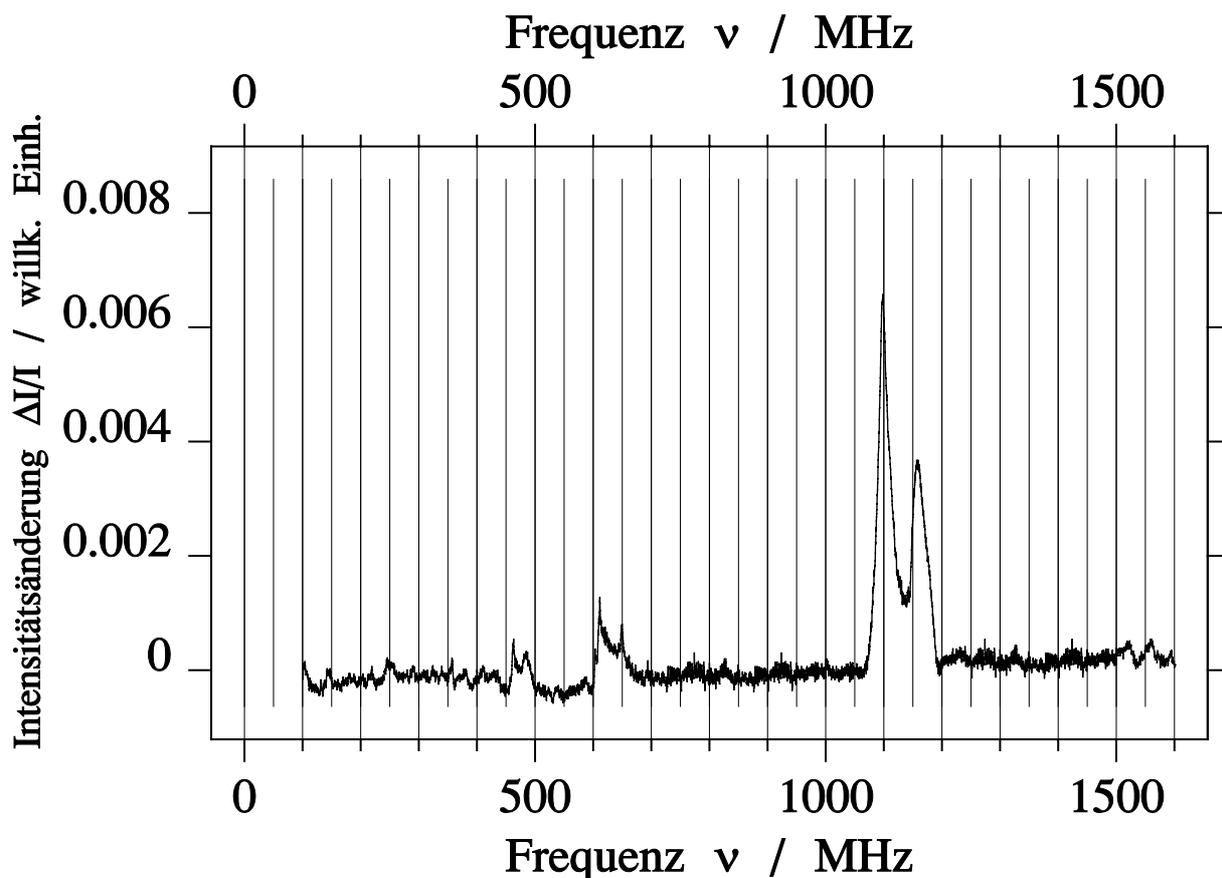


Abb. 4.17: ODMR-Spektrum von Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrat (trikline Kristallstruktur). Der Nachweis fand auf der vorgelagerten Bande (649 nm (15408 cm^{-1})) statt.

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 20 mW

Mikrowelle: langsamer Durchlauf 20 MHz/s, $P_{mw}=1 \text{ W}$

Nachweis: 649 nm (15408 cm^{-1}) (Vorgelagerte Bande).

rins (ODMR-Spektrum Abb. 4.15 und EEDOR-Spektrum 4.16) besitzt das Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrat zusätzliche Signale (bei 1100 MHz und 1150 MHz Abb. 4.15), die vor allem auf der höherenergetischen Bande nachgewiesen werden (siehe ODMR-Spektrum Abb. 4.17).

TPP-ähnliche Signale (Abb. 4.15):

380 MHz	905,5 MHz	1288 MHz
---------	-----------	----------

385 MHz	914 MHz	1296 MHz
---------	---------	----------

(bestimmt durch Doppelresonanzexperimente (Abb. 4.16))

Signale der vorgelagerten Bande (Abb. 4.17):

460 MHz	611 MHz	1098 MHz
---------	---------	----------

490 MHz	645 MHz	1158 MHz
---------	---------	----------

Die hieraus bestimmten Feinstrukturparameter lauten:

$$\text{TPP-ähnliche Signale: } D = (0,0383 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1} \quad E = (0,0064 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1}.$$

Aus den Signalen der vorgelagerten Bande läßt sich keine Triplet Feinstruktur bestimmen.

4.2.2 Tetraphenylporphyrin - Phenanthren

4.2.2.1 IR-Absorptionsmessungen

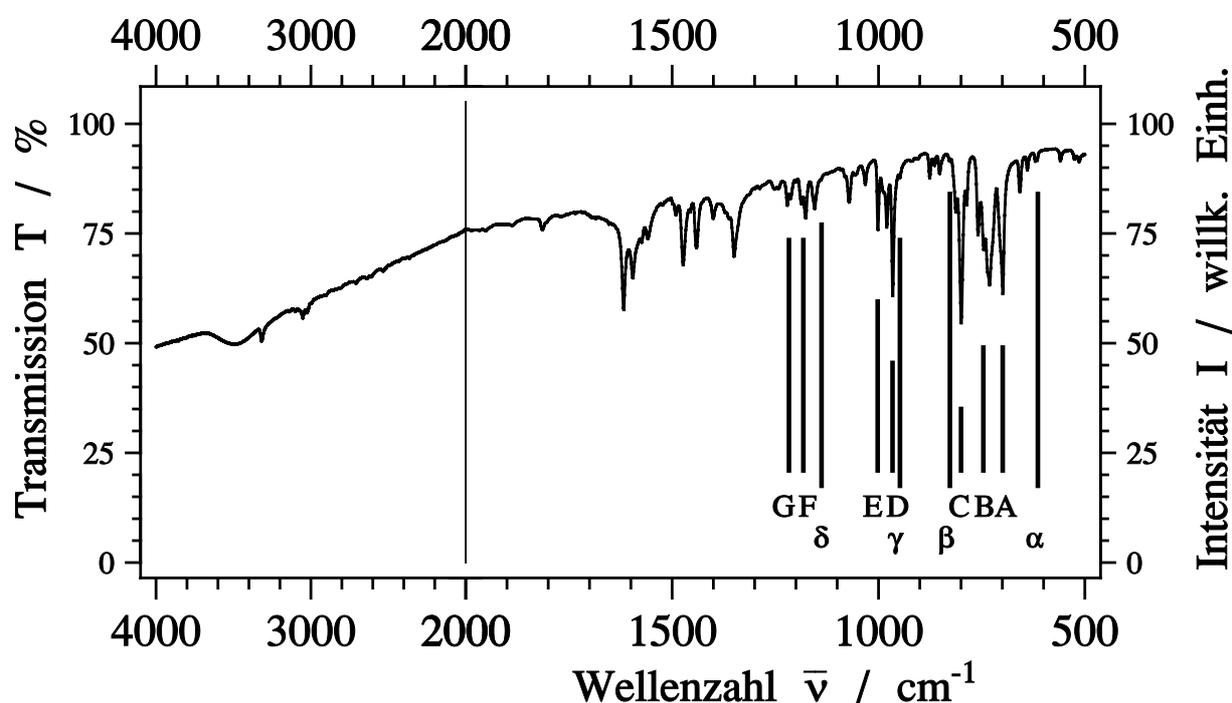


Abb. 4.18: Absorptionsinfrarotspektrum von Tetraphenylporphyrin-Phenanthren-Klathrat (trikline Kristallstruktur) Temperatur: 295 K.

Wird Phenanthren statt Anthrazen in Tetraphenylporphyrin eingebaut, so erhält man ein Infrarotspektrum wie in Abbildung 4.18. Zusätzlich zu den Tetraphenylporphyrin-Schwingungen (A bis G) erhält man Infrarotabsorptionen des Phenanthrens (α bis δ).

A	699 cm^{-1}	E	1002 cm^{-1}
B	732/746/758 cm^{-1}	F	1176/1188 cm^{-1}
C	786/800/813 cm^{-1}	G	1212/1222 cm^{-1}
D	966 cm^{-1}		
α	614 cm^{-1}	γ	948 cm^{-1}
β	827 cm^{-1}	δ	1138 cm^{-1}

Im Falle der Phenanthrens sind diese zusätzlichen Schwingungsbanden allerdings nur sehr schwach und meistens von stärkeren Tetraphenylporphyrin-Banden überlagert. So erkennt man nur schwache Schultern und Intensitätsänderungen im Spektrum.

4.2.2.2 Absorptionsmessungen

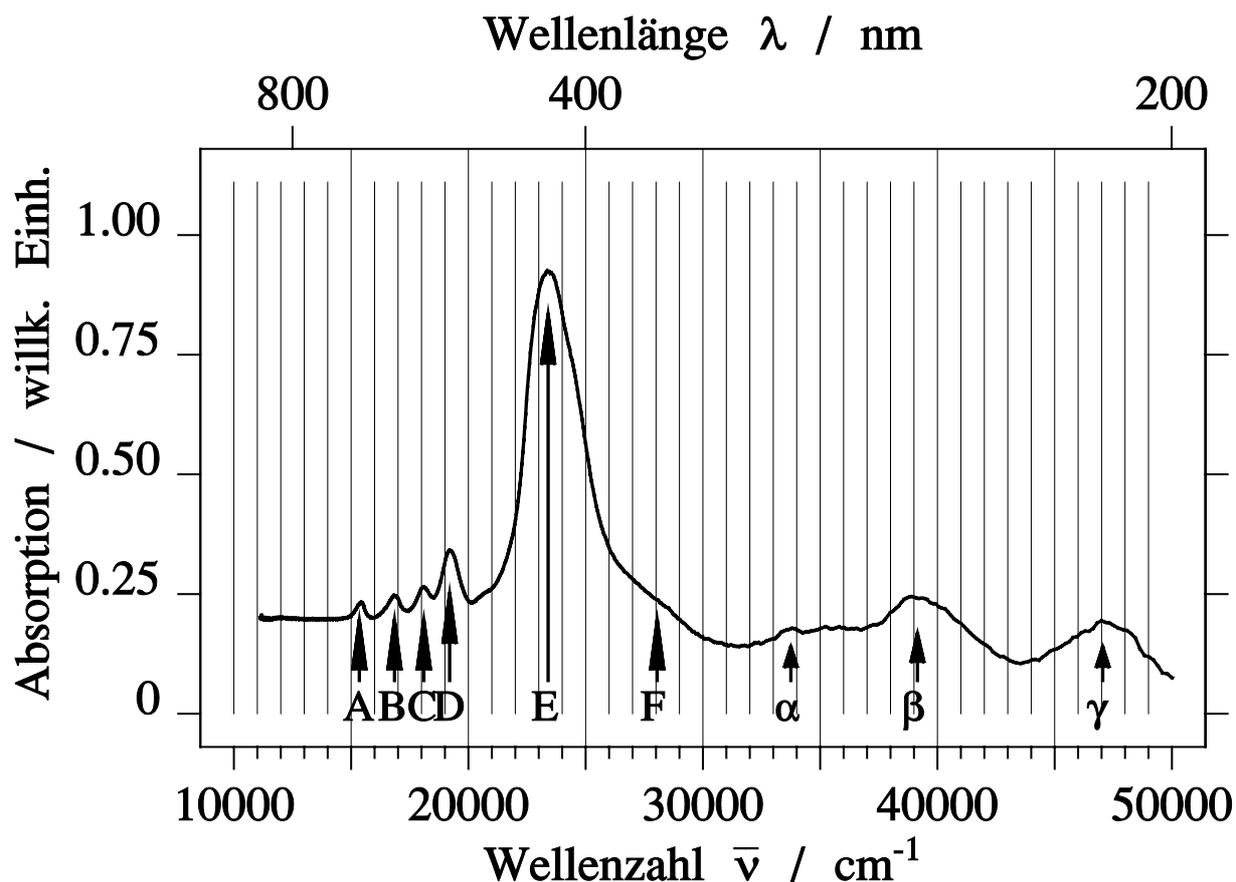


Abb. 4.19: UV/VIS-Absorptionsspektrum von Tetraphenylporphyrin-Phenanthren-Klathrat in KI (trikline Kristallstruktur) Temperatur: 295 K.

Der Einbau von Phenanthrenmolekülen in Tetraphenylporphyrin bewirkt wie der Einbau von Anthracen ein leicht verschobenes Tetraphenylporphyrin-Absorptionsspektrum und zusätzliche Absorptionsbanden bei 33750 cm^{-1} (α), 39150 cm^{-1} (β) und 47050 cm^{-1} (γ).

Die Q-Banden liegen bei 15350 cm^{-1} (A, (0-0)- Q_x), 16850 cm^{-1} (B, (0-1)- Q_x), 18100 cm^{-1} (C, (0-0)- Q_y) und 19200 cm^{-1} (D, (0-1)- Q_y), die Soret-Bande bei 23400 cm^{-1} (E) (Schulter bei 28050 cm^{-1} (F)).

4.2.2.3 Emissions- und Anregungsmessungen

a) Gesamtemission und Anregungsspektrum:

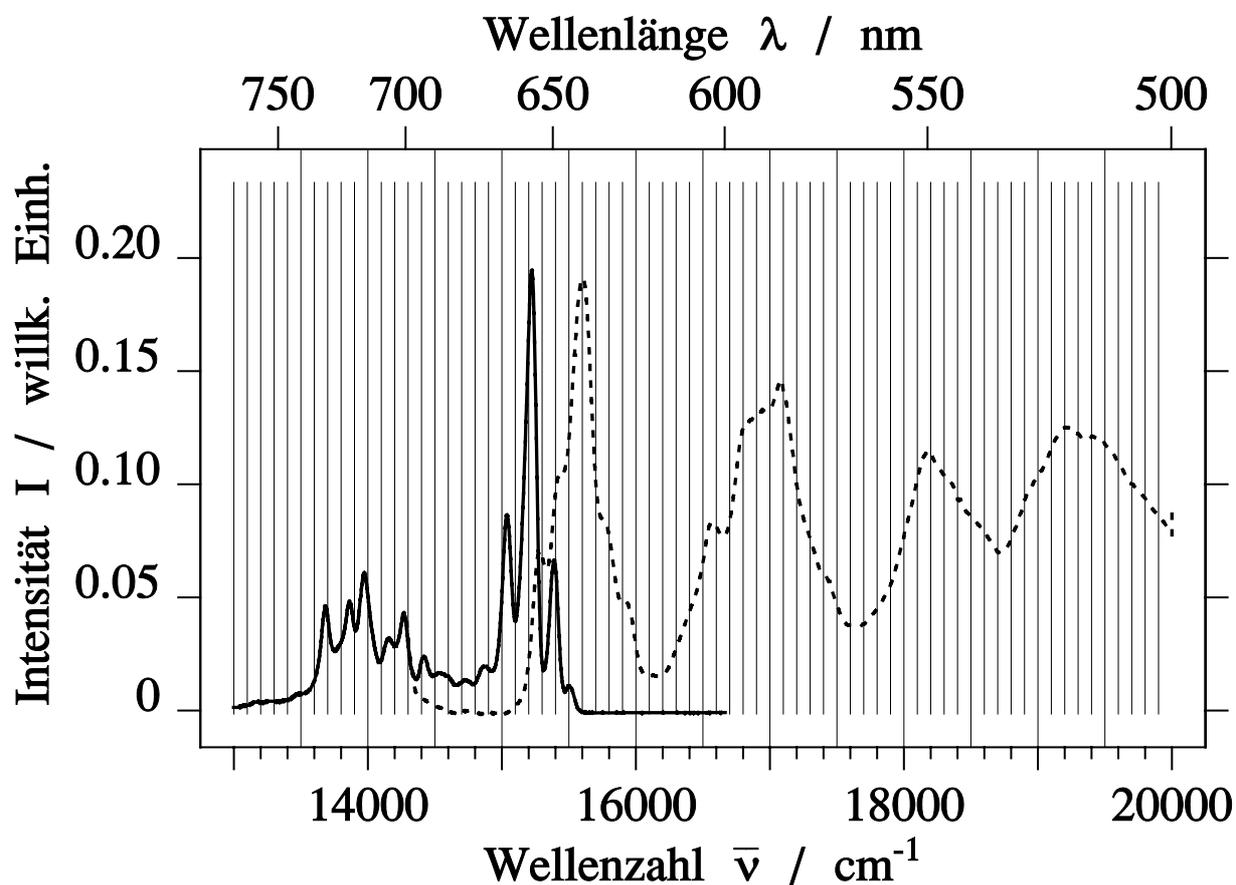


Abb. 4.20: Emissions- (durchgezogen) und Anregungsspektrum (gestrichelt) von Tetrphenylporphyrin-Phenanthren-Klathrat (trikline Kristallstruktur)
 Temperatur: 1,3 K (Emission), 5 K (Anregung)
 Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW, XBO-Lampe (700 W)
 Nachweis: 715 nm (13986 cm⁻¹).

Da Phenanthren, ähnlich wie Anthrazen, höherenergetische Emissionen als Tetrphenylporphyrin besitzt, zeigt ein Tetrphenylporphyrin-Phenanthren-Klathrat keine Emission des Phenanthrens.

Zu beobachten ist die Emission des Tetrphenylporphyrins

hochenergetische Bande	15197 cm ⁻¹	15036 cm ⁻¹
	(stärkste Emission)	
niederenergetische Bande	14274 cm ⁻¹	13975 cm ⁻¹
	13860 cm ⁻¹	13684 cm ⁻¹

die vorgelagerten Banden und zusätzlich vorkommenden Linien innerhalb des Tetraphenylporphyrinspektrums.

vorgelagerte Banden	15393 cm ⁻¹	15504 cm ⁻¹
Linie in der niederenergetischen Bande	14145 cm ⁻¹	
Linien zwischen den Banden	14868 cm ⁻¹	14727 cm ⁻¹
	14543 cm ⁻¹	14420 cm ⁻¹

Das Anregungsspektrum zeigt die Q-Banden (Q_x und Q_y) der Absorption mit einer Feinstruktur von Linien und Schultern.

Q _x -(0-0)	15274 cm ⁻¹	15432 cm ⁻¹	15605 cm ⁻¹
	15768 cm ⁻¹	15926 cm ⁻¹	
Q _x -(0-1)	16562 cm ⁻¹	16824 cm ⁻¹	16939 cm ⁻¹
	17087 cm ⁻¹	17402 cm ⁻¹	
Q _y -(0-0)	18175 cm ⁻¹		
Q _y -(0-1)	19226 cm ⁻¹	19441 cm ⁻¹	

b) zeitlicher Verlauf der Emission:

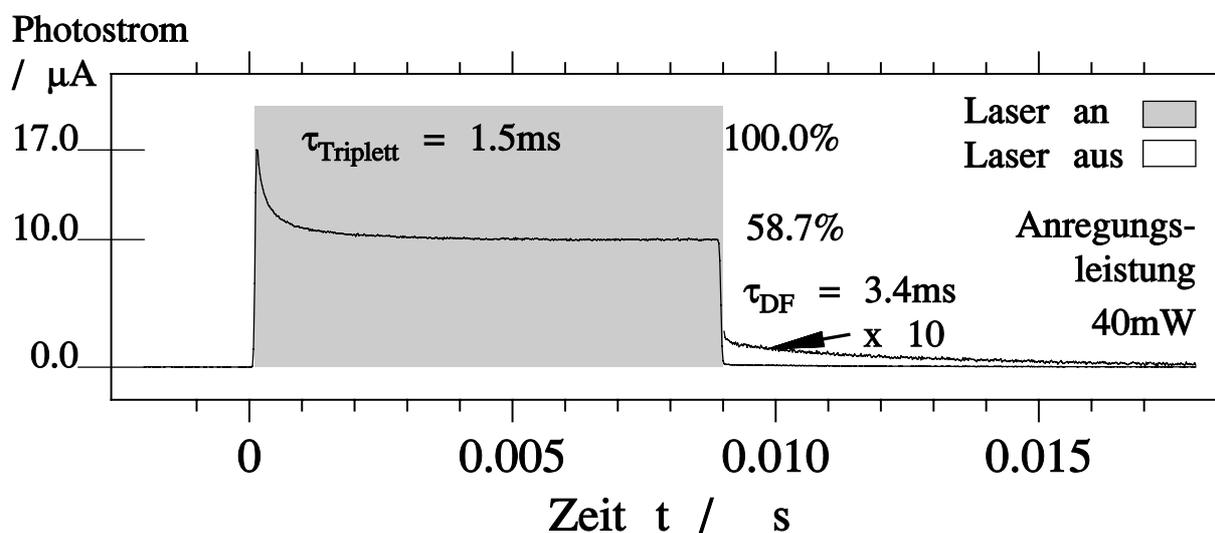


Abb. 4.21: Zeitlicher Verlauf der Emission von Tetraphenylporphyrin Phenanthren während einer Lichtanregung (grau hinterlegt) und nach der Anregung (weiß). (Zur Erläuterung siehe Abb. 3.2.)

Temperatur: 1,3 K, Nachweis: 657 nm (15221 cm⁻¹)

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Emission während und nach der Anregung, so findet man eine Übereinstimmung im Emissionsverhalten zwischen dem TPP-

Phenanthren-Klathrat (Abbildung 4.21) und dem reinen TPP bzw. TPP-Anthrazen-Klathrat. Nach Beginn der Anregung zerfällt die Emission von einem Maximalwert mit der Zeitkonstante $\tau_{\text{Triplet}} = 1,5 \text{ ms}$ auf einen Gleichgewichtszustand. In diesem befinden sich 41,3% der Moleküle im Tripletzustand. Nach Abschalten der Anregung bleibt noch eine schwache Emission (die verzögerte Fluoreszenz) übrig, die mit der Zeitkonstante $\tau_{\text{DF}} = 3,4 \text{ ms}$ zerfällt.

4.2.2.4 ODMR-Messungen

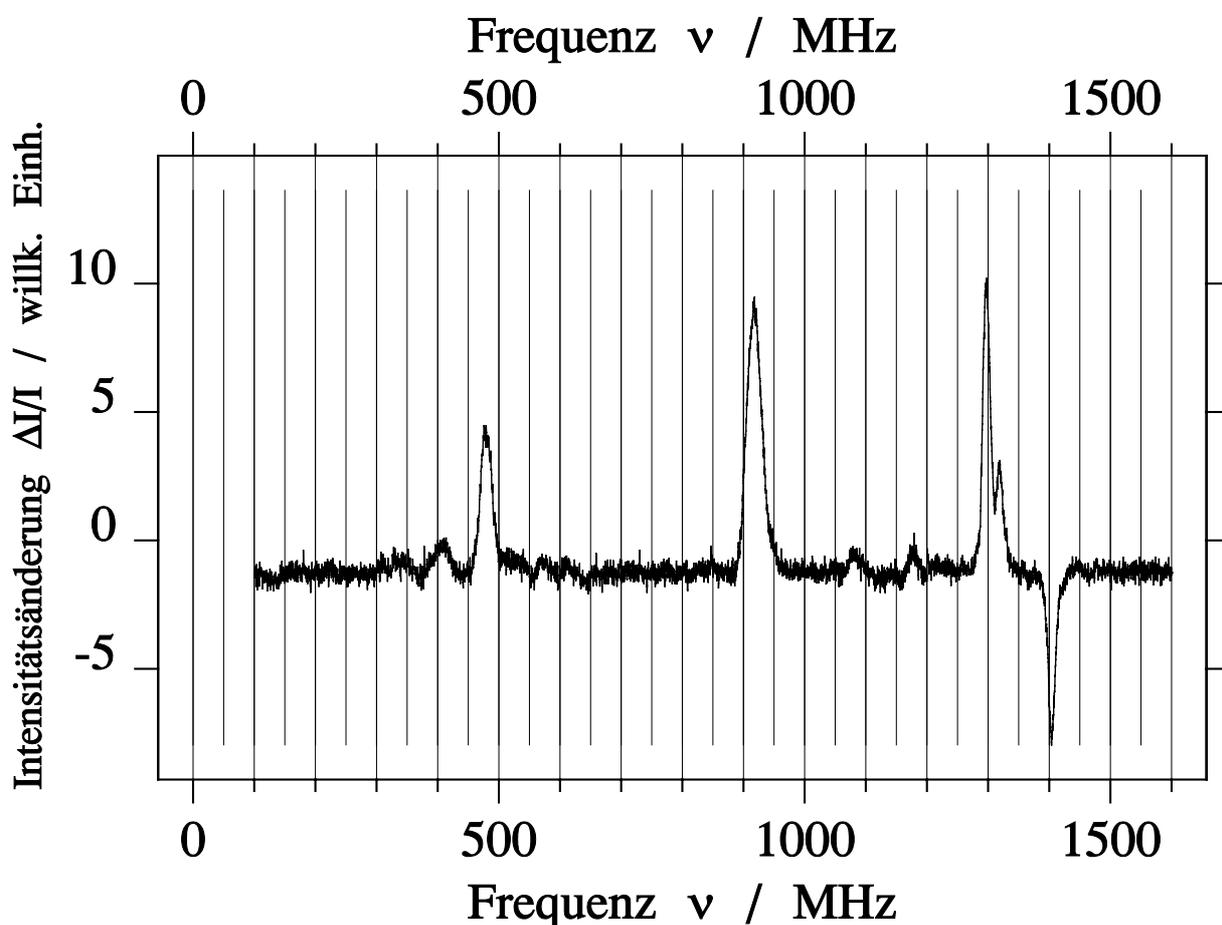


Abb. 4.22: ODMR-Spektrum von Tetraphenylporphyrin-Phenanthren-Klathrat (trikline Kristallstruktur). Der Nachweis fand auf der Hauptemission (656,8 nm (15225 cm^{-1})) statt.

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW

Mikrowelle: langsamer Durchlauf 20 MHz/s, $P_{mw}=1 \text{ W}$

Nachweis: 656,8 nm (15225 cm^{-1}) (Hauptemission).

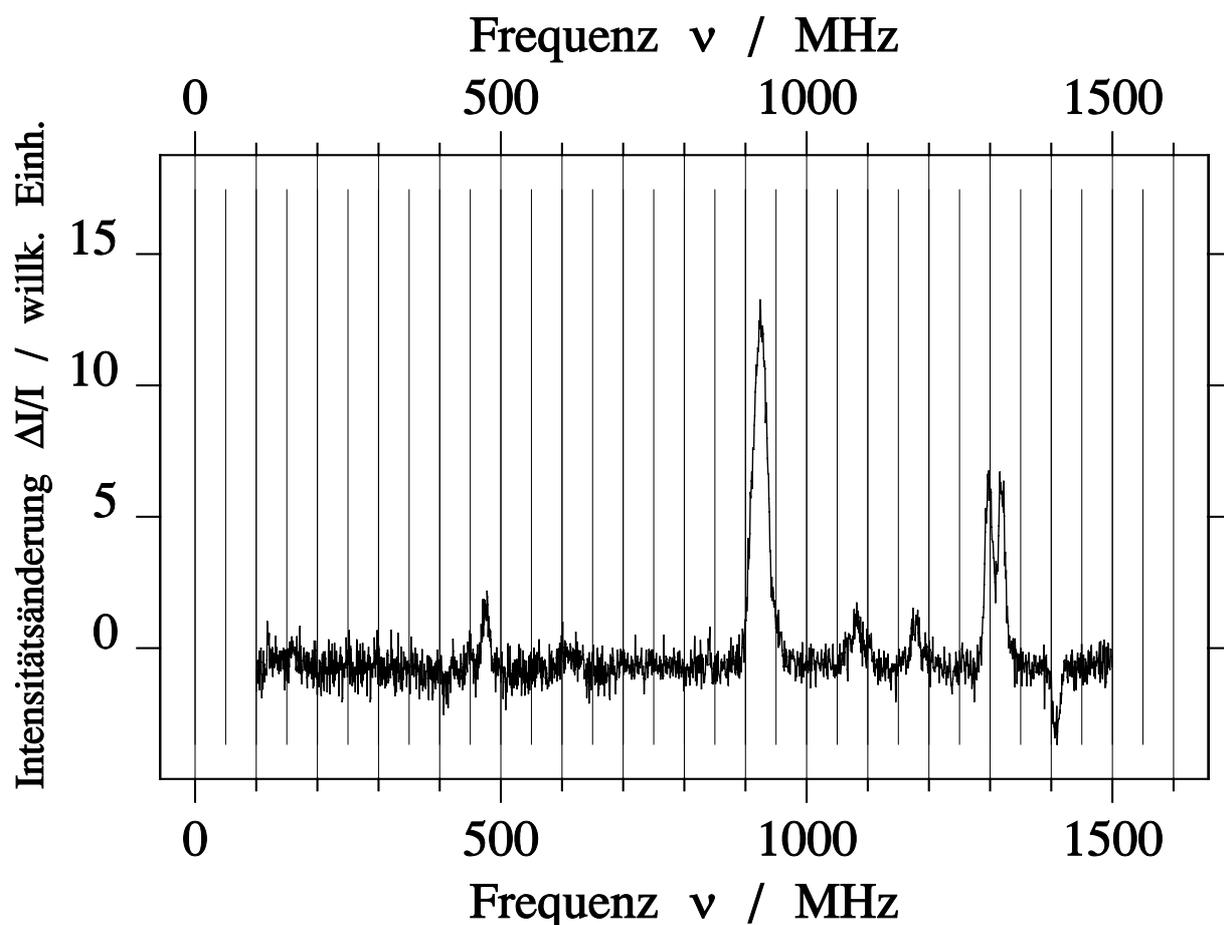


Abb. 4.23: ODMR-Spektrum von Tetraphenylporphyrin-Phenanthren-Klathrat (trikline Kristallstruktur). Der Nachweis fand auf der vorgelagerten Bande (649,6 nm (15394 cm^{-1})) statt.

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW

Mikrowelle: langsamer Durchlauf 20 MHz/s, $P_{mw}=1\text{ W}$

Nachweis: 649,6 nm (15394 cm^{-1}) (Vorgelagerte Bande).

Wie beim zuvor behandelten Klathrat Tetraphenylporphyrin-Anthrazen erhält man beim Tetraphenylporphyrin-Phenanthren-Klathrat neben den leicht verschobenen Triplett-Signalen des reinen Tetraphenylporphyrins zusätzliche Signale.

Diese sind sowohl auf der Hauptemission (656,8 nm (15225 cm^{-1}), Abb. 4.22) als auch auf der vorgelagerten Bande (649,6 nm (15394 cm^{-1}), Abb. 4.23) sichtbar.

TPP-ähnliche Signale:	915 MHz	1296 MHz
		1319 MHz
Signale der vorgelagerten Bande:	479 MHz	932 MHz
		1404 MHz

Die hieraus bestimmten Feinstrukturparameter lauten:

$$\begin{array}{ll} \text{TPP-ähnliche Signale:} & D = (0,0369 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1} \quad E = (0,0063 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1} \\ & (0,0373 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1} \quad (0,0067 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1} \\ \text{Signale der vorgel. Bande:} & D' = (0,0387 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1} \quad E' = (0,0080 \pm 0,0001) \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

Im Gegensatz zum Anthrazen-Klathrat weisen die ODMR-Spektren bei verschiedenen Nachweiswellenlängen untereinander Ähnlichkeiten auf. In beiden Spektren sind TPP-ähnliche Signale und Signale der vorgelagerten Bande erkennbar.

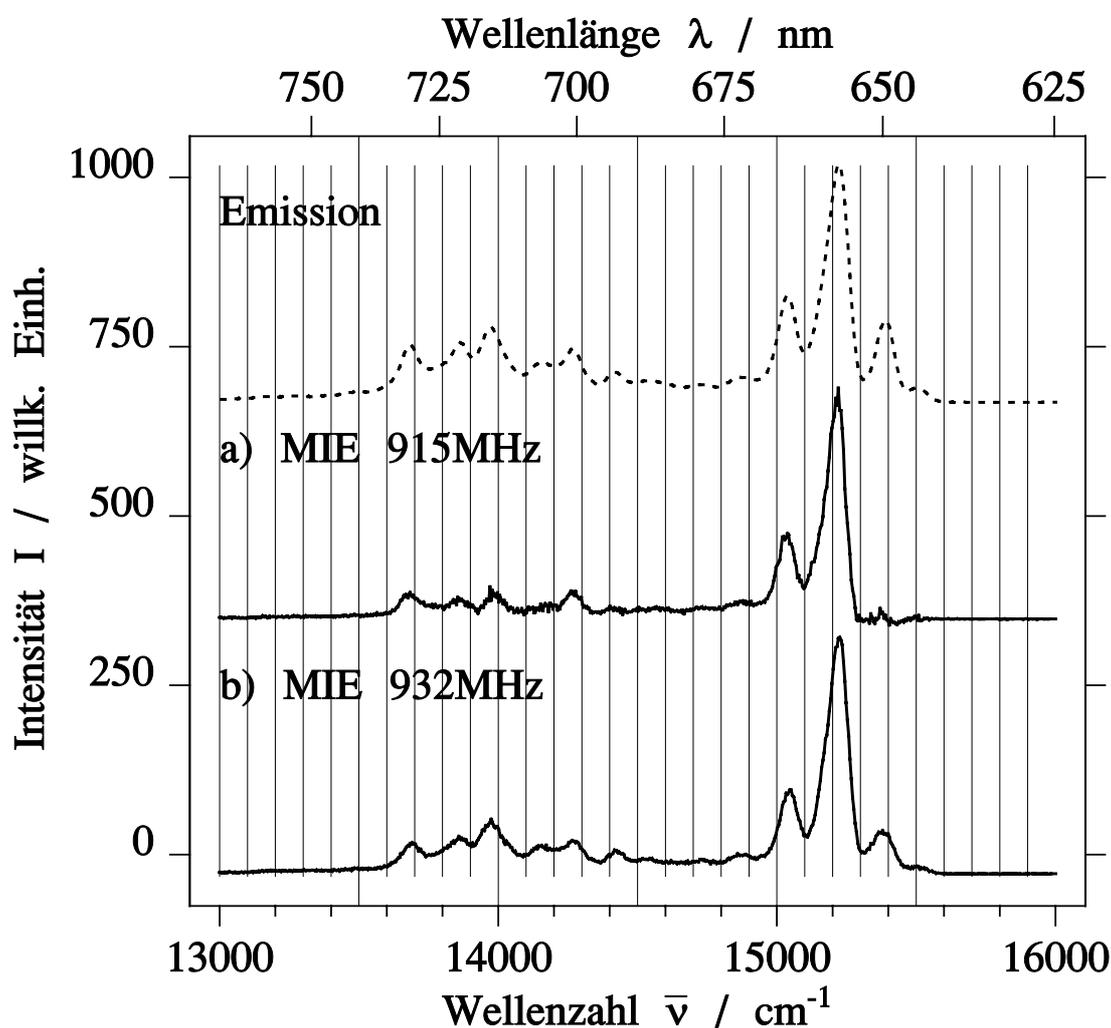


Abb. 4.24: MIE- (durchgezogen) und Emissions-Spektren (gestrichelt) von Tetraphenylporphyrin-Phenanthren-Klathrat (trikline Kristallstruktur)
 Temperatur: 1,3 K
 Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW
 zusätzliche Mikrowelle: a) 915 MHz b) 932 MHz $P_{mw}=1$ W.

Dies zeigen auch die MIE-Messungen die mittels ODMR-Signalen der Hauptemission (915 MHz) und vorgelagerte Bande (932 MHz) ermittelt wurden. So ist bei der Messung mit der zusätzlichen Einstrahlung bei 932 MHz (Abbildung 4.24 b)) nicht nur die vorgelagerte Bande zu detektieren sondern auch die restliche Gesamtemission. Bei der Einstrahlung von Mikrowellen der Frequenz 915 MHz (Abbildung 4.24 a)) ist allerdings nur ein Spektrum des reinen Tetraphenylporphyrins sichtbar.

4.2.3 Tetraphenylporphyrin - Pyren

4.2.3.1 IR-Absorptionsmessungen

Baut man Pyren in Tetraphenylporphyrin ein so erhält man ein Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat mit folgenden Absorptionsinfrarotspektrum:

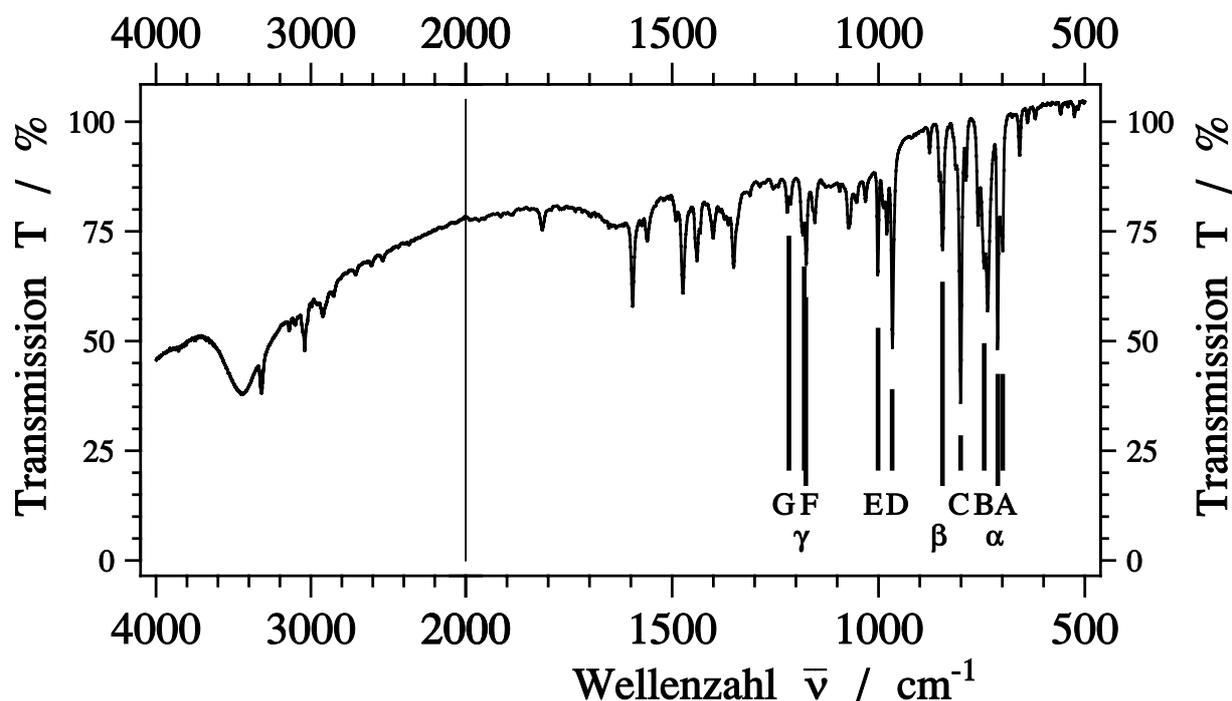


Abb. 4.25: Absorptionsinfrarotspektrum von Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat (trikline Kristallstruktur) Temperatur: 295 K.

Die zusätzlich zu den Tetraphenylporphyrin-Schwingungen (Abbildung 4.25 Markierungen A bis G) hinzukommenden Pyren-Schwingungen sind in Abbildung 4.25 mit α bis γ gekennzeichnet.

A	699 cm ⁻¹	E	1001 cm ⁻¹
B	733/744/759 cm ⁻¹	F	1176/1183 cm ⁻¹
C	786/801/813 cm ⁻¹	G	1212/1221 cm ⁻¹
D	967 cm ⁻¹		
α	711 cm ⁻¹	γ	1176 cm ⁻¹
β	845 cm ⁻¹		

Deutlich sind die beiden mit α und β gekennzeichneten Banden zu sehen, da keine Koexistenz mit starken Tetraphenylporphyrin-Schwingungen vorkommen.

4.2.3.2 Absorptionsmessungen

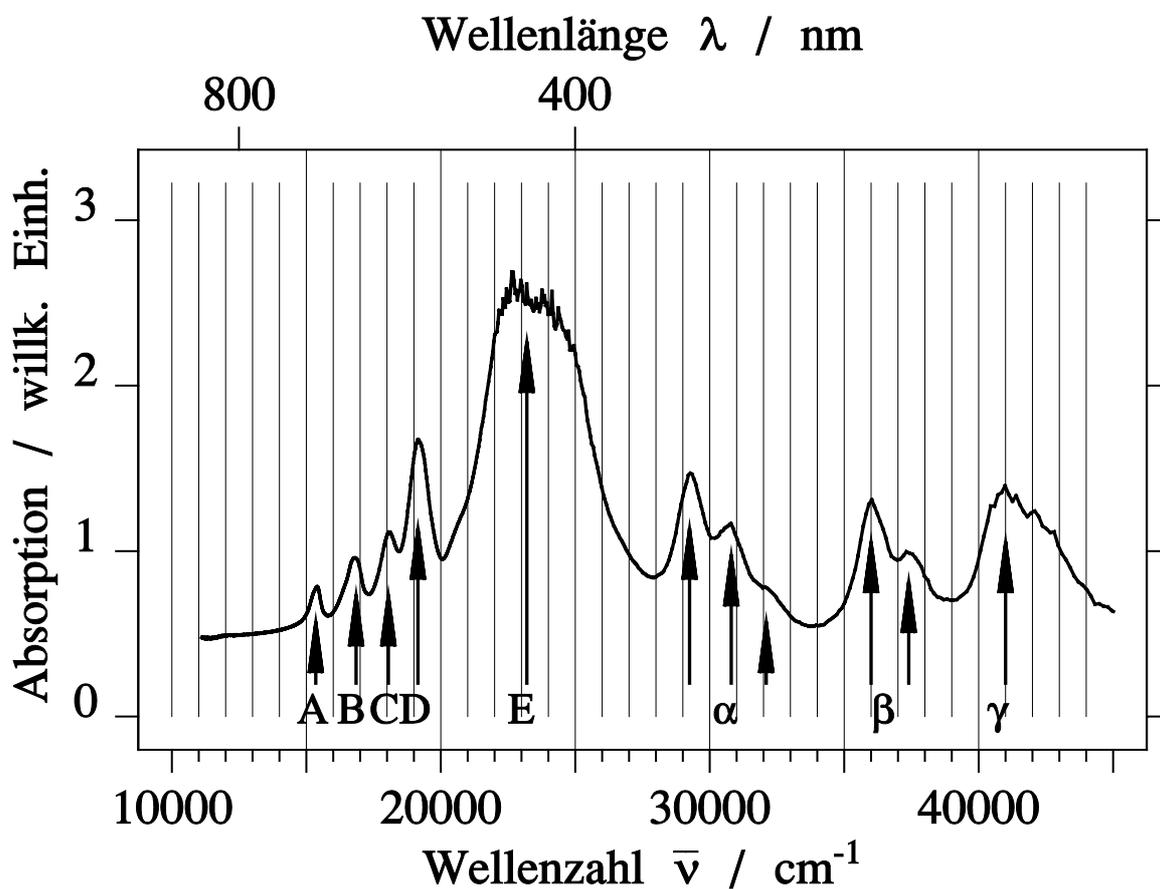


Abb. 4.26: UV/VIS-Absorptionsspektrum von Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat in KI (trikline Kristallstruktur) Temperatur: 295 K.

Das Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat zeigt ähnlich dem Tetraphenylporphyrin-Anthrazen (Abbildung 4.12) und Tetraphenylporphyrin-Phenanthren (Abbildung 4.19) die Summe der Einzelabsorptionen von Tetraphenylporphyrin und Pyren (Abbildung 4.26).

Man erhält Q-Banden bei den Energien:

15350 cm^{-1}	(0-0)-Linie Q_x	A	18050 cm^{-1}	(0-0)-Linie Q_y	C
16850 cm^{-1}	(0-1)-Linie Q_x	B	19150 cm^{-1}	(0-1)-Linie Q_y	D

und eine sehr starke Soret-Bande bei 23200 cm^{-1} (E).

Zusätzliche Absorptionsbanden liegen bei:

29250 cm^{-1}	30800 cm^{-1}	32100 cm^{-1}	α
36000 cm^{-1}	37400 cm^{-1}		β
41000 cm^{-1}			γ .

4.2.3.3 Emissions- und Anregungsmessungen

a) Gesamtemission und Anregungsspektrum:

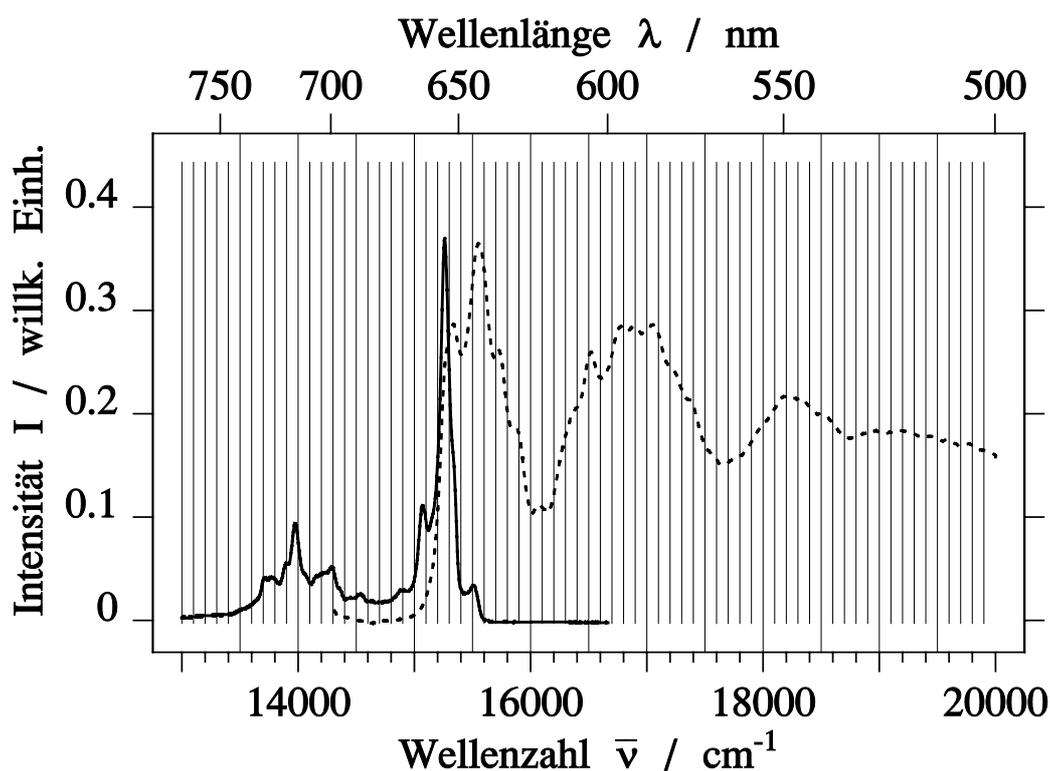


Abb. 4.27: Emissions- (durchgezogen) und Anregungsspektrum (gestrichelt) von Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat (trikline Kristallstruktur)

Temperatur: 1,3 K (Emission), 5 K (Anregung)

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW, XBO-Lampe (700 W)

Nachweis: 715 nm (13986 cm^{-1}).

Das Emissionsspektrum des Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat (Abbildung 4.27) unterscheidet sich in einigen Punkten von den Spektren der Anthrazen- und Phenanthren-Klathrate.

Es ist die Emission der hochenergetischen Bande des Tetraphenylporphyrins sichtbar mit der stärksten Linie bei 15211 cm^{-1} und ihrer benachbarten Linie bei 15071 cm^{-1} . Die niederenergetische Bande zeigt sich jedoch verändert. Dort werden Linien bei 14286 cm^{-1} , 14182 cm^{-1} , 13972 cm^{-1} , 13887 cm^{-1} , 13772 cm^{-1} und 13707 cm^{-1} sichtbar, wobei die Linie bei 13972 cm^{-1} sehr stark ist.

Als vorgelagerte Bande findet man nur eine Linie bei 15508 cm^{-1} und eine Schulter in der starken Emissionslinie bei 15351 cm^{-1} .

Zwischen den beiden Banden sind nur zwei schwache Emissionslinien (bei 14884 cm^{-1} und 14539 cm^{-1}) sichtbar.

Das Anregungsspektrum zeigt die Q-Bande des Klathrats mit einige Linien und Schultern bei folgenden Energien.

$Q_x-(0-0)$	15337 cm^{-1}	15547 cm^{-1}	15726 cm^{-1}
	15873 cm^{-1}		
$Q_x-(0-1)$	16514 cm^{-1}	16772 cm^{-1}	16918 cm^{-1}
	17045 cm^{-1}	17240 cm^{-1}	17371 cm^{-1}
$Q_y-(0-0)$	18175 cm^{-1}		

b) zeitlicher Verlauf der Emission:

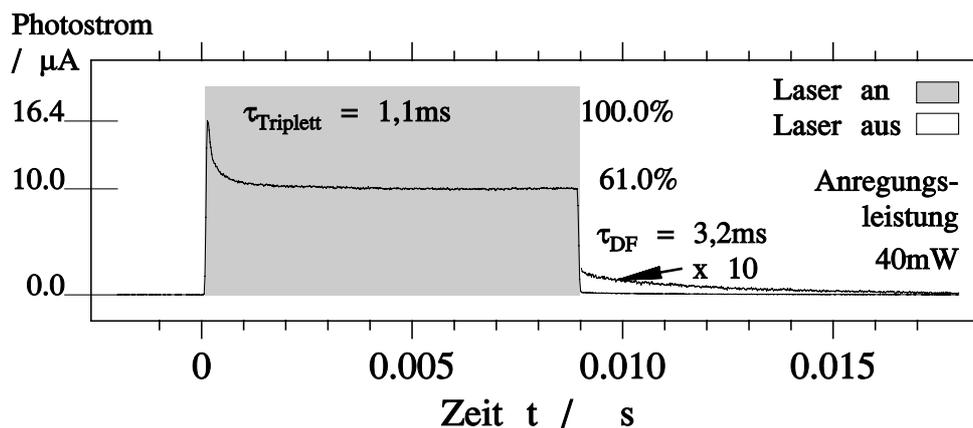


Abb. 4.28: Zeitlicher Verlauf der Emission von Tetraphenylporphyrin Pyren während einer Lichtanregung (grau hinterlegt) und nach der Anregung (weiß). (Zur Erläuterung siehe Abb. 3.2.)

Temperatur: 1,3 K, Nachweis: $655,2\text{ nm}$ (15263 cm^{-1})

Anregung: Argon-Ionen-Laser $514,5\text{ nm}$ 40 mW.

Das Tetraphenylporphyrin-Pyren zeigt wie die anderen Klathrate nach Einschalten der Anregung ein Abfallen der Emission mit einer Zeitkonstanten $\tau_{\text{Triplet}} = 1,1$ ms auf einen Gleichgewichtswert von 39% der Moleküle im Tripletzustand. Nach Abschalten der Anregung detektiert man die verzögerte Fluoreszenz mit einer Lebensdauer von $\tau_{\text{DF}} = 3,2$ ms.

4.2.3.4 ODMR-Messungen

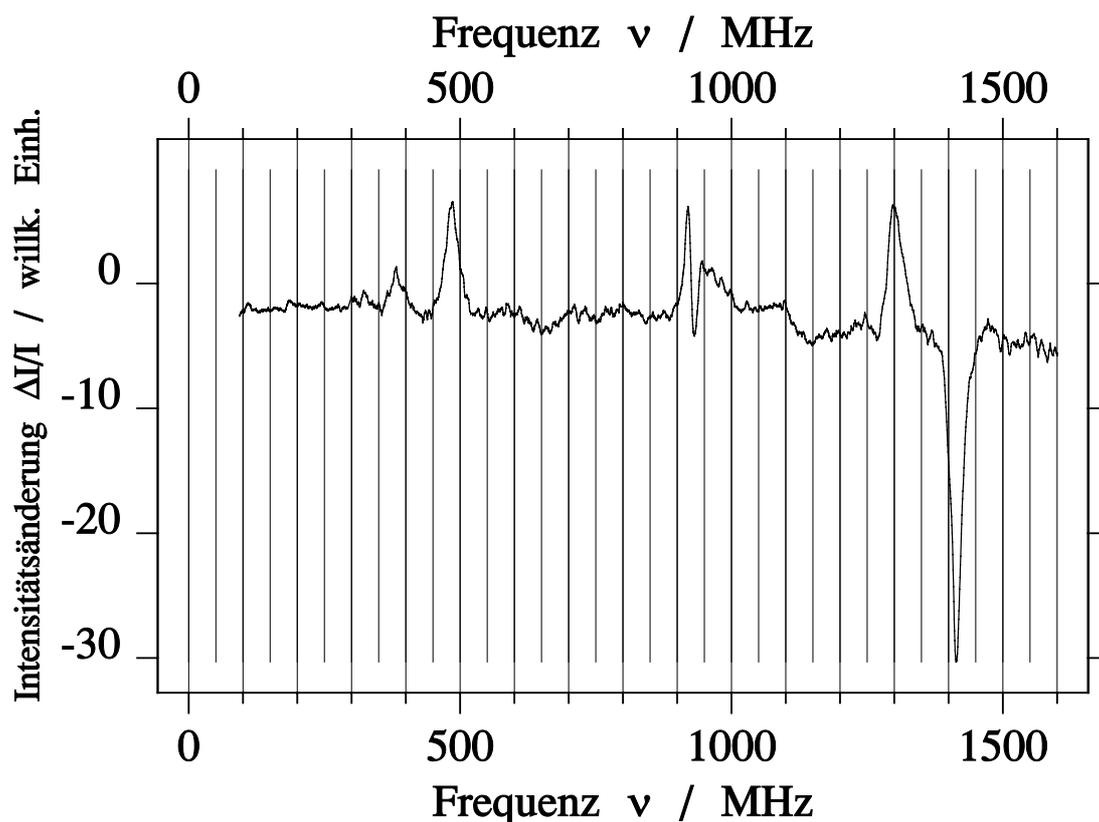


Abb. 4.29: ODMR-Spektrum von Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat (trikline Kristallstruktur). Der Nachweis fand auf der Hauptemission (656 nm (15244 cm^{-1})) statt.

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW

Mikrowelle: langsamer Durchlauf 20 MHz/s, $P_{mw}=1$ W

Nachweis: 656 nm (15244 cm^{-1}) (Hauptemission).

Das Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat zeigt ein ähnliches Verhalten bezüglich seiner magnetischen Eigenschaften wie die zuvor behandelten Klathrate.

Wiederum erhält man Tetraphenylporphyrin-ähnliche Signale (korreliert mit der Hauptemission bei 656 nm (15244 cm^{-1} , Abb. 4.29) und zusätzliche Signale (korreliert mit der

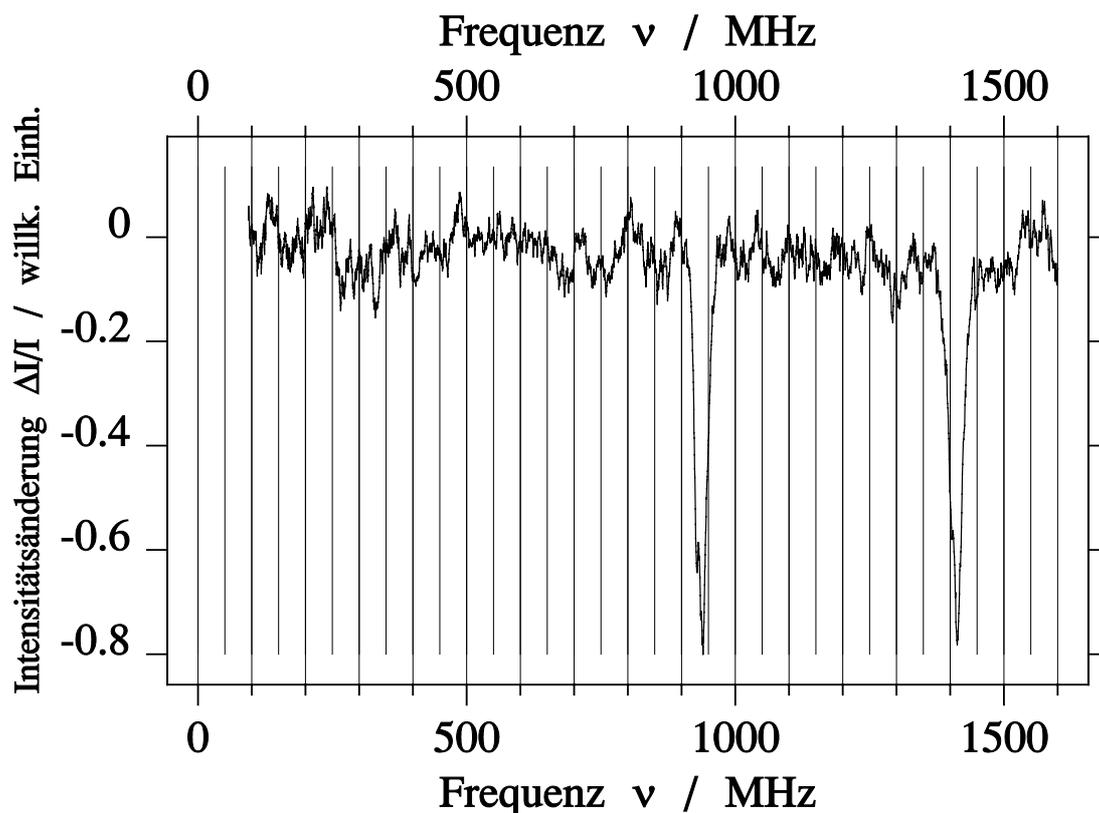


Abb. 4.30: ODMR-Spektrum von Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat (trikline Kristallstruktur). Der Nachweis fand auf der vorgelagerten Bande (646 nm (15480 cm^{-1})) statt.

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW

Mikrowelle: langsamer Durchlauf 20 MHz/s, $P_{mw}=1\text{ W}$

Nachweis: 646 nm (15480 cm^{-1}) (Vorgelagerte Bande).

vorgelagerten Bande bei 646 nm (15480 cm^{-1} , Abb. 4.30).

Allerdings lassen sich hier die zusätzlichen Signale ebenfalls auf der Hauptemission nachweisen, was darauf hindeutet, daß Hauptemission und vorgelagerte Bande spektral eng zusammen liegen (siehe Abbildung 4.27).

TPP-ähnliche Signale: 383 MHz 918 MHz 1295,5 MHz

Signale der vorgelagerten Bande: 485,5 MHz 940 MHz 1413 MHz

Die hieraus bestimmten Feinstrukturparameter lauten:

TPP-ähnliche Signale: $D = (0,0372 \pm 0,0001)\text{ cm}^{-1}$ $E = (0,0063 \pm 0,0001)\text{ cm}^{-1}$

Signale der vorgel. Bande: $D' = (0,0392 \pm 0,0001)\text{ cm}^{-1}$ $E' = (0,0079 \pm 0,0001)\text{ cm}^{-1}$

Betrachtet man die MIE-Spektren der TPP-ähnlichen Signale (siehe Abbildung 4.31 a)), so erhält man bei diesen Signalen das Emissionsspektrum des reinen Tetraphenylporphyrins (analog zum TPP-ähnlichen Anteil der Klathratspektrums Abb. 4.27), allerdings etwas verschoben. Die zusätzliche vorgelagerte Bande ist nicht zu beobachten. Bei Signalen der vorgelagerten Bande hingegen (Abbildung 4.31 b)) erhält man das Spektrum des Klathrats (mit der nur schwach angedeuteten vorgelagerten Bande).

Die Signale beider Serien überlagern sich im Bereich von 910 MHz bis 950 MHz. Daher bekommt man in diesen Bereich ein Signal, das erst einen Emissionszuwachs und dann eine Emissionsabnahme anzeigt (Abbildung 4.29).

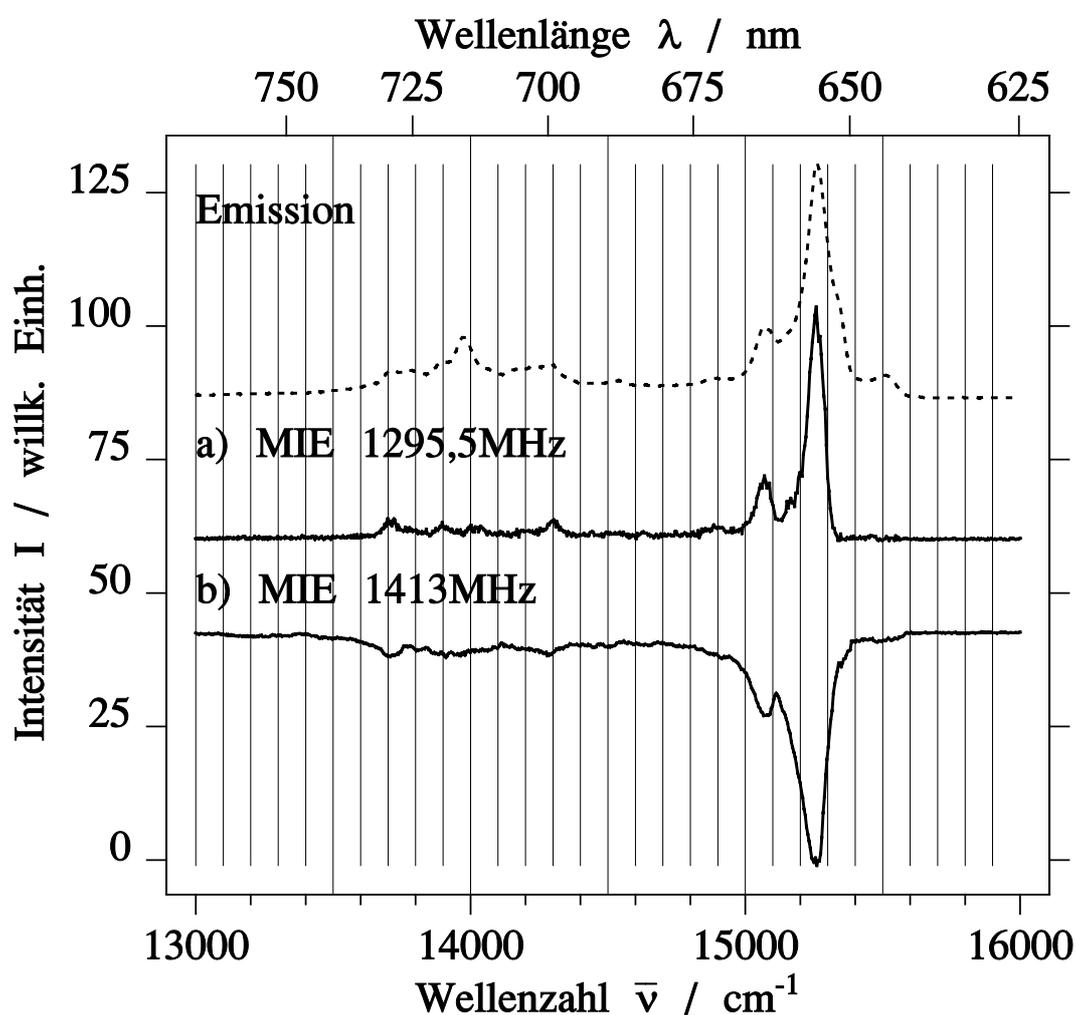


Abb. 4.31: MIE- (durchgezogen) und Emissions-Spektren (gestrichelt) von Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat (trikline Kristallstruktur)
 Temperatur: 1,3 K
 Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW
 zusätzliche Mikrowelle: a) 1295,5 MHz b) 1413 MHz $P_{mw}=1$ W.

Betrachtet man die MIE-Spektren an verschiedenen Stellen dieses Signals (933 MHz und 942 MHz in Abbildung 4.32), so bekommt man in einem Fall (933 MHz Abbildung 4.32 a)) eine Überlagerung der Spektren aus Abbildung 4.31, in anderen Fall (942 MHz 4.32 b)) ein Spektrum mit der vorgelagerten Bande.

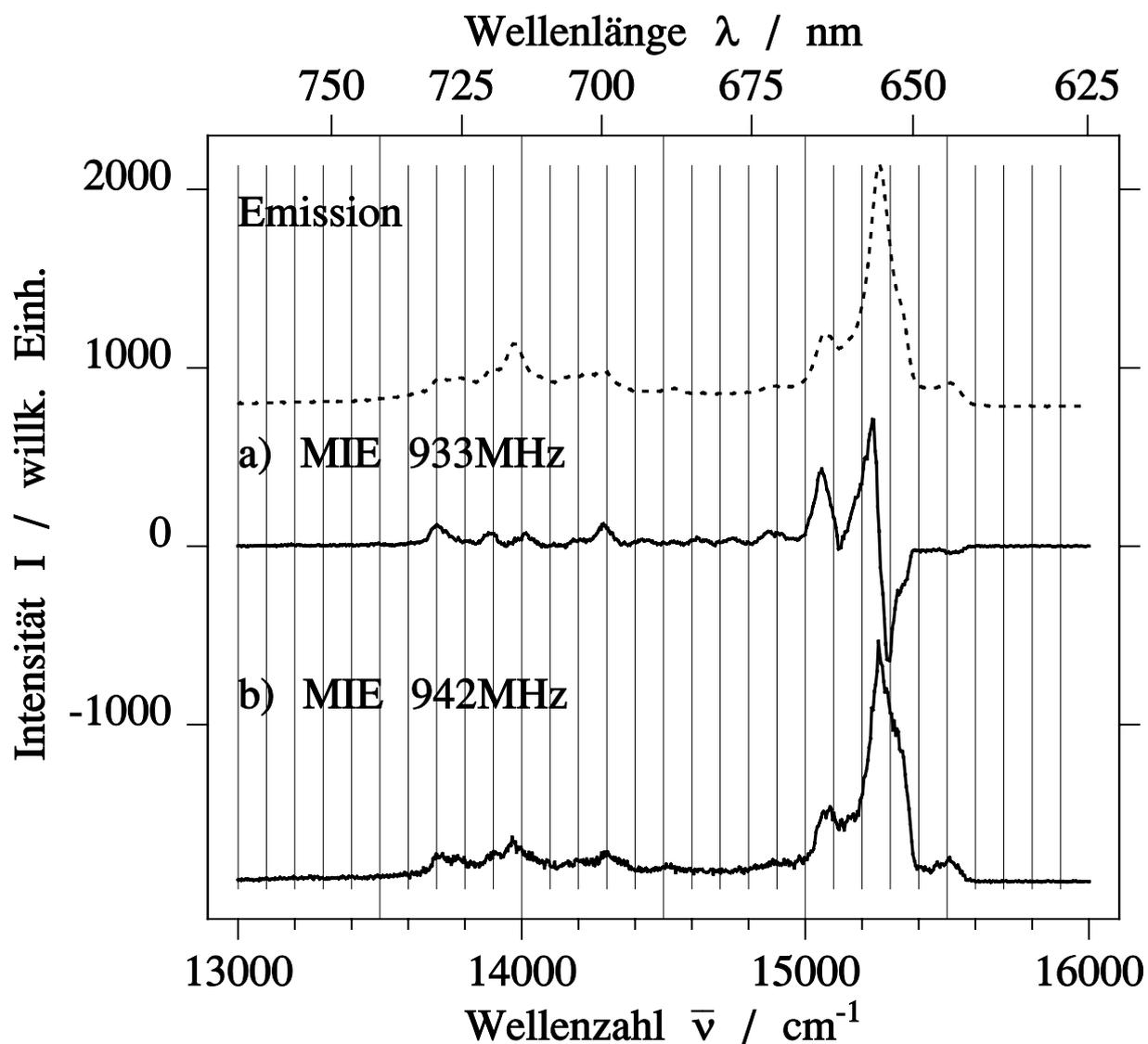


Abb. 4.32: MIE- (durchgezogen) und Emissions-Spektren (gestrichelt) von Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat (trikline Kristallstruktur)

Temperatur: 1,3 K

Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm 40 mW

zusätzliche Mikrowelle: a) 933 MHz b) 942 MHz $P_{mw}=1$ W.

4.3 Zusammenfassung der Meßergebnisse

4.3.1 optische Ergebnisse

Meßgröße	reines TPP		Klathrat		
	tetragonal	triklin	Anthrazen	Phenanthren	Pyren
Emission					
hochenergetische	15225 (M)	15064 (M)	15160 (M)	15197 (M)	15211 (M)
Bande [cm^{-1}]			15117 (S)		
	15062	14896	15002	15036	15071
	14903 (S)		14853 (S)		
niederenergetische	14202	14119	14228	14274	14286
Bande [cm^{-1}]	14001	13851	13949	13975	13972
	13895	13725	13826	13860	13887
	13712	13556	13638	13684	13707
vorgelagerte	-	-	15539 (S)	15504	15508
Bande [cm^{-1}]	-	-	15424	15393	15351 (S)
zwischen den Banden	14757	14593	14700	14868	14884
liegende Linien			14566	14727	
[cm^{-1}]	14528	14394	14470	14543	14539
	14411	14282	14366	14420	
	14093	14024	14129	14145	14182
Legende	(M) Maximale Emission		(S) Schulter		

Tab. 4.1: Lage der Emission von TPP und TPP-Gast-Klathraten

optische Ergebnisse

Meßgröße	reines TPP		Klathrat		
	tetragonal	triklin	Anthrazen	Phenanthren	Pyren
Absorption					
Q_x -(0-0) [cm^{-1}]	15300	15200	15400	15350	15350
Q_x -(0-1) [cm^{-1}]	16800	16750	16850	16850	16850
Q_y -(0-0) [cm^{-1}]	18000	17900	18050	18100	18050
Q_y -(0-1) [cm^{-1}]	19200	19150	19100	19200	19150
Soret [cm^{-1}]	23600 (M) 27950 (S)	23550 (M) 27700 (S)	23400 (M) 27800 (S)	23400 (M) 28050 (S)	23200 (M)
des Gastes	-	-	38500	33750	29250
	-	-		39150	30800
	-	-		47050	32100
	-	-			36000
	-	-			37400
	-	-			41000
transiente Emission:					
Moleküle im Tripletzustand		42,3%	42,1%	41,3%	39%
τ_{Triplet} [ms]		1,5	2,5	1,5	1,1
τ_{DF} [ms]		3,4	3,0	3,4	3,2
Legende	(M) Maximale Absorption		(S) Schulter		

Tab. 4.2: Absorption und zeitlicher Verlauf der Emission (transiente Emission) von TPP und TPP-Gast-Klathraten

4.3.2 magnetische Ergebnisse

Meßgröße	reines TPP		Klathrat		
	tetragonal	triklin	Anthrazen	Phenanthren	Pyren
TPP-ähnliche Signale:					
D [cm^{-1}]	0,0346(2)	0,0360(2)	0,0383(1)	0,0369(1)	0,0372(1)
E [cm^{-1}]	0,0049(2)	0,0067(2)	0,0064(1)	0,0063(1)	0,0063(1)
D [cm^{-1}]				0,0373(1)	
E [cm^{-1}]				0,0067(1)	
Signale der vorgelagerten Bande:					
D' [cm^{-1}]	-	-		0,0387(1)	0,0392(1)
E' [cm^{-1}]	-	-		0,0080(1)	0,0079(1)
D' [cm^{-1}]					
E' [cm^{-1}]					

Tab. 4.3: Feinstrukturparameter D und E von TPP und TPP-Gast-Klathraten

Kapitel 5

Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse

In diesem Kapitel werden die optischen und magnetischen Meßungen an den beiden Tetraphenylporphyrin-Varianten und den Klathraten ausgewertet.

Die durch den Einbau hervorgerufenen Effekte an den magnetischen und optischen Eigenschaften der TPP-Kristalle werden besprochen und interpretiert.

Das Interesse gilt hierbei den Veränderungen der spektralen Lage der TPP-Emission durch die verschiedenen Kristallstrukturen und den Einbau der Gäste, zusätzlich auftretenden Emissionsbanden und der Verschiebung der magnetischen Feinstrukturresonanzen.

5.1 IR-Absorptionsmessungen

Aus Übersichtsgründen beschränke ich mich bei der Diskussion der Infrarot-Absorptionsspektren auf den Wellenzahlenbereich zwischen 500 cm^{-1} und 1250 cm^{-1} .

5.1.1 reines Tetraphenylporphyrin

Unterschiede zwischen triklinen und tetragonalen Kristallen erkennt man vor allem im Bereich von 680 cm^{-1} bis 760 cm^{-1} (markiert in Abbildung 5.1 mit A und B) und den Satellitenlinien bei 800 cm^{-1} (5.1 Bandensystem C). Die mit B gekennzeichnete Bande ist im Falle des tetragonalen Kristalls in zwei Linien aufgelöst, beim triklinen Kristall sind deutlich vier Linien zu erkennen.

Diese Differenzen lassen deutlich den Einfluß der Kristallstruktur auf die Infrarot-Absorptionsspektren von Tetraphenylporphyrin erkennen und dienen bei Voruntersuchungen als einfache Methode zur Bestimmung der vorliegenden Kristallstruktur.

5.1.2 Tetraphenylporphyrin-Gast-Klathrat

Betrachtet man in Abbildung 5.2 den mit B gekennzeichneten Bereich des Spektrums (Bereich von 720 cm^{-1} bis 760 cm^{-1}) und die Schwingung bei 800 cm^{-1} (gekennzeichnet mit C) so liegen die Tetraphenylporphyrin-Gast-Klathraten in trikliner Kristallstruktur vor. Bestätigt wird diese Annahme durch die Röntgenstrukturanalysen (siehe hierzu Kapitel 3.3.2).

Zusätzlich zu der bekannten Schwingungsstruktur des triklinen Tetraphenylporphyrin erhält man die Infrarotschwingungen der Gäste Anthrazen, Phenanthren und Pyren. Für Anthrazen ist dies an der zusätzlich vorkommenden Schwingungsbande bei 881 cm^{-1} (mit β_{ANT} gekennzeichnet) sichtbar. Im Falle des Pyrens besitzt das Spektrum eine zusätzliche Bande bei 845 cm^{-1} (mit β_{PYR} gekennzeichnet) und eine starke Bande bei 711 cm^{-1} (α_{PYR}), die bewirkt, daß die Tetraphenylporphyrin-Bande bei 700 cm^{-1} nur noch als Schulter zu sehen ist. Der Einfluß des Phenanthrens ist leider nicht so schön in Infrarotspektrum zu sehen, da die Phenanthren-Schwingungsbanden mit starken Tetraphenylporphyrin-Banden überlappen. Somit äußert sich das Vorhandensein des Phenanthrens in kleinen Schultern bei 827 cm^{-1} und 948 cm^{-1} (β_{PHEN} und γ_{PHEN}), einer Verstärkung der Bande bei 1176 cm^{-1} (δ_{PHEN}) und einer schwachen zusätzlichen Schwingungsbande bei 614 cm^{-1} (α_{PHEN}).

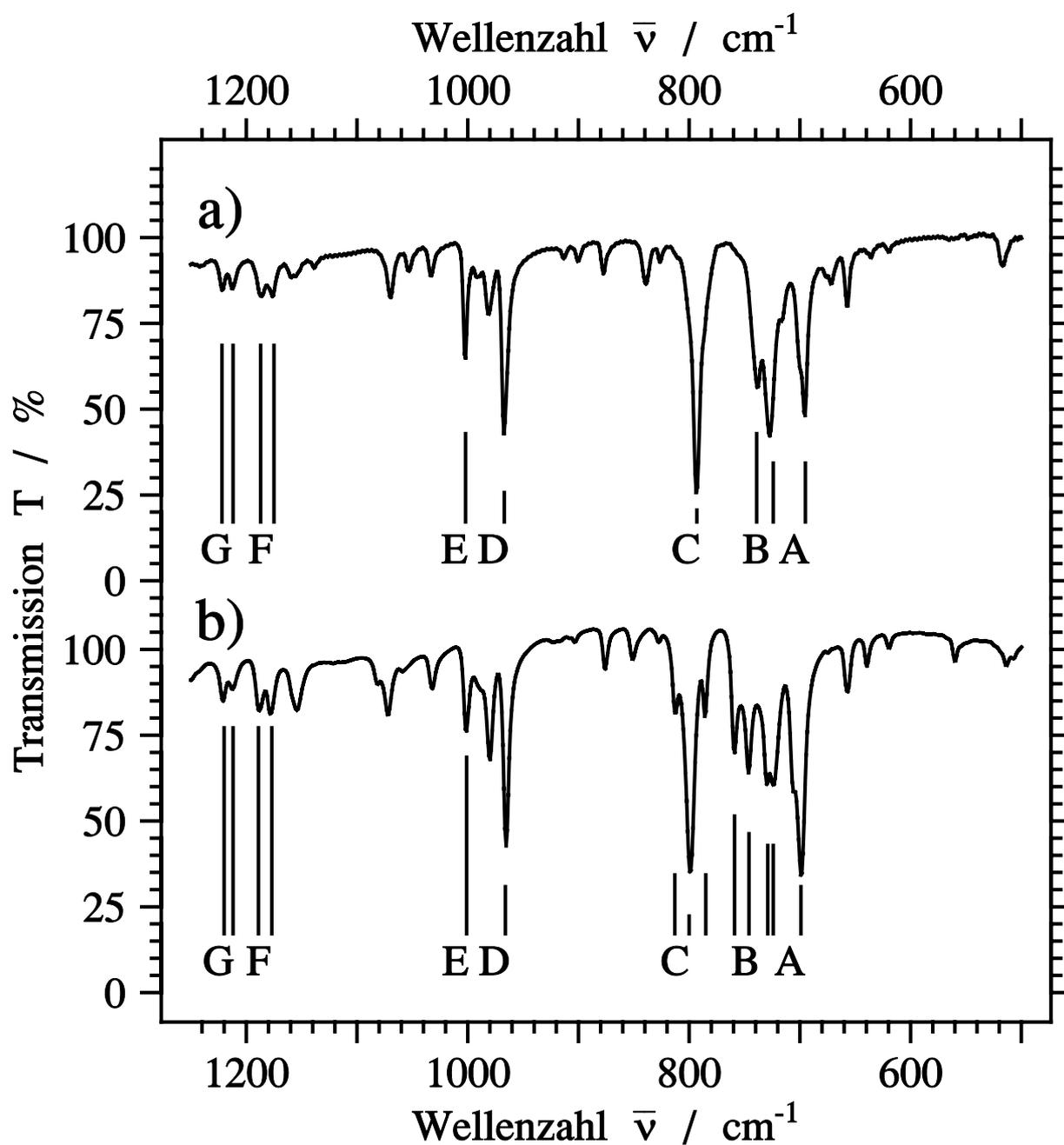


Abb. 5.1: Infrarot-Absorptionsspektren von Tetrphenylporphyrin:

- a): Kristall aus Sublimationszucht (tetragonale Kristallstruktur) (aus Abb. 4.1).
 b): Kristall aus Toluollösungszucht (trikline Kristallstruktur) (aus Abb. 4.6),
 (Alle Spektren sind Ausschnitte von 500 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} der IR-Spektren aus Kapitel 4.)

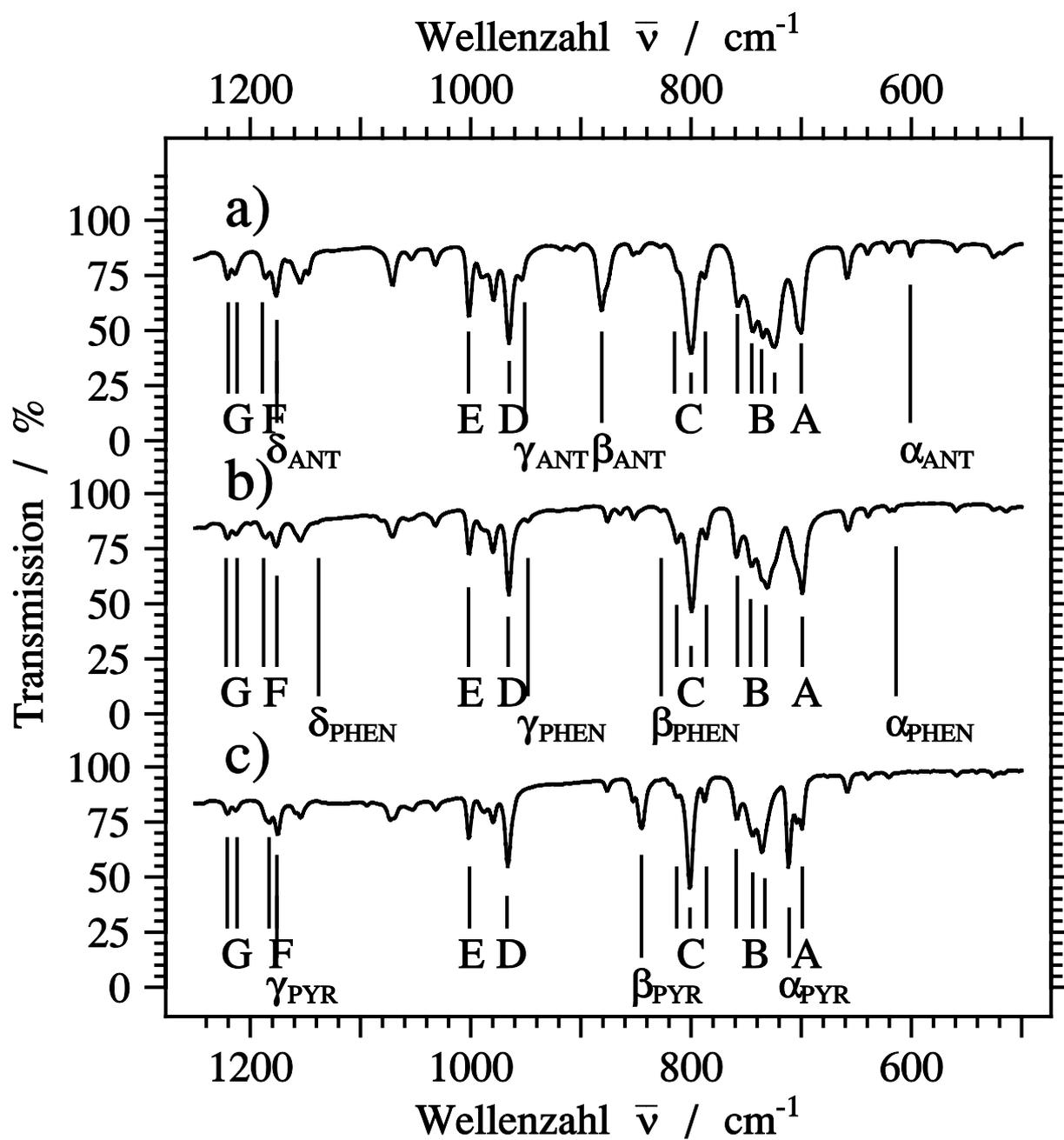


Abb. 5.2: Infrarot-Absorptionsspektren von Tetraphenylporphyrin-Klathraten:

- a): TPP - Anthracen Kristall (aus Abb. 4.11),
- b): TPP - Phenanthren Kristall (aus Abb. 4.18),
- c): TPP - Pyren Kristall (aus Abb. 4.25).

(Alle Kristalle liegen in trikliner Kristallstruktur vor. Alle Spektren sind Ausschnitte von 500 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} der IR-Spektren aus Kapitel 4.)

5.2 UV/VIS-Absorptionsmessungen

5.2.1 TPP-Anthrazen-Klathrat

In Abbildung 5.3 wird der Einbau von Anthrazen in einen Tetraphenylporphyrin-Kristall mittels der Absorption nachgewiesen. Vergleicht man die Absorption von Kristalliten in KI aus Lösungszucht mit der von Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Kristalliten, so findet man die typischen Q-Banden mit ihren Schwingungsprogressionen des $S_0 \rightarrow S_1$ Überganges und die Soret-Bande des $S_0 \rightarrow S_2$ Überganges (siehe auch Absatz 4.2.1.2).

Dabei sind die Q-Banden im Klathrat um 100 cm^{-1} zu höheren Energien gegenüber reinem TPP verschoben. Die Soret-Bande ist dagegen um 135 cm^{-1} niederenergetischer als im Falle des reinen Tetraphenylporphyrin.

Zusätzlich erhält man bei 38485 cm^{-1} eine weitere Absorption (Abbildung 5.3 b)) die man durch Vergleich mit einem Absorptionsspektrum von reinem Anthrazen als einen Anthrazen-Übergang [44] S. E2/1 identifizieren kann.

5.2.2 TPP-Phenanthren-Klathrat

Wie im Falle des zuvor gezeigten Tetraphenylporphyrin-Anthrazen-Klathrats beinhaltet das Absorptionsspektrum des Tetraphenylporphyrin-Phenanthren-Klathrats die Absorption des Tetraphenylporphyrin (vier Q-Banden, eine starke Soret-Bande (siehe hierzu Abschnitt 4.2.2.2)) und die des Phenanthrens (Abbildung 5.4 b)).

Die Verschiebung der Q-Banden beträgt hier 75 cm^{-1} zu höheren Energien. Die Soret-Bande ist um 161 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben.

Die zusätzlichen, von Phenanthren stammenden Absorptionsbanden lassen sich den Übergängen $S_0 \rightarrow S_2$, $S_0 \rightarrow S_3$ und $S_0 \rightarrow S_4$ zuordnen (siehe [44] S. E3/1).

5.2.3 TPP-Pyren-Klathrat

Ein Tetraphenylporphyrin-Pyren-Klathrat-Kristall zeigt die typische Absorption von Tetraphenylporphyrin mit vier Q-Banden im Bereich von 15000 cm^{-1} bis 20000 cm^{-1} und einer starken Soret-Bande bei 23200 cm^{-1} (siehe Abbildung 5.5).

Gegenüber reinen Tetraphenylporphyrin sind sowohl die Q-Banden (um 120 cm^{-1} zu höheren Energien) als auch die Soret-Bande (um 350 cm^{-1} zu niedrigeren Energien) verschoben. Neben den vom Tetraphenylporphyrin stammenden Q- und Soret-Banden im niederenergetischen Bereich bis 27500 cm^{-1} lassen sich drei weitere Bandensysteme bei folgenden Energien beobachten:

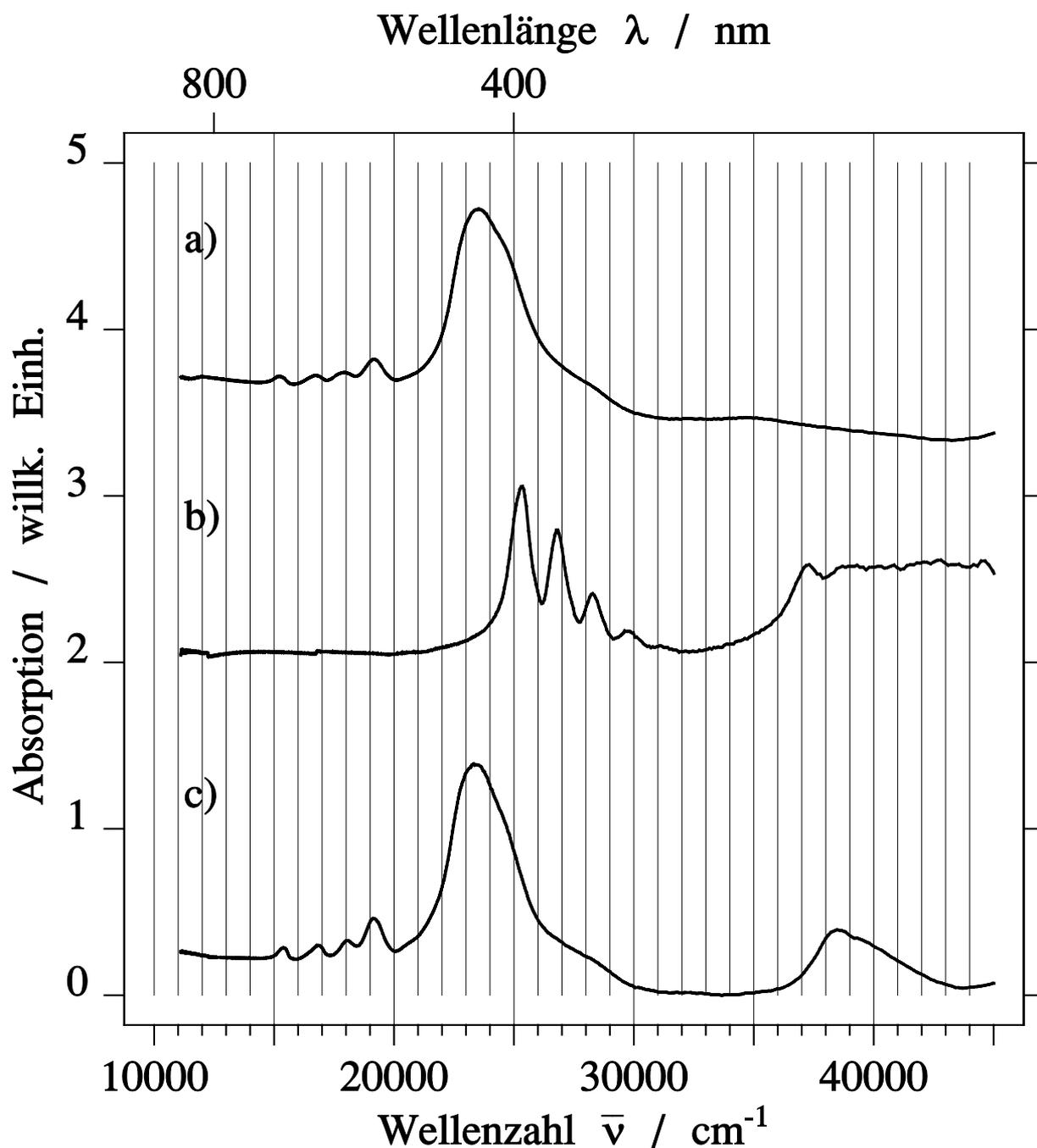


Abb. 5.3: UV/VIS-Absorptionsspektren von Tetraphenylporphyrin und Tetraphenylporphyrin - Klathraten in KI:

a): TPP-Kristall aus Toluollösungszucht (siehe Abb. 4.7),

b): reines Anthrazen ($S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang bei 39000 cm^{-1} ist aus experimentellen Gründen stark unterdrückt),

c): TPP-Anthrazen-Kristall (siehe Abb. 4.12).

(Alle Spektren wurden aus experimentellen Gründen an Kristallen durchgeführt, die in KI zerrieben wurden. Somit erhält man eine „Festkörperlösung“ der Kristalle. Somit dürfen die Absorptionsspektren nur qualitativ (insbesondere im Wellenzahlenbereich über 35000 cm^{-1}) betrachtet werden.)

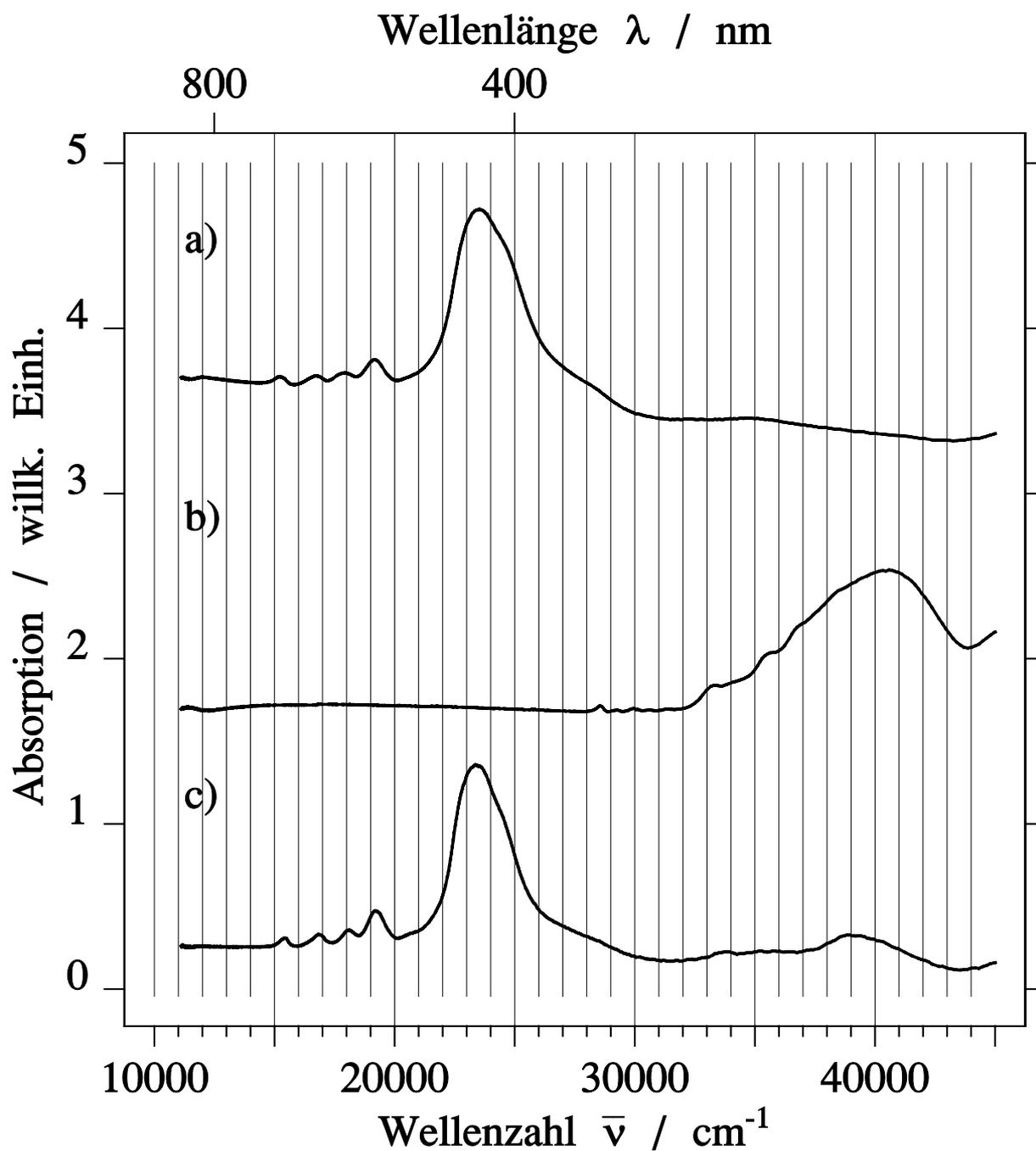


Abb. 5.4: UV/VIS-Absorptionsspektren von Tetraphenylporphyrin und Tetraphenylporphyrin - Klathraten:

a): TPP-Kristall aus Toluollösungszucht (siehe Abb. 4.7),

b): reines Phenanthren,

c): TPP - Phenanthren Kristall (siehe Abb. 4.19).

(Alle Spektren wurden aus experimentellen Gründen an Kristallen durchgeführt, die in KI zerrieben wurden. Somit erhält man eine „Festkörperlösung“ der Kristalle. Somit dürfen die Absorptionsspektren nur qualitativ (insbesondere im Wellenzahlenbereich über 35000 cm^{-1}) betrachtet werden.)

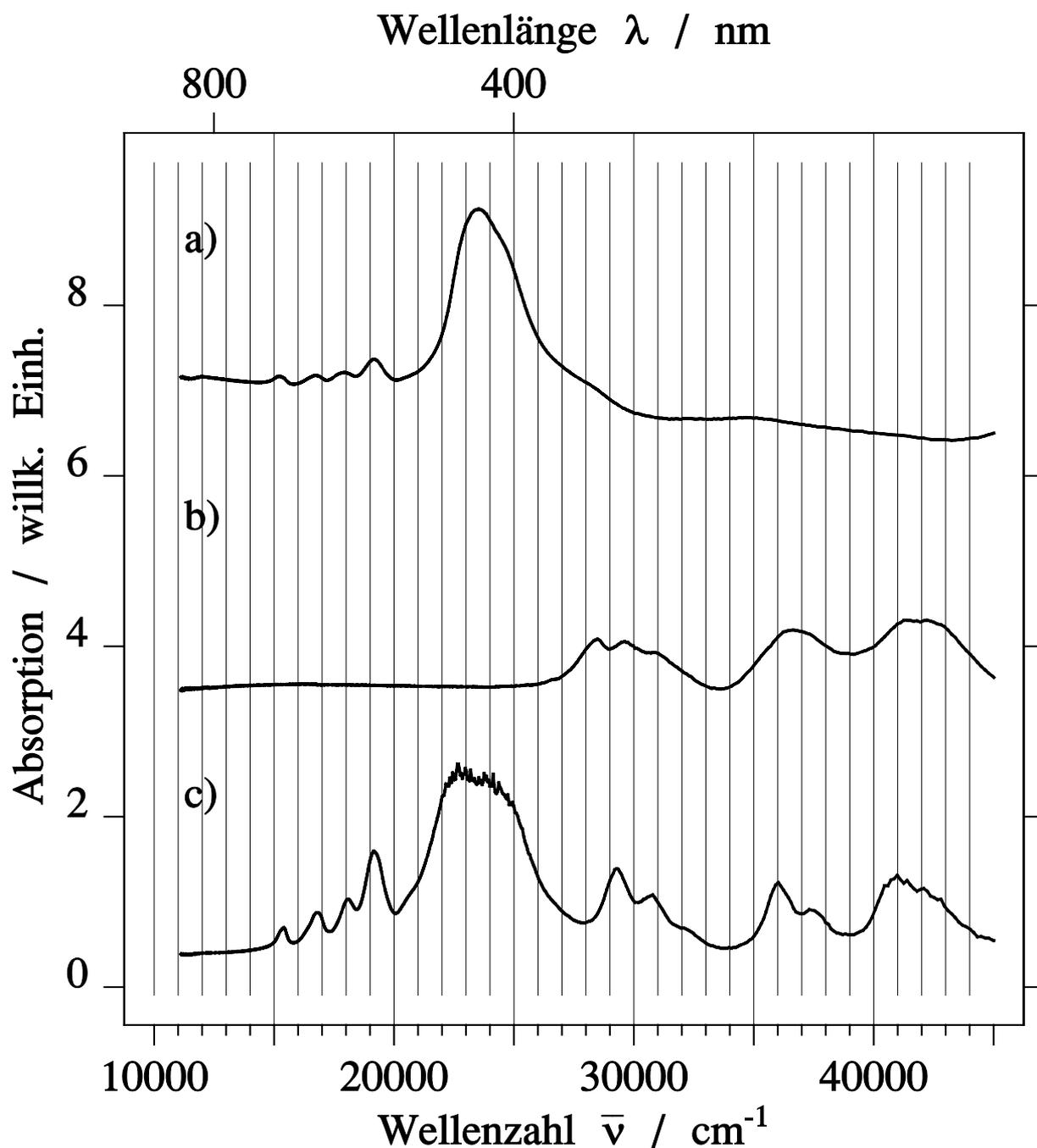


Abb. 5.5: UV/VIS-Absorptionsspektren von Tetraphenylporphyrin und Tetraphenylporphyrin - Klathraten:

a): TPP-Kristall aus Toluollösungszucht (siehe Abb. 4.7),

b): reines Pyren,

c): TPP - Pyren Kristall (siehe Abb. 4.26. Die Soret-Bande des TPP (23500 cm^{-1}) ist aus experimentellen Gründen unterdrückt).

(Alle Spektren wurden aus experimentellen Gründen an Kristallen durchgeführt, die in KI zerrieben wurden. Somit erhält man eine „Festkörperlösung“ der Kristalle. Somit dürfen die Absorptionsspektren nur qualitativ (insbesondere im Wellenzahlenbereich über 35000 cm^{-1}) betrachtet werden.)

29274 cm ⁻¹	(0-0)-Linie S ₀ → S ₂ Übergang
30787 cm ⁻¹	(0-1)-Linie S ₀ → S ₂ Übergang
32121 cm ⁻¹	(0-2)-Linie S ₀ → S ₂ Übergang
35977 cm ⁻¹	(0-0)-Linie S ₀ → S ₃ Übergang
37418 cm ⁻¹	(0-1)-Linie S ₀ → S ₃ Übergang
41022 cm ⁻¹	(0-0)-Linie S ₀ → S ₄ Übergang

aus [44] S. E6/5.

Nach diesen Lagen sind die Pyrenübergänge um etwa 500 cm⁻¹ (S₀ → S₄ Übergang) bis 730 cm⁻¹ (S₀ → S₂ Übergang) gegenüber reinem Pyren zu niedrigeren Energien verschoben.

5.2.4 Zusammenfassung UV/VIS-Absorptionsspektren

In folgender Tabelle 5.1 sind die spektralen Verschiebungen der TPP-Absorption von den TPP-Kristallen (triklin und tetragonal) und den TPP-Gast-Klathraten bezüglich des triklinen TPP-Kristalls aufgeführt.

Absorptionsspektrum des TPP	reines TPP		Klathrat		
	triklin	tetragonal	Anthrazen	Phenanthren	Pyren
spektrale Ver- schiebung [cm ⁻¹] bzgl. trikl. TPP	0	+100	+200	+150	+150

+ ≐ Verschiebung ins Blaue; - ≐ Verschiebung ins Rote

Tab. 5.1: Spektrale Verschiebung der Absorption der TPP-Kristalle und TPP-Gast-Klathrate bezüglich triklinem TPP

Auffällig ist, dass der Einbau der Fremdmoleküle eine Verschiebung der Absorption des TPP zu höheren Energien bewirkt.

Nimmt man als weiter Vergleichssubstanz isolierte TPP-Moleküle in einem Gasstrom hinzu [45], so ist die Absorption dieser Moleküle um 417 cm⁻¹ höherenergetisch als die des triklinen TPP.

Somit lässt sich folgendes Modell erstellen:

Je weiter die TPP-Moleküle auseinander liegen, desto höherenergetisch ist ihre Absorption.

Folgende Tabelle 5.2 zeigt die spektrale Lage des 0-0-Überganges von TPP-Molekülen in verschiedenen Umgebungen, wobei von links nach rechts die Packungsdichte der Moleküle abnimmt:

		triklines TPP	TPP-Gast- Klathrat	TPP in Lösung (aus [45])	freies TPP (aus [45])
Lage des 0-0-Übergangs	[cm ⁻¹]	15200	15350-15400	15446-15535	15617
spektrale Ver- schiebung bzgl. trikl. TPP	[cm ⁻¹]	0	+150 - +200	+246 - +335	+417
→ Abnahme der Packungsdichte					

Tab. 5.2: Spektrale Lage der Absorption von TPP in verschiedenen Umgebungen

Vergleicht man diese Verschiebungen von TPP in Klathraten mit TPP in der Gasphase und in der Lösung, so fällt auf, daß die 0-0-Übergänge um so weiter nach kleineren Energien verschieben, je dichter die Moleküle gepackt sind (siehe Tabelle 5.2). Die Klathrate liegen zwischen Lösung und reinem Kristall.

5.3 Emissions- und Anregungsmessungen

Es liegen, unabhängig von der Kristallstruktur und Zusammensetzung, in erster Linie typische TPP-ähnliche Spektren vor (siehe Abbildung 5.6).

a) Spektrale Verschiebung der TPP-Emission:

TPP-Spektrum	reines TPP		Klathrat			
	triklin	tetragonal	Anthrazen	Phenanthren	Pyren	
spektrale Ver- schiebung bzgl. trikl. TPP	[cm ⁻¹]	0	+161	+96	+133	+147
+ ≐ Verschiebung ins Blaue; - ≐ Verschiebung ins Rote						

Tab. 5.3: spektrale Verschiebung der TPP-Emission in verschiedenen Kristallen bzgl. reinem triklinen TPP aus Abb. 5.7

Je nach Kristallform und eingebauten Gast sind die Spektren spektral verschoben. (Abbildung 5.7 zeigt die verschobenen Spektren der untersuchten Proben, wobei die intensivsten Emissionslinien (0-0-Übergang) der Vergleichs wegen auf die selbe Energie gesetzt wurden.)

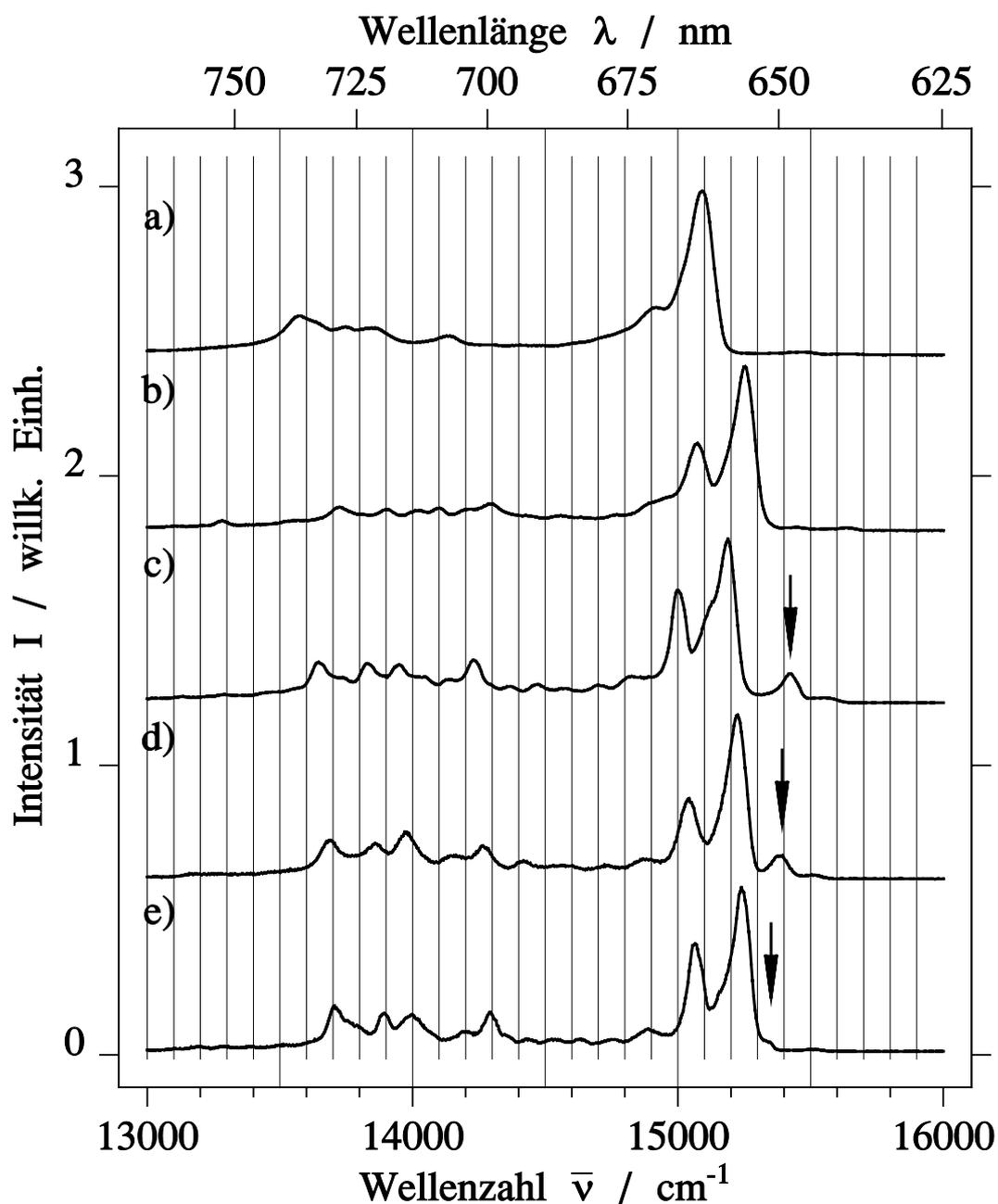


Abb. 5.6: Emissionsspektren von Tetraphenylporphyrin und Tetraphenylporphyrin - Klathraten:

- a): Kristall aus Toluollösungszucht (triklin),
 - b): Kristall aus Sublimationszucht (tetragonal),
 - c): TPP - Anthrazen Kristall,
 - d): TPP - Phenanthren Kristall,
 - e): TPP - Pyren Kristall.
- (Die vorgelagerten Banden sind mit Pfeilen markiert.)

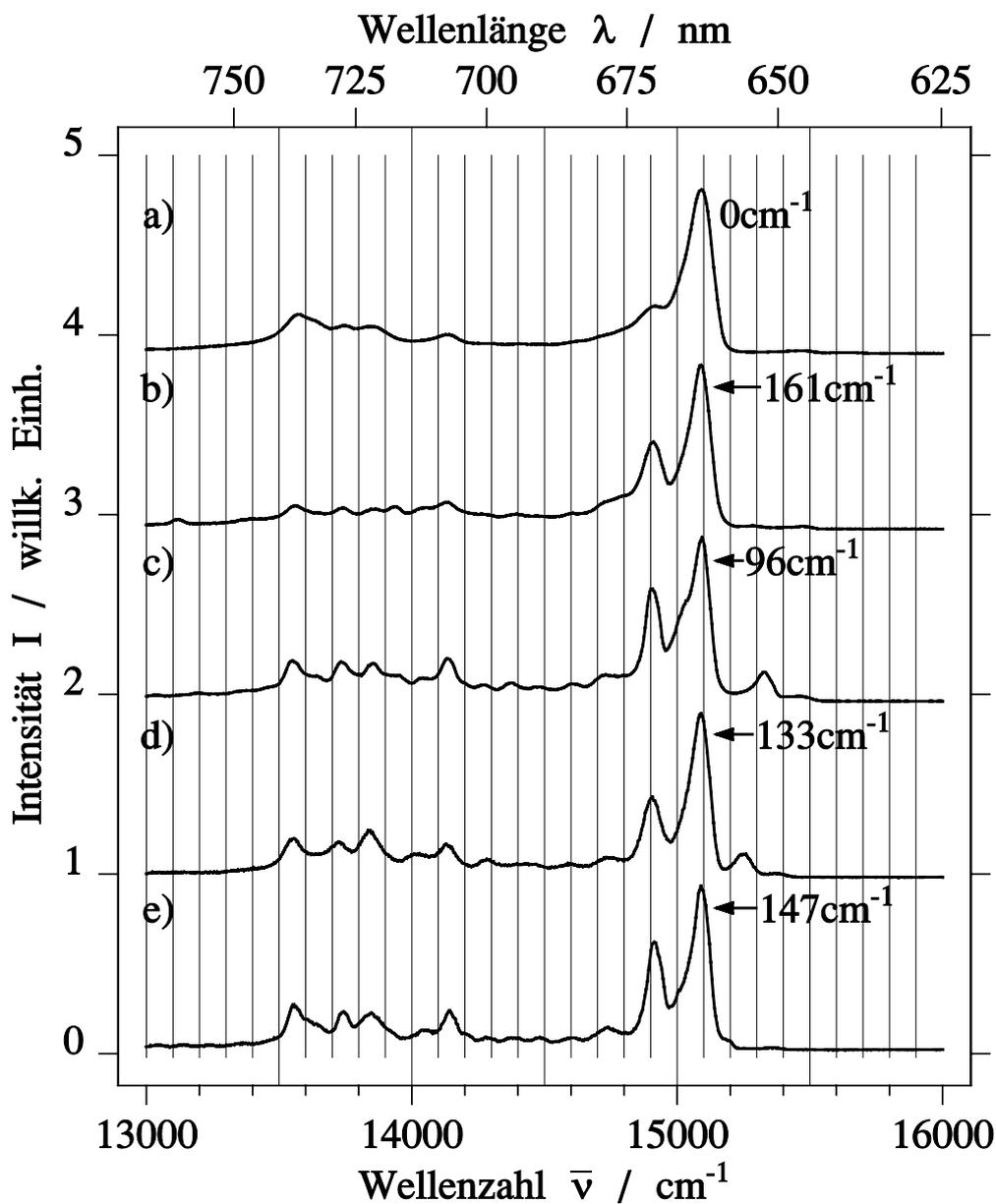


Abb. 5.7: Verschobene Emissionsspektren von Tetraphenylporphyrin und Tetraphenylporphyrin - Klathraten:

- a): Kristall aus Toluollösungszucht (unverschoben),
- b): Kristall aus Sublimationszucht (um -161 cm^{-1} verschoben),
- c): TPP - Anthrazen Kristall (um -96 cm^{-1} verschoben),
- d): TPP - Phenanthren Kristall (um -133 cm^{-1} verschoben),
- e): TPP - Pyren Kristall (um -147 cm^{-1} verschoben).

(Die Pfeile zeigen Richtung und Größe der Verschiebung an um bei allen TPP-Spektren die selbe Energie des 0-0-Übergangs zu erreichen.)

Die Verschiebungen der TPP-Emission lassen sich wie diejenigen der Absorption durch zwei Veränderungen, die das TPP-Molekül erfährt, erklären:

- Zum einen ändert sich der Abstand der Moleküle zueinander. In den Klathraten liegen die Moleküle weiter auseinander als im Kristall. Man kann von einer Verdünnung des TPPs ausgehen. Der Extremfall bei dieser Betrachtung wäre TPP in Lösung.
- Der zweite Gesichtspunkt sind intramolekulare Konformationsänderungen des TPP. In Lösung und tetragonalem TPP-Kristall sind die Phenylringe um 90° gegenüber der Porphyrinebene gedreht, im triklinen Kristall dagegen um 60° . In den Klathraten sind jeweils zwei Phenylringe um 90° und der Rest um 60° gedreht. Somit liegen die Klathrat-Kristalle zwischen den beiden Extrema trikliner Kristall und tetragonaler Kristall (bzw. Lösung). Aus Tabelle 5.3 ist ersichtlich, daß die Emissionsspektren der TPP-Gast-Klathrate energetisch zwischen denen der reinen Kristalle zu liegen kommen. Somit läßt sich aus der Verdrehung der Phenylringe eine energetische Verschiebung der Spektren ablesen.

b) Zusätzliche höherenergetische Emissionen in den Klathraten:

Bei den Klathraten erhält man zusätzlich schwache, energetisch höherliegende Banden, die abhängig vom eingebauten Gast unterschiedlich weit vorgelagert sind (vergleiche Abb. 5.6).

vorgelagerte Bande	reines TPP		Klathrat		
	triklin	tetragonal	Anthrazen	Phenanthren	Pyren
spektrale Verschiebung der vorgel. Bande bzgl. eigenem 0-0-Übergang [cm ⁻¹]	-	-	+379	+307	+297
spektrale Verschiebung der vorgel. Bande bzgl. trikl. TPP [cm ⁻¹]	-	-	+475	+440	+444

Tab. 5.4: Spektrale Lage der vorgelagerte Bande bzgl. der eigenen maximalen Emission (0-0-Übergang) und bzgl. der maximalen Emission von triklinem TPP

Diese zusätzlichen Emissionen können nur von TPP-Molekülen kommen, da die elektronischen Niveaus der Gäste bei weitaus höheren Energien liegen.

Aus den Betrachtungen der TPP-Emissionen wurde der Schluß gezogen, daß intermolekulare (Abstand zu den Nachbarn, Typ des Nachbarn) und intramolekulare (Konformationsänderungen des TPP) Wechselwirkungen bzw. deren Veränderungen die spektrale Lage der Emission verschieben können.

Um die vorgelagerten Banden zu erklären, kann man eine zweite strukturelle Phase in den Klathrat-Kristallen annehmen, die sich hinsichtlich der relativen Lagen der TPP-Moleküle und der Verdrillungswinkel der Phenylgruppen unterscheiden könnten.

Ist dabei die Intensität des einen Spektrums der vorgelagerten Banden kleiner als die des Restkristalls, so detektiert man Emissionslinien des schwächeren Spektrums nur in demjenigen Spektralbereich, in dem das intensivere Spektrum keine Linien aufweist. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Klathrate sind dies die höherenergetisch gelegenen vorgelagerten Banden (siehe Abbildungen 5.6 - 5.9).

Diese vorgelagerten Banden liegen im Bereich der Absorption des jeweiligen Klathrats (vergleiche Abbildung 5.8). Dies legt die Vermutung nahe, daß die höherenergetische Emissionen aus einer Phase an der Oberfläche der Klathratkristalle stammen.

Daß sich an der Oberfläche der Kristalle eine zweite Phase bilden könnte, läßt sich durch Verluste der Gäste aus den Kanälen erklären. Die Gruppe um Byrn [8] bis [12] hat Klathratkristalle mit Epoxydharz überzogen, um den Verlust des Gastes (insbesondere wichtig bei Gästen mit hohem Dampfdruck (*Toluol*)) zu verhindern. Die von mir untersuchten Kristalle sind demgegenüber nicht nachbehandelt. Es ist demnach von einem Verlust des Gastes an den Oberflächen auszugehen. Dieser „gastarme“ Bereich ist damit eine TPP-Phase mit geänderter Relativgeometrie.

In den Röntgenstrukturanalysen erscheinen die Kristalle aus einer einzigen Phase bestehend. Dies deutet darauf hin, daß die zweite Phase an der Oberfläche gegenüber der Hauptphase innerhalb des Kristalls nur einen kleinen Teil des Volumens der Kristalle ausmachen kann.

Betrachtet man die in dieser Arbeit benutzte Meßmethode (Anregung mittels eines Lasers, Detektion in 90°-Stellung zur Anregung), so werden nur die oberflächennahen Bereiche der Kristalle untersucht.

Bei der in dieser Arbeit benutzten Anregungswellenlänge von 514,5 nm dringt das Anregungslicht etwa 1000 Molekülschichten tief in den Kristall ein. Vergleicht man die Intensitäten der vorgelagerten Banden mit der intensivsten Emissionslinie des TPP-Spektrums so ist die Anzahl der Moleküle, die die vorgelagerte Emissionen erzeugen, 50-mal geringer als die der gesamt angeregten Moleküle. Dies bedeutet, daß sich eine 10 bis 20 Lagen dicke geänderte Schicht an der Oberfläche die zweite Phase bildet.

c) Anregungsspektren:

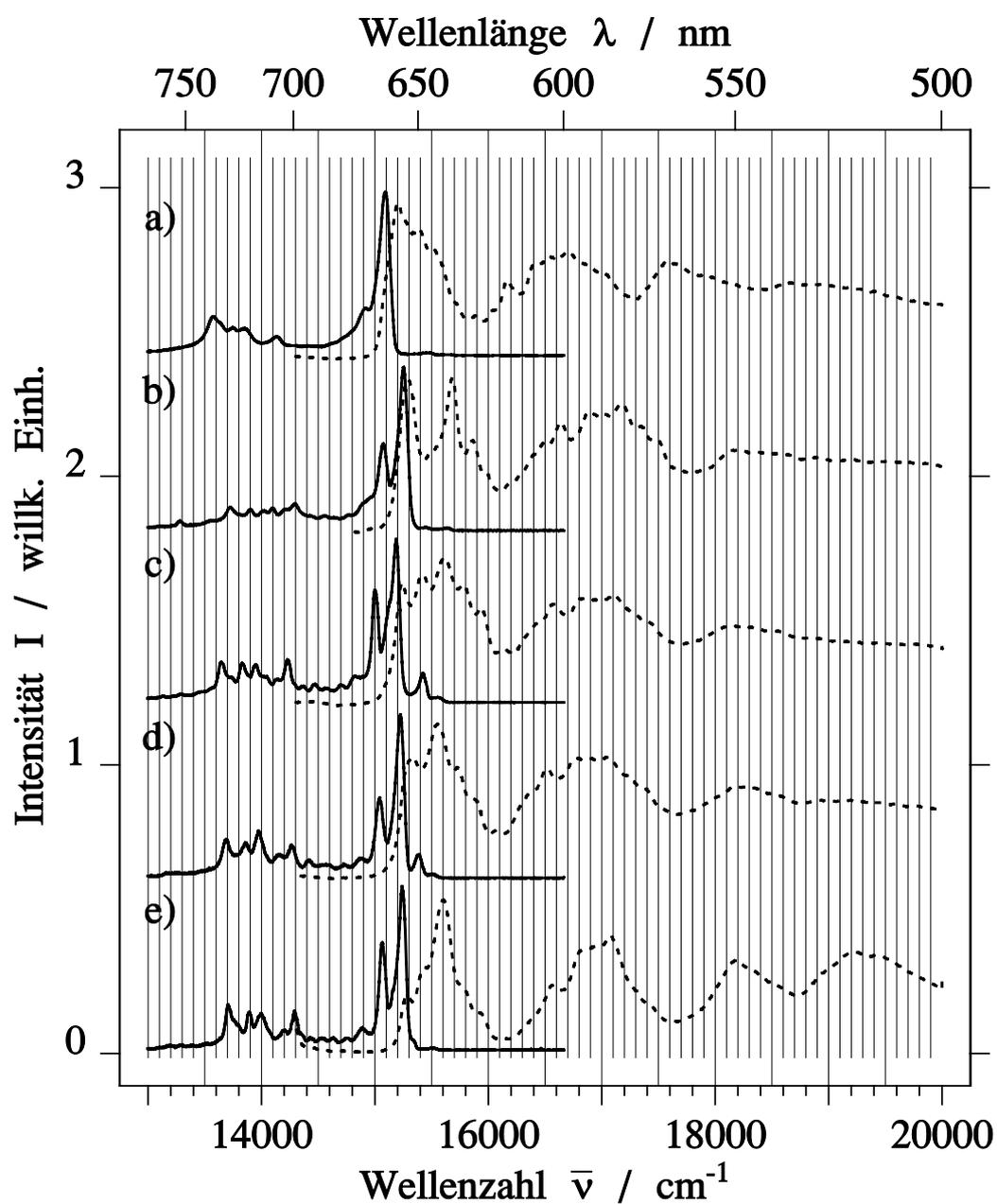


Abb. 5.8: Emissions- (durchgezogen) und Anregungsspektren (gestrichelt) von Tetraphenylporphyrin und Tetraphenylporphyrin - Klathraten:

- a): Kristall aus Toluollösungszucht (Anr.: 514,5 nm, Nachw.: 725 nm),
 - b): Kristall aus Sublimationszucht (Anr.: 514,5 nm, Nachw.: 702 nm),
 - c): TPP - Anthrazen Kristall (Anr.: 514,5 nm, Nachw.: 718 nm),
 - d): TPP - Phenanthren Kristall (Anr.: 514,5 nm, Nachw.: 715 nm),
 - e): TPP - Pyren Kristall (Anr.: 514,5 nm, Nachw.: 715 nm).
- Temperatur: 1,3 K (Emission), 5 K (Anregung).

Wie zuvor schon erwähnt, lassen sich aus den Anregungsspektren (Abbildung 5.8) der 0-0-Übergang des jeweiligen Tetraphenylporphyrin- oder Tetraphenylporphyrin-Klathrat-Spektrums bestimmen. Dieser Übergang entspricht der maximalen Emission des jeweiligen Kristalls.

Desweiteren sind die Q-Banden der Absorption $S_0 \rightarrow S_1$ deutlich zu sehen. Neben deren vibronischen Struktur von 1500 cm^{-1} findet man noch Unterstrukturen in den Spektren, die sich der vibronischen Progression der zugehörigen Emission zuordnen lassen.

d) verzögerte Emission:

Vergleicht man die verzögerte Emission (Abbildung 5.9) mit der Gesamtemission (Abbildung 5.6), so fallen keine eklatanten Unterschiede auf.

Da die Spektren denen der gesamten Emission entsprechen, stammt diese Emission aus dem Übergang $S_1 \rightarrow S_0$, der über Triplett-Triplett-Anihilation bevölkert wird.

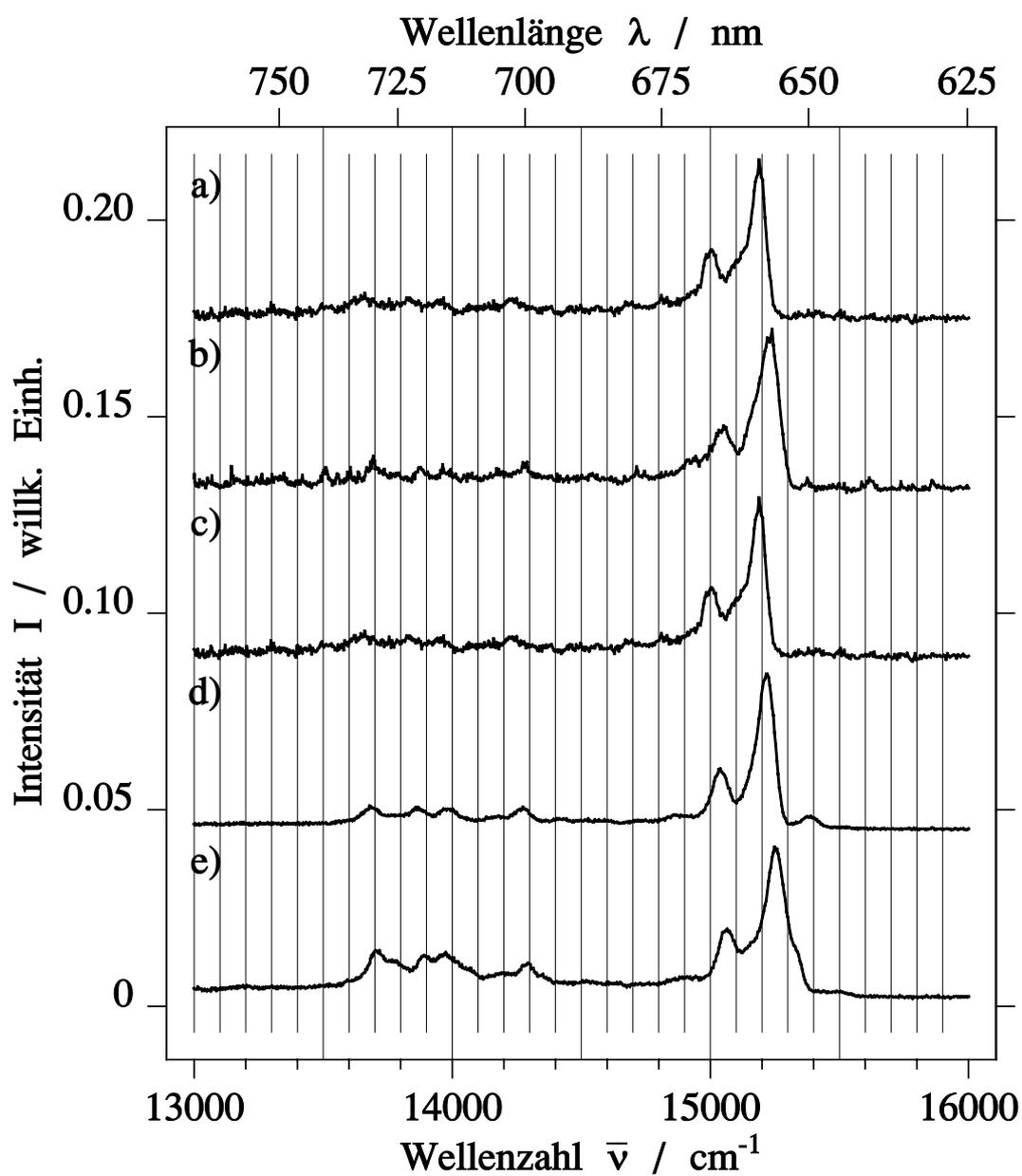


Abb. 5.9: Spektren der verzögerten Emission von Tetraphenylporphyrin und Tetraphenylporphyrin - Klathraten:

- a): Kristall aus Toluollösungszucht,
- b): Kristall aus Sublimationszucht,
- c): TPP - Anthrazen Kristall,
- d): TPP - Phenanthren Kristall,
- e): TPP - Pyren Kristall.

Temperatur: 1,3K.

5.4 ODMR-Messungen

5.4.1 reines Tetraphenylporphyrin

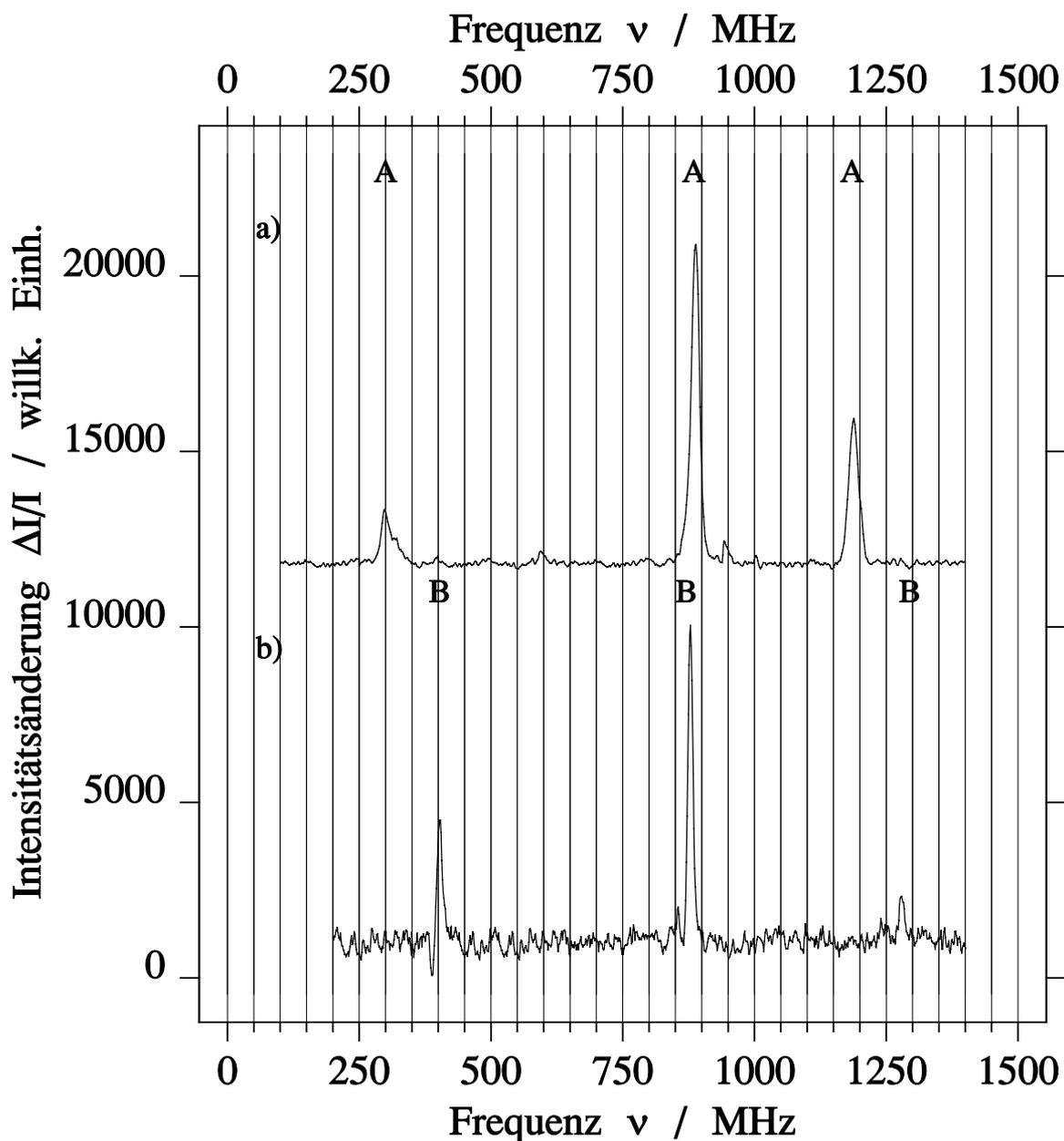


Abb. 5.10: ODMR-Spektren von Tetraphenylporphyrin (siehe auch Abb. 4.4 und 4.10):
 a): Kristall aus Sublimationszucht (tetragonale Kristallstruktur),
 b): Kristall aus Toluollösungszucht (trikline Kristallstruktur).
 (Anregung: Argon-Ionen-Laser (a) 514,5 nm, b) 355 nm), Nachweiswellenlänge: Hauptmaximum (a) 656 nm, b) 664 nm), Mikrowelle: langsamer Durchlauf $P_{mw}=100$ mW, Temperatur: 1,3 K).

Beim Vergleich der ODMR-Spektren der reinen Tetraphenylporphyrin-Kristalle aus den verschiedenen Zuchtmethoden (Abbildung 5.10) bemerkt man einen deutlichen Unterschied in der Feinstruktur des Triplettts.

Man erhält für die Feinstrukturkonstanten D und E die Werte

$$\begin{array}{ll} \text{tetragonales TPP (5.10 a))} & D=0,0342 \text{ cm}^{-1} \quad E=0,0049 \text{ cm}^{-1} \\ \text{triklines TPP (5.10 b))} & D=0,0360 \text{ cm}^{-1} \quad E=0,0067 \text{ cm}^{-1}. \end{array}$$

Aus diesen Parametern lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Wegen des kleineren E-Wertes besitzt tetragonales TPP eine geringere Asymmetrie in der X-Y-Ebene (Porphyrin-Ebene) als triklines TPP.
- Wegen der kleineren D-Wertes ist im tetragonalen TPP die Delokalisierung des Triplettzustands größer als im triklinen TPP.

Vergleich mit TPP in Lösung und ähnlichen Porphyrinen

In Tabelle 5.5 sind Feinstrukturparameter D und E mit Literaturwerten verglichen, um einen Überblick zu gewinnen, in wie weit die Umgebung Einfluß auf die Feinstruktur der Moleküle hat.

Material	D [cm^{-1}]	E [cm^{-1}]	Referenz
tetragonales TPP (5.10 a))	0,0342	0,0049	diese Arbeit
triklines TPP (5.10 b))	0,0360	0,0067	diese Arbeit
TPP in <i>n</i> -Oktan	0,0363(2)	0,0083(2)	[6]
TPP in <i>n</i> -Oktan	0,0367(4)	0,0090(4)	[46]
TPP im Flüssigkristall (Phase V)	0,0379	0,0100	[47]
TPP in Glas	0,0369	0,0005	[48]
H ₂ P in <i>n</i> -Oktan (Shpolskii-Matrix)	0,0435	0,0063	[7]
(Porphyrin ohne Seitengruppen)	0,0440	0,0070	[7]
MgTPP in <i>n</i> -Oktan	0,0380(8)	0,0075(8)	[49]
ZnTPP in <i>n</i> -Oktan (ODMR)	0,0322	0,0096	[50]

Tab. 5.5: Feinstrukturparameter D und E von TPP, Porphyrin (H₂P) und Metallo-TPP in Kristallen und Lösungen.

Betrachtet man den D-Parameter des Triplettzustands der TPP-Moleküle in den verschiedenen Lösungsmitteln und Kristallen, so fällt auf, daß TPP in Lösung größere D-Werte besitzt und damit eine größere Lokalisierung der Wellenfunktion des Triplettts als die TPP-Kristalle hat. Dies läßt sich vielleicht durch die Verdrehung der Phenylgruppen am

Molekül erklären. Denkt man sich die Phenylgruppen senkrecht zur Porphyrinebene, so kann sich die Wellenfunktion des Triplettzustands nicht über diese Gruppen ausbreiten und bleibt eher im Zentrum lokalisiert (\rightarrow größerer D-Parameter) als bei einer Verdrehung von 60° (im triklinen Kristall). Als Bestätigung seien die Feinstrukturparameter von Porphin (H_2P) aus [7] herangezogen. Bei diesem Molekül ist die Lokalisierung am größten, da das Molekül keine Seitengruppen anbieten kann, über die sich die Wellenfunktion ausbreiten kann. Allerdings widerspricht im ersten Blick der Wert des D-Parameters von tetragonalem TPP diesem Modell. Der tetragonale Kristall besitzt trotz der Verdrehung der Phenylringe um 90° bezüglich der Porphyrinebene (analog zur Lösung) die stärkste Delokalisierung (kleinster Wert für D) der Triplettwellenfunktion. Hierbei ist zu beachten, daß der Porphyrinring der TPP-Moleküle im tetragonalen Kristall nicht wie in den anderen Fällen (trikliner Kristall, Klathrate und Lösungen) eben ist, sondern sattelförmig verbogen ist. Diese Verbiegung des Ringes bewirkt offensichtlich die größere Delokalisierung.

Neben den intra-molekularen Auswirkungen auf die Ausdehnung der Triplettwellenfunktion können in den Kristallen die Nachbarmoleküle die Feinstruktur verändern. Nach den Kristalldaten in Abschnitt 3.3.3 ist der tetragonale Kristall am dichtesten gepackt. Somit liegen dort die Moleküle enger zusammen und bieten somit eine bessere Überlappung ihrer Wellenfunktionen (\rightarrow größere Delokalisierung). Dies geht, was die tetragonale Struktur angeht in die gleiche Richtung wie die Verbiegung.

5.4.2 Tetraphenylporphyrin-Gast-Klathrat

Analog zu den Veränderungen der Emission des TPP beim Einbau von Gästen (spektrale Verschiebung des Spektrums, zusätzlich Emissionen), beobachtet man beim Einbau von aromatischen Molekülen eine energetische Verschiebung der Triplettfeinstruktur der TPP und zusätzlich auftretende Resonanzfrequenzen im ODMR-Spektrum (siehe Abb. 5.11).

a) TPP-ähnliche Signale:

Meßgröße	reines TPP		Klathrat		
	tetragonal	triklin	Anthrazen	Phenanthren	Pyren
D [cm^{-1}]	0,0342	0,0360	0,0383	0,0369	0,0372
E [cm^{-1}]	0,0049	0,0067	0,0064	0,0063	0,0063
D [cm^{-1}]				0,0373	
E [cm^{-1}]				0,0067	

Tab. 5.6: Feinstrukturparameter D und E von TPP und TPP-Gast-Klathraten.

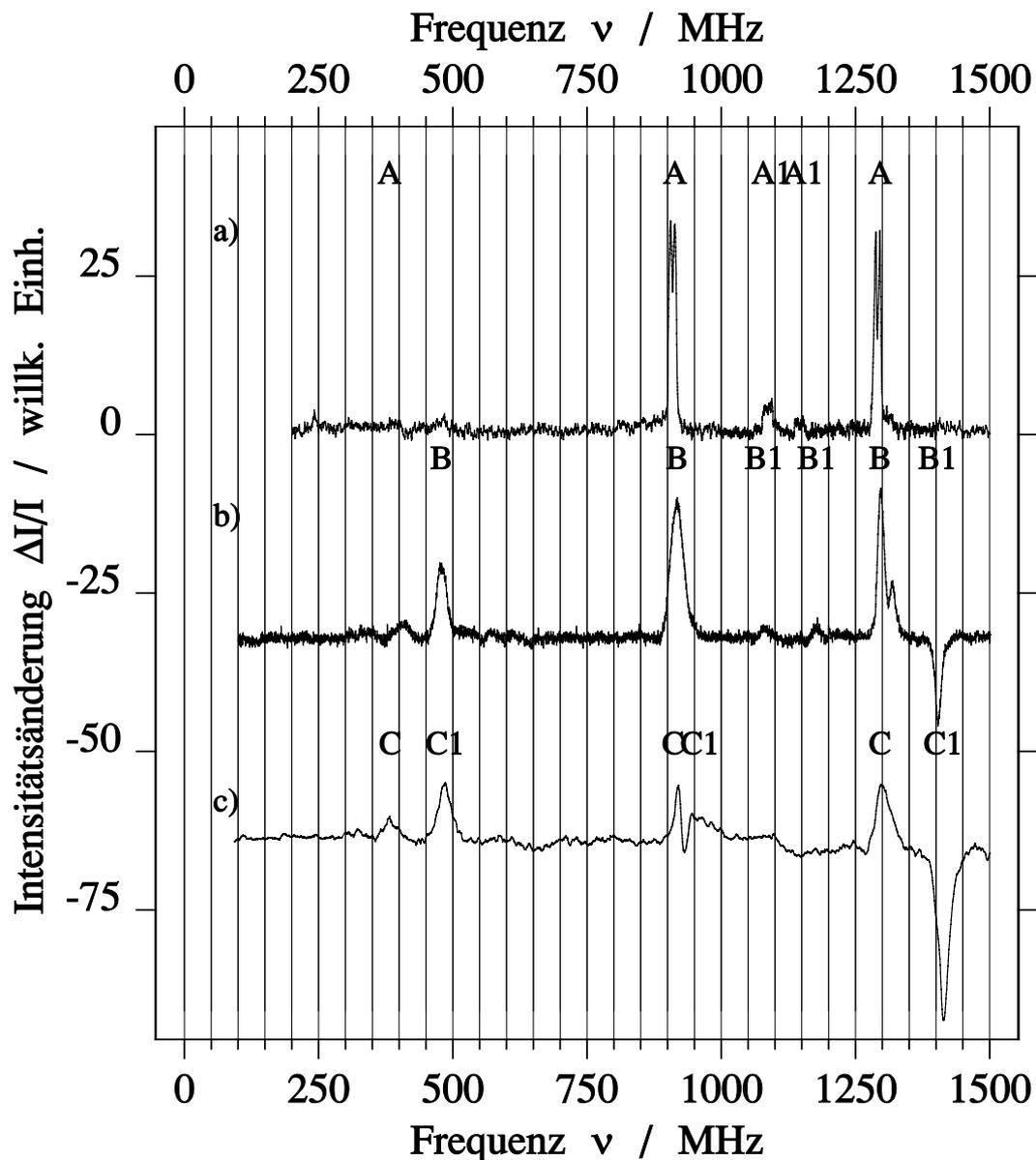


Abb. 5.11: ODMR-Spektren von TPP-Gast-Klathraten auf der Hauptemission:
 a): TPP - Anthrazen Kristall, b): TPP - Phenanthren Kristall, c): TPP - Pyren Kristall (Alle Kristalle liegen in trikliner Kristallstruktur vor.).
 (Alle TPP-ähnlichen ODMR-Signale sind mit den Buchstaben A, B und C gekennzeichnet. Die zusätzlich hinzugekommenen ODMR-Signale tragen die Bezeichnungen A1, B1 und C1.)
 (Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm, (a) 20 mW, b) und c) 40 mW),
 Nachweiswellenlänge: Hauptmaximum (a) 658 nm, b) 656,8 nm, c) 656 nm),
 Mikrowelle: langsamer Durchlauf $P_{mw}=10$ mW (a)) 1 W (b) und c)),
 Temperatur: 1,3 K).

Vergleicht man die Feinstrukturparameter D und E des reinen TPP mit denen der Klathrate 5.6, so zeigen sich folgende Zusammenhänge:

- Bei flachen TPP-Molekülen (triklines TPP, TPP-Gast-Klathraten, TPP in Lösung und Porphin (H₂P)) hängt die Delokalisierung der Triplettwellenfunktion von der Stellung der Phenylringe ab:

	triklines TPP	TPP-Gast-Klathrat	TPP in Lösung	H ₂ P
Drehung der Phenylringe bzgl. der Porphyrinebene [°]	60	2*60, 2*90	90	-
D [cm ⁻¹]	0,0360	0,0369 - 0,0383	0,0363 - 0,0379	0,0440
		→ Zunahme der Lokalisierung		

- Eine Annäherung der Moleküle zu ihren nächsten Nachbarn bewirkt eine Delokalisierung der Wellenfunktion:

	tetragonales TPP	triklines TPP	TPP-Gast-Klathrat	TPP in Lösung
Dichte des Kristalls [$\frac{g}{cm^3}$]	1,385	1,273	1,243 - 1,262	-
D [cm ⁻¹]	0,0342	0,0360	0,0369 - 0,0383	0,0363 - 0,0379
		→ Zunahme der Lokalisierung		

- Die unterschiedliche Drehung der Phenylringe aus der Senkrechten in flachere Positionen bewirkt eine größere Asymmetrie der Wellenfunktion:

	tetragonales TPP	TPP-Gast-Klathrat	triklines TPP
Drehung der Phenylringe bzgl. der Porphyrinebene [°]	90	2*60, 2*90	60
E [cm ⁻¹]	0,0049	0,0063 - 0,0067	0,0067
		→ Zunahme der Asymmetrie	

b) Zusätzliche ODMR-Signale:

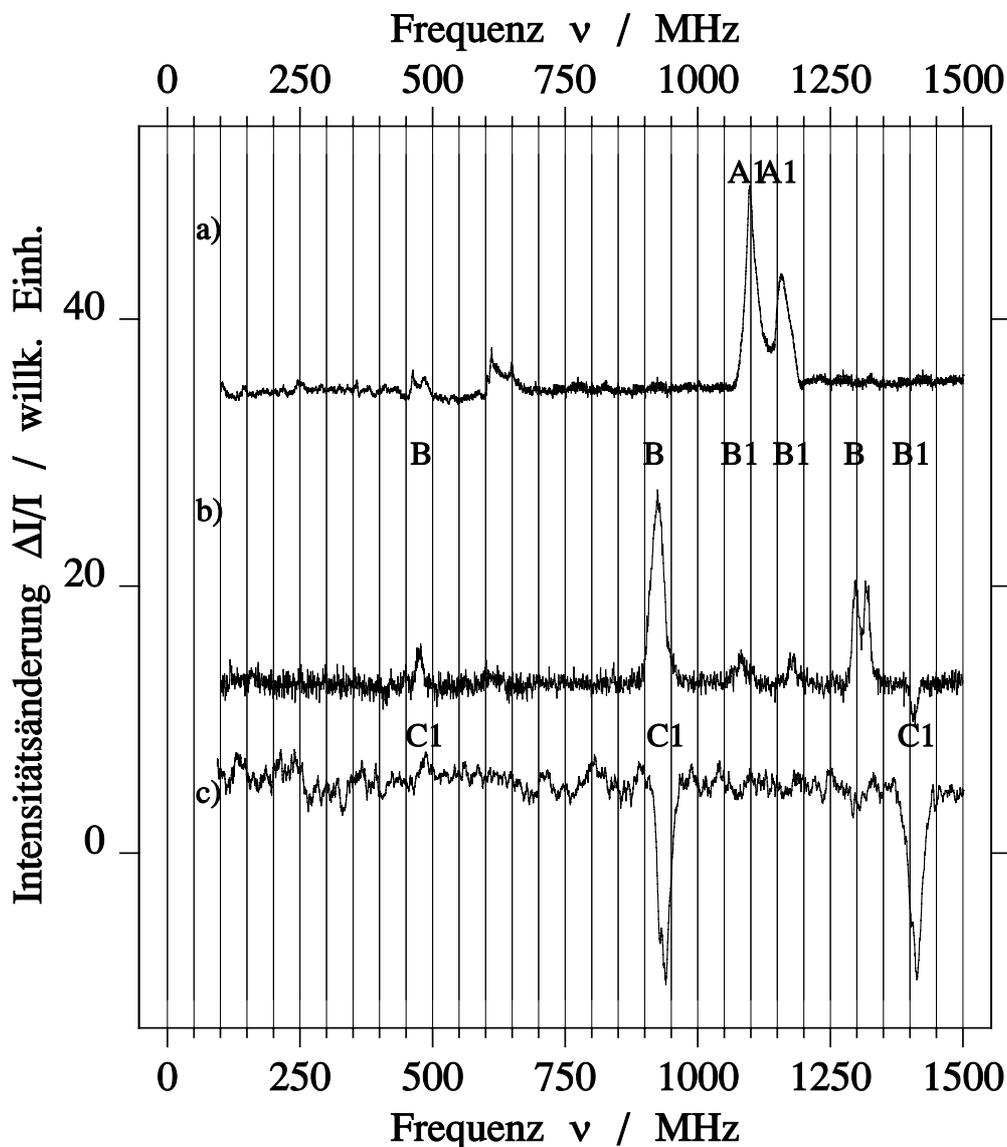


Abb. 5.12: ODMR Spektren von TPP-Gast-Klathraten auf der vorgelagerten Bande:
 a): TPP - Anthracen Kristall, b): TPP - Phenanthren Kristall, c): TPP - Pyren Kristall (Alle Kristalle liegen in trikliner Kristallstruktur vor.).
 (Alle TPP-ähnlichen ODMR-Signale sind mit den Buchstaben A, B und C gekennzeichnet. Die zusätzlich hinzugekommenen ODMR-Signale tragen die Bezeichnungen A1, B1 und C1.)
 (Anregung: Argon-Ionen-Laser 514,5 nm, (a) 20 mW, b) und c) 40 mW),
 Nachweiswellenlänge: vorgelagerte Bande (a) 649 nm, b) 649,6 nm,
 c) 646 nm), Mikrowelle: langsamer Durchlauf $P_{mw}=1$ W,
 Temperatur: 1,3 K)

Neben den (im Absolutwert verschobenen) Signalen des reinen Tetraphenylporphyrin findet man in den Klathraten weitere Signale (in den Abbildungen 5.11 und 5.12 mit A1, B1 und C1 markiert.) hinzu. Diese Signale sind vor allem mit den Emissionen der vorgelegerten Banden verknüpft.

Unter der Voraussetzung, daß die Emissionen dieser Banden von TPP-Molekülen an der Oberfläche des Klathrats stammen, so stammen die zusätzlichen Signale von Triplettzuständen dieser Moleküle.

Meßgröße	reines TPP		Klathrat		
	tetragonal	triklin	Anthrazen	Phenanthren	Pyren
D' [cm ⁻¹]	-	-	- ^a	0,0387	0,0392
E' [cm ⁻¹]	-	-	- ^a	0,0080	0,0079

Tab. 5.7: Feinstrukturparameter D' und E' der vorgelagerten Banden von TPP-Gast-Klathraten.

(^a Die Oberflächensignale der TPP-Anthrazen-Klathrats sind nicht eindeutig zueinander korrelierbar und sind deshalb weggelassen.)

Betrachtet man aus diesen Signalen bestimmte D und E-Parameter, so erhält man größere Feinstruktur-Parameter. Das bedeutet:

- Die Triplettwellenfunktion ist bei den TPP-Phenanthren- und TPP-Pyren-Klathraten noch stärker lokalisiert (sichtbar durch den größeren D-Parameter) als bei den Signalen aus dem Bulk des jeweiligen Klathrats.
- Die Asymmetrie (größerer E-Parameter) des Triplettsystems ist dagegen größer als beim reinen TPP.

Die stärkere Lokalisierung läßt sich durch die oberflächennahe Phase erklären. nächste Nachbarwechselwirkung sind wesentlich durch die leeren Kanäle reduziert. Damit weist diese Struktur noch stärker isolierte Moleküle wie in Lösungen auf. Daher ist bei diesen Molekülen eine stärkere Lokalisierung der Wellenfunktion (größeres D) vorhanden als im Inneren der Klathrat-Kristalle. Das stärkere Auftreten der Asymmetrie in X-Y-Richtung (größeres E) läßt sich ebenfalls durch die Oberflächennähe begründen. Zum einen ist dort die Struktur gestört (z. B. durch Fehlen der Nachbarmoleküle), zum anderen zeigen TPP-Moleküle in Lösungen eine höhere Asymmetrie als in den Kristallen (vergleiche hierzu Tabelle 5.5). Auch die größeren Linienbreiten der Oberflächenzustände sind mit dem Modell der Unordnung in Einklang.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die optischen und magnetischen Eigenschaften von Tetraphenylporphyrin-Klathraten zu untersuchen. Dazu mußten auch die entsprechenden Eigenschaften der reinen TPP-Kristalle untersucht werden.

Aus diesem Grunde wurden TPP-Kristalle in zwei verschiedenen Kristallmodifikationen (triklin und tetragonal) und drei TPP-Gast-Klathrate hergestellt und untersucht.

Die Struktur der TPP-Gast-Klathrat-Kristalle wurde, da noch unbekannt, kristallographisch aufgeklärt. Es handelt sich bei allen drei TPP-Aromat-Klathraten um 1:1 Komplexe.

Alle Gäste wurden so gewählt, daß die Lage ihrer tiefsten Anregungsniveaus (S_1 , T_1) über der S_1 -Bande des TPP lag. Meßgrößen aller Proben waren Singulett-Emission und Triplett-Feinstruktur des TPPs.

Unerwarteterweise lassen sich bei den Klathratkristallen höherenergetische Emissionsbanden (als die des isolierten TPPs) detektieren, die durch ein Zwei-Phasen-Modell erklärt werden können. Dabei muß aus optischer Dichte und Intensitätsabschätzungen von einer Oberflächenphase ausgegangen werden, die aus einer gastarmen, 10-20 Moleküleinheiten dicken Schicht besteht.

Bei den Meßgrößen (optische Singulettzustände, Oberflächenzustände und Triplett-Feinstruktur) erhält man folgende Ergebnisse:

a) Optische Singulettzustände:

Die Veränderungen der Umgebung des TPP-Moleküls bewirken eine spektrale Verschiebung der Emission. Dabei bewirkt eine dichtere Packung der TPP-Moleküle eine Verschiebung zu kleineren Energien.

Auch intramolekulare Konformationsänderungen der TPP-Moleküle verschieben die Emission. Die Verdrehung der Phenylringe gegenüber der Porphyrinebene ist bei den

beiden reinen TPP-Kristallen extrem unterschiedlich, mit einerseits minimaler und andererseits maximaler Verdrehung. Sie bilden daher die beiden Extrema der spektralen Lage ihrer Emissionsspektren. Die TPP-Gast-Klathrate liegen zwischen diesen Extrema (sowohl in der Verdrehung der Phenylringe, als auch in der Lage ihrer Emission).

b) Oberflächenzustände:

Aus einer postulierten, gastarmen Oberflächenphase erhält man im Falle der TPP-Gast-Klathrate energetisch höher liegende Emissionsbanden.

c) Triplett-Feinstruktur:

Analog zu den optischen Meßergebnissen erhält man TPP-ähnliche Werte für die Feinstrukturparameter und zusätzliche Signale in den magnetischen Messungen.

Die Zunahme der D und E-Werte in den TPP-Gast-Klathraten gegenüber den reinen TPP-Klathraten wird durch eine geringere Packungsdichte und damit eine stärkere Lokalisierung der Wellenfunktion erklärt. Das Maximum dieser geringeren Packungsdichte wären Lösungen.

Neben den intermolekularen Wechselwirkungen bewirkt die Verdrehung der Phenylringe in die Senkrechte bezüglich der Porphyrinebene eine Zunahme des D-Wertes. Hier liegt das Maximum bei komplett fehlenden Phenylringen (H_2P , free-base-Porphin).

Die aus den Oberflächenzuständen gewonnenen zusätzlichen Signale der magnetischen Messungen reihen sich in die zuvor besprochenen Punkte ein. Sie besitzen größere D und E-Werte als die TPP-Kristalle und TPP-Gast-Kristalle. Hieraus folgt eine Umgebung mit geringerer Packungsdichte für die TPP-Moleküle, die mittels der gastarmen Oberflächenphase erklärt werden könnte.

d) Offene und weitergehende Punkte:

- Der energetischen Lagen von Gast und TPP wegen wurden in dieser Arbeit nur der Bereich des Gastgebers (TPP) untersucht. Durch Einbau von Molekülen mit niedrigeren Anregungszuständen würde die Emission dieser Moleküle in der TPP-Matrix sichtbar und ließe somit Untersuchungen an den eindimensional angeordneten Gästen zu. Geeignete Moleküle mit niedrigen energetischen Zustände sind in PtTPP-Molekülen zu sehen, in denen die große Kernladungszahl des Metallions eine extreme Verschiebung ins Blaue bewirkt. Bei den bisher einbaubaren Molekülen war die energetische Lage zu hoch.
- Der Verlust der Gastmoleküle an der Oberfläche muß eine Strukturveränderung der Oberflächenschicht gegenüber dem Restkristall bewirken. Um diese Veränderung zu bestimmen, können oberflächensensitive Meßmethoden (AFM- und STM-Messungen), angewandt werden.

Tabellenverzeichnis

3.1	Gitterparameter von tetragonalem TPP	26
3.2	Gitterparameter von triklinem TPP	28
3.3	Gitterparameter eines TPP-Anthrazen-Klathrats	29
3.4	Gitterparameter eines TPP-Phenanthren-Klathrats	31
3.5	Gitterparameter eines TPP-Pyren-Klathrats	33
3.6	Kristall- und Strukturparameter von TPP und TPP-Gast-Klathraten . . .	35
4.1	Lage der Emission von TPP und TPP-Gast-Klathraten	71
4.2	Absorption und transiente Emission von TPP und TPP-Gast-Klathraten .	72
4.3	Feinstrukturparameter D und E von TPP und TPP-Gast-Klathraten . . .	73
5.1	Spektrale Verschiebung der Absorption der TPP-Kristalle und TPP-Gast-Klathrate bezüglich triklinem TPP	83
5.2	Spektrale Lage der Absorption von TPP in verschiedenen Umgebungen . .	84
5.3	spektrale Verschiebung der TPP-Emission in verschiedenen Kristallen . . .	84
5.4	Spektrale Lage der vorgelagerte Bande	87
5.5	Feinstrukturparameter D und E von verschiedenen Porphyrinen	93
5.6	Feinstrukturparameter D und E von TPP und TPP-Gast-Klathraten . . .	94
5.7	Feinstrukturparameter D' und E' der vorgel. Banden von TPP-Gast-Klathraten	98

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energienivauschema eines Moleküls	4
2.2	Nullfeldaufspaltung des Triplettzustands	8
2.3	Prinzip der ODMR	9
2.4	Idealisiertes ODMR-Spektrum	9
2.5	Das TPP-Molekül mit seinen Molekülachsen	10
2.6	Phosphoreszenz, Fluoreszenz und Absorptionsspektrum von TPP in Lösung	11
2.7	Schematische Darstellung der Bildung eines Klathrats	12
3.1	IR-Spektren von Anthrazen, TPP und TPP-Anthrazen-Klathrat	16
3.2	Transiente Emission von TPP	18
3.3	Transientes FDMR-Signal eines TPP-Phenanthren-Klathrats	22
3.4	TPP-Kristall aus einer Sublimationszucht	25
3.5	Kristallstruktur von tetragonalen TPP	26
3.6	TPP-Kristall aus einer Lösungszucht	27
3.7	Kristallstruktur von triklinen TPP	28
3.8	Kristallstruktur eines TPP-Anthrazen-Klathrats	30
3.9	Kristallstruktur eines TPP-Phenanthren-Klathrats	32
3.10	Kristallstruktur eines TPP-Pyren-Klathrats	34
4.1	IR-Absorptionsspektrum von TPP aus der Sublimationszucht	38
4.2	UV/VIS-Absorptionsspektrum von TPP in KI aus der Sublimationszucht .	39
4.3	Emissions- und Anregungsspektrum von TPP aus der Sublimationszucht .	40
4.4	ODMR-Spektrum von TPP aus der Sublimationszucht	42
4.5	MIE- und Emissions-Spektrum von TPP aus der Sublimationszucht	43

4.6	IR-Absorptionsspektrum von TPP aus der Lösungszucht	44
4.7	UV/VIS-Absorptionsspektrum von TPP aus der Lösungszucht	45
4.8	Emissions- und Anregungsspektrum von TPP aus der Lösungszucht	46
4.9	Transiente Emission von TPP aus der Lösungszucht	47
4.10	ODMR-Spektrum von TPP aus der Lösungszucht	48
4.11	IR-Absorptionsspektrum von TPP-Anthrazen-Klathrat	49
4.12	UV/VIS-Absorptionsspektrum von TPP-Anthrazen-Klathrat	50
4.13	Emissions- und Anregungsspektrum von TPP-Anthrazen-Klathrat	51
4.14	Transiente Emission von TPP-Anthrazen-Klathrat	52
4.15	ODMR-Spektrum von TPP-Anthrazen-Klathrat (Nachweis: Hauptemission)	53
4.16	EEDOR-Spektrum von TPP-Anthrazen-Klathrat (Nachweis: Hauptemission)	54
4.17	ODMR-Spektrum von TPP-Anthrazen-Klathrat (Nachweis: vorgel. Bande)	55
4.18	IR-Absorptionsspektrum von TPP-Phenanthren-Klathrat	56
4.19	UV/VIS-Absorptionsspektrum von TPP-Phenanthren-Klathrat	57
4.20	Emissions- und Anregungsspektrum von TPP-Phenanthren-Klathrat	58
4.21	Transiente Emission von TPP-Phenanthren-Klathrat	59
4.22	ODMR-Spektrum von TPP-Phenanthren-Klathrat (Nachweis: Hauptemis- sion)	60
4.23	ODMR-Spektrum von TPP-Phenanthren-Klathrat (Nachweis: vorgel. Bande)	61
4.24	MIE- und Emissions-Spektren von TPP-Phenanthren-Klathrat	62
4.25	IR-Absorptionsspektrum von TPP-Pyren-Klathrat	63
4.26	UV/VIS-Absorptionsspektrum von TPP-Pyren-Klathrat	64
4.27	Emissions- und Anregungsspektrum von TPP-Pyren-Klathrat	65
4.28	Transiente Emission von TPP-Pyren-Klathrat	66
4.29	ODMR-Spektrum von TPP-Pyren-Klathrat (Nachweis: Hauptemission) . .	67
4.30	ODMR-Spektrum von TPP-Pyren-Klathrat (Nachweis: vorgel. Bande) . . .	68
4.31	MIE- und Emissions-Spektren von TPP-Pyren-Klathrat über 1 GHz	69
4.32	MIE- und Emissions-Spektren von TPP-Pyren-Klathrat bei 940 MHz	70
5.1	Infrarot-Absorptionsspektren von TPP	77

5.2	Infrarot-Absorptionsspektren von TPP-Gast-Klathraten	78
5.3	UV/VIS-Absorptionsspektren von TPP und TPP-Anthrazen-Klathrat . . .	80
5.4	UV/VIS-Absorptionsspektren von TPP und TPP-Phenanthren-Klathrat .	81
5.5	UV/VIS-Absorptionsspektren von TPP und TPP-Pyren-Klathrat	82
5.6	Emissionsspektren von TPP und TPP-Gast-Klathraten	85
5.7	Verschobene Emissionsspektren von TPP und TPP-Gast-Klathraten	86
5.8	Emissions- und Anregungsspektren von TPP und TPP-Gast-Klathraten . .	89
5.9	Spektren der verzögerten Emission von TPP und TPP-Gast-Klathraten . .	91
5.10	ODMR-Spektren von TPP	92
5.11	ODMR-Spektren von TPP-Gast-Klathraten (Nachweis: Hauptemission) . .	95
5.12	ODMR Spektren von TPP-Gast-Klathraten (Nachweis: vorgel. Bande) . .	97

Literaturverzeichnis

Die Reihenfolge entspricht der Verwendung im Text.

- [1] J. L. Hoard, M. J. Hamor und T. A. Hamor. *Configuration of the porphine skeleton in unconstrained porphyrin molecules*. J. Am. Chem. Soc., **85** (1963) 2334–2335.
- [2] S. J. Silvers und A. Tulinsky. *The triclinic crystal form of Tetraphenylporphine*. J. Am. Chem. Soc., **86** (1964) 927–928.
- [3] L. E. Webb und E. B. Fleischer. *Crystal Structure of Porphine*. J. Chem. Phys., **43** (1965) 3100–3111.
- [4] P. G. Seybold und M. Gouterman. *Porphyrins XIII: Fluorescence Spektra and Quantum Yields*. J. Mol. Struct., **31** (1969) 1–13.
- [5] L. Edwards und D. H. Dolphin. *Porphyrins XVII: Vapor absorption spectra and redox reactions: TPP and porphin*. J. Mol. Struct., **31** (1969) 1–13.
- [6] R. H. Clarke und R. E. Connors. *Radiationless deactivation rates of the lowest triplet state of tetraphenylporphin at 2k*. J. Chem. Phys., **62**(4) (1975) 1600–1601.
- [7] W. G. van Dorp, T. J. Schaafsma, M. Soma und J. H. van der Waals. *Investigation of the lowest Triplet State of free base Porphin by Microwave induced Changes in its Fluorescence*. Chem. Phys. Lett., **21**(2) (1973) 221–225.
- [8] M. P. Byrn, C. J. Curtis, S. I. Khan, P. A. Sawin, R. Tsurumi und C. E. Strouse. *Tetraarylporphyrin sponges: Composition, structural systematics, and applications of a large class of programmable lattice clathrates*. J. Am. Chem. Soc., **112** (1990) 1865–1874.
- [9] M. P. Byrn und C. E. Strouse. *Porphyrin sponges: Inversion disorder and inversion twinning in lattice clathrates based on five-coordinate Metallotetraarylporphyrin complexes*. J. Am. Chem. Soc., **113** 2501–2508.
- [10] M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick und C. E. Strouse. *Porphyrin sponges: Structural systematics of the host lattice*. J. Am. Chem. Soc., **113** (1991) 6549–6557.

- [11] M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, T. Huang, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis und C. E. Strouse. *Porphyrin sponges: Programmable lattice clathrates*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **211** 135–140.
- [12] M. P. Byrn, C. J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis und C. E. Strouse. *Porphyrin sponges: Conservation of host structure in over 200 Porphyrin-based lattice clathrates*. J. Am. Chem. Soc., **115** 9480–9497.
- [13] H. Haken und H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik, 4. Auflage*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989.
- [14] H. Haken und H. C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie, 3. Auflage*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
- [15] A. Carrington und A. McLachlan. *Introduction to Magnetic Resonance*. Harper & Row, 1967.
- [16] A. J. Hoff und B. Cornelissen. Molec. Phys., **45** (1982) 413–425.
- [17] R. Speer. *Zeitaufgelöste ADMR an Reaktionszentren photosynthetisierender Bakterien*. Universität Stuttgart, 1988.
- [18] U. Gross. *Zeitaufgelöste ADMR an Triplettzuständen in Pigment-Protein-Komplexen der pflanzlichen Photosynthese*. Universität Stuttgart, 1993.
- [19] U. Gross. *Zeitaufgelöste ODMR an Carotinoidtriplettzuständen in Antennenkomplexen von Dinoflagellaten*. Shaker Verlag, Universität Stuttgart, 1997.
- [20] A. Völcker, H.-J. Adick, R. Schmidt und H.-D. Brauer. *Near-infrared phosphorescence emission of compounds with low-lying triplet states*. Chem. Phys. Lett., **159**(1) (1989) 103–108.
- [21] G. D. Dorough, J. R. Miller und F. M. Huennekens. J. Am. Chem. Soc., **73** (1951) 4315.
- [22] M. Gouterman. *Spectra of Porphyrins*. J. Mol. Spectrosc., **6** (1961) 138–163.
- [23] E. Rabinowitch. Rev. Mod. Phys., **16** (1944) 226.
- [24] M. Gouterman, P. M. Rentzepis und K. D. Straub. *Porphyryns: Excited States and Dynamics*. American Chemical Society, 1986.
- [25] J. Lipkowski. *Inclusion Compounds, Vol. 1, Chapter 3*. Academic Press, 1984.
- [26] H. R. Allcock. *Inclusion Compounds, Vol. 1, Chapter 8*. Academic Press, 1984.

- [27] M. Farina. *Inclusion Compounds, Vol. 2, Chapter 3*. Academic Press, 1984.
- [28] A. Collet. *Inclusion Compounds, Vol. 2, Chapter 4*. Academic Press, 1984.
- [29] J. E. D. Davies, P. Finocchiaro und F. H. Herbstein. *Inclusion Compounds, Vol. 2, Chapter 11*. Academic Press, 1984.
- [30] R. Arad-Yellin, B. S. Green, M. Knossow und G. Tsoucaris. *Inclusion Compounds, Vol. 3, Chapter 9*. Academic Press, 1984.
- [31] D. D. MacNicol. *Inclusion Compounds, Vol. 2, Chapter 5*. Academic Press, 1984.
- [32] F. Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures, 1. Auflage*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1992.
- [33] H. Pioch. *Triplettzustände in Siloxen und porösem Silizium*. Shaker Verlag, Universität Stuttgart, 1997.
- [34] M. Braun. *Selbstorganisierte organische Schichten in Bleihalogenid-Kristallen*. Shaker Verlag, Universität Stuttgart, 1999.
- [35] K. Kohei und Y. Ohba. *Temperature Dependence of the Delayed Fluorescence Lifetime in Anthracene Crystals with Triplet Exciton Traps*. Jpn. J. Appl. Phys., **19**(9) (1980) 1655–1661.
- [36] W. Steudle. *Optische Spektroskopie und optisch nachgewiesene magnetische Resonanz angeregter Triplettzustände im 1:1 Charge-Transfer-Kristall Anthracen/Tetracyanobenzol*. HochschulSammlung Naturwissenschaft Physik Band 3, 1979.
- [37] J. Greis. *Modifizierte Reaktionszentren photosynthetisierender Bakterien - Optisch detektierte magnetische Resonanz*. Dissertationsdruck - Vervielfältigungen F. u. T. Müllerbader GmbH, 1992.
- [38] R. Sauter. *Untersuchung der angeregten Triplettzustandes im 1:1 Charge-Transfer-Kristall Anthracen/Tetracyanobenzol mit direkt und optisch nachgewiesener Mikrowellenresonanz*. Copy Center 2000, 1983.
- [39] J. Blömker. *Magnetische Doppelresonanz an Halbleitern im Q-Band*. Universität Stuttgart, 1996.
- [40] O. Wendland. *Optisch nachgewiesene magnetische Resonanz im Nullfeld am Benzylammonium-Bleichlorid-Schichtkristall*. Universität Stuttgart, 1999.
- [41] J. Blömker und W. Frey. *Crystal structure of anthracene-5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin (1/1), C₅₈H₄₀N₄*. Z. Kristallogr., **215** 267–268.

- [42] J. Blömker und W. Frey. *Crystal structure of phenantrene-5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin (1/1)*, $C_{58}H_{40}N_4$. Z. Kristallogr., **215** 265–266.
- [43] J. Blömker und W. Frey. *Crystal structure of pyrene-5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphyrin (1/1)*, $C_{58}H_{40}N_4$. Z. Kristallogr., **215** 263–264.
- [44] *DMS UV-Atlas of Organic Compounds, Band III*. Butternorth Verlag Chemie.
- [45] I. Renge. *Solvent dependence of the visible absorption maxima of meso-tetraphenylporphine*. Chem. Phys. Lett., **185**(3) (1991) 231–236.
- [46] S. J. van der Bent und T. J. Schaafsma. *Zero-Field Optically Detected Magnetic Resonance of model compounds for Pheophytins*. Chem. Phys. Lett., **35**(1) (1975) 45–50.
- [47] V. Grebel und H. Levanon. *EPR study of oriented photoexcited triplets of porphyrins and chlorophylls in a liquid crystal*. Chem. Phys. Lett., **72**(2) (1980) 218–224.
- [48] H. Levanon und A. Wolberg. *Electron spin polarization in the photoexcited triplet state of porphyrins*. Chem. Phys. Lett., **24**(1) (1974) 96–98.
- [49] H. Levanon und A. Scherz. *EPR study of electron spin polarization in the photoexcited triplet state of Chlorophyll a and b*. Chem. Phys. Lett., **31**(1) (1975) 119–124.
- [50] S. R. Langhoff, E. R. Davidson, M. Gouterman, R. Leenstra und A. L. Kwiram. J. Chem. Phys., **62** (1975) 169.

Lebenslauf

Name	Jens Blömker
Geburtsdatum	12. Dezember 1968
Geburtsort	Backnang
Familienstand	ledig
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Uwe Blömker, Dipl. Ing. (FH) Erika Blömker, Einzelhandelskauffrau
Schulbildung	1975-1979 Grundschule in der Plaisir in Backnang 1979-1988 Gymnasium in der Taus in Backnang
Schulabschluß	Abitur im Mai 1988
Wehrdienst	Oktober 1988 bis Dezember 1988 in Kempten i. A. Dezember 1988 bis Dezember 1989 in Landsberg a. L.
Studium	Oktober 1989 Immatrikulation in Physik an der Universität Stuttgart Januar 1995 bis Januar 1996 Diplomarbeit am 2. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart
Abschluß	Diplom in Physik im Januar 1996
Promotion	seit April 1996 Wissenschaftlicher Angestellter am 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart

Danksagung

Letztendlich möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit direkt oder indirekt beigetragen haben. Stellvertretend sei hier einigen Personen speziell gedankt:

- meinen Eltern, die mir mein Studium finanziert und damit ermöglicht haben,
- Herrn Prof. Dr. H.C. Wolf für die Aufgabenstellung, die Betreuung während meiner Arbeit und die interessanten Diskussionen,
- Herrn Prof. Dr. M. Mehring für die Übernahme des Mitberichts,
- Herrn Dr. J. U. von Schütz, der mit Diskussionen und Ideen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat,
- Dem Kristall-Labor Stuttgart mit W. Tuffentsammer, Ch. Herb, Ch. Ender-Vögele, S. Hirschmann mit seinem Leiter Prof. Dr. N. Karl, das die hier untersuchten Proben hergestellt hat und mit unterstützenden Messungen bei der Charakterisierung geholfen hat, nicht zu vergessen Herrn Prof. U. Wild von der ETA Zürich, der mir Vergleichsproben zukommen lies,
- Herrn Dr. W. Frey, aus dem Institut für organische Chemie, der freundlicherweise die Strukturaufklärung der TPP-Klathraten durchführte,
- meinen Laborkollegen und Mitgliedern der Arbeitsgruppe Markus Braun, Jürgen Frank, Ulrich Groß, Frank-Oliver Karutz, Alexander Niepel, Holger Pioch, Holger Schmitt, Daniela Staerk, Herrn Priv. Doz. Dr. H. Wachtel und Oliver Wendland für die nette Atmosphäre,
- Den Herren Dr. F. Dietz, Dr. Th. Stümpfig, Heinz Erhardt für die Hilfe bei Rechnerproblemen
- den Mitarbeitern der Werkstätten für die sorgfältige und rasche Anfertigung der benötigten Geräte und Bereitstellung von Materialien,
- Der Arbeitsgruppe Port, insbesondere O. Mager und M. Leonhardt, die mir Messungen mit ihren Apparaturen gestatteten,
- den übrigen Mitgliedern des 3. Physikalischen Instituts für das angenehme Arbeitsklima, insbesondere dem Sekretariat mit Silvia Fuchs, und Frau I. Schier ebenso Frau Faletar, die unser Labor immer in einem sauberen Zustand versetzte,
- und meinen Kommilitonen H. Dewitz, W. Hofbauer, S. Knorr, U. Krüger, H. J. Kümmerer, R. Morlock und K. Reimann für die gemeinsame Studienzeit und die vielen Aktivitäten, die wir gemeinsam unternommen haben.