

## Robert Wagner: Photochemie und Photophysik matrixisolierter Van-Der-Waals-Komplexe. 2000

Die photochemischen und photophysikalischen Eigenschaften zweier matrixisolierter van-der-Waals Komplexe werden im Spektralbereich von 100 - 1600 nm mit Hilfe von Laser- und Synchrotronstrahlung spektroskopisch untersucht: (a) OL CO Komplexe, die durch die Photolyse von CO<sub>2</sub> mit hochenergetischer VUV-Strahlung *in-situ* im Edelgas-Gitterverband generiert wurden; (b) Kontaktkomplexe aus aromatischen Kohlenwasserstoffen (Pyren, Anthracen, Naphthacen, trans-Stilben) und O<sub>2</sub>, die durch die Co-Abscheidung beider Komplexpartner präpariert wurden. (a) *OL CO Komplexe*: Die Befunde einer früheren Studie (Gudipati, M. S. *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 2003) über den photochemisch-induzierten Transfer elektronischer Anregungsenergie in matrixisolierten OL CO van-der-Waals Paaren werden um wesentliche Gesichtspunkte ergänzt. Insbesondere wird der Einfluss des Wirtskristalls auf die elektronischen Übergänge der beiden Komplexpartner hinterfragt. Zu den wichtigsten neuen Erkenntnissen zählen: (i) Die OL CO Komplexe werden in zwei verschiedenen Einbaulagen des Ar-Wirtskristalls stabilisiert: einer einfach substituierten und einer doppelt substituierten Site. (ii) Die spektralen Eigenschaften von O und CO hängen empfindlich von der Dimension des umgebenden Matrixkäfigs ab. Computergestützte Simulationen der entsprechenden Site-Strukturen bestätigen die experimentellen Beobachtungen. (iii) Die Art des Matrixmaterials determiniert den Verlauf der Photolyse von CO<sub>2</sub> in Edelgasmatrizen. Spektroskopische Untersuchungen an matrixisolierten XeL OL CO van-der-Waals Komplexen runden diesen Themenblock ab. (b) *AromatL O<sub>2</sub> Komplexe*: Auf Basis eines zweistufigen Mechanismus wird untersucht, ob die kontinuierliche UV-Bestrahlung von matrixisolierten AromatL O<sub>2</sub> Komplexen Sauerstoffatome generiert, die aus der Photolyse von *Singulett-Sauerstoff* hervorgehen. Durch die Absorption eines ersten UV-Photons (λ = 280 - 355 nm) wird der aromatische Sensitizer angeregt und sensibilisiert die Bildung von Singulett-Sauerstoff, welcher daraufhin durch die Absorption eines zweiten Photons derselben Energie dissoziativ angeregt wird. Die spektroskopischen Befunde geben jedoch Anlass zu der Vermutung, dass unter den gewählten Bedingungen lediglich eine Photoreaktion zwischen den Sensitizern und O<sub>2</sub>, jedoch keine Photolyse von Singulett-Sauerstoff stattfindet. Alternative Untersuchungsstrategien zur Aufklärung des Absorptionsverhaltens von Singulett-Sauerstoff werden diskutiert.

---

The photophysical and photochemical aspects of two distinct matrix-isolated van der Waals complexes are studied by means of FTIR spectroscopy as well as electronic excitation and emission spectroscopy using laser and synchrotron radiation (100 - 1600 nm). These are: (a) OL CO complexes, which were generated *in-situ* by VUV photolysis of CO<sub>2</sub> in rare gas matrices; (b) contact pairs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH: pyrene, trans-stilbene, anthracene, naphthacene) and O<sub>2</sub>, which were obtained by co-depositing PAH and O<sub>2</sub> diluted in Ar matrices. (a) *OL CO complexes*: This section presents detailed experimental and theoretical studies on the photochemically induced electronic-to-electronic energy transfer in OL CO van der Waals complexes based on the preliminary experimental results of Gudipati (Gudipati, M. S. *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 2003). It focusses in detail on the guest-host interactions which may substantially modify the spectroscopic features of O and CO within the OL CO complexes compared to the isolated O and CO. The main findings include: (i) The OL CO complexes are stabilized in two distinct sites, a singly substitutional site and a doubly substitutional site. (ii) The spectroscopic characteristics of O and CO are greatly influenced by the geometry of the specific trapping site. Theoretical modelling of the accurate site structures leads to a deeper understanding of the experimental observations. (iii) The sort of the matrix host (e.g. Ar or Kr crystal) determines to which extent OL CO van der Waals complexes are generated by the photon-induced dissociation of CO<sub>2</sub> in rare gas matrices. Furthermore, for the first time XeL OL CO

complexes are spectroscopically observed in Ar matrices. (b) *PAHL O<sub>2</sub> complexes*: Continuous UV irradiation of matrix-isolated PAHL O<sub>2</sub> complexes may produce oxygen atoms, which originate from the dissociation of singlet oxygen. The production of oxygen atoms involves a two-step mechanism: When irradiating the PAHL O<sub>2</sub> matrices in the UV region ( $\lambda = 280 - 355$  nm) the sensitizers are electronically excited into their first respectively second excited singlet states followed by energy transfer to generate singlet oxygen which is dissociated by absorbing a subsequent UV photon of the same energy. Experimental results however indicate that only photoreactions between PAH and O<sub>2</sub> but no photolysis of singlet oxygen take place. Further experimental strategies are discussed which could give insight into the absorption characteristics of singlet oxygen at UV wavelengths.