

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Relaxationsdynamik anorganischer Verbindungen in Lösung, wie Kohlenstoffnanoröhren, Lanthanoid-Komplexe und -Cluster, sowie Germanium-Cluster untersucht. Dazu wurden Femtosekunden-(fs)-Breitband-Absorptionsspektren im Bereich zwischen 350 und 700 nm im ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis) sowie zwischen 900 und 1400 nm im nah-infraroten (NIR) Bereich aufgenommen. Die Anregungswellenlängen lagen zwischen 258 und 1000 nm.

Zur Abfrage im NIR-Bereich wurde ein transientes Breitband-Absorptionsspektrometer in Analogie zu einem bereits vorhandenen Aufbau im UV-Vis-Bereich mit einem anderen Lasersystem aufgebaut. Dazu wurde das Abfrageweißlicht in einem YAG-Kristall (Yttrium-Aluminium-Granat) erzeugt und das Messprogramm für den NIR-Bereich angepasst. Die Charakterisierung des Experiments ergab eine bestmögliche Zeitauflösung von 190 fs und eine spektrale Auflösung von etwa 10 nm. Die Weißlichtschwankungen lassen eine Messung von minimalen ΔOD -Werten von $(3-5) \cdot 10^{-5}$ zu.

Einwandige 6,5-Kohlenstoffnanoröhren, die den größten Teil ihrer Relaxationsdynamik im NIR-Bereich zeigen, bilden nach Anregung Exzitonen, die spektral sehr schmale Übergänge zeigen. Die Relaxationsdynamik in diesen sehr spezieisreinen und defektfreien Probenlösungen zeigte die durch Exziton-Exziton-Annihilation ausgelöste Abhängigkeit von der Anregungsintensität sowie eine Abhängigkeit der Besetzung der dunklen Zustände von der Anregungswellenlänge, beides auf einer Zeitskala von wenigen 100 fs. Die Lebensdauer der verbliebenen Exzitonen im E_{11} -Zustand konnte anhand der stimulierten Emission (SE) und des Grundzustandsbleichen (GSB) im fs-Breitband-Absorptionsexperiment beobachtet werden und teilt sich in zwei Abklingkonstanten von 30 und 375 ps auf.

Des Weiteren wurde die Anregung der Liganden in Eu-dbm- und Tb-acac-Komplexen in S_1 -Zustände in Lösung untersucht. Daran schließt sich eine Interkombination (ISC) in den Triplett-Zustand innerhalb von wenigen 100 fs mit anschließendem Energietransfer innerhalb von 2-16 ps auf das Lanthanoid an, welches schließlich entsprechend seiner f-f-Übergänge luminesziert. Diese Lumineszenz kann durch die zusätzliche Koordination eines 1,10-Phenanthrolinliganden verstärkt werden. Der Energietransfer wird wahrscheinlich über die Schwingung der Eu-O-Bindung bei ca. 280 cm^{-1} vermittelt und konnte nach Anregung bei 400 nm direkt beobachtet werden.

Im weiteren Verlauf wurden d-f-Polynictogenid-Komplexe sowie der Einzelmolekülmagnet Ni_2Dy_2 in Lösung untersucht, deren Photoanregung einen Ladungstransfer induziert. Es folgte eine Lokalisierung im Quasi-Kontinuum der angeregten Zustände sowie in niedrig liegenden von diesem Kontinuum unabhängige Ladungstransferzustände innerhalb weniger hundert fs. Die Rekombination aus dem Quasi-Kontinuum erfolgte innerhalb weniger ps und ist abhängig von der Ionisierungsenergie des Lanthanoid-Ions für die d-f-Polynictogenid-Komplexe (4-8 ps) und von der Anregungswellenlänge für den Ni_2Dy_2 -Komplex (2-7 ps). Die Lebensdauer der Ladungstransferzustände für die d-f-Polynictogenid-Komplexe lag zwischen 500 und 1000 ps und für den Ni_2Dy_2 -Komplex bei 70 ps.

Schließlich konnte gezeigt werden, dass für den Ge_9^- -Cluster in Lösung eine Photoanregung zu einer Ablösung eines Elektrons vom Cluster führt. Liegt der Cluster frei, das heißt ohne an ein Gegenion gebunden zu sein, in Lösung vor, bildet sich durch einen Ladungstransfer auf das Lösungsmittel (CTTS) innerhalb weniger 100 fs ein solvatisiertes Elektron. Dieses Elektron kann mit dem Gegenion in Lösung zu einem Kation-Elektron-Kontaktpaar kombinieren. Ist der Cluster an ein Gegenion kovalent gebunden, zum Beispiel in einem über Zink gebundenen Dimer oder in einem Goldkomplex, scheint ein Kontaktpaar zwischen diesem Gegenion und dem solvatisierten Elektron zu entstehen. Ist die Wechselwirkung des gebundenen Gegenions stark, wird kein CTTS beobachtet, sondern ein Ladungstransfer auf das Gegenion (MMCT), wie zum Beispiel in einem Fe^{II} - und einem Mn^{I} -Komplex. Findet anschließend keine geminale Rekombination (2-9 ps) statt, konnte eine Lebensdauer der Ladungstrferspezies im Bereich von 150 ps bis zu mehreren ns gefunden werden. In Konkurrenz zum Ladungstransfer werden angeregte Zustände des Clusters besetzt, deren Lebensdauer (30-120 ps) ebenfalls vom Gegenion abhängig ist.

1. Einleitung

Durch einen versehentlich Stoß an den Tisch eines Argonionen-Laser gepumpten Titan:Saphir-Lasers entdeckten schottische Wissenschaftler im Jahre 1991 zufällig die Selbstmodenkopplung als Grundlage zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse im passiven Betrieb.^[1-4] Bis zu diesem Zeitpunkt musste in Festkörperlasern die Erzeugung aktiv oder auch passiv durch einen sättigbaren Absorber gezwungen werden, zum Beispiel indem ein zusätzlicher Pulszug, der in einem externen Resonator erzeugt wurde, die intensiveren Teile des Pulses durch konstruktive Interferenz verstärkt und die weniger intensiven Teile durch destruktive Interferenz abschwächt (engl.: additive pulse modelocking, APM).^[5-7] In Farbstofflasern wurden bereits 1972 kurze Pulse durch passive Modenkopplung über das Ausbleichen eines Farbstoffs erzeugt.^[8] Mit der neu gefundenen „resonant passive modelocking“ (RPM)-Methode konnte eine stabile und vor allem sich selbst erzeugende und erhaltende Phasenbeziehung gewonnen werden. Es handelte sich dabei um eine Möglichkeit zur Erzeugung von sehr kurzen Pulsen in langzeitstabilen, robusten Festkörperlasern. Physikalisch beruht die passive Erzeugung auf dem sogenannten Kerr-Linsen-Effekt, wobei nur die Moden der höchsten Lichtintensität fokussiert und im Laserresonator weiter verstärkt werden. Auf diese Weise wurden – mit der Entdeckung des passiven Selbstmodenkopplens – nach zeitlicher Kompression Laserpulse mit einer Pulsdauer von 70 fs erzeugt.^[1-4] Diese ultrakurzen Pulse konnten durch die 1985 von Strickland und Mourou gefundene „chirped pulse amplification“-Technik (CPA)^[9] weiter verstärkt werden, sodass sie in Experimenten zur Verfolgung von chemischen Reaktionen einsetzbar waren.^[10] So konnte zum Beispiel die ICN-Dissoziation von Zewail und seinen Mitarbeitern erstmalig „in Echtzeit“ mit in einem moden-gekoppelten Farbstofflaser erzeugten Laserpulsen beobachtet werden.^[11-12]

Zur Untersuchung der ultraschnellen Dynamik in der Chemie spielt die Anregungs-Abfrage-Technik eine entscheidende Rolle. Der Anregungspuls regt dabei die Probe resonant an und führt zu einer Bevölkung elektronisch angeregter Zustände, die dann durch einen zweiten Puls abgefragt werden. Der zweite Puls kann spektral schmal sein und damit nur eine bestimmte Wellenlänge abfragen. Es sind jedoch auch sehr breite spektrale Verteilungen mittels sogenannter selbstphasenmodulierter Weißlichterzeugung möglich, die eine gleichzeitige Abfrage mehrerer Energien ermöglichen. Die meisten elektronischen Übergänge von Molekülen sind im UV-Vis-Bereich zu finden, sodass eine Vielzahl moderner Anregungs-Abfrage-Experimente im Bereich zwischen 350 und 700 nm durchgeführt wurden.^[13-18] Im Fokus dieser Arbeit stehen für diesen Wellenlängenbereich die Untersuchung des Energietransfers in Eu-/Tb-Komplexe^[16] sowie des Ladungstransfers in einem Ni₂Dy₂-Cluster^[19].

Es ist jedoch von grundsätzlichem Nutzen den NIR-Bereich ebenfalls abzufragen, da dort unter anderem niederenergetisch absorbierende Ladungstransferzustände,^[20] Triplettzustände,^[21] schwach gebundene transiente Spezies wie Kontakt-Paare^[22] und solvatisierte Elektronen^[23] beobachtet werden können. Diese Prozesse spielen unter anderem bei vielen anorganischen Verbindungen eine Rolle, wie zum Beispiel in Kohlenstoffnanoröhren,^[24-25] Alkalimetallhalogeniden wie zum Beispiel Natriumiodid^[26] oder Germanium-Clustern^[27]. Die Entwicklung elementarer Mechanismen unmittelbar nach Photoanregung zur Beschreibung der ultraschnellen Dynamik verschiedener anorganischer Systeme steht dabei im Zentrum dieser Arbeit. Aus diesem Grund wurde auf der Grundlage der fs-Pulse eines CPA-2210-Lasers bei 775 nm ein fs-Breitband-Absorptionsspektrometer mit einem Abfragebereich von 900 bis 1400 nm aufgebaut. Die Herausforderung bestand insbesondere in der Auswahl des richtigen Kristalls für die Weißlichterzeugung im NIR-Bereich und in der Optimierung der Abbildung dieses Weißlichts auf einer CCD-Kamera. Das Experiment wurde anschließend für verschiedene Anregungswellenlängen auf bestmögliche spektrale und zeitliche Auflösung optimiert und charakterisiert.

Im Folgenden werden kurz die untersuchten Systeme in der Reihenfolge der vorliegenden Arbeit vorgestellt. Hierbei wurden zuerst Kohlenstoffnanoröhren untersucht, die sich aufgrund ihrer scharfen Übergänge im NIR-Bereich im Hinblick auf die Kalibrierung des neu aufgebauten NIR-Experiments besonders eignen. Als Nächstes werden anorganische Eu/Tb-Komplexe präsentiert, bevor der Blick auf Komplexe, in denen Ladungstransferübergänge eine große Rolle spielen, geworfen wird. Auf dem Weg zu festkörperähnlichen Strukturen wurden zunächst d-f-Polynictogenid-Komplexe untersucht, dann ein Einzelmolekülmagnet Ni_2Dy_2 und abschließend metalloide Ge_9^- -Cluster, welche einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit darstellen. Zu allen hier vorgestellten Verbindungen soll mittels fs-Breitband-Absorptionsspektroskopie im UV-Vis- und NIR-Bereich ein Mechanismus für die Relaxationsdynamik nach Photoanregung entwickelt werden.

Kohlenstoffnanoröhren werden seit einigen Jahren als bahnbrechende Entwicklung in zum Beispiel flexiblen Bildschirmen und durchsichtigen Elektroden bis hin zu Energiespeichern und Sensoren gehandelt.^[28-31] Heutige Herstellungsmethoden wie z.B. das CoMoCat- (Kobalt Molybdän Katalysator)^[32] oder das HiPco-(High Pressure carbon monoxide)Verfahren^[33] führen zu einer Verteilung von verschiedenen Röhrendurchmessern und Chiralitäts-(n,m)-Indizes, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften stark unterscheiden. Eine Auftrennung der Röhren erfolgt meist in Lösung über chromatographische Verfahren.^[34]

Um Kohlenstoffnanoröhren in Lösung zu bringen, werden sie mit Polymeren oder Tensiden umwickelt und beispielsweise in Toluol oder Wasser dispergiert.^[35] In den letzten Jahren wurden viele Untersuchungen zur elektronischen Struktur von Kohlenstoffnanoröhren veröffentlicht,^[24, 36-40] die jedoch, aufgrund der verschiedenen Polymere und Tenside sowie unterschiedlicher Lösungsmittel, nicht immer vergleichbar sind. Bisherige Ergebnisse zeigen, dass die Photoanregung von Kohlenstoffnanoröhren zur Erzeugung von Exzitonen mit sehr definierten Energiezuständen führt.^[41] Dabei kann aus dem ersten angeregten Zustand E_{11} eines Exzitons eine Lumineszenz mit einer Quantenausbeute von etwa 1 %^[25, 42-43] stattfinden. Die Lumineszenz steht in Konkurrenz zu anderen Relaxationswegen, wie Exziton-Exziton-Annihilation^[44] oder Exziton-Phonon-Kopplung, die zum Übergang in dunkle Zustände führt.^[45] Eines der Ziele dieser Arbeit ist die Weiterentwicklung des photophysikalischen Mechanismus von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl.: Single Walled carbon Nano Tubes, SWNTs) nach Photoanregung. Dazu wurde eine Lösung von spezie-reinen, längenseparierten 6,5-SWNTs ummantelt mit dem Polymer PFO-BPY in Toluol auf den Einfluss verschiedener Anregungswellenlängen und -intensitäten untersucht. Anschließend werden noch die Ergebnisse aus Messungen von Röhren unterschiedlicher Länge analysiert.

Neben SWNTs werden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zu den anorganischen Eu/Tb-Phenanthrolin-Komplexen vorgestellt. Diese Komplexe sind Grundbausteine für die fluoreszierenden Einzel-Ketten-Nanopartikel P_B -Eu und P_B -Tb,^[16, 46] die als enzymähnliche Nanoreaktoren in der aktuellen Polymerchemieforschung genutzt werden.^[46-48] Zur Unterstützung der systematischen Entwicklung solcher Systeme ist die Mechanismusentwicklung nach Photoanregung von großer Bedeutung. In bisherigen Untersuchungen konnte gezeigt werden,^[49-53] dass die Anregung der Eu/Tb-Phenanthrolin-Komplexe im UV-Bereich zu einer Besetzung des ersten angeregten Singulettzustands des dbm- bzw. acac-Liganden führt. Es folgt eine Interkombination in einen Triplettzustand, die einen Energietransfer auf das Lanthanoid ermöglicht. Die Folge ist eine Lumineszenz durch entsprechende f-f-Übergänge innerhalb des Lanthanoids. Durch die Koordination von 1,10-Phenanthrolin, kann der Energietransfer von dbm-Ligand auf das Zentralatom verstärkt werden.^[54-56] In der hier vorliegenden Arbeit werden die Komplexe $[Eu(dbm)_3(H_2O)_2]$, $[Eu(dbm)_3(phen)]$, $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$, $[Tb(acac)_3(phen)(H_2O)]$ sowie die Polymere P_B -Eu und P_B -Tb auf diesen Energietransfer auf die verschiedenen Lanthanoide in unterschiedlicher Ligandenumgebung hin untersucht und verglichen.

Polypnictogenide sind aufgrund ihrer strukturellen und chemischen Vielfalt wichtige Vertreter der Klasse von Zintl-Ionen und -Phasen,^[57-58] die in Kombination mit Seltenerdmetallen für thermoelektrische Anwendungen und Solarzellen verwendet werden sollen.^[59-60] Auf molekularer Ebene sind As₅- und P₅-Ringe Polypnictogenide, die mit Metallen zu verschiedenen Komplexen koordiniert werden können.^[61-64] Eine neue Synthese lässt die Untersuchung von Eisen-As₅/P₅-Lanthanoid-Komplexen wie [K-18-Krone-6][Cp*FeP₅Ln(Cp⁺)₂] und [K-18-Krone-6][Cp*FeP₅Ln(Cp⁺)₂] (Ln = La, Ce, Nd) zu.^[20] In dieser Arbeit soll der Einfluss der Lanthanoid-Ring-Bindung sowie die Unterschiede zwischen Phosphor und Arsen, im Vergleich zu den Edukten [Cp*FeP₅/As₅], untersucht werden.

Einzelmolekülmagneten sind vor allem bei der Entwicklung immer größer werdender Datenspeicher auf kleinstem Raum vielversprechende Kandidaten,^[65] die oft auf einer Kombination aus 3d und 4f Metallionen beruhen.^[66-70] So dient beispielsweise eine Defekt-Dicuban-Struktur^[71-79] der Verhinderung einer Spin-Reorientierung und somit der Erhaltung der magnetischen Eigenschaften des Moleküls.^[80-88] In bisherigen Untersuchungen wurde für den Einzelmolekülmagneten Fe₁₀Ln₁₀ ein qualitativer Relaxationsmechanismus nach Photoanregung entwickelt,^[89] der aus der Photophysik festkörperähnlicher Materialien wie Fe₂O₃-Nanopartikeln und dünnen Fe₂O₃-Filmen stammt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll der Ni₂Dy₂-Komplex^[19] im Hinblick auf verschiedene Anregungsenergien untersucht werden. Er stellt die kleinste bisher gefundene Form von Einzelmolekülmagneten dar und kann deshalb gut mit theoretischen Rechnungen verglichen werden.

Der negativ geladene Germanium-Cluster [Ge₉Hyp₃]^[-90] (Hyp=Si(SiMe₃)₃) ist ein weiterer Vertreter der Zintl-Anionen. Theoretische Rechnungen zeigen, dass eine energetische Lücke zwischen den Grund- und angeregten Zuständen vorhanden ist, die einer Schließung der Elektronenschale bei einer Elektronenzahl von 40 zugeordnet werden kann und für die besondere Stabilität des Clusters verantwortlich ist.^[91] In experimentellen Studien konnte man nachweisen, dass in der Gasphase die Ablöseenergie für ein Elektron vom Li⁺[Ge₉Hyp₃]⁻-Cluster bei 3,37 eV (368 eV) liegt.^[27, 92] In Lösung ist diese Energie meist niedriger.^[93-94] Dabei kann ein abgelöstes Elektron, in Analogie zu der Photoanregung von den Ionen I⁻ oder Na⁻, auf das Lösungsmittel übertragen werden (Charge-Transfer-To-Solvent, CTTS).^[26, 94-95] Das Elektron kann – falls vorhanden – anschließend mit einem Kation in der Lösung kombinieren. Sowohl das so entstandene solvatisierte Elektron als auch das Kation-Elektron-Kontaktpaar zeigen in Tetrahydrofuran Absorptionsspektren im NIR-Bereich. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mittels transientser Breitband-Absorptionsspektroskopie im UV-Vis- und NIR-Bereich, Hinweise

auf die Bildung von solvatisierten Elektronen oder Kation-Elektron-Kontaktpaaren nach Photoanregung des Ge_9^- -Clusters zu finden. Es soll dabei der Einfluss verschiedener Gegenionen und Liganden auf den so entwickelten Relaxationsmechanismus untersucht werden. Die Ergebnisse werden im Weiteren mit Ge_9^- -Clustern, die eine kovalente Bindung zu Übergangsmetallionen in Form eines über Zn verbrückten Cluster Dimers $[(\text{Hyp})_3\text{Ge}_9\text{ZnGe}_9(\text{Hyp})_3]^{[96]}$ und der Komplexe $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3\text{FeCp}(\text{CO})_2]^{[97]}$, $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3\text{AuPBu}_3]$, $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3\text{AuPEt}_3]$ und $[\text{Ge}_9(\text{Hyp})_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$ aufweisen, verglichen.