

Versuchsanleitung

TRAS

TRANSIENTE
ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Lehrstuhl für Optoelektronik weicher Materie (EP II)

Universität Bayreuth, April 2023

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	3
1.1	Farbigkeit als Phänomen	3
1.2	Absorption und Extinktion	4
1.3	Elektronische Vorgänge in organischer Materie	5
1.4	Beiträge zur transienten Absorption	8
2	Fragen zur Vorbereitung	9
3	Praktische Durchführung	10
3.1	Verwendete Chemikalien und Sicherheitshinweise	10
3.2	Probenpräparation	11
3.3	UV-VIS-Spektroskopie	12
3.4	Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie	13
3.4.1	Justage des Aufbaus	13
3.4.2	Maximierung des TA-Signals	14
3.4.3	Durchführung der Messungen	15
4	Auswertung	16
4.1	UV-VIS-Spektroskopie	16
4.2	Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie	16
5	Literaturverzeichnis	17

1 Einführung

1.1 Farbigkeit als Phänomen

Farbigkeit ist ein Phänomen von gewaltiger Faszination. Die kulturelle Nutzung von Farbstoffen begann bereits in der Steinzeit. Doch selbst ohne bewusste Verwendung von Farbstoffen lässt sich das Naturphänomen Farbigkeit beobachten, beispielsweise im Himmel. Die Ursprünge dieser Farbigkeit sind vielfältig und ursächlich verschieden. Kurt Nassau beschreibt in [1] vierzehn Gründe für Farbigkeit. Diese zu unterscheiden lohnt sich aus wissenschaftlicher Sicht, da die zugrunde liegenden Phänomene unterschiedlichster Art sind. Elektronische Anregungen auf der Molekül- und Atomgrößenordnung können den gleichen Farbeindruck verursachen wie die auf Interferenzphänomenen beruhenden Strukturellen Farben. Die Wechselwirkung mit Licht ist aber allen gemein und die Charakterisierung dieser führt zu Erkenntnissen über das Material, z.B. die elektronische Struktur dessen. In diesem Versuch sollen farbige Zink-Komplexe in einem optischen Aufbau hinsichtlich ihrer transienten Absorptionseigenschaften untersucht werden und damit die Lebenszeiten eines angeregten Tipllett-Zustands unter unterschiedlichen Versuchsbedingungen bestimmt werden. Dieser Versuch führt die Teilnehmenden somit in die grundlegenden Prinzipien der transienten Absorptionsspektroskopie ein und zeigt Einsatzmöglichkeiten der transienten Absorptionsspektroskopie auf.

1.2 Absorption und Extinktion

Die Absorption von Licht der Intensität I_0 auf einem Weg der Länge d durch das absorbierende Medium der Konzentration c (siehe Abbildung 1.1) wird durch das Lambert-Beer-Gesetz beschrieben: [2,3]

$$\log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c d \quad (1.1)$$

ϵ heißt Extinktionskoeffizient, da die Größe $E = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$ als Extinktion (auch Absorbanz oder Optische Dichte genannt) bezeichnet wird. Bei Verwendung des Absorptionkoeffizienten α gilt: [2,3]

$$\ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \alpha c d \quad (1.2)$$

In diesem Versuch ist zwischen einem Absorptionsspektrum $\left(1 - \frac{I}{I_0} \right) (\lambda)$ und einem Verlauf der transienten Absorption $\Delta A(\tau) = -\log \left(\frac{I(\tau)}{I_{GZ}} \right)$ in Abhängigkeit zur Verzögerung zwischen Pump- und Abfragepuls τ , wobei $I_{GZ} = I(\tau \rightarrow \infty)$ gilt, zu unterscheiden.

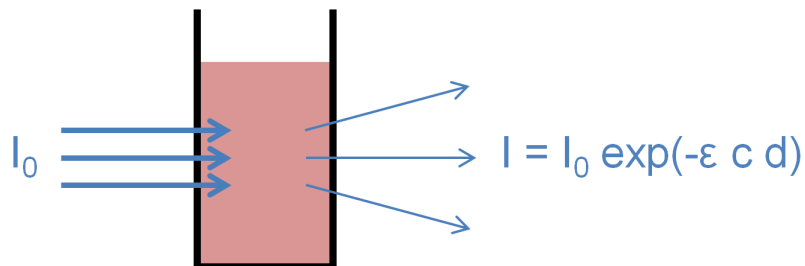


Abbildung 1.1: Schematische Erklärung des Gesetzes von Lambert-Beer.

1.3 Elektronische Vorgänge in organischer Materie

Im Folgenden werden elektronische Vorgänge in organischen (halbleitenden) Molekülen, genauer gesagt in deren Chromophoren, betrachtet. Die Energieniveaus dieser Systeme lassen sich durch Molekülorbitale beschreiben, die wiederum nach der LCAO-Methode aus den Atomorbitalen kombiniert werden können. Eine konkrete Besetzung dieser Molekülorbitale (Konfiguration) wird als Zustand bezeichnet. Beispiele für derartige Zustände sind in Abbildung 1.2 abgebildet. Das höchste besetzte Orbital wird dabei als HOMO (highest occupied molecular orbital), das niedrigste unbesetzte als LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) bezeichnet. Außerdem ist zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen unterscheiden. Bei Triplett-Zuständen T_i ist der Gesamtspin (Summe der Elektronenspins) ± 1 , d.h. es gibt mehr Elektronen mit dem einen als mit dem anderen Spin. Bei Singulett-Zuständen S_i ist der Gesamtspin 0. Die vereinfachte Darstellung in Abbildung 1.2 bildet die elektronische Interaktion innerhalb der angeregten Zustände nicht ab. Die in Abbildung 1.2 gezeigten Konfigurationen stellen im Modell der Configuration Interaction (CI) lediglich den größten Beitrag in einer Linearkombination von Konfigurationen dar. Die Linearkombination stellt, als Zustand verwendet, die tatsächlichen Verhältnisse besser da. [4]

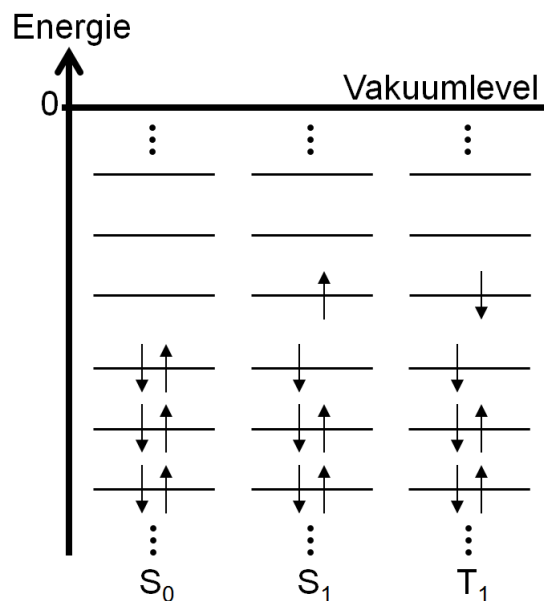


Abbildung 1.2: Orbitaldiagramm der dominierenden Orbitalbesetzungen der Singulettzustände S_0 , S_1 und des Triplettzustands T_1 . [nach 4]

1 Einführung

Die Darstellung der Übergänge zwischen diesen Zuständen wird als Jablonski-Diagramm bezeichnet und ist für das in diesem Versuch betrachtete System in Abbildung 1.3 zu sehen. Neben den senkrecht gezeichneten Absorptionen ist auch der in Dipolnäherung spinverbotene Übergang des Intersystem Crossings (ISC) gezeigt. Erst durch hinreichend große Spin-Bahn-Kopplung wird dieser Übergang partiell erlaubt. Übergänge in den Schwingungsniveaus der Zustände werden als Internal Conversion (IC) bezeichnet. Eine weitere Darstellung zur Einführung weiterer Begriffe ist in Abbildung 1.4 gezeigt. [4]

Der strahlenden Übergang von einem angeregten Singulettzustand auf den Grundzustand heißt Fluoreszenz, der von einem angeregten Triplettzustand heißt Phosphoreszenz. [2]**Frage:** In welchen Größenordnungen liegen die Übergangsraten von Fluoreszenz und Phosphoreszenz und warum?

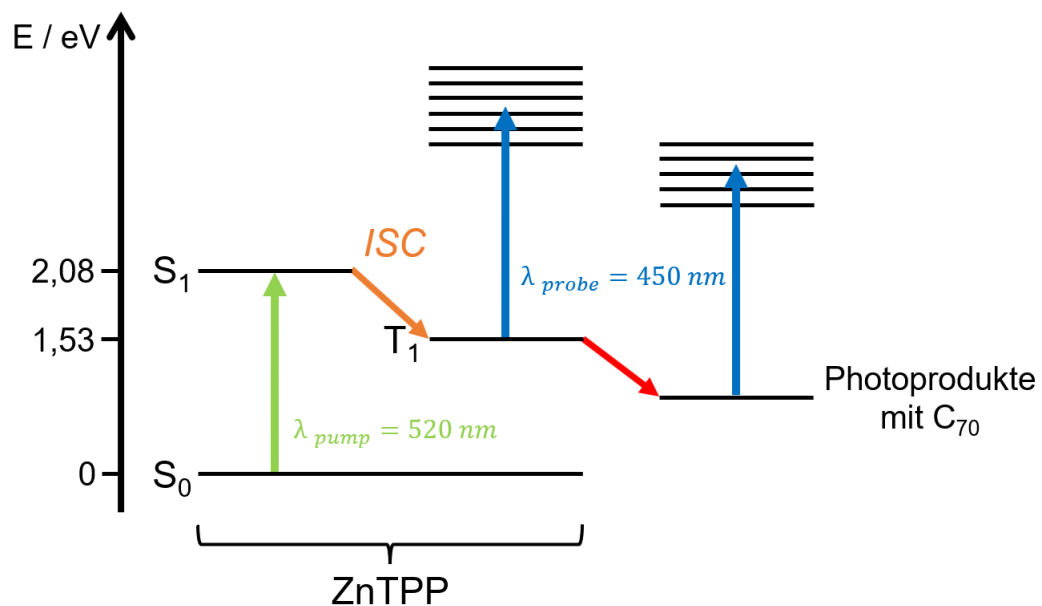


Abbildung 1.3: Jablonski-Schema des zu untersuchenden Systems ZnTPP-C₇₀.

Die Lebensdauer des angeregten Triplettzustandes, von welchem die Phosphoreszenz ausgeht, zu bestimmen ist ein wesentlicher Gegenstand dieses Versuches. Dabei ist die Lebensdauer τ durch die strahlende und nichtstrahlende Zerfallsrate k_r und k_{nr} definiert: [2,4]

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (1.3)$$

Dies gelingt mithilfe eines pump-probe-Experiments. Dabei wird mittels eines Anregepulses (Pumplaser) der angeregte Singulettzustand besetzt. Durch schnelles ISC können durch einen Abfragepuls (Probelaser) die Moleküle im Triplettzustand weiter angeregt werden. Die Absorption dieses Abfragepulses ist proportional zur

1.3 Elektronische Vorgänge in organischer Materie

Besetzung des Triplettzustands. Durch Variation des zeitlichen Abstandes zwischen den beiden Pulsen kann ein zeitaufgelöstes TA-Spektrum gewonnen werden. [5]

Die Kinetik des Zerfalls dieses Triplettzustandes wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben, wobei $C_T(t)$ die Konzentration des Triplett- und $C_G(t)$ die Konzentration des Grundzustandes bezeichnet. Dabei wird die Relaxation in den Grundzustand mit der Reaktionsrate k_1 und verschiedene bimolekulare Deaktivierungsprozesse mit den Raten k_2 und k_3 beschrieben.

$$-\frac{dC_T(t)}{dt} = k_1 C_T(t) + k_2 (C_T(t))^2 + k_3 C_T(t) C_G(t) \quad (1.4)$$

$$C_T(t) \ll C_G(t) \quad \xrightarrow{\quad} \quad -\frac{dC_T(t)}{dt} = k_1 C_T(t) + k_3 C_T(t) C_G(t) \quad (1.5)$$

$$C_G(t) = C_G = \text{const.} \quad \xrightarrow{\quad} \quad -\frac{dC_T(t)}{dt} = C_T(t) (k_1 + k_3 C_G) \quad (1.6)$$

$$k_0 := k_1 + k_3 C_G = \text{const.} \quad \xrightarrow{\quad} \quad -\frac{dC_T(t)}{dt} = C_T(t) k_0 \quad (1.7)$$

$$\implies C_T(t) = C_T(0) \exp(-k_0 t) \quad (1.8)$$

Die Lebensdauer kann verringert werden durch zusätzliche Zerfallswege (Quenchen). Diese werden im Versuch durch die Akzeptorkomponente mit der Konzentration C_q , das Fulleren C_{70} , bereit gestellt. Entsprechend ergibt sich für die Kinetik unter Beschreibung des Quenchprozesses mit der Reaktionsrate k_q :

$$-\frac{dC_T(t)}{dt} = C_T(t) (k_0 + k_q C_q) \quad (1.9)$$

$$k_{app} := k_0 + k_q C_q \quad \xrightarrow{\quad} \quad -\frac{dC_T(t)}{dt} = C_T(t) k_{app} \quad (1.10)$$

$$\implies C_T(t) = C_T(0) \exp(-k_{app} t) \quad (1.11)$$

1.4 Beiträge zur transienten Absorption

Die im Versuch vermessene transiente Absorption lässt sich als Vergleich der transmittierten Intensität des probe-Pulses mit und ohne vorherigen pump-Pulses beschreiben. Dabei bezeichnet ΔT deren Änderung durch vorherigen pump-Puls und T_0 die transmittierte Intensität ohne pump-Puls: [7]

$$\frac{\Delta T}{T_0}(t) \approx -\Delta\alpha_0(t) \quad (1.12)$$

Hierbei bezeichnet $\Delta\alpha$ die Änderung des Absorptionskoeffizienten. Die wesentlichen Prozesse, die auf die detektierte transiente Absorption einen Einfluss haben sind in Abbildung 1.4 gezeigt.

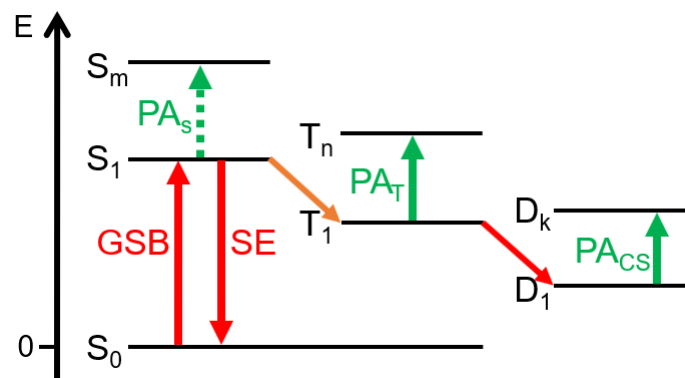


Abbildung 1.4: Beiträge zur transienten Absorption: Grundzustands-Bleichung (GSB), Stimulierte Emission (SE) Photoinduzierte Absorption (PA) verschiedener Zustände. [nach 4,7]

2 Fragen zur Vorbereitung

- 1.) Wie müsste ein experimenteller Aufbau zur Aufnahme eines Spektrums der transienten Absorption in Abhängigkeit zur eingestrahlten Energie aussehen?
- 2.) Vor Besetzung des Triplettzustandes des untersuchten Komplexes ZnTPP wird dessen angeregter Singulettzustand besetzt. Lässt sich dieser Prozess im TA-Signal identifizieren?
- 3.) Welche Auswirkung hat die Verwendung einer Linse mit einer Brennweite von 75 mm statt 60 mm im Strahlengang des Pump-Beams auf das Messverfahren bzw. das Messergebnis?
- 4.) Erklären sie das Phänomen der Anisotropie im Bezug auf Lumineszenz-Phänomene! Erwarten sie anistropes Verhalten bei den untersuchten Materialien (im verwendeten Präparationszustand)?
- 5.) Durch luftdichte (bzw. schutzgasunterstützte) und dunkle Lagerung kann die Haltbarkeit der im Versuch verwendeten Lösungen hinsichtlich der optischen Eigenschaften verlängert werden. Erklären Sie die zugrunde liegenden und zu vermeidenden Prozesse!
- 6.) Bei P3HT handelt es sich um ein Polymer. Wie ist die Konzentrationsangabe 1 mM hier zu verstehen?
- 7.) Vollziehen Sie die Annahmen bei der Kinetik des Triplettzerfalls nach!
- 8.) Welche Bedeutung hat eine negative bzw. positive transiente Absorption? Welche Prozesse liegen jeweils zu Grunde?

3 Praktische Durchführung

3.1 Verwendete Chemikalien und Sicherheitshinweise

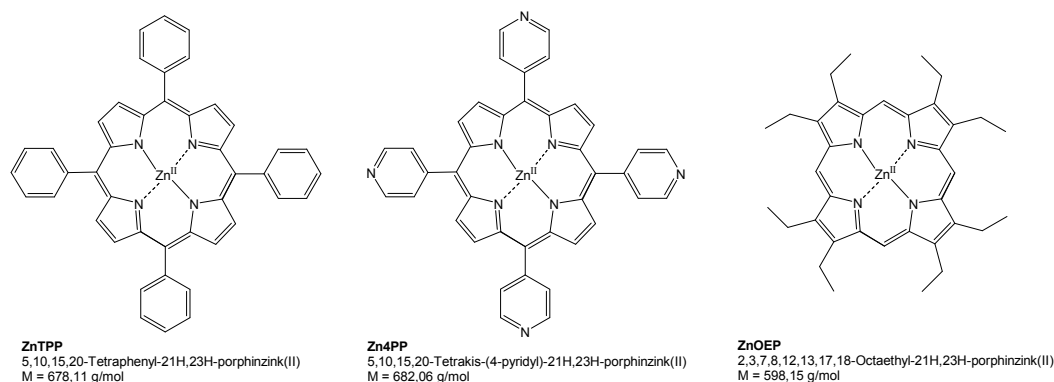


Abbildung 3.1: Metallorganische Komplexverbindungen, die im Rahmen des Versuches untersucht werden.

In diesem Versuch werden Lösungen der in Abbildung 3.1 dargestellten metallorganischen Zink-Komplexe in Benzonitril (PhCN) bzw. in Toluol (PhMe) und eine (bereits vorbereitete) Lösung von des Polymers P3HT in Toluol verwendet. Den ZnTPP-Lösungen wird außerdem das Fulleren C_{70} zugesetzt.

Der Umgang mit offenen organischen Lösungsmitteln erfolgt ausschließlich im Abzug. Die Wahrnehmung eines für Benzonitril charakteristischen mandelartigen Geruchs ist dennoch nicht komplett vermeidbar. Arbeiten Sie zügig, aber nicht hektisch! Während der Arbeit im Chemielabor ist auf das angemessene Tragen von persönlicher Schutzausrüstung, d.h. Handschuhe, Schutzbrille und Laborkittel, zu achten.

Die Toxizität der verwendeten Komplexe ist nicht wissenschaftlich untersucht. Durch eine saubere Arbeitsweise kann eine Kontamination allerdings nahezu vollständig ausgeschlossen werden.

Die generellen Sicherheitsvorschriften für Labore (keine Alleinarbeit, weder Essen noch Trinken, Entsorgungsvorschriften etc.) sind stets einzuhalten!

3.2 Probenpräparation

Die Präparation wird im Chemielabor durchgeführt. Nur die zu untersuchenden Lösungen in verschlossenen Küvetten werden im entsprechenden Halter in die Messlabore transportiert.

In Tabelle 2.1 sind sämtliche herzustellenden Proben aufgelistet. Begonnen wird mit der Herstellung der folgenden Lösungen:

- (A) ZnTPP in Benzonitril, 0,8 mM (ca. 10 mL)
- (B) ZnTPP in Toluol, 0,8 mM (ca. 2 mL)
- (C) C₇₀ in Benzonitril, 0,8 mM (ca. 4 mL)

Die Lösungen in Benzonitril werden zwanzig Minuten im Ultraschallbad behandelt. Außerdem steht eine 1,5 mM Lösung von P3HT in Toluol zur Verfügung. Stellen Sie ausgehend von diesen Stammlösungen, den Ausgangsmaterialien und den entsprechenden Lösungsmitteln die erforderlichen Lösungen (2 mL für TRAS, 1 mL für UV-VIS) her. Es stehen Probengefäße mit einem Volumen von 1 mL, 4 mL, 10 mL und 20 mL zur Verfügung. **Überlegen Sie sich ihr Vorgehen vor Versuchsbeginn!** Für die transiente Absorptionsspektroskopie (Proben 1 bis 12) werden Küvetten von Thorlabs mit einem Füllvolumen von ca. 550 μ L, für die UV-VIS-Spektroskopie (Proben 13 bis 17) 1mm-Quarzküvetten mit einem Füllvolumen von ca. 400 μ L verwendet.

3 Praktische Durchführung

Tabelle 3.1: Proben für TRAS und UV-VIS-Spektroskopie.

Probennummer	Beschreibung
1	ZnTPP in Benzonitril, 0,8 mM
2	ZnTPP in Benzonitril, 0,6 mM
3	ZnTPP in Benzonitril, 0,4 mM
4	ZnTPP in Benzonitril, 0,2 mM
5	ZnTPP : C ₇₀ in Benzonitril, 1:0,1
6	ZnTPP : C ₇₀ in Benzonitril, 1:0,2
7	ZnTPP : C ₇₀ in Benzonitril, 1:0,3
8	ZnTPP in Toluol, 0,8mM
9	P3HT in Toluol, 1,5 mM
10	P3HT in Toluol, 0,75 mM
11	Zn4PP in Benzonitril, 0,8 mM
12	ZnOEP in Benzonitril, 0,8 mM
13	ZnTPP in Benzonitril, 0,016 mM
14	ZnTPP in Toluol, 0,016 mM
15	ZnOEP in Benzonitril, 0,08 mM
16	Zn4PP in Benzonitril, 0,016 mM
17	P3HT in Toluol, 0,15 mM

3.3 UV-VIS-Spektroskopie

Im UV-VIS-Spektroskop werden die Proben 13 bis 17 in einem Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 700 nm untersucht, d.h. es werden steady-state Absorptionsspektren aufgezeichnet. Es wird eine Baseline-Korrektur durchgeführt und das jeweilige reine Lösungsmittel als Referenz verwendet. Es ist auf das vollständige Abbilden der Signale zu achten. Eventuell müssen anders konzentrierte Lösungen verwendet werden.

3.4 Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie

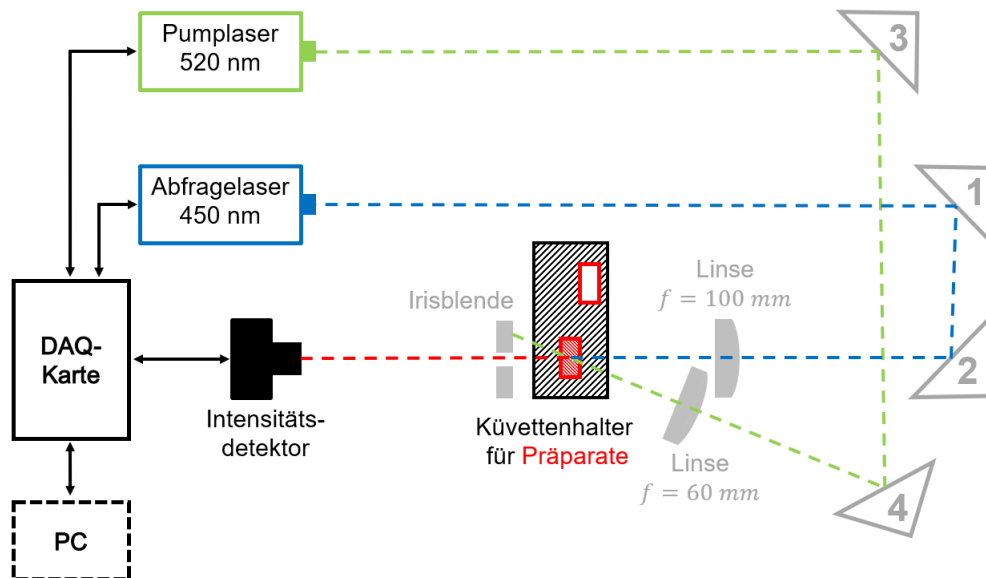


Abbildung 3.2: Schema des Messaufbaus TRAS.

3.4.1 Justage des Aufbaus

Der in Abbildung 3.2 schematisch gezeigte optische Aufbau muss aufgebaut und justiert werden. Die Position der Laser, des Küvettenhalters und die Höheneinstellung der Spiegel soll nicht verändert werden. Für die Justage des Strahlenganges werden die fluoreszenten Justierhilfen und die Justierkarte verwendet. Während der gesamten Justage sollte die Option *Reduced Pump Frequency* aktiviert sein. Die Pulsbreiten der Laser werden auf das Minimum gedreht. Die ungefähre Position der Bauteile kann Abbildung 3.3 entnommen werden.

Nach Positionierung des Spiegels 1 wird die Ausrichtung des Strahls auf die gewünschte Lochreihe mittels der Justierhilfe überprüft, um anschließend den Spiegel 2 zu positionieren. Nun werden mittels beider Justierhilfen die Spiegeleinstellungen optimiert. Dabei befindet sich die Justierhilfe mit Fadenkreuz am Ende der Lochreihe auf der sich die Probe befinden wird und jene mit Loch einige Zentimeter vor Spiegel 2. Der Strahl soll mittig auf dem Fadenkreuz auftreffen. Die Position auf der ersten Justierhilfe wird mittels Spiegel 1, die auf der zweiten mittels Spiegel 2 optimiert. Jetzt kann der Detektor positioniert werden, wobei dessen Position mithilfe der abschraubbaren Teile der Justierhilfe mit Fadenkreuz überprüft wird. Das TA-Signal sollte zwischen 0,6 V und 0,9 V liegen, was über die Detektor-Verstärkung und die Probelaser-Pulsbreite erzielt werden kann. Die geeignete Position der Linse (100 mm Brennweite) wird mit in den Probenhalter eingelegter Justierkarte gefunden.

3 Praktische Durchführung

Der auftreffende Strahl soll fokussiert werden, d.h. möglichst klein auf der Karte erscheinen.

Die Positionierung und Ausrichtung der Spiegel 3 und 4 erfolgt so wie bei den Spiegeln 1 und 2, aber die Justierhilfe mit Fadenkreuz wird zwischen Detektor und Probe-Laser gestellt. Auch die Positionierung der Linse (60 mm Brennweite) erfolgt analog. Deren Position soll darüber hinaus so gewählt werden, dass die Strahlengänge von Pump- und Probelaser auf der Justierkarte überlappen. Zum Abschluss wird die Irisblende so hinter dem Küvettenhalter eingerichtet, dass der Probe-Strahl sie passiert, der Pump-Strahl aber von ihr abgefangen wird.

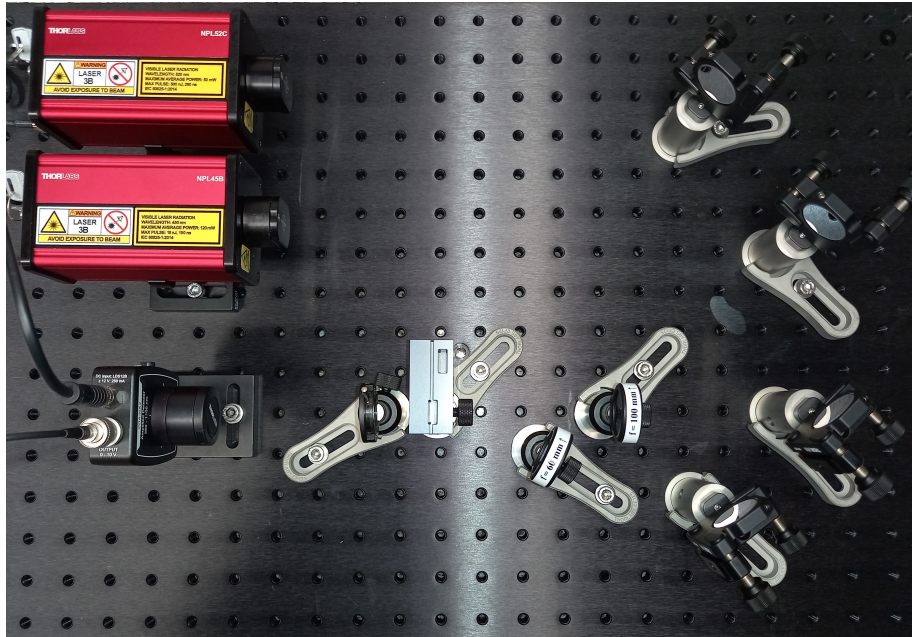


Abbildung 3.3: Foto des justierten Aufbaus (ohne Messrechner und DAQ-Karte).

3.4.2 Maximierung des TA-Signals

Für die Maximierung des TA-Signals wird die Option *Reduced Pump Frequency* deaktiviert und die Pulsbreite des Pumplasers maximal gewählt. Die Probe 1 wird aufgrund ihres hohen TA-Signals, ca. 40 mOD, verwendet, wobei für die spätere Messung die Küvette neu befüllt werden sollte. Die Verzögerung zwischen den Pulsen wird auf 200 ns und die Detektionsgrenze auf einen Wert 0,2 V unter den Maxima eingestellt. Mithilfe des Spiegels 4 kann das TA-Signal durch Veränderung des Strahlenüberlapps verbessert werden. Ist ein Maximum erreicht, so wird die Position der 60mm-Linse verändert und das Signal erneut mittels des Spiegels optimiert. Durch diese Methode und kleiner werdende Verschiebungen der Linse kann ein TA-Signal von ca. 40 mOD erreicht werden. Es ist auf das mittige Auftreffen auf der Linse zu achten.

3.4.3 Durchführung der Messungen

Im Measurement-Reiter der Software wird der Start der Messung auf -400 ns und das Ende auf 5000 ns festgelegt, wobei über fünf Messungen gemittelt werden soll. Bei geringen TA-Signalen kann es sinnvoll sein, über mehr als fünf Messungen zu mitteln. Die vorbereiteten Proben 1 bis 12 werden jeweils im Küvettenhalter fixiert und vermessen. Die Messdaten sollen als .csv-Datei abgespeichert werden. Außerdem soll der Einfluss der Pulsbreite des Pumplasers untersucht werden, indem Probe 1 bei vier unterschiedlichen Pulsbreiten vermessen wird (-200 ns bis 500 ns).

4 Auswertung

4.1 UV-VIS-Spektroskopie

Stellen Sie die aufgezeichneten Spektren geeignet da. Eventuell abgebildete Detektorsprünge sollten korrigiert werden. Diskutieren Sie die beobachteten Banden unter Verwendung geeigneter Literatur und vergleichen Sie die Spektren der ZnTPP-Proben. Welchen Ursprung hat die auftretende Signalverschiebung?

4.2 Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie

- (1) Stellen Sie die aufgenommenen Messdaten graphisch dar. Es sollen sechs Abbildungen erstellt werden.
- (2) Ermitteln Sie die Lebenszeit des Triplettzustandes indem Sie eine geeignete Funktion an das TA-Signal anpassen. Vergleichen Sie die Lebenszeiten in Anbetracht der unterschiedlichen Probenzusammensetzung und diskutieren Sie die auftretenden Trends, auch in Bezug auf die der Theorie folgenden Erwartungen.
- (3) Aus den Lebenszeiten der Proben 3 und 5 bis 7 können Reaktionsraten bestimmt werden, durch deren Auftragung gegen die Konzentration an C_{70} die gesuchte Reaktionsrate des Quenchprozesses k_q ermittelt werden kann. Vergleichen Sie ihr Ergebnis mit einem Literaturwert.
- (4) Das TA-Signal von P3HT unterscheidet sich wesentlich von dem des ZnTPP. Welcher Prozess könnte hier zu grunde liegen?
- (5) Erklären Sie die auftretenden (maximalen) TA-Signale der drei Zink-Komplexe (0,8 mM in Benzonitril) unter Berücksichtigung der UV-VIS-Spektren und den Strukturen der Verbindungen.
- (6) Diskutieren Sie den Einfluss der Pumplaser-Pulsbreite auf das TA-Signal.

5 Literaturverzeichnis

- 1 Nassau, K. *The physics and chemistry of color*; **Wiley**; New York, 2001.
- 2 Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; **Springer**; 2006.
- 3 Haken, H.; Wolf, H. C. *Molekülphysik und Quantenchemie*; **Springer**; Berlin, 2006.
- 4 Köhler, A.; Bäessler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors*; **Wiley**; Weinheim, 2015.
- 5 *EDU-TRAS1/M Zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie Handbuch*; THORLABS; 2022. (https://www.thorlabs.com/_sd.cfm?fileName=MTN026204-D03.pdf&partNumber=EDU-TRAS1/M)
- 6 Weber, B. *Koordinationschemie*; **Springer Spektrum**; Berlin, 2014.
- 7 *Adv. Mater.*, 2011, 23, 5468–5485