

Deaktivierungsprozesse in isolierten aromatischen Heterocyclen und Pyrenen

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Hans-Christian Schmitt

aus Bad Neustadt an der Saale

Würzburg, 2017

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 12. Juli 2017

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Prof. Dr. Ingo Fischer
2. Gutachter: Prof. Dr. Roland Mitrić

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
2. Prüfer: Prof. Dr. Roland Mitrić
3. Prüfer: Prof. Dr. Udo Radius
4. Prüfer: Prof. Dr. Maik Finze
5. Prüfer: Prof. Dr. Ann-Christin Pöppler

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 30.11.2017

Doktorurkunde ausgehändigt am:

„Eine Investition in Wissen bringt noch immer die besten Zinsen.“

Benjamin Franklin

Für Daniela

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	vii
Publikationsliste	xi
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Spektroskopie in der Gasphase	5
2.1.1 Molekularstrahl-Spektroskopie	5
2.1.2 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation	7
2.1.3 Fitfunktion zur Ermittlung der Lebensdauer angeregter Zustände	10
2.2 Photophysikalische Prozesse	10
2.2.1 Absorption	11
2.2.2 Strahlungslose Übergänge	12
2.2.2.1 Theorie der strahlungslosen Übergänge	14
2.2.2.2 Innere Umwandlung (IC)	15
2.2.2.3 Intersystem Crossing (ISC)	16
2.2.2.4 Konische Durchschneidung (CI)	18
2.3 Clusterexperimente	18
2.3.1 Clusterbildung	18
2.4 Excimere	20
3 Experimenteller Aufbau	25
3.1 Pikosekunden Lasersystem für Gasphasen-Spektroskopie	25
3.1.1 Nd:YLF-Laser	25
3.1.2 Harmonische Einheit	27
3.1.3 Optischer Parametrischer Generator	27
3.2 Gasphasen-Apparatur	29
3.3 Aufbau und Inbetriebnahme der neuen Imaging-Gasphasen-Apparatur .	30
3.3.1 Vakuumkomponenten	30
3.3.2 Vakuumerzeugung	32
3.3.3 Molekularstrahlquelle	36
3.3.4 VUV-Zelle	37

3.3.5	Elektronische Bauteile	38
3.3.5.1	Ionenoptik	38
3.3.5.2	Detektor	41
3.3.5.3	Spannungsquellen	44
3.3.5.4	Hochspannungs-Transistorschalter	44
3.3.5.5	Delay-Generatoren	45
3.3.5.6	Strommonitor	45
3.3.6	Inbetriebnahme der Apparatur	46
3.3.6.1	Pyridin	46
3.3.6.2	Brombenzol	48
3.3.6.3	Anilin	51
3.3.7	Zeitliche Steuerung des Experiments	54
3.3.7.1	TOF-Modus	54
3.3.7.2	Kationen-Imaging-Modus	54
3.3.7.3	Elektronen-Imaging-Modus	55
4	1,8-Naphthalimid	57
4.1	Stand der Forschung	58
4.2	Ergebnisse	59
4.2.1	Theoretische Beschreibung der Lage angeregter elektronischer Zustände von NI	59
4.2.2	Massenspektrum	60
4.2.3	Wellenlängen-Scan	61
4.2.4	Zeitaufgelöste Experimente	64
4.2.5	Simulationen zur Beschreibung der Moleküldynamik	66
4.3	Zusammenfassung und Diskussion	69
4.4	Naphthalimid-Dimer	72
5	N-Heterocyclische Carbene	77
5.1	Eigenschaften von NHCs	78
5.2	Stand der Forschung	79
5.3	1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-imidazolin-2-yliden	80
5.3.1	Rechnungen zur Lage der elektronisch angeregten Zustände	80
5.3.2	Massenspektrum	81
5.3.3	Wellenlängen-Scan	82
5.3.4	Zeitaufgelöste Experimente	83
5.3.5	1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-imidazol	84
5.3.5.1	Rechnungen zur Lage der angeregten Zustände	86
5.3.5.2	Massenspektrum	88
5.3.5.3	Infrarot-Spektrum	89

5.3.5.4 Wellenlängen-Scans	90
5.3.5.5 Zeitaufgelöste Experimente	93
5.4 Zusammenfassung und Diskussion	95
6 Pyren	99
6.1 Stand der Forschung	100
6.2 Theoretische Beschreibung der Excimerbildung	102
6.2.1 Struktur und angeregte Zustände des Pyrendimers	102
6.3 Experimentelle Ergebnisse	107
6.3.1 Massenspektren	108
6.3.2 Wellenlängen-Scans	109
6.3.3 Zeitaufgelöste Messungen	111
6.4 Nichtadiabatische Dynamik Simulationen	115
6.5 Zusammenfassung und Diskussion	118
7 2-Hydroxypyren	121
7.1 Ergebnisse	123
7.1.1 Theoretische Beschreibung der Lage elektronisch angeregter Zustände im 2-Hydroxypyren	123
7.1.2 Theoretische Beschreibung des 2-Hydroxypyrendimers	125
7.1.3 Massenspektrum	126
7.1.4 Wellenlängen-Scans	127
7.1.5 Zeitaufgelöste Experimente	132
7.2 Zusammenfassung und Diskussion	136
8 Weitere aromatische Heterocyclen	139
8.1 <i>N</i> -Methyl-phthalimid	139
8.1.1 Stand der Forschung	140
8.1.2 Ergebnisse	141
8.1.2.1 Wellenlängen-Scans	141
8.1.2.2 Zeitaufgelöste Experimente	146
8.1.3 Zusammenfassung und Diskussion	147
8.2 Xanthon	148
8.2.1 Stand der Forschung	149
8.2.2 Ergebnisse	154
8.2.2.1 Wellenlängen-Scan	155
8.2.2.2 Zeitaufgelöste Experimente	155
8.2.3 Zusammenfassung und Diskussion	159
8.3 Chromon	162
8.3.1 Stand der Forschung	162

8.3.2	Ergebnisse	163
8.3.2.1	Wellenlängen-Scan	163
8.3.2.2	Zeitaufgelöste Experimente	164
8.3.3	Zusammenfassung und Diskussion	166
9	Benzocyclobuten-1,2-dion	169
9.1	Stand der Forschung	170
9.2	Experimentelles Setup	174
9.3	Ergebnisse	175
9.3.1	Vorexperimente an Benzocyclobuten-1,2-dion	175
9.3.1.1	UV/Vis-Spektrum	175
9.3.1.2	IR-Spektrum	176
9.3.2	Rechnungen zum Benzocyclobuten-1,2-dion	177
9.3.3	UV/IR-Experimente	177
9.3.3.1	Ground State Bleach	177
9.3.3.2	Bisketenbildung	179
9.3.3.3	Bildung weiterer Spezies	181
9.3.4	UV/Vis-Experiment	182
9.3.5	Analyse der experimentellen Daten	184
9.3.5.1	Globale Analyse	185
9.3.5.2	Zielanalyse	188
9.4	Zusammenfassung und Diskussion	189
10	Zusammenfassung	193
11	Summary	197
	Literaturverzeichnis	201
	Danksagung	237

Abkürzungsverzeichnis

ADI	Absorptions-Dissoziations-Ionisations Mechanismus
AE	Auftrittsenergie
BBO	Beta-Barium-Borat
BCBD	Benzocyclobuten-1,2-dion
BCP	Benzocyclopropenon
BK	Bisketen
BNC	Bayonet Neill Concelman, Koaxialstecker
BS	<i>beam splitter</i> , Strahlteiler
BzImO	Benzimidazolone
CI	<i>conical intersection</i> , Konische Durchschneidung
Comp	Kompensator
CR	Charge-Transfer-Zustand
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DPI	Dissoziative Photoionisation
E	Extractor-Platte
EB	Energiebarriere
EI-MS	Elektronenstoß-Ionisation Massenspektrometrie
FR	Faraday Rotator
FSH	<i>First Second Harmonic</i>
G	Ground-Platte
GP	Glan-Taylor Prisma
GSB	<i>Ground State Bleach</i> , Grundzustandsbleichen
HE	Harmonische Einheit
HK	Hauptkammer
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HV	<i>high voltage</i> , Hochspannung
IC	<i>internal conversion</i> , Innere Umwandlung
IR	infraroter Spektralbereich
ISC	<i>Intersystem Crossing</i> , Interkombination

IVR	<i>internal vibrational energy redistribution</i> , Schwingungsenergieumverteilung
KD*P	Kaliumdideuteriumphosphat
LCD	<i>liquid crystal display</i> , Flüssigkristallanzeige
LFP	<i>laser flash photolysis</i> , Blitzlichtphotolyse
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
LV	Leistungs-Verstärker
MCP	<i>micro channel plate</i> , Mikrokanal-Platte
Me-NI	<i>N</i> -Methyl-naphthalimid
MO	Master Oszillator
MPI	Multiphotonenionisation
MR-CI	<i>multireference configuration interaction</i>
NDCA	Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid
NHC	N-Heterocyclisches Carben
NI	1,8-Naphthalimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-phthalimid
NMR	Kernspinresonanz
NTCDA	1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid
OC	Oxacarben
OLED	Organische Leuchtdiode
OPA	Optischer Parametrischer Verstärker
OPG	Optischer Parametrischer Generator
OPO	Optischer Parametrischer Oszillator
PAK	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PBP	Pellin-Broca-Prisma
PD	Parallel verschobene Struktur
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Photoelektronen-Imaging
PES	Photoelektronen-Spektroskopie
PG	Parametrischer Generator
PTCDA	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid
PyOH	2-Hydroxypyren, Pyrenol
PZ	Pockels-Zelle
R	Repeller-Platte
REMPI	Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation
SHG	<i>second harmonic generation</i>
SHV	<i>safe high voltage</i> , Koaxialstecker
SR	Schwingungsrelaxation
SSH	<i>second second harmonic</i>

ST	Gestackte Struktur
TD-DFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
THG	<i>third harmonic generation</i>
TOF	<i>time-of-flight</i> , Flugzeit
TS	Übergangszustand
TTA	Triplet-Triplet-Absorption
UV	ultravioletter Spektralbereich
VC	<i>vibrational cooling</i>
vdW	van-der-Waals
Vis	sichtbarer Spektralbereich
VK	Vorkammer
VMI	<i>Velocity Map Imaging</i>
VUV	Vakuum ultravioletter Spektralbereich
Ww	Wechselwirkung
ZEKE	<i>zero-electron kinetic energy</i>

Publikationsliste

Während meiner Promotion am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg sind folgende Publikationen entstanden, die teilweise in dieser Arbeit behandelt werden:

- Joscha Hoche, Hans-Christian Schmitt, Alexander Humeniuk, Ingo Fischer, Roland Mitrić, and Merle I. S. Röhr. **The Mechanism of Excimer Formation: An Experimental and Theoretical Study on the Pyrene Dimer**, submitted, 2017.
- Hans-Christian Schmitt, Marco Flock, Eileen Welz, Bernd Engels, Heidi Schneider, Udo Radius, and Ingo Fischer. **Electronic Structure and Excited-State Dynamics of an Arguengo-Type Carbene and its Imidazolone Oxidation Product**, Chem. Eur. J., **2017**, 23(13), 3084.^[1]
- Thiemo Gerbich, Hans-Christian Schmitt, Ingo Fischer, Roland Mitrić, and Jens Petersen. **Dynamics of Isolated 1,8-Naphthalimide and N-Methyl-1,8-naphthalimide: An Experimental and Computational Study**, J. Phys. Chem. A, **2016**, 120 (13), 2089–2095.^[2]
- Thiemo Gerbich, Hans-Christian Schmitt, Ingo Fischer, Jens Petersen, Julian Albert, and Roland Mitrić. **Time-Resolved Study of 1,8-Naphthalic Anhydride and 1,4,5,8-Naphthalene-tetracarboxylic Dianhydride**, J. Phys. Chem. A, **2015**, 119 (23), 6006–6016.^[3]

Darüber hinaus wurde an folgenden Publikationen mitgewirkt, die nicht Teil dieser Arbeit sind:

- Philipp Constantinidis, Hans-Christian Schmitt, Ingo Fischer, Bin Yan, and Anouk Rijs. **Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from bimolecular reactions of phenyl radicals at high temperatures**, Phys. Chem. Chem. Phys., **2015**, 17(43), 29064-29071.^[4]
- Julian Böhnke, Holger Braunschweig, Philipp Constantinidis, Theresa Dellermann, William C. Ewing, Ingo Fischer, Kai Hammond, Florian Hupp, Jan Mies, Hans-Christian Schmitt, and Alfredo Vargas. **Experimental Assessment of the Strengths of B–B Triple Bonds**, J. Am. Chem. Soc., **2015**, 137 (5), 1766-1769.^[5]

- Snehasis Bhunia , Stefan Forster, Nidhi Vyas, Hans-Christian Schmitt, and Animesh K. Ojha. **Direct visual evidence of end-on adsorption geometry of pyridine on silver surface investigated by surface enhanced Raman scattering and density functional theory calculations.** *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2015**, 151, 888–894.^[6]
- Fabian Schönfeld, Raphael Wirthensohn, Hans-Christian Schmitt, Philipp Constantinidis, Ingo Fischer, and Klaus Müller-Buschbaum. **Tuning of the dimensional linkage from the complex to the framework by thermal conversion in the system Fe/Cl/piperazine,** *Dalton Trans.*, **2014**, 43(41), 15398-15406.^[7]
- Johannes Auerswald, Bernd Engels, Ingo Fischer, Thiemo Gerbich, Jörg Hertel, Anke Krüger, Melanie Lang, Hans-Christian Schmitt, Christof Schon, and Christof Walter. **The electronic structure of pyracene: a spectroscopic and computational study,** *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15(21), 8151–8161.^[8]

1

Kapitel 1

Einleitung

Elektromagnetische Strahlung, die von der Sonne ausgestrahlt wird, kann als die wichtigste Energiequelle des Lebens angesehen werden. Durch Photosynthese wird diese in nutzbare biochemische Energie umgewandelt, welche die Grundlage für das Wachstum von Pflanzen und damit der Bereitstellung von Sauerstoff auf der Erde darstellt. Als effektive Lichtsammelsysteme setzt die Natur unter anderem Chlorophyll a und b ein. Aufgrund von Wechselwirkungen mit der Mikroumgebung in den Proteintaschen der Blattzellen absorbieren diese Moleküle einen Großteil des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums. Die Effizienz der Systeme wurde von der Natur über Jahrhunderte weiterentwickelt.^[9–11] Ebenso versuchen Chemiker seit der ersten Beobachtung eines Photostroms nach Bescheinigen von mit Silberhalogeniden beschichteten Platinelektroden im Jahr 1839,^[12] Systeme für die Photovoltaik und andere angewandte Forschungsgebiete zu synthetisieren. Diese sollen möglichst effizient Licht absorbieren und einen schnellen Ladungsträgertransport ermöglichen. Mitentscheidend dafür sind die photophysikalischen Prozesse, die durch Absorption von Photonen in den Molekülen initiiert werden und die Funktionalität von organischen Halbleitern mitbestimmen.

Die Intensität der Sonnenstrahlung besitzt ihr Maximum bei ca. 500 nm, weshalb die verwendeten Bauteile in diesem Bereich absorbieren sollten. Viele π -konjugierte Moleküle weisen allerdings höherenergetische Absorption auf. Die erforderlichen Lichtsammelsysteme müssen daher aus einzelnen Molekülbausteinen zusammengesetzt werden, um effiziente Absorption und Ladungsträgertransport zu ermöglichen. Gerade in Zeiten, in denen die Abhängigkeit von elektrischer Energie mit einem Stromverbrauch in Deutschland von 521 Terawattstunden pro Jahr (Stand 07/2016)^[13] so groß wie nie ist, kommt der Entwicklung derartiger Systeme eine entscheidende Bedeutung zu. Um die Synthese von potentiell nützlichen und effizienten photochemischen Systemen zu steuern, sind experimentelle Studien über die photoinitierte Energieumverteilung in isolierten Molekülen zwingend erforderlich. Das Verständnis

von kleinen, isolierten Systemen kann dann auf größere übertragen werden und wichtige Hinweise für deren Entwicklung liefern.

Experimente in der Gasphase mit zeitlicher Auflösung im Pikosekundenbereich und gleichzeitig guter spektraler Auflösung bieten hierfür eine hervorragende Technik. Neben den oft schwingungsaufgelösten elektronischen Spektren einzelner Moleküle kann der Populationstransfer in angeregten Zuständen verfolgt werden. In Kombination mit theoretischen Studien können so detaillierte Einblicke in die Photophysik von Molekülen gewonnen werden, welche zur Aufklärung von Deaktivierungsprozessen notwendig sind. Darüber hinaus stellen die Experimente Tests und Benchmarks für die Theorie dar. Die an den isolierten Molekülen verifizierten Methoden und Modelle können dann genutzt werden um größere Systeme zu beschreiben.

Auch wenn die Routen, nach denen die Energie in einem Molekül umverteilt wird, von dessen Struktur abhängen, ist es nur schwer möglich diese vorherzusagen.^[14] Strukturell ähnliche Moleküle besitzen jedoch häufig ein vergleichbares photophysikalisches Verhalten, weshalb man einzelne Substanzklassen identifizieren kann, die besonders geeignet für den Einsatz als Baustein photoaktiver Systeme sind. Dazu gehören die aromatischen Heterocyclen. Oftmals besitzen diese neben einem konjugierten π -Elektronensystem eine oder mehrere Carbonylfunktionen, wie beispielsweise PTCDA oder NTCDA. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wird, ist die Dynamik der angeregten Zustände stark durch die Konkurrenz von Innerer Umwandlung und Intersystem Crossing bestimmt.^[2,3] In den Kapiteln 4, 5 und 8 werden die Experimente an 1,8-Naphthalimid, einem N-Heterocyclischen Carben, N-Methyl-phthalimid, Xanthon und Chromon vorgestellt und diskutiert. Zudem wurde das Benzocyclobuten-1,2-dion in Lösung untersucht (vgl. Kapitel 9). Aus der Literatur ist bekannt, dass das Molekül nach Photoanregung unter Bindungsbruch ein Bisketen ausbildet. Durch Femtosekunden-zeitaufgelöste Experimente soll der Mechanismus der photoinduzierten Reaktion erstmals in Echtzeit verfolgt werden.

Eine weitere geeignete Substanzklasse stellen die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe dar, die aufgrund ihrer ausgedehnten π -Elektronensysteme molekulare Aggregate ausbilden. Die durch Photoanregung gebildeten Excimere beeinflussen die Funktionalität von organischen Materialien, wobei sowohl positive als auch negative Effekte von ihnen ausgehen können. Das Verständnis der Excimerbildung ist daher von grundlegendem Interesse für die Entwicklung neuartiger optoelektronischer Materialien. In Kapitel 6 wird die Bildung des Pyren-Excimers spektroskopisch und theoretisch untersucht. Das Pyren-Excimer hat in der Literatur eine sehr bedeutende Stellung, die auch darauf zurückzuführen ist, dass an diesem System erstmals eine Excimerbildung beobachtet wurde.^[15] Zudem wurde das 2-Hydroxypyren frequenz- und zeitaufgelöst untersucht (vgl. Kapitel 7).

„Wichtig ist, dass man nicht aufhört zu fragen.“ In Zusammenhang mit diesem Zitat

von Albert Einstein steht ein großer Teil dieser Arbeit. Denn über die Experimente hinaus wurde eine neue Gasphasen-Apparatur entwickelt und in Betrieb genommen, die Photoelektronen-Imaging Experimente an isolierten Molekülen ermöglicht. Die Technik erlaubt aktuell die wohl detailliertesten Einblicke in die Dynamik angeregter Moleküle. Kapitel 3.3 beschreibt die Simulation, den Aufbau und die Inbetriebnahme dieses Messaufbaus, mit dem in Zukunft Experimente zur Aufklärung von Deaktivierungsprozessen durchgeführt werden können.

2 Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Spektroskopie in der Gasphase

Der Großteil der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde in der Gasphase durchgeführt. Die hierfür verwendete Technik wird im Folgenden vorgestellt.

2.1.1 Molekularstrahl-Spektroskopie

Eine Methode, mit der Spektroskopie an isolierten Molekülen in der Gasphase durchgeführt werden kann, ist die Molekularstrahl-Technik, die sehr große Vorteile bietet. Dazu gehört die Reduktion der Doppler-Verbreiterung von Absorptionslinien durch das Verwenden kollimierter Strahlen. Besitzen nämlich die absorbierenden Probenmoleküle eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der einfallenden elektromagnetischen Wellen, so kommt es zu einer Verschiebung der Absorptionsfrequenz (Doppler-Effekt).^[16] Durch Expansion der Probenmoleküle aus einem Reservoir in ein Vakuum hinein kann ein Molekularstrahl mit gerichteter Ausbreitung erzeugt werden. Wenn zusätzlich ein Skimmer mit einem Lochdurchmesser von typischerweise 1-2 mm benutzt wird, der den zentralen Teil des Strahls herausfiltert, kann ein Molekularstrahl erzeugt werden, dessen Probenmoleküle nahezu ausschließlich eine Geschwindigkeitskomponente in eine Raumrichtung besitzen (vgl. Abbildung 2.1).^[17]

Ein weiterer Vorteil der Technik ist, dass in Molekularstrahlen sehr niedrige interne Temperaturen erreicht werden können und die Kondensation der Teilchen unterdrückt werden kann. Rotations- und Schwingungszustände werden abgekühlt und damit die Spektreninterpretation vereinfacht. Bei Überschallstrahlen ist die mittlere freie Weglänge λ des Gases im Reservoir, verglichen mit der Düsenöffnung d zur Vakuumkammer klein ($\lambda \ll d$). Aufgrund dessen wird es im Reservoir und kurz nach der Düse zu vielen Stößen kommen. Durch die Stöße gleicht sich die Translationsgeschwindigkeit der einzelnen Moleküle an. Die Expansion in einem Überschallstrahl ist

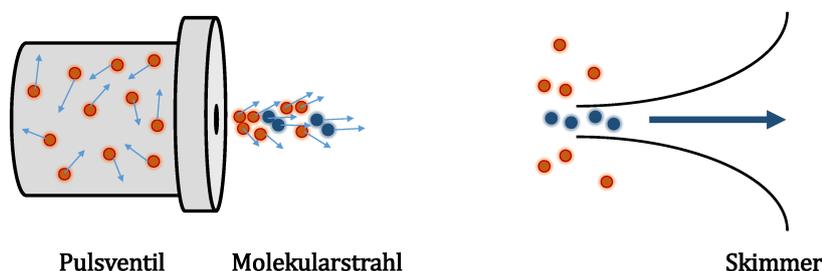


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Erzeugung eines Molekularstrahls. Im Reservoir besitzen die Gasphasen-Teilchen ungerichtete Geschwindigkeitskomponenten. Durch Expansion und Stöße untereinander wird ein gerichteter Massefluss erzeugt. Ein Skimmer trennt die kalten Probenmoleküle (blau), die nahezu nur eine Geschwindigkeitskomponente in horizontaler Richtung haben, vom Rest des Molekularstrahls ab.

so schnell, dass es praktisch zu keinem Wärmeaustausch mit der Umgebung kommt, weshalb man von einer adiabatischen Expansion spricht.^[17] Dabei wird die Energie von einer ungerichteten Bewegung in einen gerichteten Massefluss umgewandelt. Die Geschwindigkeitsverteilung wird sehr schmal, was mit der Definition einer sehr niedrigen Temperatur einhergeht. Erste Überlegungen hierzu wurden 1951 von Kantrowitz und Grey publiziert,^[18] ein erstes Experiment führten Kistiakowsky und Slichter durch.^[19] Neben der Translationsenergie werden auch die Schwingungs- und Rotationsenergie der Probenmoleküle abgekühlt. Dies erfolgt ebenfalls durch Stoßprozesse, allerdings deutlich ineffizienter als im Fall der Translation. Edelgase, die keine Schwingungs- und Rotationsenergie aufweisen, erfahren in Molekularstrahlen eine besonders gute Kühlung, so dass Temperaturen von 0.03 K (Helium) bzw. 2 K (Argon) erreicht werden können.^[20] Sie werden deshalb als Trägergasmoleküle verwendet, in welche die zu untersuchenden Moleküle in geringer Konzentration eingebettet werden. Während der Expansion ins Hochvakuum kommt es zu Stößen zwischen den Teilchen und damit zu einer Umverteilung der Schwingungs- und Rotationsenergie der Probenmoleküle an die Translationsfreiheitsgrade der Edelgasatome. Auf diese Weise ist es möglich, kalte und isolierte Moleküle in der Gasphase zur spektroskopischen Untersuchung bereitzustellen. Wie groß die Abkühlung aufgrund der Expansion ausfällt, kann über die Zusammenhänge

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{(\gamma-1)} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}(\gamma-1) \cdot M^2} \quad (2.1)$$

ermittelt werden. T_0 , P_0 und ρ_0 stellen die Temperatur, den Druck und die Teilchendichte im Reservoir dar, wohingegen T , P und ρ die entsprechenden Größen im Mo-

lekularstrahl beschreiben. γ ist eine von der Wärmekapazität abhängige Größe ($\gamma = c_p / c_v$) und beträgt für einatomige Gase $5/3$.^[20] M stellt die Machzahl dar, die über die Geschwindigkeit des Masseflusses v und die lokale Schallgeschwindigkeit a definiert ist (m : Masse des Gasteilchens, T_{Trans} : Translationstemperatur, k : Boltzmann-Konstante).^[17]

$$M = \frac{v}{a}, a = \left(\frac{\gamma \cdot k \cdot T_{Trans}}{m} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Die großen Machzahlen werden in Molekularstrahlexperimenten aufgrund der geringen Translationstemperaturen erreicht. Bei Machzahlen >1 spricht man von Überschallstrahlen. Aus Gleichung (2.1) wird ersichtlich, dass die Kühlung entscheidend vom Verhältnis des Druckes im Reservoir und des Druckes in der Vakuumkammer abhängt.

Im Experiment können sehr geringe Drücke durch gepulste Molekularstrahlen erhalten werden. Ein Pulsventil lässt mit einer Repetitionsrate von üblicherweise 10 Hz Probenmoleküle in die Vakuumkammer expandieren, wodurch ein kurzer Molekulpuls erzeugt wird. Dadurch können bei gleicher Pumpleistung deutlich niedrigere Drücke und dementsprechend kältere Molekularstrahlen generiert werden.^[21] Ein Nachteil von Molekularstrahlexperimenten ist der hohe apparative Aufwand mit dem lediglich geringe Teilchendichten der zu untersuchenden Spezies erzeugt werden. Diese liegen typischerweise bei $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Daher müssen sehr sensitive Techniken mit effizienter Detektion genutzt werden.^[22] Die in dieser Arbeit verwendete Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation, die im nächsten Kapitel beschrieben wird, ist eine hervorragend geeignete Technik, um auch bei sehr kleinen Teilchendichten gute Signale zu erhalten.

2.1.2 Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation

Elektronisch angeregte Zustände lassen sich mit der REMPI Spektroskopie untersuchen (REMPI = Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation). Die Technik beruht auf dem Prinzip der resonanten Absorption mehrerer Photonen, die zur Ionisation der Probenmoleküle führt. Da für einen solchen Prozess hohe Photonendichten notwendig sind, ist der Einsatz gepulster Lasersysteme von großem Vorteil.^[21] Die Kombination mit gepulsten Molekularstrahlen in Verbindung mit einem Flugzeit-Massenspektrometer stellt eine ideale Voraussetzung für die massenselektive Spektroskopie an isolierten und kalten Molekülen in der Gasphase dar. Prinzipiell kann der REMPI Prozess in zwei Schritte unterteilt werden, den Anregungs- und den Ionisationsprozess. Beide können durch ein oder mehrere Photonen realisiert werden. Im einfachsten Fall wird ein Molekül resonant durch die Absorption eines Photons aus dem Grundzustand ψ_0 in einen angeregten Zustand ψ_1 angeregt (vgl. Abbildung 2.2 links) und

durch Absorption eines zweiten Photons der gleichen Energie aus diesem ionisiert. Man spricht von einem $[1 + 1]$ -REMPI Prozess.

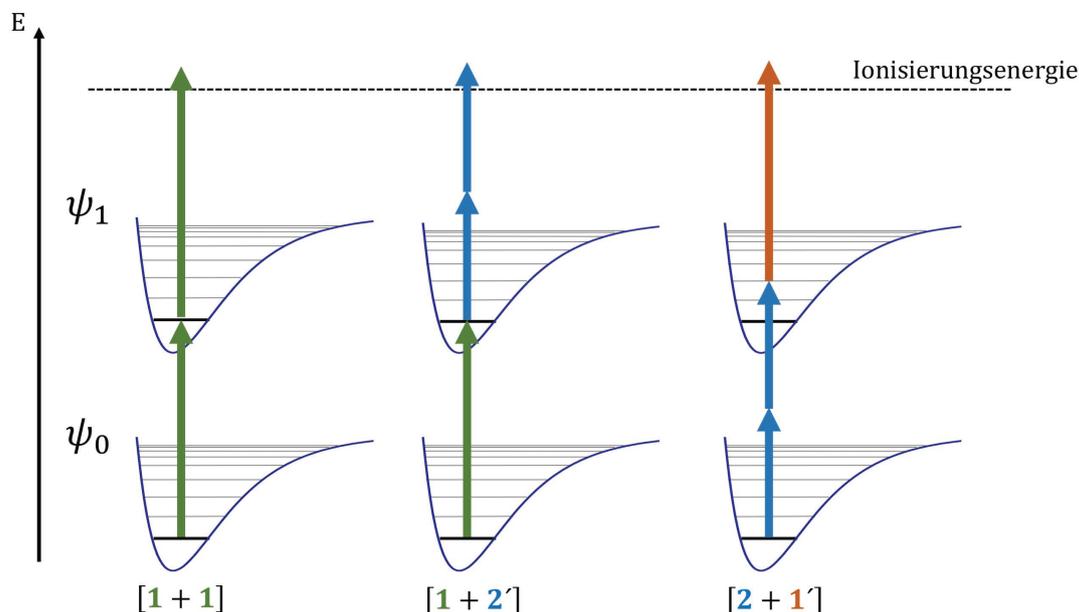


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung verschiedener REMPI Prozesse. ψ_0 : Grundzustand, ψ_1 : elektronisch angeregter Zustand.

Allgemein spricht man von einem $[n + m]$ -REMPI Prozess, wobei ein Zustand mit n Photonen angeregt wird und aus diesem mit m Photonen ionisiert wird. Unterscheiden sich die Frequenzen der Photonen, die für die beiden Schritte notwendig sind, handelt es sich um ein Zweifarben-REMPI. Abbildung 2.2 zeigt schematisch verschiedene Möglichkeiten von REMPI Prozessen. Die REMPI Spektroskopie ist eine sehr sensitive Anrege-Abfrage-Spektroskopie (auch Pump-Probe-Spektroskopie genannt) und kann für zeitaufgelöste Experimente benutzt werden.

Durch zeitliches Verzögern des Ionisationspulses relativ zum Anregungs-Puls kann die Lebensdauer der im ersten Schritt angeregten Zustände aufgezeichnet werden (vgl. Abbildung 2.3). Die Probe-Pulse werden hierfür über eine motorgesteuerte Verzögerungsstrecke (Delay-Stage) geleitet, die schrittweise verfahren werden kann. Die Verwendung sehr präziser Motoren mit extrem kleinen Schrittweiten erlaubt zeitliche Verzögerungen im Femtosekundenbereich. In Kombination mit sehr kurzen Pulsen können so sehr schnelle Prozesse zeitlich aufgelöst werden.

Beim zeitgleichen Eintreffen von Pump- und Probe-Puls kommt es zu einem verstärkten Ionensignal, da der zu untersuchende Zwischenzustand resonant angeregt und zeitgleich ionisiert wird. Sobald der Probe-Puls mit einer gewissen Verzögerungszeit im Molekularstrahl ankommt, haben die ursprünglich angeregten Probenmoleküle innerhalb dieser Zeitspanne die Möglichkeit zu deaktivieren. Moleküle, die sich

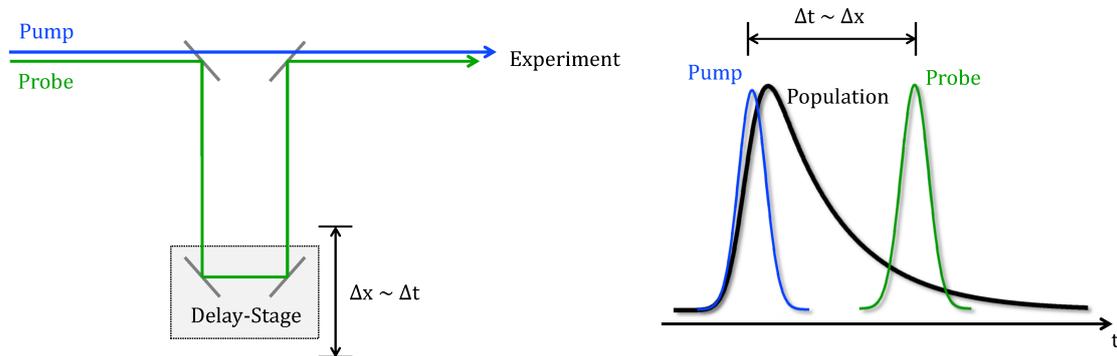


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Aufnahme eines zeitabhängigen Signals mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie.

dann nicht mehr im Zwischenzustand befinden, werden unter Umständen nicht mehr oder schlechter ionisiert und das Ionensignal nimmt ab. Die Flugstrecke der Moleküle, die während der Verzögerungszeit der Pulse in der Apparatur zurückgelegt wird, ist aufgrund des von der Fokussierung abhängigen Ionisationsbereichs vernachlässigbar klein. Man kann daher annehmen, dass keine Probenmoleküle aus diesem herausfliegen. Durch die Ionisation der Probenmoleküle entstehen sowohl Kationen als auch Elektronen, die beide detektiert werden können. Ein Vorteil der Kationen-Detektion liegt in der Massenselektivität. Sämtliche Massen können zeitgleich aufgenommen und über ihre Flugzeit diskriminiert werden. Elektronen hingegen besitzen stets die gleiche Masse. Enthält ein Molekularstrahl verschiedene Spezies, so kann keine Aussage darüber getroffen werden, aus welcher die Elektronen herausgeschlagen wurden. Elektronen-Detektion hingegen enthält mehr Informationen, z. B. über die Winkelverteilung oder die Überschussenergie der Photoelektronen. Dadurch ist es möglich zu unterscheiden, aus welchem angeregten Zwischenzustand ionisiert wird. Die Kombination von zeitaufgelöster Photoelektronen- und Kationen-Imaging Spektroskopie ist daher die ideale Wahl, um nichtstrahlende Deaktivierungsprozesse aufzuklären.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Gasphasen-Experimente Kationen als Detektionsspezies ausgewählt. Darüber hinaus wurde eine neue Gasphasen-Apparatur entwickelt und aufgebaut, welche die Detektion von Elektronen mit Hilfe eines bildgebenden Detektors erlaubt. Für theoretische Grundlagen zur Velocity-Map-Imaging (VMI) Spektroskopie und speziell des zeitaufgelösten Photoelektronen-Imaging (PEI) sei an dieser Stelle auf die Dissertation von Dr. Jens Giegerich,^[23] das Buch *Imaging in Molecular Dynamics* (editiert von Benjamin J. Whitaker)^[24] und den Artikel *Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy* von Stolow *et al.*^[25] verwiesen.

2.1.3 Fitfunktion zur Ermittlung der Lebensdauer angeregter Zustände

Die experimentell bestimmten Delay-Scans enthalten Informationen über die Abklingzeiten und damit Lebensdauern angeregter Zustände. Um aus den Datenpunkten die Lebenszeit zu ermitteln, müssen diese mit einem Fit beschrieben werden. Die in dieser Arbeit verwendete Fitfunktion geht von einem exponentiellen Abklingen der angeregten Zustände aus und ist mit der Instrumentenfunktion (IRF) gefaltet, welche hauptsächlich durch die Länge der ps-Pulse bestimmt ist. Für einen n-stufigen Zerfall aus n exponentiellen Zerfällen wird folgende Fitfunktion benutzt, die auf der Minimierung der Fehlerquadrate nach Levenberg und Marquardt basiert:^[26-29]

$$f(t, \sigma, \tau) = A_0 + \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{2} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_i} + \frac{\sigma^2}{2\tau_i^2}\right) \cdot \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - \frac{\sigma^2}{\tau_i^2}}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right] \quad (2.3)$$

A_0 und A_i entsprechen den Amplituden des Hintergrund- bzw. des Ionensignals mit der Abklingzeit τ_i . 2σ stellt die Breite der Instrumentenfunktion dar. Da der zeitliche Nullpunkt zwischen Pump- und Probe-Puls nicht genau dem Nullpunkt der Delay-Stage entspricht, wird t durch $t - t_0$ ersetzt, wobei t_0 dem Zeitpunkt der Anregung entspricht. Einige Delay-Scans zeigen einen Offset zu langen Verzögerungszeiten hin. Das Ionensignal fällt also nicht bis auf das Nullniveau vor dem Pump-Probe-Signal ab. Dies kann dadurch berücksichtigt werden, dass ein zusätzlicher exponentieller Zerfall mit sehr langer Abklingzeit in den Fit integriert wird. Am zeitlichen Nullpunkt zwischen Pump- und Probe-Pulsen kann es zu einem zusätzlichen Beitrag aufgrund von Mischprozessen kommen. Beispielsweise können Anrege- und Ionisations-Puls ihre Funktion vertauschen. Hierfür kann Gleichung 2.3 um eine zusätzliche Gaußfunktion $A \cdot \exp(-t^2/2\sigma^2)$ erweitert werden. Die Herleitung der benutzten Fitfunktion ist in der Dissertation von Dr. Juliane Köhler gezeigt.^[28]

2.2 Photophysikalische Prozesse

Das Ziel der Experimente in dieser Arbeit ist die Aufklärung des Absorptionsverhaltens angeregter Zustände im UV/Vis-Bereich von 220-450 nm und deren photophysikalischen Deaktivierungsprozesse. Hierzu gehören vor allem die strahlungslosen Deaktivierungen Innere Umwandlung (IC), Intersystem Crossing (ISC), Schwingungsenergieumverteilung (IVR, engl.: internal vibrational energy redistribution) sowie die strahlenden Prozesse Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Der in der Gasphase nicht mögliche Energieübertrag an die Umgebung (Schwingungsrelaxation, vibrational cooling) wird ebenfalls erklärt, da er in den Flüssigphasen-Experimenten in Kapitel 9 von Bedeutung ist. Die zum Verständnis notwendigen Grundlagen werden im Folgenden erläutert.

2.2.1 Absorption

Durch die Wechselwirkung (Ww) des oszillierenden elektrischen Feldes eines Laserpulses mit den Elektronen eines Probenmoleküls kann es bei der Resonanzbedingung $\Delta E = h \cdot \nu$ zur Absorption eines Photons kommen. Dabei wird das Molekül aus dem elektronischen Grundzustand (in dieser Arbeit stets Singulett-Zustand) in einen elektronisch angeregten Zustand angehoben. Das elektrische Feld kann als zeitabhängige Störung betrachtet werden, die durch den zeitabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ ausgedrückt wird. Dieser setzt sich aus dem elektrischen Vektor des einfallenden Lichts \vec{E} und dem Dipoloperator $\hat{\mu}$ des Moleküls zusammen.^[30]

$$\hat{H}(t) = -\vec{E}(t) \cdot \hat{\mu} \quad (2.4)$$

Die Intensität eines resonanten Übergangs zwischen Anfangs- (ψ_i , i: initial) und Endzustand (ψ_f , f: final) drückt das Übergangsdipolmoment $\vec{M}_{f \leftarrow i}$ aus, welches sich aus den beiden Wellenfunktionen sowie dem Dipoloperator $\hat{\mu}$ ergibt.

$$\vec{M}_{f \leftarrow i} = \langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle \quad (2.5)$$

Aus dem Betragsquadrat kann die dimensionslose Oszillatorstärke $f_{f \leftarrow i}$ eines Übergangs berechnet werden:^[31]

$$f_{f \leftarrow i} = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m_e \cdot \nu}{3 \cdot h \cdot q_e^2} \cdot \left| \vec{M}_{f \leftarrow i} \right|^2 \quad (2.6)$$

Dabei ist m_e die Masse des Elektrons, ν die durchschnittliche Frequenz des Übergangs, h das Plancksche Wirkungsquantum und q_e die Elementarladung eines Elektrons. Experimentell kann die Oszillatorstärke eines Übergangs durch Integration über eine Absorptionsbande bestimmt werden, wobei ε der molare Absorptionskoeffizient ist:^[32]

$$f_{f \leftarrow i} = 4.319 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.7)$$

Die Anregung eines Elektrons erfolgt typischerweise mit einer Frequenz von $3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ und ist damit sehr viel schneller als die Schwingungsbewegung der Atomkerne ($3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Als Folge ergibt sich das *Franck-Condon Prinzip*, welches besagt, dass die Atomkerne, die in Relation zum Elektron eine große Masse besitzen, bei der elektronischen Anregung ihren Ort nicht verändern.^[33] Die Anregung verläuft daher vertikal. Die Intensität eines vibronischen Übergangs ist proportional zum Quadrat der *Franck-Condon Integrale* zwischen den Schwingungswellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands und wird *Franck-Condon Faktor* genannt. Besitzen Grund- und angeregter Zustand eine ähnliche Geometrie, so ist die Intensität des Übergangs aus dem Schwingungsgrundzustand in den Schwingungsgrundzustand

des elektronisch angeregten Zustands (Ursprung, origin) oftmals am größten (vgl. Abbildung 2.4 links). Besitzt ein angeregter Zustand eine deutlich von der Grundzustandsgeometrie verschiedene Struktur, so hat dies großen Einfluss auf die Intensitäten der Übergänge in die verschiedenen Schwingungsniveaus dieses Zustands. In solchen Fällen ist der Ursprung aufgrund der geringen Intensität experimentell teilweise nur schwer zu ermitteln.

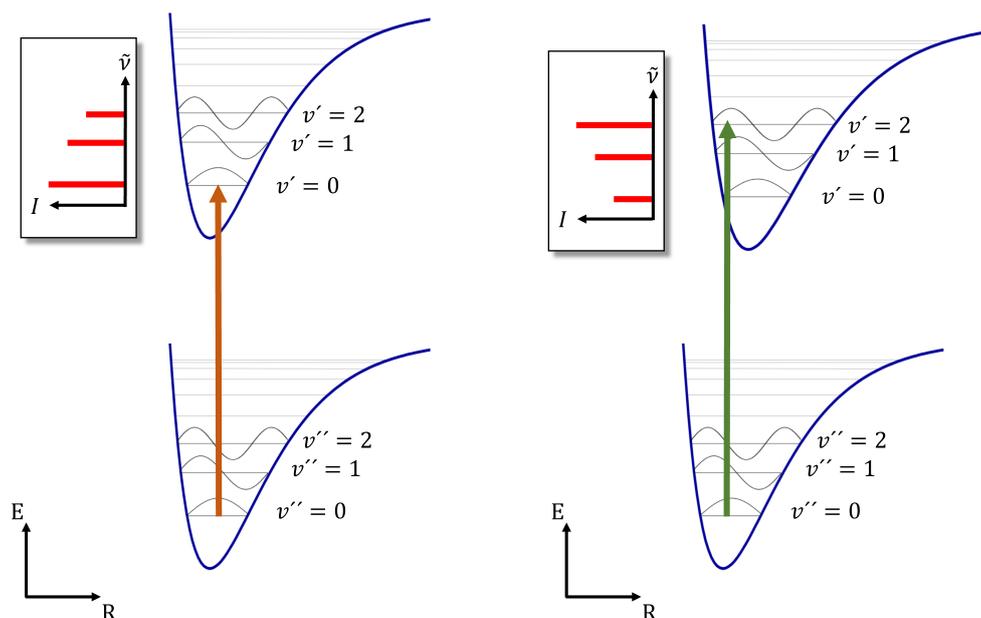


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Franck-Condon Prinzips. Besitzen Grund- und angeregter Zustand ähnliche Geometrien (links), so ist der $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ -Übergang oftmals der intensivste. Für unterschiedliche Geometrien ergibt sich ein Intensitätsmuster, bei dem der Ursprung nicht die höchste Intensität besitzt (rechts). Für jeden elektronischen Zustand sind die Wellenfunktionen der drei tiefsten Schwingungszustände eingezeichnet. Die roten Balken zeigen die Intensitäten der jeweiligen Übergänge. E: Energie, R: Kernkoordinaten, v'' und v' : Schwingungsquantenzahl.

Befindet sich ein Molekül in einem angeregten Zustand kann es auf unterschiedliche Arten deaktivieren. Dazu zählen strahlende Prozesse (Fluoreszenz und Phosphoreszenz), bei denen die Energie durch Emission eines Photons wieder abgegeben wird und nichtstrahlende Prozesse. Zu letzteren gehören die Innere Umwandlung (IC), das Intersystem Crossing (ISC) und die Schwingungsenergieumverteilung (IVR).

2.2.2 Strahlungslose Übergänge

Die Energie, die durch Photonen in ein Molekül übertragen wird, wird oftmals nicht komplett wieder in Form von Strahlung abgegeben. Im gasförmigen Benzol beispielsweise werden nach Anregung mit 253.7 nm nur 30 % der absorbierten Photonen wie-

der mittels Fluoreszenz ausgestrahlt. Bei tiefen Temperaturen wird zusätzlich Emission in Form von Phosphoreszenz beobachtet.^[34,35] Dennoch wird nicht die gesamte absorbierte Energie über strahlende Prozesse abgegeben, was den Rückschluss zulässt, dass es auch nichtstrahlende Deaktivierungsmöglichkeiten geben muss. Am Beispiel des deuterierten Formaldehyds (D_2CO) ist dies zu beobachten. Misst man die strahlende Lebensdauer der einzelnen vibronischen Banden des 1A_2 -Zustands, so stellt man fest, dass diese von $4.57 \mu s$ bei einer Überschussenergie von 68 cm^{-1} oberhalb des Ursprungs auf $1.50 \mu s$ bei $+501 \text{ cm}^{-1}$ und weiter auf bis zu $0.053 \mu s$ bei $+4154 \text{ cm}^{-1}$ rapide absinkt. Diese Abnahme kann mit einer nichtstrahlenden Deaktivierung erklärt werden, die bei höheren Anregungsenergien immer bedeutender wird.^[35,36]

Isolierte Moleküle können die Energie nicht über Stoßprozesse wieder abgeben. Die Energie, die in der ursprünglich angeregten Schwingung lokalisiert war, wird daher auf verschiedene Moden und damit Schwingungsfreiheitsgrade umverteilt. Dieser Vorgang der strahlungslosen Deaktivierung innerhalb eines elektronischen Zustandes wird *intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung* (IVR) genannt.^[31]

Die vertikale Anregung in einem Molekül erfolgt in sogenannte helle Zustände (zero-order bright states), die durch optische Anregung populiert werden können und hohe Oszillatorstärken besitzen. Diese hellen Zustände sind in eine größere Anzahl dunkler Zustände (zero-order dark states) eingebettet, deren Anregung durch Auswahlregeln oder ungünstige Überlappintegrale mit dem Grundzustand verboten oder nur sehr schwach ist. Die Energieumverteilung verläuft von den hellen in dunkle Zustände, bis alle Schwingungsfreiheitsgrade gleichmäßig populiert sind.^[37-40] Dieser Prozess der IVR läuft in elektronisch angeregten Zuständen bei größeren Molekülen wie Benzol auf einer sub-ps Zeitskala ab. Bei kleineren Molekülen kann dieser Prozess deutlich länger dauern, da die Dichte der Schwingungszustände geringer ist.^[31] Eine Übersicht experimentell ermittelter IVR-Zeitkonstanten im Grundzustand einiger Moleküle gibt der Review-Artikel *Modern studies of intramolecular vibrational energy redistribution* von Boyall und Reid.^[41] Allgemein kann man sagen, dass IVR-Prozesse in energetisch tief liegenden Zuständen oft langsamer als in höher angeregten Zuständen sind, da die Dichte der Zustände (Anzahl der Energielevel pro Einheit cm^{-1}) in ersteren deutlich kleiner ist.^[42-44] Der Prozess der IVR kann dabei sowohl in der Frequenz- als auch in der Zeitdomäne experimentell beobachtet werden.^[37,41] Eine theoretische Betrachtung von IVR liefert der Übersichtartikel *Theories of Intramolecular Vibrational Energy Redistribution* von Uzer und Miller.^[39]

Im Gegensatz zum IVR kann bei Experimenten in Lösung die aufgenommene Energie auch durch Stöße an die umgebenden Lösungsmittelmoleküle abgegeben werden.^[45-47] Die Energie wird nicht im Molekül umverteilt, sondern an die Umgebung abgegeben. Die benötigte Zeit, um einen Schwingungsquant an die Umgebung zu

übertragen liegt bei <100 ps.^[31,48] Der Prozess in Lösung wird auch *Schwingungsrelaxation* (SR) oder *Vibrational Cooling* (VC) genannt.^[46,49,50]

Die Zeitkonstanten für SR-Prozesse hängen stark vom Lösungsmittel ab. Der SR kommt eine entscheidende Rolle in den Flüssigphasenexperimenten in Kapitel 9 zu. Für gewöhnlich tritt in Lösung nach Photoanregung zunächst ein sehr schneller IVR-Prozess auf, der die Energie im Molekül über die Schwingungsfreiheitsgrade umverteilt. Anschließend geben die warmen Moleküle auf einer ps-Zeitskala die überschüssige Energie durch Stöße an die kalten Lösungsmittelmoleküle ab.^[48] Neben diesen strahlungslosen Prozessen können weitere Deaktivierungen auftreten, bei denen es zu Übergängen zwischen elektronischen Zuständen kommt.

2.2.2.1 Theorie der strahlungslosen Übergänge

Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang ist besonders groß, wenn sich die Potentialflächen der involvierten Zustände berühren oder sehr nahe kommen. Die Rahmenbedingungen der *Born-Oppenheimer-Näherung* müssen verlassen werden, da diese einen solchen Übergang nicht erlauben. Vielmehr ist es nötig, die Wechselwirkungen verschiedener elektronischer Zustände durch die Kernbewegung zu berücksichtigen. Aus der zeitabhängigen Störungstheorie erhält man durch Einsetzen eines zeitabhängigen Störoperators \hat{H}' für einen nichtstrahlenden Übergang^[33]

$$k_{f \leftarrow i} = \frac{2 \cdot \pi}{\hbar} \left\langle \psi_f \mid \hat{H}' \mid \psi_i \right\rangle^2 \rho_f(E). \quad (2.8)$$

Formel 2.8 wird als *Fermis Goldene Regel* bezeichnet. ψ_f stellt wieder die Wellenfunktion des Endzustands, ψ_i die des Ausgangszustands dar. Der Term $\rho_f(E)$ beschreibt die Zustandsdichte im Endzustand auf energetischer Höhe des Anfangszustands (vgl. Abbildung 2.5). Die Geschwindigkeitskonstante eines strahlungslosen Übergangs $k_{f \leftarrow i}$ ist nach Formel 2.8 abhängig von der Zustandsdichte im Endzustand und dem Quadrat des Matrixelements der Störung. Ohne Hinzunahme des Störoperators würde sich aus den orthogonalen Wellenfunktionen eine Rate von Null ergeben.

Vergrößern der Energielücke ΔE zwischen den zwei beteiligten Zuständen bewirkt eine Zunahme der Zustandsdichte im Endzustand. Gleichzeitig nimmt damit der Unterschied der Schwingungsquantenzahlen der beteiligten Zustände zu, was zu kleineren *Franck-Condon Faktoren* führt. Die eigentlich erwartete größere Ratenkonstante wird daher mit steigender Energielücke häufig kleiner, da die *Franck-Condon Faktoren* einen größeren Einfluss haben. Der exponentielle Zusammenhang zwischen Energielücke und *Franck-Condon Faktoren* wird auch *Gesetz der Energielücke* (*energy gap law*) genannt (vgl. Formel 2.9).^[51-54]

Die Ratenkonstante $k_{i \leftarrow f}$ der in Abbildung 2.5 eingezeichneten Rückreaktion ist deutlich geringer als die der Hinreaktion, da die Dichte der Zustände in ψ_i im Ver-

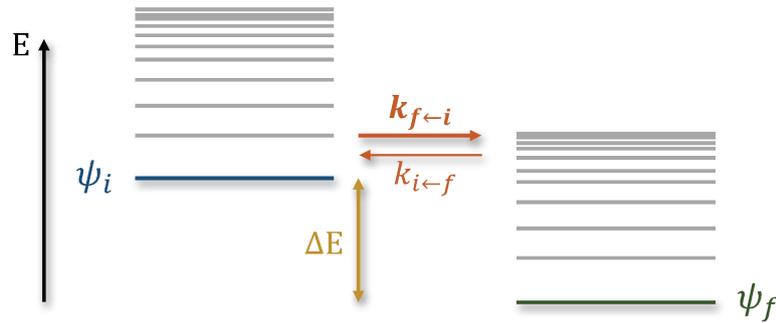


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung Fermis Goldenen Regel. Angelehnt an Klessinger und Michl.^[33]

gleich zu ψ_f gering ist. Demnach sind strahlungslose Übergänge in energetisch höher liegende Zustände oft nicht konkurrenzfähig gegenüber Übergängen in tiefer liegende Zustände.

Im Fall von schwachen Störungen kann Gleichung 2.8 weiter vereinfacht werden, indem man die Wellenfunktionen ψ in die von Schwingungen χ und elektronische Wellenfunktionen ϕ aufteilt. Streng genommen lässt die Störung die Trennung von Kern- und Elektronenbewegung nicht mehr zu. Im Fall von schwachen Störungen ist dies dennoch möglich. Näherungsweise ergibt sich damit^[33]

$$\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle \approx \beta^{IC/ISC} \langle \chi_f | \chi_i \rangle. \quad (2.9)$$

Der Faktor $\beta^{IC/ISC}$ stellt den elektronischen Teil des Störoperators dar, der Term $\langle \chi_f | \chi_i \rangle$ das *Franck-Condon Überlappungsintegral*. IC steht für eine Innere Umwandlung, also den strahlungslosen Übergang zwischen zwei Zuständen gleicher Spinmultiplizität. ISC bezeichnet das Intersystem Crossing, das den nichtstrahlenden Übergang in einen Zustand unterschiedlicher Spinmultiplizität beschreibt. Die beiden Prozesse werden im Folgenden näher betrachtet.

2.2.2.2 Innere Umwandlung (IC)

Ein Übergang zwischen Zuständen gleicher Spinmultiplizität wird Innere Umwandlung (IC) genannt. In der Regel erfolgt der Übergang in den energetisch tiefer liegenden Zustand über isoenergetische Schwingungszustände. Der nötige Störoperator ist \hat{H}'_N , der Geschwindigkeitsoperator der Kerne.^[33] IC-Raten sind für gewöhnlich sehr hoch, da die beteiligten angeregten Zustände oftmals dicht beieinander liegen.^[55] Die nichtstrahlenden $S_0 \leftarrow S_1$ Übergänge hingegen verlaufen häufig auf einer langsamen Zeitskala und sind vernachlässigbar, wenn der Energieunterschied der beiden Zustände größer als 60 kcal/mol (2.60 eV) beträgt. Im Hexacen hingegen liegt ein deut-

lich kleinerer Energieunterschied vor ($\Delta E_{S_1-S_0} = 40$ kcal/mol bzw. 1.74 eV), weshalb die Deaktivierung des S_1 über IC in den S_0 einen Beitrag von 90 % zur Deaktivierung leistet. Für IC-Prozesse konnte folgender Zusammenhang

$$k_{IC} = 10^{13} \cdot e^{-\alpha \Delta E_{S_n-S_m}} \quad (2.10)$$

ermittelt werden, der auch als *Gesetz der Energielücke* bezeichnet wird. Er setzt die Rate der Inneren Umwandlung in Beziehung zum energetischen Abstand von zwei Zuständen, S_n und S_m . Der Proportionalitätsfaktor α beträgt für Benzole ungefähr 4.85 eV^{-1} . Wie bereits oben erwähnt wird die Rate für größere Energieunterschiede kleiner, was an den schlechteren *Franck-Condon Faktoren* liegt.^[33]

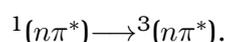
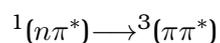
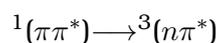
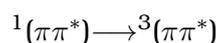
2.2.2.3 Intersystem Crossing (ISC)

Der nichtstrahlende Übergang, der durch Spin-Bahn-Wechselwirkungen zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Spinnmultiplizität zustande kommt, wird Intersystem Crossing (ISC) genannt. Der hierfür notwendige Störoperator \hat{H}'_{SB} kann mit dem Gesamtspin S und Gesamtbahndrehimpuls L sowie einem Vorfaktor ξ durch folgende Beziehung vereinfacht ausgedrückt werden.

$$\hat{H}'_{SB} = \xi \cdot \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (2.11)$$

Besonders häufig tritt der ISC-Prozess bei Schweratomen aber auch bei Molekülen mit Carbonylgruppen auf. Da beim ISC ein Wechsel der Spinnmultiplizität erfolgt, muss sich für die Erhaltung des Gesamtdrehimpulses der Bahndrehimpuls ändern. Diese Änderung ist möglich, wenn die Orbitale von Anfangs- und Endzustand eine unterschiedliche Orientierung aufweisen. Die Carbonylgruppe ist hierfür besonders gut geeignet, da die π -Orbitale senkrecht zur Molekülebene stehen und die freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom in der Ebene liegen. Ein Wechsel aus einem π - in ein n -Orbital führt zur Änderung des Bahndrehimpulses und gleicht die Änderung des Spins aus, so dass der Drehimpuls erhalten bleibt.

Der erste angeregte Singulett-Zustand einer Carbonylgruppe besitzt häufig eine ($\pi\pi^*$)- oder ($n\pi^*$)-Konfiguration wodurch sich vier mögliche ISCs in einen Triplett-Zustand ergeben:



Für einen $^1(n\pi^*)$ angeregten Zustand ist ein vereinfachtes Besetzungsschemata der Orbitale in Abbildung 2.6 (i) gezeigt. Das n - und π^* -Orbital ist mit jeweils einem Elektron besetzt. Beim Übergang in einen $^3(\pi\pi^*)$ -Zustand geht ein Elektron aus dem doppelt besetzten π -Orbital, in ein einfach besetztes n -Orbital über. Die Spinumkehr (Spinflip) ist erlaubt, da im Endorbital die beiden Spins antiparallel angeordnet sind und sich eine Änderung des Bahndrehimpulses ergibt, welche die Spinumkehr kompensiert. Im Gegensatz dazu ist eine Spinumkehr, die zur Drehimpulserhaltung notwendig wäre, beim Übergang $^1(n\pi^*) \rightarrow ^3(n\pi^*)$ nicht möglich (vgl. Abbildung 2.6 (ii)). Bei diesem ISC-Prozess findet keine Orbitaländerung statt und eine notwendige Spin-Bahn-Kopplung bildet sich nicht aus, da der Übergang nur ein Bahndrehmoment entlang der Bindungsachse generiert.^[56]

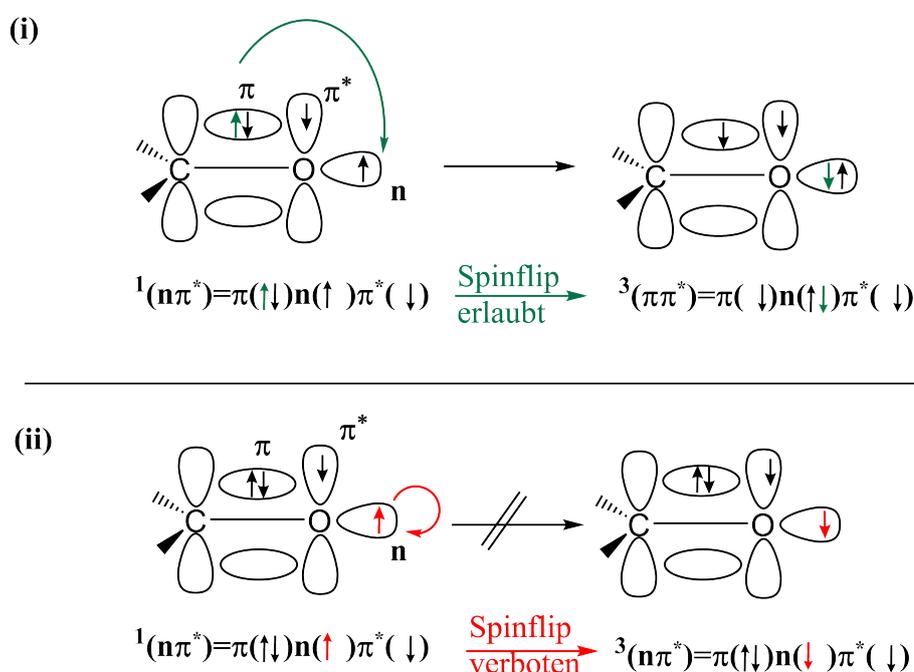


Abbildung 2.6: Vereinfachte qualitative Orbitalbeschreibung für erlaubte (i) und nicht erlaubte (ii) ISC-Prozesse. In (i) ist beim Übergang eine Orbitaländerung zu erkennen, in (ii) nicht. Diese ist für die Änderung des Bahndrehimpulses wichtig. Angelehnt an Turro.^[55]

Analog können die beiden übrigen Übergänge beschrieben werden. Insgesamt lassen sich so allgemeine Auswahlregeln ableiten, die *El-Sayed Regeln* genannt werden und übersichtlich in Abbildung 2.7 zusammengefasst sind. El-Sayed erlaubte ISC-Prozesse besitzen Raten, die um mehrere Größenordnungen größer sind als die El-Sayed verbotenen ISC-Prozesse. Im Vergleich zur Inneren Umwandlung sind ISC-Raten meist erheblich kleiner.^[31]

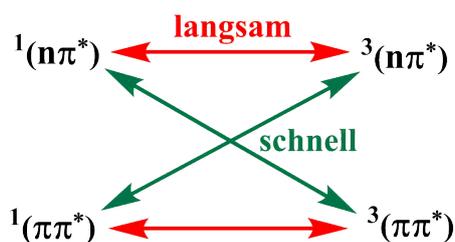


Abbildung 2.7: Überblick über El-Sayed erlaubte (grün) und nicht-erlaubte (rot) ISC-Prozesse.

2.2.2.4 Konische Durchschneidung (CI)

Eine spezielle Form der Deaktivierung angeregter Zustände ist die über konische Durchschneidungen (CI, engl.: conical intersection), da dort *Fermis Goldene Regel* versagt und die *Born-Oppenheimer-Näherung* nicht mehr gilt. Man spricht hierbei auch von durch Nicht-Adiabatische- oder Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplungen verursachte Übergängen, die zwischen adiabatischen Potentialenergieflächen stattfinden. CIs sind im zweidimensionalen Bild Punkte, bei denen adiabatische Potentiale von Molekülen energiegleich sind, also eine Durchschneidung besitzen. Derartige Regionen werden auch als Trichter bezeichnet, da dort die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung von einer sonst energetisch höher gelegenen adiabatischen Potentialenergiefläche zu einer tiefer liegenden sehr groß ist. Der Übergang verläuft so schnell, dass die Einstellung eines Schwingungsgleichgewichts nicht stattfinden kann.^[57] Die strahlungslose Deaktivierung der CI findet auf der Femtosekunden-Zeitskala statt.^[58] Die Bedingungen für konische Durchschneidungen wurden bereits 1929 von Neumann und Wigner analysiert.^[59] Acht Jahre später behauptete Teller, dass CIs mit einer erstaunlich großen Ratenkonstante einhergehen.^[60] Lange Zeit hatte man angenommen, dass derartige Trichter selten sind. Heute weiß man jedoch, dass sie entscheidende Rollen in der photochemischen Reaktionsdynamik spielen.^[58]

2.3 Clusterexperimente

2.3.1 Clusterbildung

Kapitel 6 und 7 dieser Arbeit beschäftigen sich mit homogenen Clustern, die bei der adiabatischen Expansion ins Vakuum gebildet werden. Diese können mit Hilfe der Massenselektivität von Molekularstrahl-Experimenten spektroskopisch untersucht werden. Cluster sind allgemein Aggregate von schwach gebundenen Molekülen, in denen jedes Molekül annähernd die Struktur behält, die es auch als isoliertes Molekül aufweist. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind Cluster meist nur bei kalten Bedingungen stabil.^[61] Beispielsweise beträgt die

Bindungsenergie des NO-Dimers 710 cm^{-1} ^[62] und die des Benzoldimers 560 cm^{-1} .^[63] Für ionische Cluster liegt diese, aufgrund zusätzlicher elektrostatischer Wechselwirkungen, oberhalb von 5000 cm^{-1} ($(\text{C}_2\text{H}_4)_2^+$: 6400 cm^{-1}).^[61] Die Clusterbildung innerhalb eines Molekularstrahls wurde 1956 zum ersten Mal beobachtet.^[64] Aggregate entstehen, wenn die Kühlung durch einen Drei-Körper-Stoß für eine Stabilisierung ausreicht. Ein erster Stoß zwischen zwei Probenmolekülen führt zur Ausbildung des Clusters und ein weiterer Stoß mit einem Trägergasmolekül zu dessen Kühlung. Die spektroskopische Untersuchung molekularer Aggregate bei isolierten Bedingungen bietet die Möglichkeit zwischenmolekulare Wechselwirkungen im Detail zu studieren, die in kondensierter Materie nicht gegeben sind, da kleine, organisierte Cluster bei tiefen internen Temperaturen erzeugt werden können.^[65]

Experimentell kann die Clusterbildung durch geeignete Wahl der Expansionsbedingungen gefördert werden. Allerdings ist es schwierig, die Größenverteilung innerhalb eines Molekularstrahls zu kontrollieren. Zusätzlich ergeben sich oftmals mehrere mögliche Anordnungen für ein Cluster, die energetisch nahe beieinanderliegen. Die gezielte Bildung eines Isomers ist dann nahezu ausgeschlossen. Die Parameter, mit denen die Größenverteilung eingestellt werden kann, sind die Temperatur im Probengefäß, der Hintergrunddruck des Trägergases, die Art des Gases, der Düsendurchmesser des Pulsventils und dessen Geometrie, der Abstand des Pulsventils zum Skimmer, der Skimmerdurchmesser und die zeitliche Verzögerung des Molekularstrahls zum Laserpuls. Allgemein kann man sagen, dass eine Erhöhung der Probengefäßtemperatur zu einer höheren Clusterwahrscheinlichkeit führt, da mehr Moleküle in die Gasphase gelangen. Der Hintergrunddruck bestimmt die Verdünnung der Probenmoleküle im Trägergas. Bei höherer Verdünnung werden weniger und kleinere Aggregate zu beobachten sein. Bei kleineren Hintergrunddrücken ist hingegen die Dichte der zu untersuchenden Teilchen größer und es kommt vermehrt zu Stößen und damit zur Ausbildung von Clustern. Typische Düsen, die für Clusterexperimente benutzt werden, sind konische Düsen oder auch Lavaldüsen.^[22,64,66] Im gepulsten Molekularstrahl kann die Clusterverteilung ebenso durch die Verzögerung zwischen Pulsventil und Laserpuls eingestellt werden. Da die Wahrscheinlichkeit der Clusterbildung dem Gasdruck folgt, ist in der Mitte eines Molekularpulses die größte Anzahl an Clustern zu erwarten. Am Anfang und Ende hingegen bilden sich weniger Aggregate aus.^[22]

Eine Herausforderung, die sich in Clusterexperimenten ergibt, sind Fragmentationsprozesse, die durch Photoanregung auftreten. So können größere Clusterionen in kleinere dissoziieren und dadurch deren Massensignal beeinflussen.^[22,67] Purnell *et al.* geben zwei verschiedene Möglichkeiten der Dissoziation an.^[22,68] Einen Absorptions-Dissoziations-Ionisations (ADI) Mechanismus, bei dem das neutrale Molekül im angeregten Zustand dissoziiert und einen Absorptions-Ionisations-Disso-

zations (AID) Mechanismus, bei dem das Molekül im ionischen Zustand dissoziiert. Letzterer entspricht der Dissoziativen Photoionisation (DPI). Das Clusterionensignal $(A)_{n-1}$ (bestehend aus $n-1$ Molekülen A) kann so durch die Fragmentationsprozesse der Cluster $(A)_n$ beeinflusst werden und stellt eine Überlagerung verschiedener zeitabhängiger Prozesse dar.^[22]

Die Clusterbildung resultiert aus intermolekularen Kräften zwischen den Molekülen, die daher auch *van der Waals(vdW)*-Cluster genannt werden. Im Gegensatz zu chemischen Bindungen sind intermolekulare Ww dadurch gekennzeichnet, dass sie deutlich schwächer und die Abstände der wechselwirkenden Teilchen deutlich größer sind. Intermolekulare Kräfte können in lang- und kurzreichweitige Ww eingeteilt werden. Bei ersteren verhält sich die Wechselwirkung indirekt proportional zum Abstand R der beteiligten Spezies ($E \sim R^{-n}$). Die kurzreichweitigen Interaktionen treten bei Abständen auf, bei denen die Wellenfunktionen überlappen. Derartige Energien nehmen exponentiell mit dem Abstand ab ($E \sim e^{-\alpha R}$).^[69]

Die Summe aller intermolekularen Ww setzt sich aus attraktiven und repulsiven Komponenten zusammen. Letztere kommen vor allem durch das Pauli-Ausschlussprinzip, das die Elektronen davon abhält, von einem Molekül in den besetzten Bereich eines anderen überzugehen zustande.^[70] Die attraktiven Kräfte setzen sich aus der elektrostatischen Energie E_{EL} , der Induktionsenergie E_{In} und der Dispersionsenergie E_{Disp} zusammen.^[70]

Elektrostatische Kräfte resultieren aus der Ww zwischen den permanenten oder induzierten elektrischen Multipolmomenten der beteiligten Moleküle. Dispersionskräfte hingegen sind die Folge der wechselseitigen Polarisierung der Ladungsdichten von zwei Clusterpartnern.^[70] Die Stärke dieser Kraft hängt damit von der Polarisierbarkeit der Moleküle ab. Speziell bei der Ausbildung von Dimeren polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs), die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, kommt E_{Disp} eine entscheidende Bedeutung zu.^[71]

Neben den genannten Kräften können in Elektronen-Donor-Akzeptor-Clustern Ladungs-Transfer-Kräfte (englisch: charge-transfer) E_{CT} auftreten, wenn Ladung teilweise von einem Molekül auf ein anderes übergeht.^[72] Eine weitere Kraft, die aufgrund ihrer Stärke sogar als Bindung bezeichnet wird, ist die Wasserstoffbrückenbindung, die ebenfalls Cluster stabilisieren kann. Eine ausführliche Beschreibung der genannten Kräfte findet sich im Buch *Intermolecular and Surface Forces* von Jacob N. Israelachvili.^[73]

2.4 Excimere

In den Kapiteln 6 und 7 dieser Arbeit werden frequenz- und zeitaufgelöste Experimente am Pyren bzw. 2-Hydroxypyrendimer beschrieben und diskutiert. Ein wichtiger

Punkt ist dabei die Ausbildung von Excimeren, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Die Ausbildung schwach gebundener van der Waals (vdW)-Dimere und höherer Cluster bei niedrigen internen Temperaturen kann dazu ausgenutzt werden, um Excimere in der Gasphase zu bilden und diese zu studieren.^[74] Aromatische Excimere (aus dem Englischen: excited dimer) bilden sich nach der elektronischen Anregung eines Monomers. Im Grundzustand haben diese einen schwach gebundenen (in Lösung oftmals nicht bindenden) Charakter und erst im angeregten Zustand entsteht eine bindende Wechselwirkung. Die damit verbundene Änderung der Gleichgewichtsgeometrie ist Ursache für die breiten, rotverschobenen Emissionsspektren, die häufig als Nachweis für die Excimerbildung herangezogen werden.^[75] Beispielsweise besitzt das Benzoldimer im Grundzustand eine Bindungsenergie von 2.6 kcal/mol und im ersten angeregten Zustand von 8.1 kcal/mol.^[76,77] Förster und Kasper waren die ersten, die eine rotverschobene Emission in hochkonzentrierten Pyrenlösungen auf die Bildung eines gebundenen Excimers zurückführten.^[15] Die starke Wechselwirkung im angeregten Zustand entsteht durch Kopplung zwischen angeregten und Charge-Transfer Zuständen.^[75,78]

In Lösung ist die Excimerbildung oftmals diffusionskontrolliert, was bedeutet, dass sie durch den Stoß eines angeregten Moleküls mit einem weiteren Molekül, das sich noch im Grundzustand befindet, abläuft. In Molekularstrahlexperimenten liegt hingegen eine andere Situation vor. Die Excimerbildung findet nicht durch Diffusion statt, sondern es liegen präassoziierte vdW-Dimere vor, die nach Photoanregung ein Excimer bilden. Die Potentialkurve der vdW-Dimere besitzt im Grundzustand ein flaches Minimum mit relativ großem Abstand der Monomereinheiten zueinander. Die vertikale Anregung (nach dem *Franck-Condon Prinzip*) populierte einen lokalen angeregten Zustand (LE, vgl. Abbildung 2.8, Engl.: locally excited state) in der *Franck-Condon Region*. Von diesem liegen prinzipiell zwei nicht unterscheidbare Zustände vor, da die Anregung sowohl in dem einen Monomer, als auch im anderen Monomer stattfinden kann.^[79]

Durch Koppeln dieser beiden Zustände werden zwei sogenannte Exciton-Resonanz-Zustände (ER) ausgebildet. In Abbildung 2.8 ist lediglich der energetisch tiefer liegende diabatische Zustand der beiden gezeigt. Dieser wird zusätzlich zur schwachen vdW-Wechselwirkung durch die bei der Anregung entstehenden Wechselwirkungen stabilisiert. Die beiden Charge-Transfer (CR)-Zustände, bei denen im Grenzfall ein Elektron von einem Monomer zum anderen übergeht, sind ebenfalls in der Betrachtung des Excimerzustands zu beachten. Diese koppeln ebenso und bilden analog zu den ER-Zuständen zwei CR-Zustände, von denen ebenfalls nur der energetisch niedrigere gezeigt ist. CR-Zustände erfahren bei kleineren Monomerabständen eine Stabilisierung durch Coulombkräfte, weshalb diese ein Potentialminimum bei die-

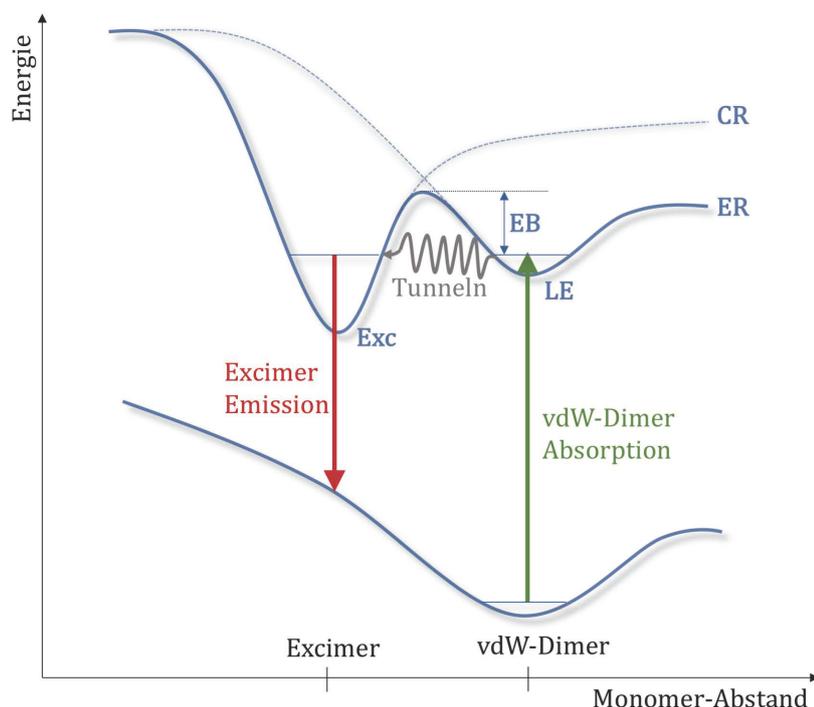


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Excimerbildung aus einem präasoziierten vdW-Dimer. Exc: Excimerzustand, EB: Energiebarriere, CR: Charge-Transfer-Zustand, ER: Exciton-Resonanz-Zustand, LE: lokaler angeregter Zustand. Angelehnt an Yip *et al.*^[75]

sen Monomerabständen besitzen. Durch Wechselwirkungen mit den ER-Zuständen ergibt sich eine adiabatische Potentialfläche mit zwei Potentialminima (durchgezogene Linie in Abbildung 2.8), einem lokalen Minimum (entsprechend dem LE-Zustand) und einem globalen Minimum (entsprechend dem Excimerzustand). Der nichtstrahlende Übergang vom LE- in den Excimerzustand kann mittels Tunneln durch die Energiebarriere, oder auch mittels Überwinden der Energiebarriere (EB) erfolgen. In Emissionsspektren kann dieser Prozess durch die rotverschobene und unstrukturierte Emission beobachtet werden.^[75] Die Zeitkonstante für die Excimerbildung wird demnach entscheidend von der Geometrieänderung und der Energiebarriere beeinflusst. Die Fluoreszenz aus dem Excimerzustand ist oft sehr schnell (unterhalb der Zeitauflösung von ns-Experimenten) zu beobachten, was darauf hindeutet, dass der Franck-Condon angeregte LE-Zustand seine Geometrie schnell ändert.^[74] Die erste in der Gasphase beobachtete Excimeremission war die des Fluorendimers, wobei festgestellt wurde, dass dessen Fluoreszenz mit 60 ns deutlich länger anhält als die des Monomers (20 ns).^[80] Lange Fluoreszenzzeiten im ns-Bereich zeigen beispielsweise auch die Dimere von Naphthalin, Anthracen und Dibenzofuran.^[74] Am Naphthalindimer wurde die Excimerlebensdauer, neben der Aufzeichnung der Excimerfluoreszenz,

mit weiteren Methoden bestimmt. Aufgrund des repulsiven Charakters des Grundzustands fragmentiert das Excimer beim Übergang vom Excimer- in den Grundzustand des vdW-Dimers. Über die Anstiegszeit der Fluoreszenz der Monomerfragmente konnte so die Abklingzeit des Excimers aufgenommen werden. Eine weitere Methode beruhte auf der NIR-Absorption des Excimers, die zur Photodissoziation führt. Ein erstes Photon im UV-Bereich regt dabei das vdW-Dimer an, das Excimer wird gebildet. Ein NIR-Photon führt anschließend zur Dissoziation. Die Fluoreszenz der entstehenden Monomerfragmente kann gemessen werden und so können Rückschlüsse auf die Lebensdauer des Excimers gezogen werden.^[74]

Im Gegensatz zu den beschriebenen Lebensdauermessungen der Excimere werden in Kapitel 6 zeitaufgelöste Experimente vorgestellt, welche die Bildungszeit des Excimers, also den Übergang vom LE- in den Exc-Zustand (vgl. Abbildung 2.8), spektroskopisch beobachten. Die Bildungszeiten liegen je nach Geometrieänderung auf der ps-Zeitskala und darunter. Für das Benzoldimer liegt die Bildungskonstante am Ursprung des S_1 -Zustands beispielsweise bei 18 ps.^[79]

3 Kapitel 3

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Pikosekunden Lasersystem für Gasphasen-Spektroskopie

Der Großteil der Experimente dieser Arbeit wurde mit einem Pikosekunden Lasersystem der Firma *Ekspla* durchgeführt. Dieses kommerziell erhältliche System besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten. Dem Laser selbst, einer Harmonischen Einheit (HE) und einem Optischen Parametrischen Generator (OPG). Durch den OPG können Pulse im Bereich von 210-2300 nm mit einer von der Wellenlänge abhängigen Bandenbreite von $10\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ erzeugt werden. Außerdem ist eine Verzögerungsstrecke (Delay-Stage) im Aufbau integriert, mit welcher die Abfrage-Pulse bei zeitaufgelösten Experimenten verzögert werden können. Ein schematischer Aufbau des kompletten Systems ist Abbildung 3.1 zu entnehmen. Das Lasersystem besitzt seinen wesentlichen Vorteil darin, dass sowohl eine sehr gute zeitliche als auch spektrale Auflösung möglich ist. Insofern es die Lebensdauern, Absorptionsquerschnitte etc. zulassen, können mit diesem Messaufbau einzelne vibronische Banden von elektronisch angeregten Zuständen aufgelöst und getrennt voneinander zeitaufgelöst untersucht werden. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten genauer beschrieben. Für eine detailreichere Erklärung sei an dieser Stelle auf die Dissertation von Dr. Thiemo Gerbich verwiesen, in der die Inbetriebnahme des Lasersystems beschrieben ist.^[29]

3.1.1 Nd:YLF-Laser

Das Modell *PL3143* der Firma *Ekspla* ist ein durch Blitzlampen gepulster Laser, der als aktives Medium Nd:YLF-Kristalle (Neodym-dotiertes Yttrium-Lithiumfluorid) besitzt. Er erzeugt Pulse mit einer Repetitionsrate von 10 Hz und einer fundamentalen Wellenlänge von 1053 nm. Der Laser an sich besteht aus drei Komponenten: Dem Master Oszillator (MO), dem Regenerativen Verstärker (RV, Resonator) und dem Leistungs-Verstärker (LV).

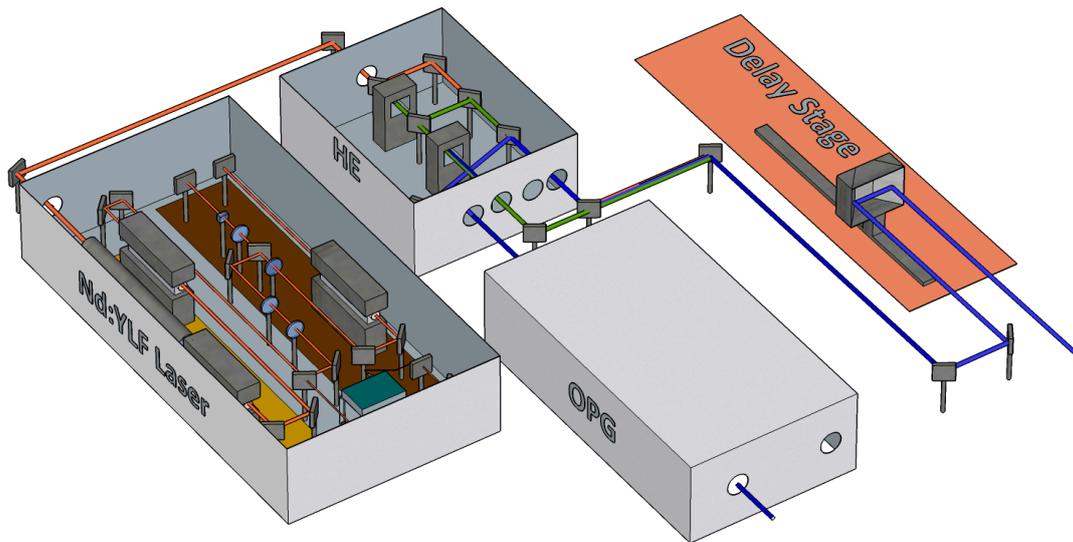


Abbildung 3.1: Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Pikosekunden Lasersystems der Firma *Ekspla*, bestehend aus einem Nd:YLF Laser, einer Harmonischen Einheit (HE), einem Optischen Parametrischen Generator (OPG) und einer Delay-Stage.

Der MO ist ein modengekoppelter Nd:YLF-Faserlaser der Firma *MPB Communications Inc.*, welcher Pulse von kurzer Dauer (<100 ps) und geringer Energie (<10 nJ) mit einer Repetitionsrate von 30 MHz erzeugt. Nach Passieren zweier Faraday-Rotatoren (FR) und einer Pockels-Zelle (PZ) werden die Pulse in einen Resonator eingekoppelt und dort in einem von zwei Blitzlampen gepulsten Nd:YLF-Stab verstärkt. Sobald der durch aktive Modenkopplung auf etwa 10 ps verkürzte Puls (ca. 700 μ J) den Resonator 60-65 Mal durchlaufen hat, wird er über eine PZ mit einer Repetitionsrate von 10 Hz aus diesem ausgekoppelt (vgl. Abbildung 3.2).

Daraufhin werden die Pulse wiederum in zwei Nd:YLF-Kristallen, welche durch Blitzlampen gepumpt werden, verstärkt. Zudem wird das Strahlprofil der Pulse optimiert, indem der Strahl mehrmals durch Lochblenden sowie in eine Vakuumröhre fokussiert wird (Raumfiltern, *spatial filtering*). Nach der ersten Verstärkung besitzen die Pulse eine Energie von ca. 2.5 mJ, die dann nochmals auf ca. 20 mJ verstärkt werden. Prinzipiell ist es mit dem Laser möglich, Pulsenergien von 40 mJ zu erreichen. Für den normalen Messbetrieb ist dies aber nicht erforderlich. Die Spannungen an den Blitzlampen sollten so eingestellt werden, dass eine Ausgangsleistung von ca. 20 mJ erreicht und so die Lebensdauer der Blitzlampen erhöht wird. Ebenfalls kann damit die Gefahr einer Beschädigung optischer Komponenten verringert werden.

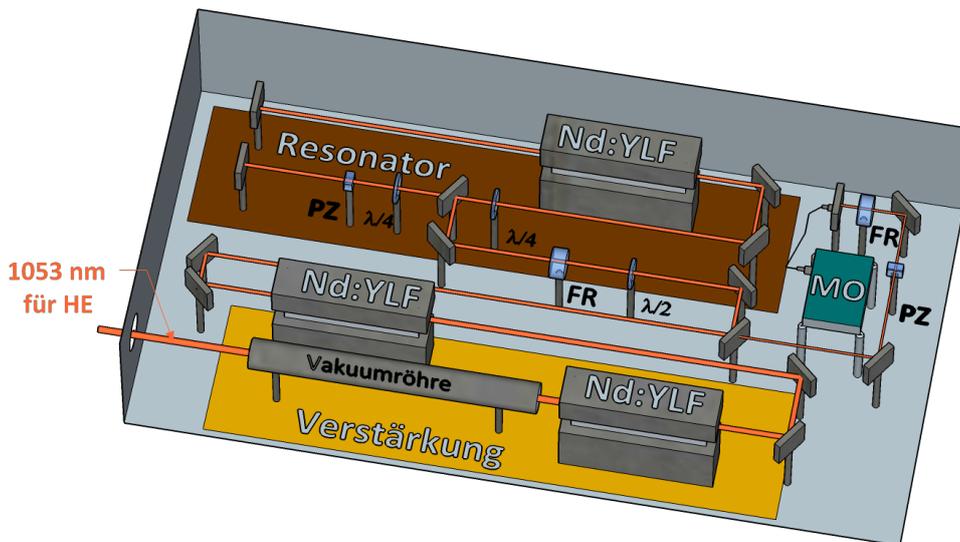


Abbildung 3.2: Schematische 3D-Zeichnung des Nd:YLF-Lasers. FR: Faraday Rotator, PZ: Pockels-Zelle, $\lambda/4$: Lambda-Viertel Platte, $\lambda/2$: Lambda-Halbe Platte.

3.1.2 Harmonische Einheit

Die Harmonische Einheit *H400* dient dazu, aus der fundamentalen Wellenlänge des Nd:YLF-Lasers (1053 nm) durch Frequenz-Verdoppelung und Frequenz-Mischung die zweite (527 nm, grün) und dritte (351 nm, blau) Harmonische zu erzeugen. Dafür werden die fundamentalen Pulse durch zwei nicht-lineare KD*P-Kristalle (Kaliumdideuteriumphosphat) geleitet (vgl. Abbildung 3.3). Im ersten Kristall (SHG) erfolgt durch Frequenz-Verdoppelung die Erzeugung der 527 nm Pulse. Im zweiten Kristall (THG) entstehen durch Frequenz-Mischung aus der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen die 351 nm. Der Großteil der so generierten dritten Harmonischen (ca. 6 mJ) wird über einen Strahlteiler (BS) in den OPG geleitet, um durchstimmbare Pulse zu erzeugen. Der restliche Teil kann, wie auch die zweite Harmonische und die Fundamentale, über die Delay-Stage geleitet und so als Abfrage-Puls in zeitaufgelösten Experimenten benutzt werden.

3.1.3 Optischer Parametrischer Generator

Der OPG *PG401-SH* erzeugt aus der dritten Harmonischen (ca. 6 mJ) durchstimmbare ps-Laserpulse im Bereich von 210-2300 nm. Das System kann in zwei Komponenten unterteilt werden. Zum einen in den Parametrischen Generator (PG), der wiederum aus einem double-pass Optischen Parametrischen Oszillator (OPO) und einem single-pass Optischen Parametrischen Verstärker (OPA) besteht. Zum anderen in eine Einheit (SHG), welche die zweite Harmonische aus den vorher erzeugten Wellenlängen generiert. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

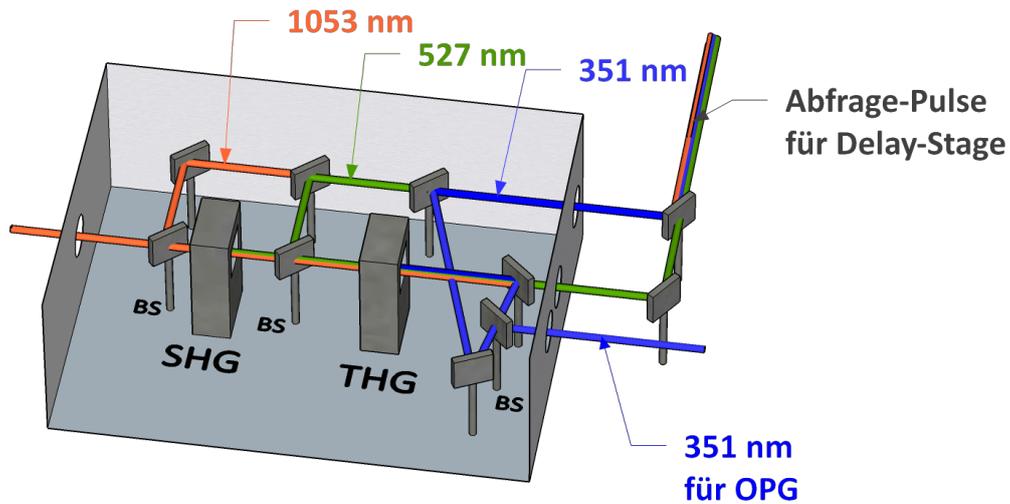


Abbildung 3.3: Schematische 3D-Zeichnung der Harmonischen Einheit. SHG: Second Harmonic Generation, THG: Third Harmonic Generation, BS: Strahlteiler.

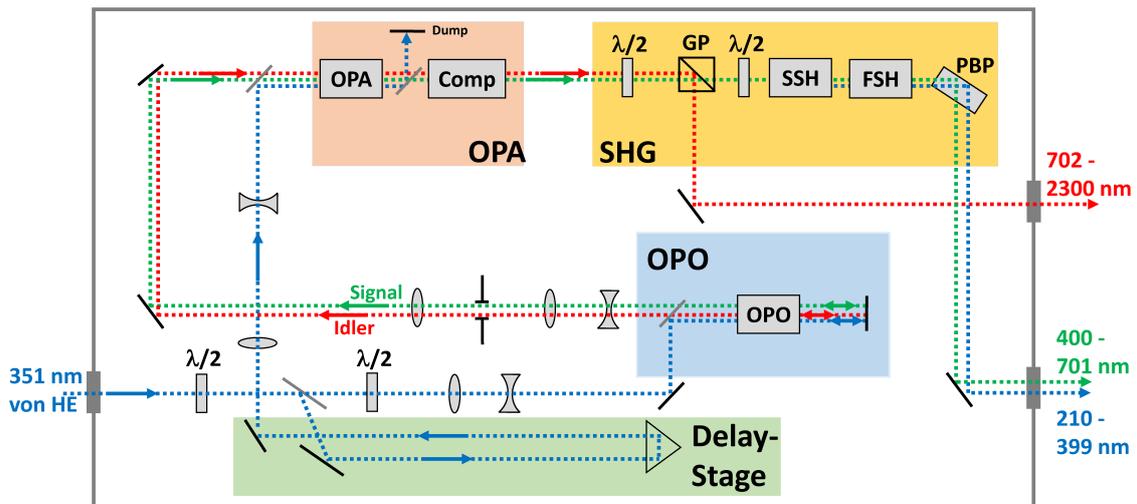


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau des OPGs (Optischer Parametrischer Generator) zur Erzeugung durchstimmbarer Pump-Pulse im Bereich von 210-2300 nm.

Der Pump-Strahl wird zu Beginn des OPGs in zwei Teile aufgetrennt. Der größere Teil wird über eine Delay-Stage (grün) geschickt, der andere Teil wird zum OPO (BBO-Kristall, Typ II, blau) geleitet. Dort werden beim zweimaligen Durchlaufen des Kristalls (double-pass) sogenannte Signal- und Idler-Pulse erzeugt. Durch Drehen des doppelbrechenden BBO-Kristalls (Phasenanpassungs-Winkel) kann eingestellt wer-

den, welche Wellenlängen im Kristall erzeugt werden. Zusammen mit dem Teil der dritten Harmonischen, der über die Delay-Stage gelaufen ist, werden die Pulse des OPO im OPA (rot) verstärkt. Hierfür werden diese in einem BBO-Kristall (Typ II) kollinear überlappt (single-pass). Die Delay-Stage sorgt dafür, dass beide Pulse zeitgleich im Kristall ankommen. Die für die Verstärkung notwendige Phasenanpassung erfolgt durch die Orientierung des Kristalls. Ein Strahlteiler trennt dann die 351 nm Pump-Pulse ab. Zusätzlich zum OPA-Kristall ist ein weiterer BBO-Kristall (Comp) in den Strahlgang eingebaut, der als Kompensator dient und den beim Passieren der Kristalle auftretenden Strahlversatz ausgleicht. Die verstärkten Signal (410-709 nm)- und Idler (710-2300 nm)-Pulse weisen Energien von bis zu 1.1 mJ (500 nm) auf. Die Idler-Pulse werden anschließend über ein Glan-Taylor Prisma (GP) aus dem Strahlgang ausgekoppelt.

Die SHG-Einheit (gelb) ermöglicht die Frequenz-Verdoppelung der Pulse, um so Wellenlängen im Bereich von 210-399 nm zu generieren. Der SSH (second second harmonic)-Kristall (BBO, Typ I) erzeugt Pulse im Bereich von 250-399 nm, der FSH (first second harmonic)-Kristall (BBO, Typ I) im Bereich von 210-250 nm. Die Pulsenergien, die bei der Frequenz-Verdoppelung entstehen, liegen im Bereich von 30-130 μ J. Die Pulse werden über ein Pellin-Broca-Prisma (PBP) aus dem OPG ausgekoppelt.

3.2 Gasphasen-Apparatur

Für einige Experimente dieser Arbeit wurde ein bereits vorhandenes Gasphasen-Setup verwendet. Der genaue Aufbau kann der Diplomarbeit von Dr. Christof Schon entnommen werden.^[81] Die Apparatur besteht aus zwei Kammern, welche durch ein Gate miteinander verbunden sind (vgl. Abbildung 3.5).

Die Vorkammer (VK) wird durch eine Turbopumpe, die Hauptkammer (HK) durch zwei Turbopumpen evakuiert, um das nötige Hochvakuum für Molekularstrahlexperimente zu gewährleisten. In der VK werden die Probenmoleküle in die Gasphase gebracht und über ein Pulsventil mit einer Repetitionsrate von 10 Hz in das Vakuum expandiert. Die verwendeten Molekularstrahlquellen werden im Abschnitt 3.3.3 genauer betrachtet. Während der Messung liegt das Vakuum in der VK typischerweise im Bereich von $1-2 \times 10^{-5}$ mbar. Der Molekularstrahl trifft auf einen Skimmer, der den kältesten Teil des Strahls herausfiltert (vgl. Kapitel 2.1.1) und diesen bei geöffnetem Gate in die Hauptkammer passieren lässt. Zwischen zwei Edelstahlplatten kreuzen dann Anrege- und Abfrage-Puls den Molekularstrahl und erzeugen durch einen REM-PI Prozess positiv geladene Ionen. Diese werden durch die Ionenoptik senkrecht nach oben beschleunigt und in einem TOF-Massenspektrometer nachgewiesen. Der Detektor besteht aus zwei MCPs (Mikrokanal-Platten) und einer Anode. Das TOF-Signal

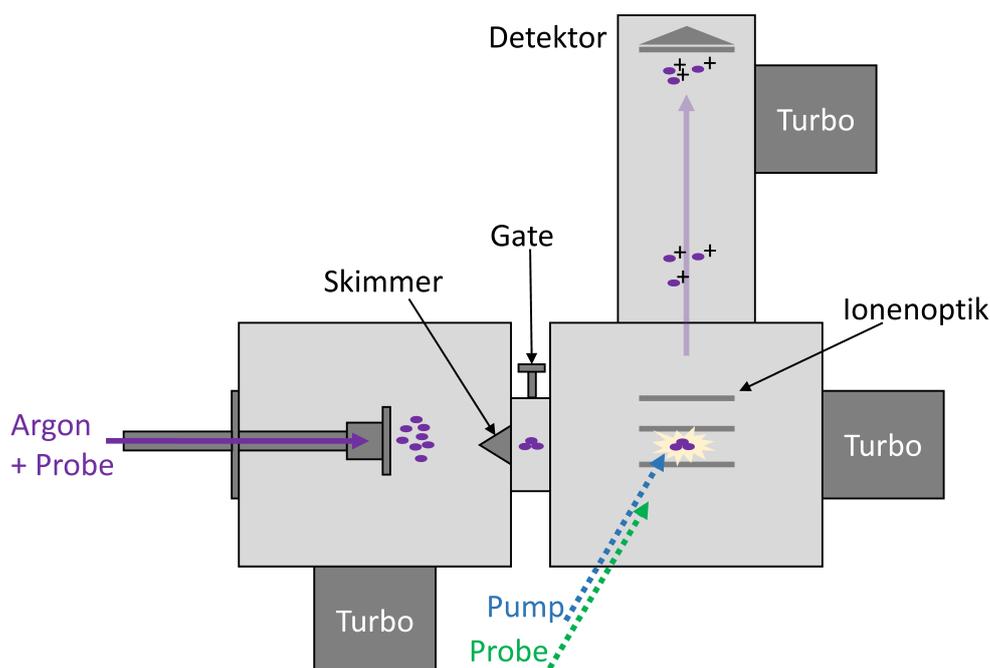


Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der bereits vorhandenen Vakuumanlage.

wird über ein Oszilloskop ausgelesen. Mit diesem bestehenden Setup wurden Experimente am 1,8-Naphthalimid (Kapitel 4), einem N-Heterocyclischen Carben (Kapitel 5), am Pyren (Kapitel 6) und am 2-Hydroxypyren (Kapitel 7) durchgeführt.

3.3 Aufbau und Inbetriebnahme der neuen Imaging-Gasphasen-Apparatur

Neben den Experimenten, die in der vorhandenen Apparatur durchgeführt wurden, wurde eine neue Gasphasen-Apparatur für zeitaufgelöstes Photoelektronen-Imaging aufgebaut. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten dieses Messaufbaus beschrieben. Ebenso wird die Inbetriebnahme mit einem vorübergehend eingebauten MCP-Detektor ohne bildgebenden Phosphorschirm erläutert sowie der Einbau des Imaging-Detektors inklusive μ -Metall, das zur Abschirmung des Erdmagnetfelds dient.

3.3.1 Vakuumkomponenten

Die neue Apparatur besteht aus zwei identischen Aluminiumblöcken (Vor- und Hauptkammer, VK/HK), die in der Feinmechanik-Werkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Würzburg hergestellt wurden. Dieser mo-

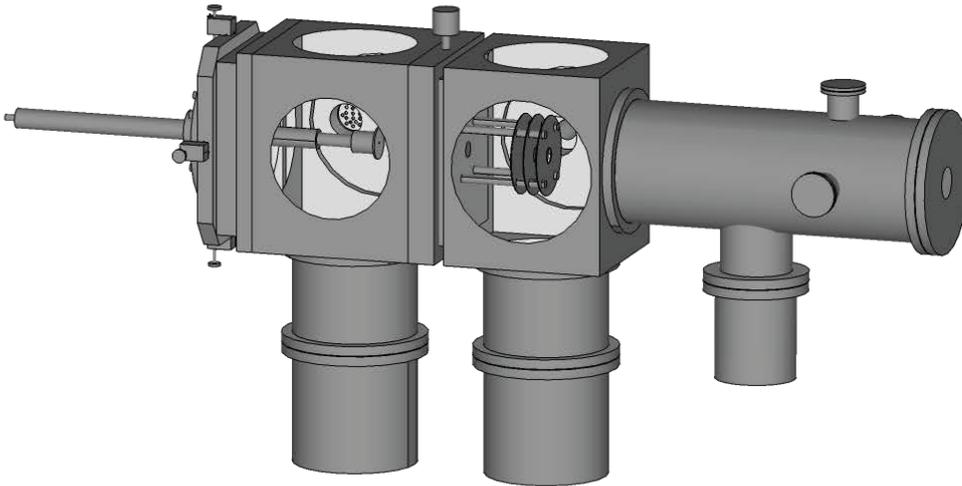


Abbildung 3.6: 3D-Darstellung der neu entwickelten und aufgebauten PEI-Apparatur.

dulare Aufbau ermöglicht eine nachträgliche Erweiterung der Apparatur um weitere Kammern und hat den großen Vorteil einer kompakten Bauweise. Auftretende Wege, wie beispielsweise zwischen Skimmer und Ionisationsort, werden so minimiert. Die quaderförmigen Kammern sind in Abbildung 3.7 dargestellt.



Abbildung 3.7: Quaderförmige Kammern aus Aluminium (25x20x25 cm, HxBxT), die durch ein Gate miteinander verbunden sind.

An jeder Seite befindet sich ein DN 160 ISO-K Loch mit 153 mm Durchmesser. Fünf der sechs Seiten besitzen vier Sackgewinde zur Befestigung von Flanschen. Die sechste Seite (Unterseite) hat 12 Gewinde, um Turbopumpen mit der nötigen Anzahl an Pratzen (mindestens 8) zu montieren. Beide Kammern sind über ein Gate mitein-

ander verbunden, welches ein getrenntes Evakuieren und Belüften ermöglicht. Auf der VK-Seite des Gates ist ein selbst hergestellter Skimmer aus Nickel verschraubt.

An der VK ist neben der Molekularstrahlquelle ein modifizierter Blindflansch mit zwei DN 40 ISO-KF Anschlüssen befestigt, wovon einer zum Anbringen einer Vakuum-Messröhre benutzt wird. Der zweite könnte in Verbindung mit einem entsprechenden Fenster für Photolyse-Experimente genutzt werden. Die beiden übrigen Seiten sind durch Acrylglas-Blindflansche verschlossen, um einen ungehinderten Blick in das Innere der Apparatur zu ermöglichen.

Die HK wird seitlich durch zwei Blindflansche verschlossen. In einen dieser Flansche sind, neben einem Fenster für den Laserstrahl, Durchführungen zur Spannungsversorgung der Ionenoptik angebracht (4 x SHV 5 kV, 1 x BNC). Der gegenüberliegende Flansch verfügt über eine VUV-Gaszelle. In diese kann beispielsweise Xenongas eingefüllt werden und VUV-Strahlung durch Frequenzverdreifung erzeugt werden. Zur Hauptkammer gehört ein 400 mm langes DN 160 ISO-K Rohr, das als Driftstrecke für die beschleunigten Teilchen dient. Dieses wurde bei der Firma *Welch by Gardner Denver* speziell für die Apparatur angefertigt. Es verfügt seitlich über drei DN 40 ISO-KF Adapter, von denen einer zum Anschluss eines Druckmessgeräts genutzt wird. Außerdem ist über einen DN 100 ISO-K Flansch eine Turbopumpe angebracht.

3.3.2 Vakuumerzeugung

Beide Kammern werden getrennt voneinander durch einen Vorpumpen-Turbopumpen-Aufbau evakuiert.

Vorkammer

Das nötige Vorvakuum liefert eine zweistufige *Edwards* E2M8 Drehschieberpumpe. Ihr Saugvermögen ist laut Herstellerangaben $9.5 \text{ m}^3/\text{h}$. Sie erreicht einen minimalen Enddruck von 1×10^{-3} mbar. Das Öl in der Pumpe sollte mindestens zwei Mal im Jahr gewechselt werden. Als Pumpenöl empfiehlt sich das *Pfeiffer* P3-Mineralöl. Bei starker Verschmutzung des Öls, wozu es durch den Einsatz einer Pyrolysequelle kommt (kann visuell über die Ölstandanzeige abgeschätzt werden), sollte dieses öfter gewechselt werden. Das Hochvakuum wird im Zusammenspiel mit einer *Pfeiffer* HiPace 700 Turbomolekularpumpe erzeugt. Sobald der Vordruck wenige 10^{-2} mbar beträgt, kann diese über den DCU 400 Controller eingeschalten werden. Die Hochlaufzeit beträgt zwei Minuten, das Saugvermögen für Argon liegt bei 665 l/s . Die Entwicklung des Vakuums nach Anschalten der Turbopumpe ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

Der Enddruck beträgt bei ausgeschaltetem Pulsventil $<6 \times 10^{-8}$ mbar. Die HiPace 700 Pumpe wird über einen Lüfter gekühlt, der sich automatisch bei Betrieb der

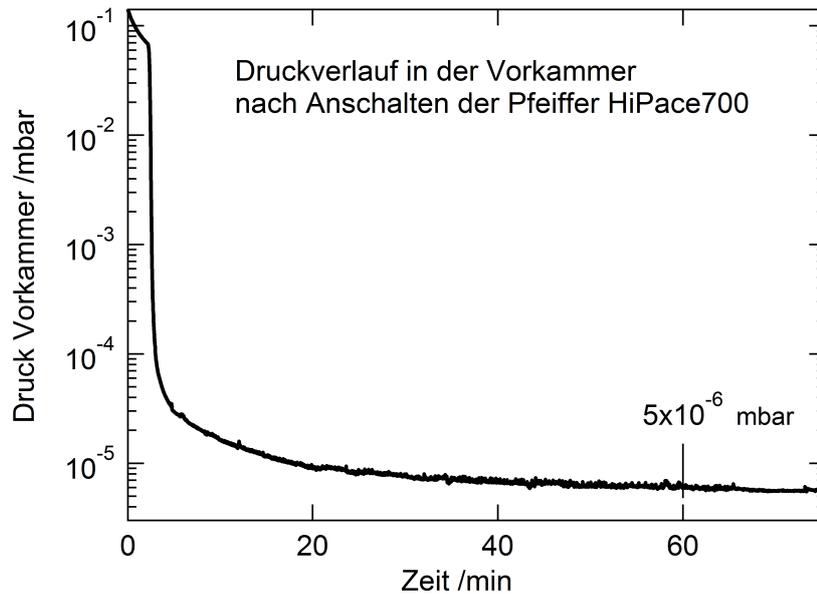


Abbildung 3.8: Druckverlauf in der Vorkammer der PEI-Apparatur nach Anschalten der Turbomolekularpumpe.

Turbopumpe einschaltet. Eine Wasserkühlung ist nur bei höheren als im Labor herrschenden Umgebungstemperaturen nötig. Im Normalbetrieb läuft die Turbopumpe mit 80 % ihrer maximalen Drehzahl, was eine längere Haltbarkeit gewährleisten soll. Einige Kenngrößen der verwendeten Turbopumpen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Über Nacht sollte die Pumpe in den Standby-Modus geschaltet werden. Die VK kann über ein an der Turbopumpe angebrachtes Flutventil belüftet werden. Der Flutvorgang ist automatisiert und setzt zeitverzögert nach dem Ausschalten der Pumpe ein. Zunächst läuft die Pumpe bis zum Erreichen von 50 % der maximalen Drehzahl langsam aus. Danach sorgt das Flutventil für ein schonendes Belüften und Herunterfahren der Vorkammer bzw. Turbopumpe. Die Vorpumpe sollte dabei immer angeschaltet bleiben, da kein Sicherheitsventil zwischen Turbo- und Vorpumpe eingebaut ist. So wird verhindert, dass Vorpumpenöl oder Betriebsmittelspeicher der Turbopumpe in die Rotorblätter und die VK gelangen. Sobald die Pumpe zum Stillstand gekommen ist schaltet man die *Edwards*-Pumpe aus und belüftet über ein separates Ventil an der VK.

Im Anschluss an diese Arbeit wurde die Drehschieberpumpe durch eine *Edwards* nXDS15i Scroll-Pumpe ersetzt, so dass auch in der Vorkammer ein ölfreies Vakuum erzeugt werden kann. Sämtliche Experimente dieser Arbeit wurden aber mit den hier beschriebenen Pumpen durchgeführt.

	Vorkammer	Hauptkammer	
	Pfeiffer HiPace 700	Varian V550	Edwards nEXT240
Anschlussflansch	DN 160 ISO-K	DN 160 ISO-K	DN 100 ISO-K
Max. Saugvermögen (N ₂)	685 l/s	550 l/s	240 l/s
Minimaler Enddruck	$<1 \times 10^{-7}$ mbar	$<1 \times 10^{-10}$ mbar (CF-Flansch)	$<6 \times 10^{-8}$ mbar
Anlaufzeit	120 s	<3 min bzw. 80 min im Soft-Start Modus	115 s
Max. Rotationsgeschwindigkeit	49200 Upm	42000 Upm	60000 Upm
Wartung Betriebsmittelspeicher	Alle 4 Jahre	nein	Alle 2 Jahre
Wartung Lager	Alle 4 Jahre	k. A.	Alle 4 Jahre
Lebensdauer Rotor	k. A.	k. A.	40000-50000 Beschleunigungszyklen bzw. 10 Jahre

Tabelle 3.1: Kenngrößen der verwendeten Turbomolekularpumpen (Herstellerangaben).

Hauptkammer

Die Vorpumpe der Hauptkammer ist eine ölfreie Wälzkolbenpumpe (*Adixen by Pfeiffer Vacuum ACP28*), die ein Vakuum von maximal 3×10^{-2} mbar erzeugt. Der große Vorteil dieser Pumpe besteht darin, dass ein sauberes, ölfreies Vakuum erzeugt wird und eine Rückströmung von Ölpartikeln nicht möglich ist. Das Wartungsintervall liegt nach Herstellerangaben bei 2.5 Jahren. Wälzkolbenpumpen sind sehr laut. Daher ist am Gasaustrittsstutzen ein Schalldämpfer aufgesetzt und die komplette Pumpe in eine NRC40 Schallschutzhaube eingebaut. An der Apparatur erzielt die Pumpe ein Vakuum von 5×10^{-2} mbar. Sobald der Druck in dieser Größenordnung liegt, sollte zunächst die *Edwards nEXT240* Turbomolekularpumpe am Flugrohr angeschaltet werden (Drücken der linken Taste am Turbo and Active Gauge (TAG)-Controller). Ein angebrachter Luftkühler startet gleichzeitig und sorgt für ausreichende Kühlung der

3.3. Aufbau und Inbetriebnahme der neuen Imaging-Gasphasen-Apparatur

Pumpe. Die nEXT240 Pumpe läuft kontinuierlich auf 80 % ihrer maximalen Leistung. Einen Standby-Modus gibt es nicht. Das automatische Belüftungsventil (TAV-Ventil) ist nicht montiert, da es sonst zu Problemen mit der ebenfalls an der Hauptkammer angeschlossenen *Varian* V550 Turbopumpe kommen kann. Die *Varian* Pumpe wird kurz nach dem Start der nEXT240 Pumpe am besten im SOFT-START-Mode über den V550-Controller gestartet. In diesem Modus fährt die Pumpe langsam stufenweise bis auf 42000 Umdrehungen pro Minute (Upm) hoch. Über Nacht sollte auch die V550 in den Stand-By-Betrieb geschaltet werden (27000 Upm, über Taste LOW SPEED). Als Kühlung wird bei dieser Pumpe eine Wasserkühlung verwendet. Für gewöhnlich beträgt der Druck in der Hauptkammer bei ausgeschaltetem Pulsventil ca. 2.5×10^{-7} mbar und bei eingeschaltetem Pulsventil ca. 4.5×10^{-7} mbar. Eine schematische Übersicht der einzelnen Komponenten und ihrer Verbindungen liefert Abbildung 3.9.

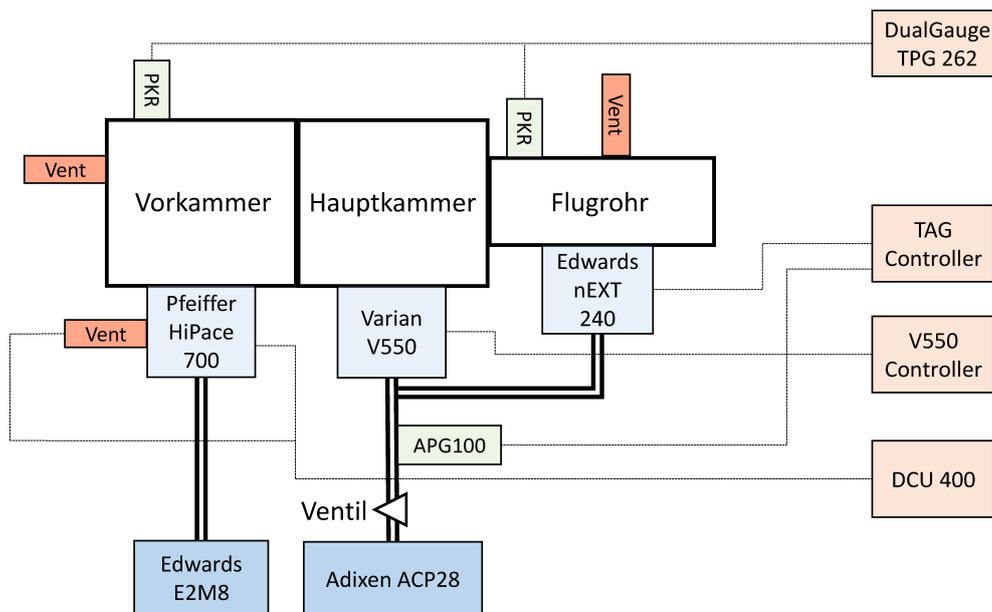


Abbildung 3.9: Übersicht der einzelnen Vakuumpumpe an der PEI-Apparatur inklusive Steuergeräten.

Vakuummessung

An der Vor- und Hauptkammer sind jeweils eine *Pfeiffer* Full Range PKR 251 Vakuummessröhre über DN 40 ISO-KF-Flansche angebracht (in Abbildung 3.9 grün, PKR). Diese können den Druck im Bereich von 5×10^{-9} - 1000 mbar messen und bestehen aus zwei verschiedenen Messsystemen, dem Pirani-Prinzip und einem Kalt-

Kathoden System. Für Drücke $>1 \times 10^{-2}$ mbar wird nur das Pirani-Prinzip genutzt. Fällt der Druck unter diesen Wert, werden beide Methoden kombiniert und eine grüne Lampe leuchtet am Messgerät auf. Ein *Pfeiffer* DualGauge TPG 262 liest die beiden Messröhren aus. Channel 1 ist die Anzeige des Vorkammerdrucks, Channel 2 des Hauptkammerdrucks. Durch einmaliges Drücken der Taste CH kann die Anzeige zwischen den beiden Messröhren gewechselt werden. Langes Drücken der Pfeiltaste nach oben aktiviert, langes Drücken der Pfeiltaste nach unten deaktiviert die Messröhren. Laut Hersteller sollen die Messröhren immer aktiviert bleiben. Die Druckanzeige DualGauge TPG 262 ist mit einem Computer verbunden und kann in *Lab-View* ausgelesen werden. Der Druck zwischen den Turbopumpen und der Vorpumpe der HK kann über eine *Edwards* APG100 Pirani-Aktiv-Vakuummessröhre ausgelesen werden, die an die Vakuumleitung über ein T-Stück angebaut ist. Die Anzeige erfolgt über den TAG-Controller (Pfeiltaste nach rechts, Modus springt von Turbo auf Gauge). Im Normalfall beträgt der Druck 1×10^{-1} mbar.

3.3.3 Molekularstrahlquelle

Die Quelle besteht aus einem modifizierten DN 160 ISO-K Flansch, durch den ein *Swagelok*-Rohr verläuft. Ein Rändel mit O-Ringen sorgt für das nötige Abdichten. Außer dem Rohr sind vakuumdichte BNC- und SHV-Durchführungen im Flansch angebracht, um Pulsventil, Heizung etc. mit Spannung zu versorgen. Über das Rändel kann die gesamte Quelle in Richtung des Skimmers verschoben werden und so der Abstand Pulsventil-Skimmer variiert werden. Die Ausrichtung in y-z-Richtung erfolgt durch T-Schrauben. Auf diese Weise kann die Öffnung des Pulsventils sehr genau ausgerichtet werden. In Abbildung 3.10 ist die Nicht-Vakuumseite der Quelle zu sehen. Neben den y,z-Verstellschrauben sichern vier weitere Schrauben den Flansch an der Apparatur. Beim Belüften der VK verhindern diese ein ungewolltes Abrutschen der Quelle.

Für flüssige Proben wird ein Standard *ParkerValve* Pulsventil auf der Vakuumseite des Rohrs aufgeschraubt. Die Probe selbst wird in ein Probengefäß aus Glas gefüllt. Das Trägergas strömt durch die flüssige Probe und reißt einzelne Probenmoleküle zum Pulsventil mit, das in Synchronisation zum Laser mit 10 Hz Taktung einen Molekularstrahl erzeugt. Das in der Arbeit benutzte Pulsventil für flüssige Proben ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Auf der rechten Seite des Bildes ist zudem der Skimmer der Apparatur zu erkennen.

Feste Proben können entweder in einem *Swagelok*-T-Stück mit speziell dafür angefertigter Heizung oder in einer Hoch-Temperatur-Quelle in die Gasphase überführt werden. Der Aluminiumkörper der T-Stück-Heizung wurde in der Feinmechanik-Werkstatt angefertigt. Ein Heizdraht, der spulenförmig aufgewickelt ist, kann die Pro-

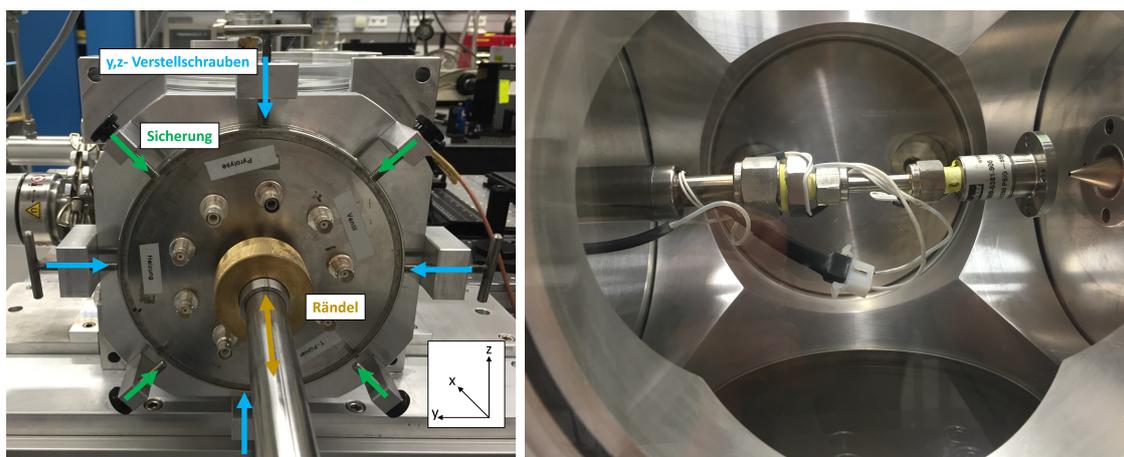


Abbildung 3.10: Links: y-z-Verstellschrauben zur Ausrichtung der Molekularstrahlquelle auf den Skimmer. Rechts: Vakuumseite der Molekularstrahlquelle für flüssige Proben mit Skimmer.

be bis auf ca. 180 °C erhitzen. Vorteil dieser Quelle ist, dass wie bei flüssigen Proben, ein Standard *ParkerValve* Pulsventil benutzt werden kann, welches keine Probleme bezüglich Dichtheit mit sich bringt.

Für höhere Temperaturen eignet sich eine Quelle, die anstatt der Original-faceplate auf ein *ParkerValve* geschraubt wird. Die verwendeten Stößel, die etwas länger als die Originalversion sind, werden aus PEEK in der Feinmechanik-Werkstatt hergestellt. Eine genaue Beschreibung findet sich wiederum in der Arbeit von Dr. Christof Schon.^[81] Vorteil ist hier, dass sich die Probenmoleküle direkt unter dem Pulsventil befinden. Eine Kondensation in den Rohren kann so minimiert werden. Allerdings ist diese Quelle oftmals nicht komplett dicht, was höhere Druckbelastungen in der Vorkammer zur Folge hat.

3.3.4 VUV-Zelle

Immer dann, wenn ein neues Molekül spektroskopisch untersucht werden soll, ist es sinnvoll die Experimente mit einer Wellenlänge von 118.3 nm (10.48 eV) zu beginnen, da mit dieser Energie viele Moleküle in einem Einphotonen-Prozess ionisiert werden können. Die VUV-Zelle dient dazu, diese Wellenlänge zu erzeugen. Hierfür wird die Zelle mit Xenon befüllt und Laserstrahlung aus einem Nd:YAG Laser (355 nm) in die Zelle fokussiert (Linse mit 100 mm Brennweite). Auf der Vakuumseite der Zelle ist eine in diesem Bereich transparente MgF_2 -Linse angebracht, welche die VUV-Strahlung auf den Molekularstrahl fokussiert. Die Gaszelle besteht aus einem Aluminiumrohr, das über ein Messingrändel vakuumdicht an der Apparatur verbunden ist (siehe Abbildung 3.11).



Abbildung 3.11: Gaszelle an der Hauptkammer zur Erzeugung von Strahlung im VUV-Bereich.

3.3.5 Elektronische Bauteile

3.3.5.1 Ionenoptik

Die Ionenoptik besteht aus drei Edelstahlplatten mit 1 mm Dicke. Die Platten müssen eine sehr glatte Oberfläche aufweisen, um homogene elektrische Felder zu erzeugen. Sie sind auf PEEK-Stäbe aufgesetzt und haben einen Abstand von 15 mm zueinander. Der Abstand zwischen den Platten wird durch PEEK-Abstandshalter realisiert. Lötflächchen dienen als Anschluss für die elektrischen Spannungen. Die in Flugrichtung erste Platte (Repeller, R) hat im Mittelpunkt ein Loch von 2 mm Durchmesser, Extractor (E) und Ground (G) besitzen ein Loch mit jeweils 20 mm Durchmesser (vgl. Abbildung 3.12 links).

Das Design der Platten ist der ursprünglichen VMI(Velocity Map Imaging)-Apparatur von Eppink und Parker sehr ähnlich und wurde mit Hilfe des Simulationsprogramms *SIMION 8.0* auf seine Eigenschaften hin überprüft. Hierfür wurden die zylindrischen Platten im Programm gezeichnet und der Einfluss verschiedener elektrischer Spannungen an Repeller/Extractor auf die Auflösung der Photoelektronen-Images simuliert. Der Detektor wurde mit einem Abstand von 50 cm zum Repeller festgelegt. Einen Ausschnitt einer solchen Simulation zeigt Abbildung 3.13. Die Ionenoptik ist in braun dargestellt. Für diese beispielhafte Darstellung wurden 100 Elektronen mit einer kinetischen Energie von 0.5 eV sowie unterschiedlichem Startort und unterschiedlicher Startflugrichtung simuliert. Man erkennt, dass die Elektronen (Flugkurven in blau dargestellt) von der Ionenoptik weg beschleunigt werden. Unter VMI-Bedingungen werden die Elektronen auf einem Kreis am Detektor abgebildet.

Die VMI-Bedingungen wurden mit Hilfe von Histogrammen für verschiedene R/E-Verhältnisse aus den Simulationen ermittelt. Beispielhaft sind vier Histogramme für

3.3. Aufbau und Inbetriebnahme der neuen Imaging-Gasphasen-Apparatur

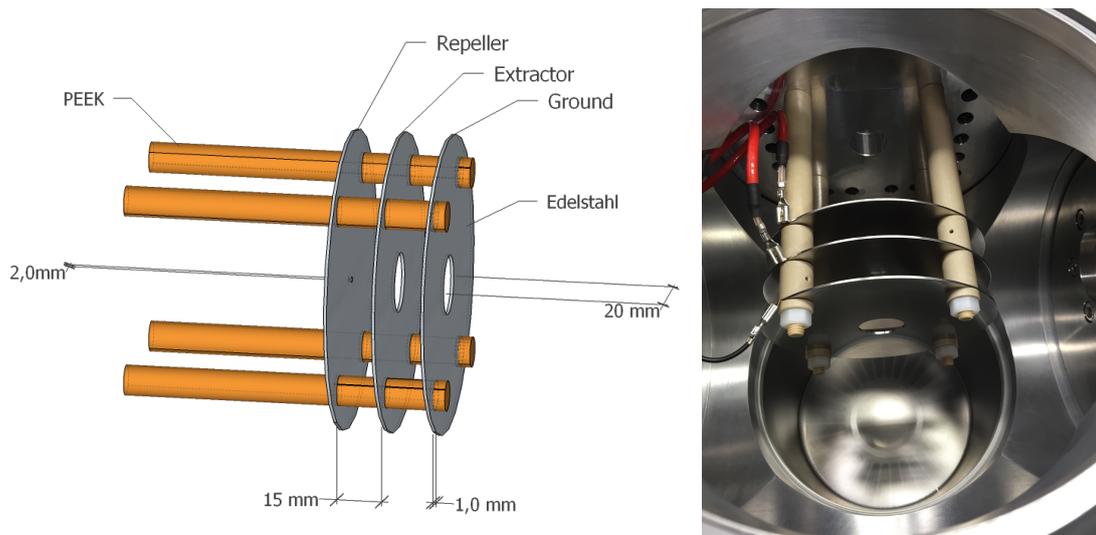


Abbildung 3.12: Ionenoptik der PEI-Apparatur. Links: Schematische Darstellung mit Maßangaben. Rechts: Eingebaute Ionenoptik in der Apparatur.

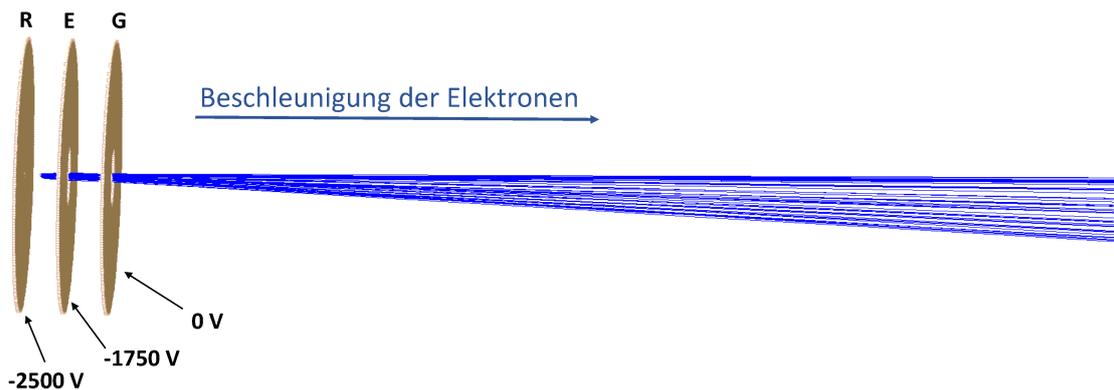


Abbildung 3.13: Ausschnitt einer Simulation in SIMION 8.0. Die Flugkurven von 100 Elektronen mit gleicher kinetischer Energie aber unterschiedlichem Startort und unterschiedlicher Startflugrichtung sind in blau dargestellt. Bei VMI-Bedingungen werden diese auf einem Kreis am Detektor abgebildet. Repeller-Spannung $U(R)$: -2500 V, Extractorspannung $U(E)$: -1750 V, Groundspannung $U(G)$: 0 V.

unterschiedliche R/E-Verhältnisse dargestellt (vgl. Abbildung 3.14). Am Startpunkt der Elektronen (entspricht dem Ionisationsort im Molekularstrahl zwischen Repeller und Extractor) wurden in einer Gauss-Verteilung mit einer Standardabweichung von 1 mm in x-, y- und z-Richtung 10000 Elektronen angenommen. Die kinetische Energie der Elektronen betrug einheitlich 0,5 eV, wobei die Richtung, mit der sie vom Startpunkt zunächst wegfliegen, einer Winkelverteilung von 0-360° entspricht. Im Image müsste bei VMI-Bedingungen ein Kreis auftreten. In den Histogrammen sollte dies zu einer sauberen Klassierung führen.

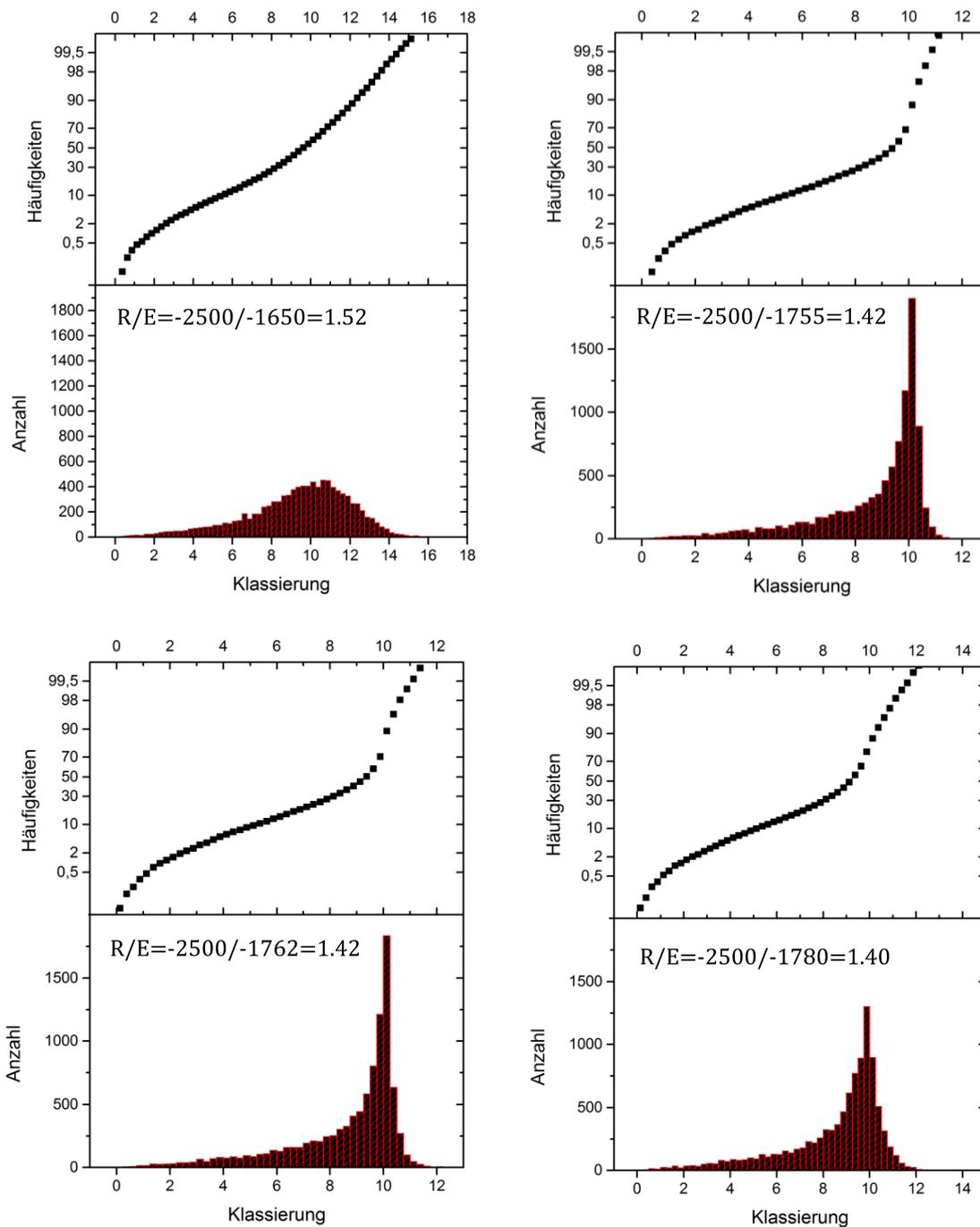


Abbildung 3.14: Histogramme zur Optimierung der Simulation der Spannungsverhältnisse an Repeller und Extractor. Die Spannungen (in Volt) an Repeller/Extractor sind mit angegeben.

Man erkennt (Abbildung 3.14), dass die Elektronen bei einem Spannungsverhältnis von $R/E = -2500 \text{ V} / -1650 \text{ V} = 1.52$ keine eindeutige Klasse bilden und somit einen sehr breiten Ring auf dem Phosphorschirm erzeugen würden. Das beste Ergebnis

der Simulation liefert ein Verhältnis von $R/E = 1.42$. Die elektrischen Feldstärken betragen hierbei 697 V/cm und 1170 V/cm . Bestätigt wurde dieses Resultat durch weitere Simulationen, die ebenfalls in *SIMION 8.0* durchgeführt wurden. Dabei wurde keine Klassierung als Ergebnis geplottet, sondern das erhaltene Image selbst (vgl. Abbildung 3.15).

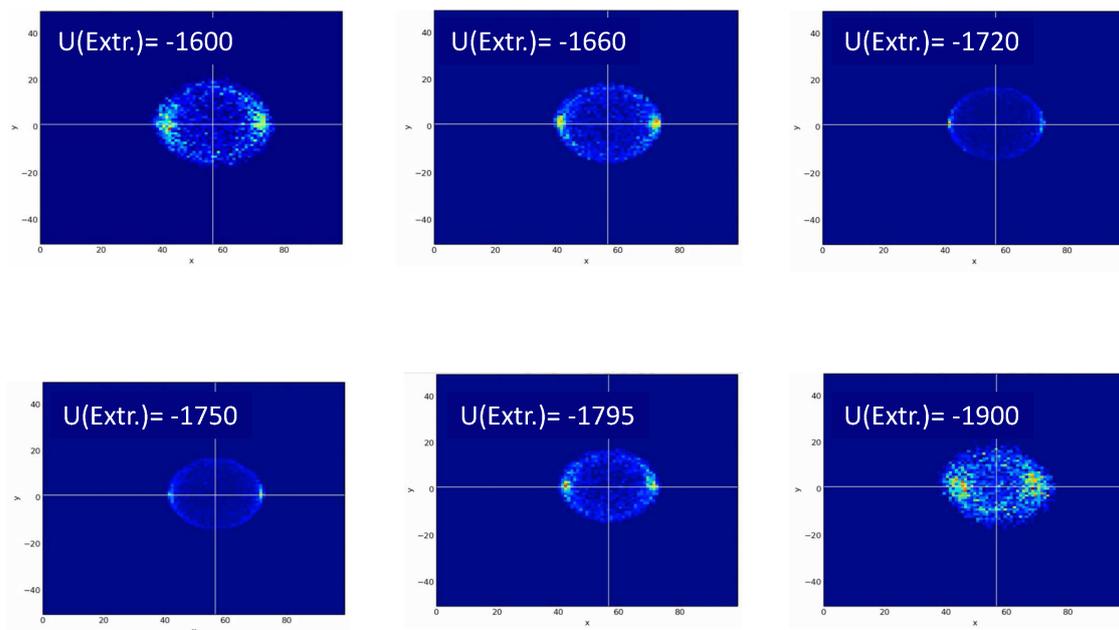


Abbildung 3.15: Mit SIMION 8.0 simulierte Elektronenimages zur Optimierung des Repeller/Extractor-Verhältnisses. $U(\text{Repeller}) = -2500 \text{ V}$.

Man erkennt, dass sich auch hier die beste Auflösung bei einer Extractorspannung von ca. -1750 V ergibt, wobei die Repellerspannung -2500 V beträgt.

3.3.5.2 Detektor

Ionendetektor Für eine erste Inbetriebnahme der Apparatur wurde ein alter Ionendetektor benutzt, der aus zwei MCPs in Chevron-Anordnung sowie einer Anode, über die das Ionensignal ausgelesen wird, besteht. Vor den beiden MCP-Platten ist ein geerdetes Netz angebracht. Der komplette Detektor ist auf einem DN 160 CF Flansch angebracht. Ein elektronischer Schaltplan ist in Abbildung 3.16 zu sehen.

Als Eingang am Detektor dient eine SHV-Buchse, an welcher -1800 V angelegt werden. Ein 20:3-Spannungsteiler leitet -1565 V an die erste MCP (MCP In) und -235 V an die zweite MCP (MCP Out). Hierdurch werden die auf den Detektor zufliegenden Ionen kurz vor dem Auftreffen auf der ersten MCP nochmals beschleunigt und so ausreichend Elektronen aus den MCPs herausgeschlagen. Das an der Anode auftretende TOF-Signal wird über eine BNC-Buchse weitergegeben und kann an einem Oszillo-

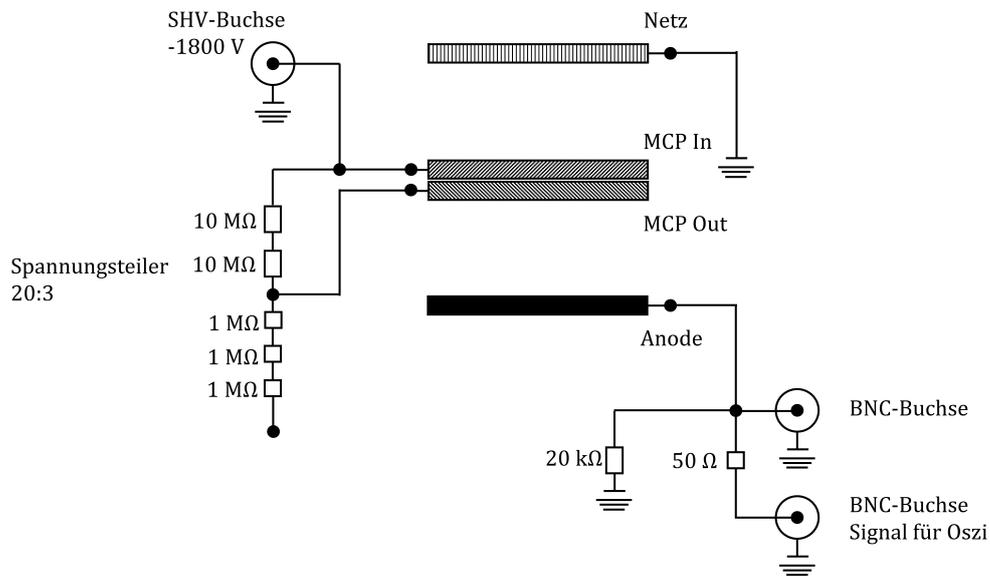


Abbildung 3.16: Schaltplan des Ionendetektors.

skop ausgelesen werden. Der Detektor erwies sich trotz einer langen Lagerzeit als funktionstüchtig, so dass mit ihm erste Messungen an Ionen in der neuen Apparatur durchgeführt werden konnten. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Kapitel 3.3.6 aufgeführt.

Bildgebender Detektor Für Velocity-Map-Imaging Experimente ist ein ortsauflösender Detektor nötig. Dessen Funktionsweise soll kurz erläutert werden. Im Experiment treffen geladene Teilchen (Ionen, Elektronen) auf die erste, geerdete MCP IN und lösen in den einzelnen Kanälen Sekundärelektronen aus. Die Kanäle sind in einem bestimmten Winkel α (Biaswinkel, 12°) zur Oberfläche der Platte angeordnet, um zu verhindern, dass Teilchen ohne Kontakt mit der Kanalwand hindurch fliegen können. In einer Elektronenkaskade werden die in der MCP IN generierten Elektronen dann zu einem immer größer werdenden Signal verstärkt und lösen weitere Elektronen in der zweiten MCP aus. Die Kanäle der zweiten Platte sind in Chevron-Anordnung angebracht. Mit Hilfe der beiden Mikrokanalplatten kann das ursprüngliche Signal um den Faktor 1×10^6 verstärkt werden. Letztendlich werden die Elektronen auf einen Phosphorschirm beschleunigt auf dem sie ein Leuchten auslösen. Die Kamera nimmt die einzelnen Ereignisse in Form von Bildern auf (vgl. Abbildung 3.17).

Der Imaging-Detektor wurde ebenso wie das μ -Metall über den deutschen Vertrieb der Firma *Photek Limited* bei *GIDS (German Image Detector Systems)* bezogen. Der Detektor besteht aus zwei MCPs in Chevron-Anordnung und einem P43 Phosphorschirm, die auf einen DN 160 ISO-K Flansch montiert sind. Die beiden MCPs (*Ha-*

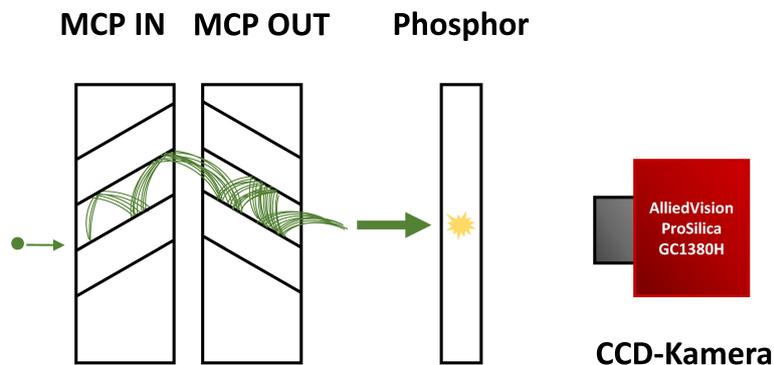


Abbildung 3.17: Funktionsweise des bildgebenden Detektors.

mamatsu, NB6283(Front), NB6282(Back)) besitzen einen effektiven Durchmesser von 40 mm. Die Kanäle der einzelnen Platten sind 10 μm breit und in einem Abstand von 12 μm zueinander in einem Winkel von 12° angebracht. Die erste MCP (MCP IN) wird über einen mitgelieferten SHV-Stecker geerdet, die zweite MCP (MCP OUT) mit einer positiven Spannung von 1500 V (maximal 1900 V) versorgt. Der MCP INT Stecker ist überbrückt, so dass hier keine Spannung angelegt werden muss. Der Phosphorschirm benötigt eine Betriebsspannung von mindestens 4.3 kV. Laut Herstellerangaben sollte der Druck in der HK nie größer als 1×10^{-6} mbar sein, da es sonst zu Schäden am Detektor kommen kann. Die Rückseite des eingebauten Detektors ist in Abbildung 3.18 links dargestellt.

Die am Phosphorschirm entstehenden Images werden von einer *AlliedVision ProSilica GC1380H* CCD-Kamera aufgenommen (vgl. Abbildung 3.18 rechts). Sie besitzt einen 2/3" Progressive Scan-CCD Sensor mit 1360 Bildpunkten horizontal und 1024 Bildpunkten vertikal sowie eine hohe spektrale Empfindlichkeit im Bereich der Emission von P43 Phosphor (548 nm). Sie eignet sich daher sehr gut zur Aufnahme der Images. Eine Gigabit-Ethernet Schnittstelle ermöglicht die Kommunikation mit dem Computer. Auf die Kamera ist ein *Schneider STD Xenon 17/0.95* Objektiv geschraubt. Beide Komponenten wurden von der Firma *Stemmer Imaging GmbH* bezogen und sind an einer Halterung angebracht, die eine exakte Ausrichtung in x-, y- und z-Richtung erlaubt (vgl. Abbildung 3.18 rechts).

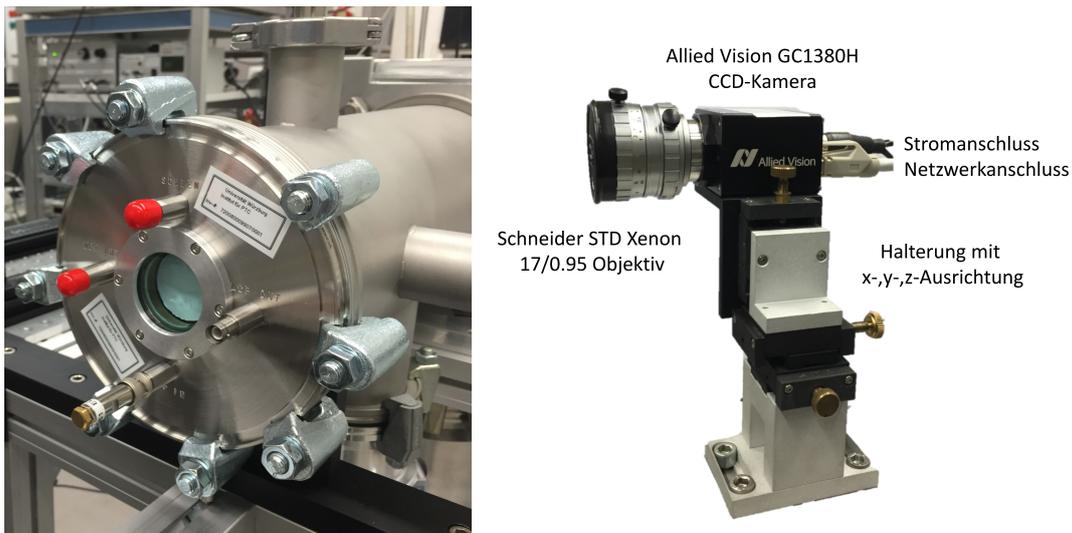


Abbildung 3.18: Bildgebender Detektor der Imaging-Apparatur (links) sowie CCD-Kamera mit Objektiv und Halterung zur Aufnahme der Images am Phosphorschirm (rechts).

3.3.5.3 Spannungsquellen

Für die Beschleunigung der geladenen Teilchen müssen an der Ionenoptik entsprechende Spannungen anliegen. Hierfür werden zwei *Stanford Research Systems, Inc.* Spannungsquellen vom Typ PS325/2500V-25W verwendet. Mit diesen werden die Repeller- und Extractor-Platte mit der nötigen Spannung von maximal ± 2500 V versorgt. Der Phosphorschirm benötigt eine höhere Spannung von bis zu 5 kV. Als Quelle wird hierfür eine Spannungsversorgung von *Stanford Research Systems, Inc.* des Typs PS350/5000V-25W verwendet. Die Spannungen, die für das zeitliche Gating der MCPs nötig sind, werden von einem Mittelspannungs-Netzgerät der Firma *F.u.G Elektronik GmbH* (Typ MCN 140-1250) und einem Hochspannungs-Netzgerät der Firma *Thorn EMI* (Typ PM 28B) bereitgestellt. Ersteres liefert die Grundspannung, die kontinuierlich an der MCP OUT anliegt, wohingegen letztere über den *Behlke* HV-Transistorschalter (siehe Abschnitt 3.3.5.4) für einen kurzen Moment aktiv geschaltet wird. Dadurch wird die MCP-Einheit für diese kurze Dauer aktiviert und ermöglicht den Gatingbetrieb, der zur Diskriminierung verschiedener Massen beim Ionenimaging nötig ist.

3.3.5.4 Hochspannungs-Transistorschalter

Für das Gating des Detektors ist ein *Behlke* HTS31-06-GSM Transistorschalter zuständig. Dieser push-pull Spannungsschalter kann hohe Spannungen sehr schnell An- und wieder Abschalten. Der Schalter wurde von der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie in ein Gehäuse eingebaut, welches

zwei SHV-Buchsen für den Hochspannungseingang, eine BNC-Buchse für das Triggersignal, einen 5 V Netzteilanschluss und eine SHV-Buchse für das Hochspannungsausgangssignal besitzt. An der Buchse „float“ wird die kontinuierlich an den MCPs anliegende Grundspannung von ca. +800 V angeschlossen. Die Buchse „Puls“ wird mit dem Netzgerät angeschlossen, welches für das Aktivschalten der MCPs zuständig ist.

3.3.5.5 Delay-Generatoren

Die zeitliche Steuerung des Experiments erfolgt durch zwei *Stanford Research Systems, Inc.* Delaygeneratoren. Ein Modell des Typs DG535 wird dafür verwendet, das Pulsventil zeitlich im Bezug zum Triggersignal des Lasers zu verzögern und das Oszilloskop zu triggern. Die Pulslänge des Molekularstrahls (Öffnungsdauer des Pulsventils) wird durch einen von der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie selbst hergestellten Pulstreiber ermöglicht. Das Gating der MCPs wird mit Hilfe eines Pulsgenerators des Typs DG635 durchgeführt.

3.3.5.6 Strommonitor

Neben der Möglichkeit den positionssensitiven Phosphorschirm als Detektionseinheit zu benutzen ist es weiterhin möglich, TOF-Massenspektren aufzunehmen. Hierfür wird ein von der Elektronikwerkstatt gebauter Strommonitor an der Spannungsversorgung der MCP OUT zwischengeschaltet. Der Schaltplan des Strommonitors ist in Abbildung 3.19 dargestellt.

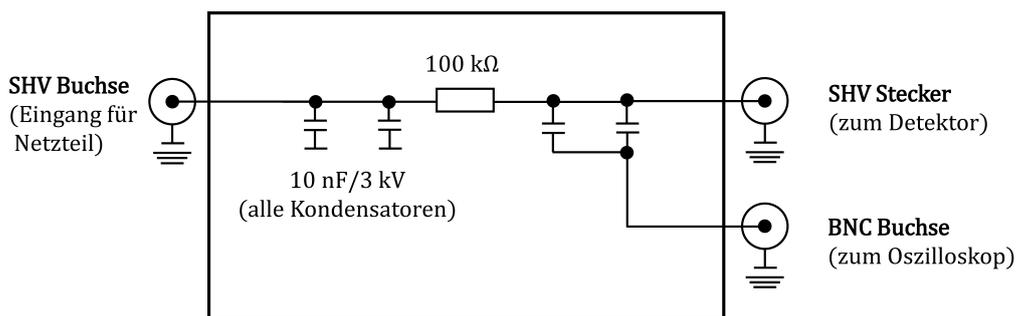


Abbildung 3.19: Schaltplan des Strommonitors zur Aufnahme von TOF-Massenspektren.

Die Funktionsweise beruht darauf, dass immer dann, wenn ein geladenes Teilchen auf den Detektor trifft, ein Spannungsunterschied zwischen den beiden MCPs ent-

steht. Dieses zeitabhängige Signal kann als TOF-Massenspektrum interpretiert werden und wird über ein Oszilloskop erfasst.

3.3.6 Inbetriebnahme der Apparatur

Die Funktionsfähigkeit der neuen Apparatur wurde zunächst mit bereits gut untersuchten Molekülen getestet. Zwei hierfür geeignete Substanzen sind Pyridin und Brombenzol. Beide liegen bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vor und besitzen einen hohen Dampfdruck, weshalb kein Heizen notwendig ist. Brombenzol besitzt zudem die Eigenschaft, dass es aufgrund der relativen Häufigkeiten der beiden Bromisotope zwei Peaks im Massenspektrum zeigt. Diese sind lediglich um zwei Masseneinheiten voneinander getrennt. Brombenzol ist damit ein ideales Probenmolekül, um die TOF-Auflösung des Spektrometers über die an der Ionenoptik angelegten Spannungen zu optimieren. Als Detektor wurde zunächst der alte Ionendetektor (vgl. Kapitel 3.3.5.2) verwendet.

3.3.6.1 Pyridin

Für die Experimente wurde Pyridin in einen Glasbehälter, der außen an der Molekularstrahlquelle angebracht ist, gegeben und Argon-Trägergas durch die flüssige Probe geleitet. Als Pulsventil kam ein Standard *Parker Valve* Pulsventil, wie es in Abbildung 3.10 gezeigt ist, zum Einsatz.

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Bandenursprung der Anregung in den S_1 -Zustand bei 34769 cm^{-1} (287.6 nm, 4.31 eV) liegt und Pyridin eine Ionisierungsenergie von 9.26 eV besitzt.^[82,83] Einer Einphotonen-Anregung muss demnach die Absorption von zwei weiteren Photonen der gleichen Energie folgen, um das Molekül in einem $[1 + 2]$ -REMPI Prozess zu ionisieren. Zudem ist bekannt, dass der erste angeregte Zustand ein $^1B_1(n\pi^*)$ mit moderater Oszillatorstärke ist.^[84]

Zunächst wurde das Pulsventil mit dem Laser zeitlich synchronisiert. Mit Hilfe eines Delaygenerators wurde das Pulsventil dabei im Bezug zum Pre-Trigger-Signal des Lasers verzögert, um den Molekularstrahl zeitlich abzutasten und herauszufinden, bei welcher Verzögerungszeit der Molekularstrahl vom Laserpuls getroffen wird. Der Laser wurde hierfür auf eine bekannte Absorption des Pyridins gestellt (278.9 nm) und mit einer Sammellinse mit 500 mm Brennweite fokussiert. Dabei betrug der Argon-Hintergrunddruck 1.8 bar, die am Repeller angelegte Spannung 2500 V und die Extractorspannung 1755 V.

Im Experiment konnte ab einer Verzögerung von 600 μs ein Ionensignal beobachtet werden, welches bei weiterer Verzögerung schnell ansteigt und danach langsam abfällt. Zeiten im Bereich von 600 μs entsprechen einer frühen Zeit im Molekularstrahl, wohingegen Zeiten kleiner 400 μs einem späten Zeitpunkt im Molekularstrahl

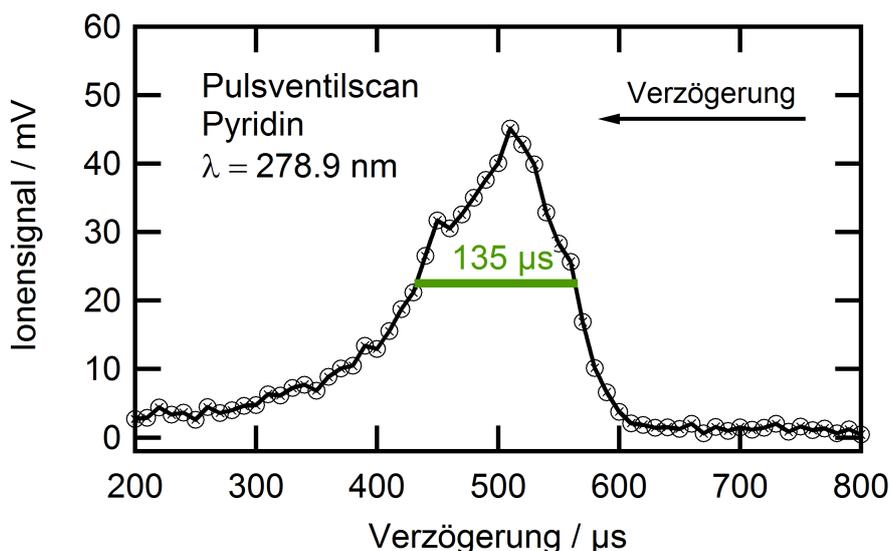


Abbildung 3.20: Pulsventilscan über das Ionensignal von Pyridin zur Abstimmung der zeitlichen Synchronisation zwischen Pre-Trigger-Signal des Lasers und Pulsventil.

entsprechen. Der so erhaltene Pulsventilscan ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Die Pulsdauer liegt mit $135 \mu\text{s}$ in einer für Molekularstrahlexperimente typischen Größenordnung. Am Pulsgenerator, der die Öffnungszeit des Pulsventils bestimmt, wurde ein Wert von $150 \mu\text{s}$ eingestellt. Man kann also von einer sehr guten Übereinstimmung zwischen eingestellter und tatsächlicher Pulsdauer sprechen. Das maximale Ionensignal tritt bei einer Verzögerungszeit von $520 \mu\text{s}$ auf.

Im zweiten Schritt wurde die Wellenlänge des OPGs in 0.1 nm Schritten über den literaturbekannten Bereich des ersten angeregten Singulett-Zustands durchgestimmt. Für jeden Messpunkt wurde über 50 Werte gemittelt. Im $[1 + 2]$ -REMPI Spektrum konnte eine Schwingungsstruktur des ${}^1\text{B}_1(n\pi^*)$ Singulett-Zustands aufgelöst werden. Der vakuumkorrigierte Bandenursprung wurde bei 34783 cm^{-1} beobachtet (vgl. Abbildung 3.21).

Im Spektrum sind gut aufgelöste vibronische Banden bei $+134 \text{ cm}^{-1}$, $+342 \text{ cm}^{-1}$, $+553 \text{ cm}^{-1}$, $+1073 \text{ cm}^{-1}$ sowie weitere zu beobachten, die auf Grundlage der Literatur den zugrundeliegenden Symmetrien zugeordnet werden können (vgl. Tabelle 3.2). Die experimentellen Banden zeigen dabei nur eine geringfügige Abweichung von der Literatur, welche auf die spektrale Breite der verwendeten ps-Pulse in diesem Wellenlängenbereich (12 cm^{-1}) zurückgeführt werden kann.

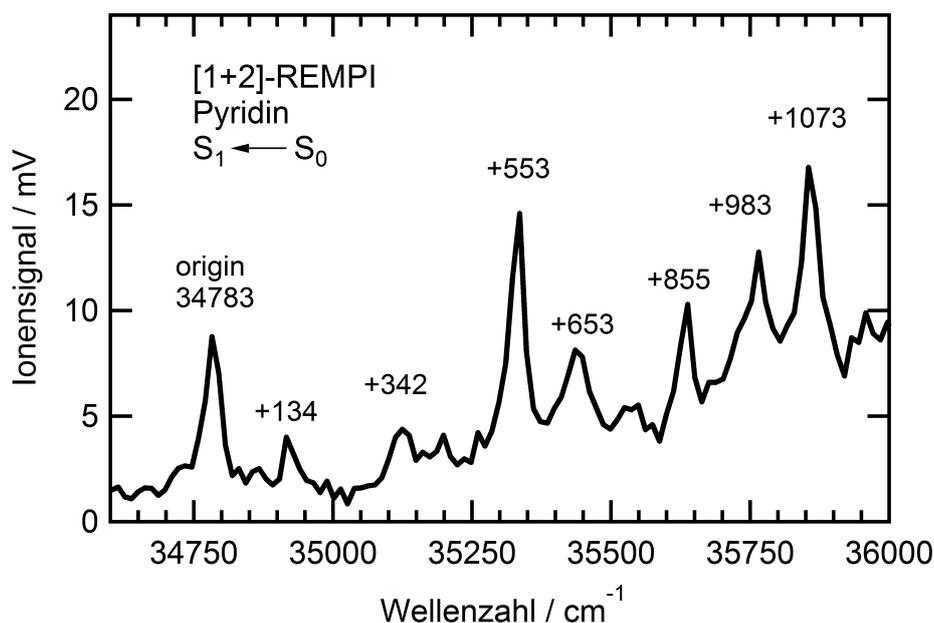


Abbildung 3.21: [1 + 2]-REMPI Spektrum des S_1 -Zustands von Pyridin.

Bezeichnung ^[a]	Experiment / cm^{-1}	Literatur / cm^{-1} ^[a]
origin	34783	34769
$16b_0^2$	+134	+139
$10a_0^1$	+342	+331
$6a_0^1$	+553	+542
$16b_0^2 6a_0^1$	+653	+672
$10a_0^1 6a_0^1$	+855	+864
12_0^2	+983	+995
$6a_0^2$	+1073	+1084

Tabelle 3.2: Vergleich der experimentell ermittelten Banden des ${}^1B_1(n\pi^*)$ -Zustands von Pyridin mit der Literatur.^[a] Nach Yamazaki *et al.*^[85]

3.3.6.2 Brombenzol

Mit den ersten Messungen an Pyridin an der neuen Apparatur konnte deren Funktionstüchtigkeit nachgewiesen und eine zeitliche Synchronisation zwischen ps-Lasersystem und Molekularstrahlquelle hergestellt werden. Durch Experimente am Brombenzol sollte nun die TOF-Auflösung des Spektrometers optimiert werden, indem die Spannungen an der Ionenoptik gezielt verändert wurden. Die Massenauflösung

des TOF-Spektrometers ist eine äußerst wichtige Eigenschaft der neuen Gasphasen-Apparatur. Sie bestimmt, wie gut ähnlich schwere Massen diskriminiert werden können. Da Brombenzol aufgrund des ausgeglichenen Isotopenverhältnisses der Bromatome ^{79}Br und ^{81}Br zwei nahezu gleich große Peaks im Massenspektrum zeigt, die nur 2 Masseneinheiten voneinander getrennt sind, stellt es einen idealen Kandidaten zur Optimierung der Spannungen an der Ionenoptik dar. Die Probe wurde wie bei den Pyridin-Experimenten in das Glasgefäß der Molekularstrahlquelle für Flüssigkeiten gegeben und mit dem Trägergas Argon in das Vakuum expandiert. In einem ersten Einfarben-REMPI Scan (vgl. Abbildung 3.22) konnten die beiden Massenpeaks bei einer Flugzeit von 11.522 μs bzw. 11.595 μs beobachtet werden. Der Ursprung der Anregung in den $^1\text{B}_2(\pi\pi^*)$ -Zustand^[86] lag bei 36982 cm^{-1} . Die Wellenlänge des OPGs wurde in 0.05 nm Schritten durchgestimmt, was einem Abstand von ca. 7 cm^{-1} entspricht. Jeder Datenpunkt wurde dabei durch Mittelung über 50 Messwerte bestimmt.

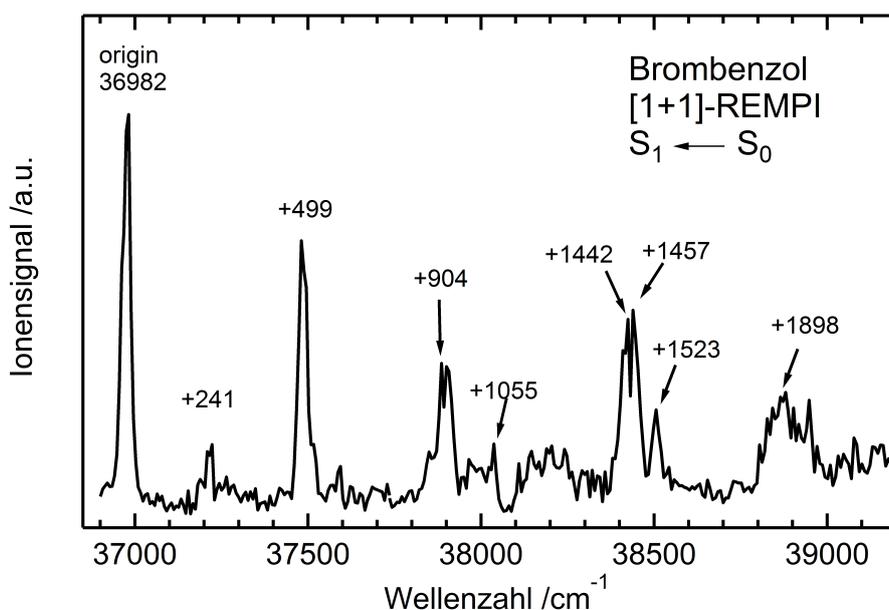


Abbildung 3.22: [1 + 1]-REMPI Spektrum des $^1\text{B}_2(\pi\pi^*) \leftarrow ^1\text{A}_1$ -Übergangs in Brombenzol.

Danach wurde die Wellenlänge des OPGs auf den resonanten Übergang des Ursprungs in den S_1 gestellt (270.4 nm) und das Spannungsverhältnis zwischen Repeller und Extractor variiert. Da es bei der Auflösung nicht auf die absoluten Spannungswerte, sondern nur auf das Verhältnis ankommt, wurde die Repellerspannung bei 2500 V festgehalten und die Extractorspannung verändert. Der Einfluss auf die beiden Massenpeaks ($m/z = 156$ bzw. $m/z = 158$) ist deutlich in Abbildung 3.23 zu erkennen. Bei zu kleinen Extractor-Spannungen werden die Peaks deutlich breiter

und weniger intensiv. Die beste Auflösung liefert das Verhältnis von $R/E = 1.19$ ($U(E) = 2100$ V). Ebenfalls ist bei steigender Extractorspannung eine Verschiebung der Banden im Spektrum zu größeren Flugzeiten hin zu beobachten. Dieser Effekt kann damit erklärt werden, dass die Brombenzol-Ionen bei einem geringeren R/E -Verhältnis weniger stark in Richtung Detektor beschleunigt werden. Ein größeres R/E -Verhältnis bedeutet hingegen ein größeres Potentialgefälle und damit eine größere Beschleunigung der Teilchen. Allerdings führt dies zu einer Verbreiterung der Massenpeaks.

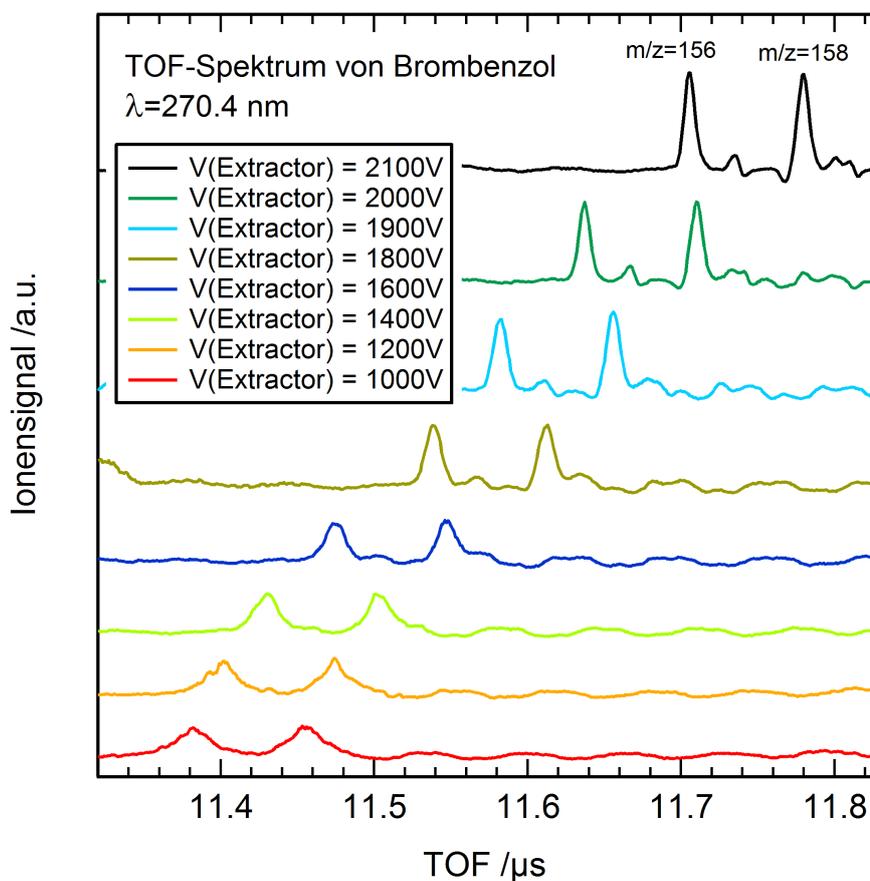


Abbildung 3.23: TOF-Spektrum von Brombenzol bei verschiedenen Repeller/Extractor-Spannungsverhältnissen. Die einzelnen Spektren sind normiert und lediglich in y-Richtung verschoben. Die Repellerspannung beträgt stets 2500 V.

Mit dem so optimierten Setup wurden Experimente an den Molekülen *N*-Methylphthalimid (Kapitel 8.1), Xanthon (Kapitel 8.2) und Chromon (Kapitel 8.3) durchgeführt.

3.3.6.3 Anilin

Nachdem der neue Imaging-Detektor mit der μ -Metall-Abschirmung geliefert und eingebaut wurde, konnte wiederum die Auflösung für Massenspektren mit Brombenzol optimiert werden. Auch hier wurde als optimales R/E-Verhältnis ein Wert von 1.19 ermittelt. Die Flugzeiten der beiden Brombenzol-Isotope betragen bei gleichen Spannungen an der Ionenoptik 10.484 μ s bzw. 10.551 μ s im Gegensatz zu 11.522 μ s bzw. 11.595 μ s mit dem alten Ionendetektor. Dies ist auf eine kürzere feldfreie Flugstrecke der Ionen mit dem neuen Imaging-Detektor zurückzuführen. Der alte Ionendetektor ist auf einem DN 160 CF-Flansch montiert und musste deshalb mit einem Übergangsstück an das DN 160 ISO-K Flugrohr angebracht werden. Neben Brombenzol wurde auch Anilin als Probensubstanz untersucht. Anilin besitzt eine Ionisierungsenergie von 7.72 eV^[87] und einen ersten angeregten Singulett-Zustand bei 4.22 eV.^[88] Dieser lässt sich daher in einem [1 + 1]-REMPI Prozess ionisieren. Der aufgenommene REMPI Scan ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Der Ursprung in den $S_1(\pi\pi^*)$ wurde bei 34037 cm^{-1} (Literatur: 34029 cm^{-1} ^[88]) beobachtet. Zudem sind einige sehr gut aufgelöste vibronische Banden zu erkennen, die in ihrer energetischen Lage sehr gut mit der Literatur übereinstimmen.^[88,89]

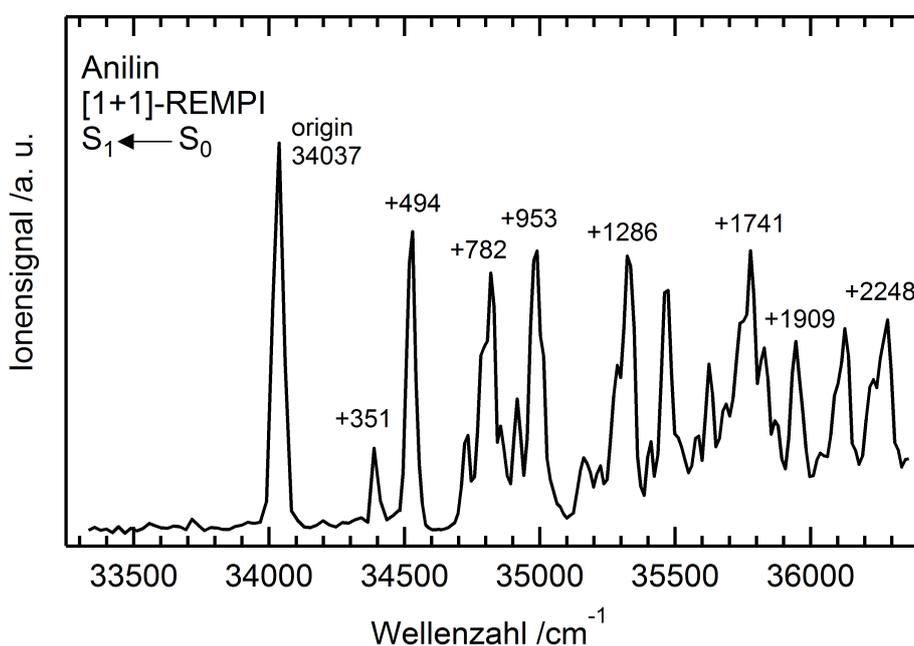


Abbildung 3.24: [1 + 1]-REMPI Spektrum des $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustands von Anilin.

Der neue Detektor zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass, im Gegensatz zum alten Ionendetektor, im TOF-Spektrum keine elektronischen Störsignale vorhanden sind und „Nachschwinger“ minimiert sind (vgl. Abbildung 3.25). Zudem sind die Si-

gnale um ein Vielfaches intensiver, so dass auch kleine Peaks eindeutig aufgelöst werden können, obwohl die Spannungen am neuen Detektor mit 1500 V noch deutlich unter den Spannungen am alten Detektor (1800 V) liegen.

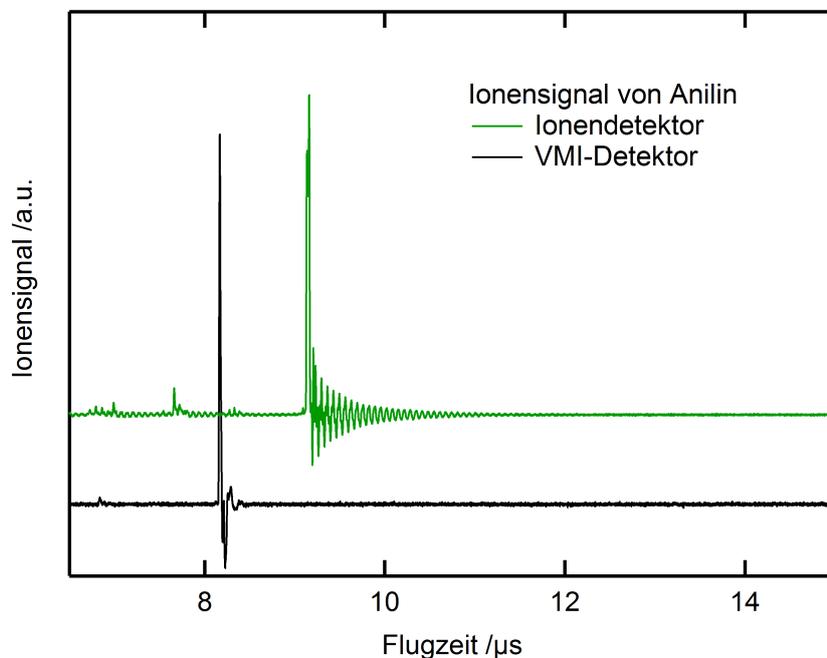


Abbildung 3.25: Vergleich der Ionensignale von Anilin, aufgenommen mit dem alten Ionendetektor (grün) und dem neuen VMI-Detektor (schwarz).

Elektronen-Imaging von Anilin Nach dem erfolgreichen Aufbau der Gasphasen-Apparatur und ersten Experimenten im TOF-Modus wurde am Probenmolekül Anilin getestet, ob die Apparatur die Aufnahme von Photoelektronen-Images in hinreichender Qualität ermöglicht. Das Molekül wurde hierfür mit einem Argon-Hintergrunddruck von 1.2 bar in das Vakuum der Vorkammer expandiert und in einem Einfarben $[1 + 1]$ -REMPI in den Ursprung des S_1 -Zustands angeregt und aus diesem ionisiert. Die dadurch erzeugten Photoelektronen wurden auf den bildgebenden Detektor hin beschleunigt. Die wichtigsten Messparameter für die zeitliche Steuerung des Experiments sind in Tabelle 3.5 angegeben. Die aus den Simulationen gewonnenen Spannungen, die für die VMI-Bedingungen notwendig sind, stimmen sehr gut mit den experimentell optimierten Spannungen überein. Die Extractorspannung wurde bei einer Repellerspannung von -2500 V auf -1750 V simuliert. Der optimale experimentelle Wert beträgt -1750 V. Das Rohimage wurde aus der Mittelung von 10000 Einzelbildern erhalten. Nach dem Subtrahieren des Hintergrundsignals, welches ebenfalls durch Mittelung von 10000 Einzelbildern bei ausgeschaltetem Pulsventil aufgenommen wurde, konnte das in Abbildung 3.26 gezeigte Image aufgenommen werden.

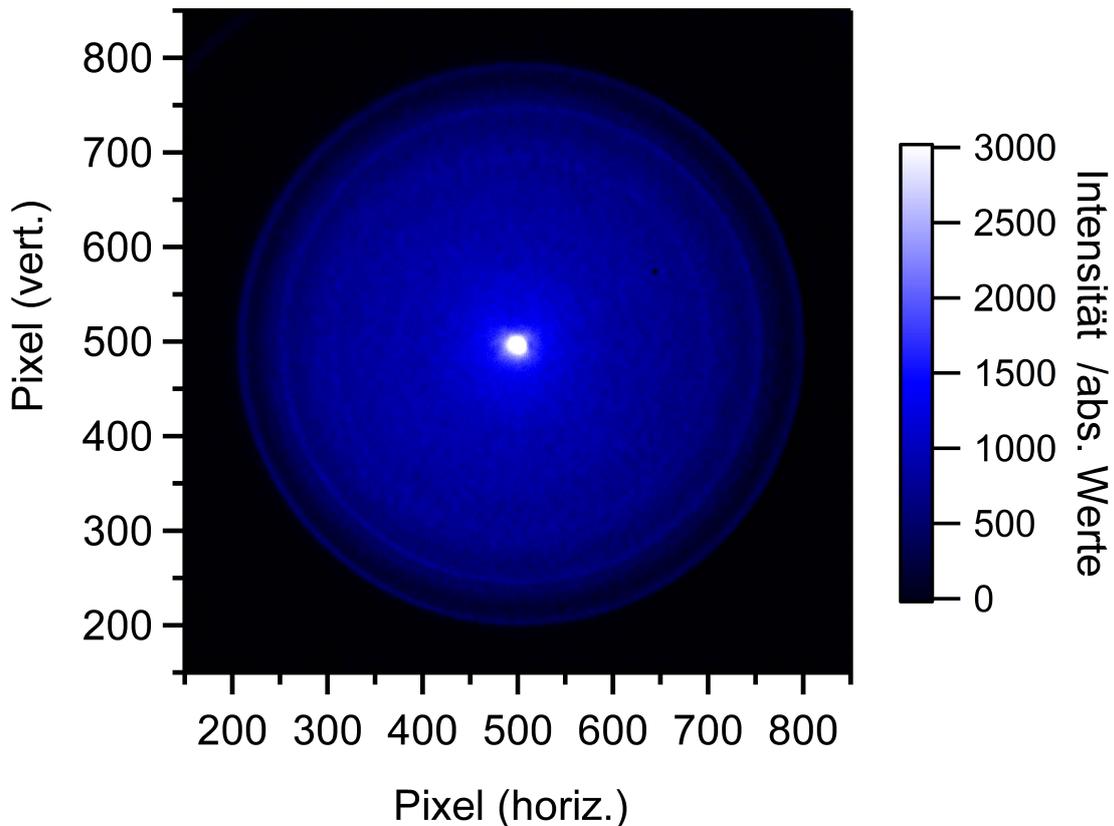


Abbildung 3.26: Das erste aufgenommene Photoelektronen-Image in der neu aufgebauten Gasphasen-Apparatur am Molekül Anilin. Hierfür wurde der OPG-Output auf den Ursprung des S_1 -Zustands gestellt (293.8 nm) und das Anilin in einem Einfarben-REMPI angeregt und ionisiert.

Man kann sehr schön ein kreisrundes Bild mit mehreren Ringen erkennen. Diese lassen auf detektierte Photoelektronen mit unterschiedlichen kinetischen Energien schließen. Die höchste Intensität befindet sich im Imagemittelpunkt. Eine detaillierte Auswertung und Rekonstruktion der eigentlichen Newtonsphäre wurde nicht durchgeführt. Das Rohimage zeigt, dass die neue Apparatur erfolgreich aufgebaut wurde und sehr gut dazu geeignet ist, ps-zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente durchzuführen. Die Images sind kreisrund und gewährleisten, wie an den einzelnen Ringen in Abbildung 3.26 gezeigt, eine hinreichend gute Auflösung. Experimente bei höheren Anregungsenergien bringen Images mit größeren Radien hervor, die zeigen, dass Elektronen mit größerer kinetischer Energie auf Ringen mit größerem Durchmesser am Detektor auftreten.

3.3.7 Zeitliche Steuerung des Experiments

3.3.7.1 TOF-Modus

Die Apparatur kann als einfaches Massenspektrometer benutzt werden. Für diesen Betriebsmodus ist kein Gating des Detektors nötig, da die Ionen hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Flugzeit diskriminiert werden. Ebenso können der Phosphorschirm und die Kamera des Detektors inaktiv bleiben. Stattdessen wird der Strommonitor aus Abschnitt 3.3.5.6 verwendet. Tabelle 3.3 fasst die Messparameter für den TOF-Modus zusammen. Der Molekularstrahl verlässt somit nach $T_0 + 200\text{-}500 \mu\text{s}$ das Pulsventil. Das Oszilloskop wurde mithilfe einer Photodiode so getriggert, dass der Zeitnullpunkt durch die Ankunft des Pump-Pulses definiert ist.

TOF-Modus	
Spannung (Repeller)	+2500 V
Spannung (Extractor)	+2100 V
Spannung (Ground)	0 V
Spannung (MCP OUT)	+1500 V
Trigger (T_0)	Pre-Trigger
Delay (Pulsventil)	$T_0 + 200\text{-}500 \mu\text{s}$
Delay (Oszilloskop)	$T_0 + 1.04153 \text{ ms}$

Tabelle 3.3: Übersicht der wichtigsten Messparameter für die zeitliche Steuerung von Experimenten im TOF-Modus.

3.3.7.2 Kationen-Imaging-Modus

Für das VMI von Kationen muss der Detektor auf die zu untersuchende Masse gated werden. Ebenso müssen der Phosphorschirm und die CCD-Kamera aktiv sein. Für das Molekül Anilin wurden zu Testzwecken Kationenimages aufgenommen. Das Anilin-Kation besitzt ein Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $m/z = 93$. Die Flugzeit wurde im TOF-Modus mit $8.153 \mu\text{s}$ bestimmt. Die Anilin-Kationen benötigen demnach vom Zeitpunkt der Ionisation bis zum Auftreffen am Detektor $8.153 \mu\text{s}$. Damit ausschließlich Ionenimages vom Anilin von der CCD-Kamera aufgenommen werden, müssen die MCPs auf eine sehr kurze Zeitspanne um diese Flugzeit gated werden. Hierfür wird der *Behlke* HV-Transistorschalter aus Abschnitt 3.3.5.4 benutzt. Die einzelnen Messparameter für Kationenimages am Beispiel des Anilins sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Kationen-Imaging-Modus	
Spannung (Repeller)	+2500 V
Spannung (Extractor)	+1750 V
Spannung (Ground)	0 V
Spannung (Float, für MCP OUT)	+800 V
Spannung (Puls, für MCP OUT)	+1500 V
Spannung (Phosphor)	+4300 V
Trigger (T_0)	Pre-Trigger
Delay (Pulsventil)	$T_0 + 200\text{-}500 \mu\text{s}$
Delay (Oszilloskop)	$T_0 + 1.04153 \text{ ms}$
Delay (Gating Detektor: Start)	$T_0 + 1.04153 \text{ ms} + \text{Flugzeit Kation}^{[a]} - 50 \text{ ns}$
Delay (Gating Detektor: Ende)	$T_0 + 1.04153 \text{ ms} + \text{Flugzeit Kation}^{[a]} + 50 \text{ ns}$
Delay (Kamera, Start)	1.00 ms
Delay (Kamera, Ende)	1.50 ms

Tabelle 3.4: Übersicht der wichtigsten Messparameter für die zeitliche Steuerung von Experimenten im TOF-Modus.^[a]Für Anilin: 8.153 μs .

Die Gatingdauer wird um die im TOF-Modus bestimmte Flugzeit des zu untersuchenden Moleküls (bei Anilin 8.153 μs) mit einer Dauer von 100 ns (entspricht $\pm 1 \text{ m/z}$) gelegt. Die Belichtungszeit der Kamera ist auf 500 μs festgelegt. Da der Phosphorschirm lediglich in der Dauer des Gatings der MCPs (100 ns) aufleuchtet, kann die Belichtungszeit derart lang gewählt werden.

3.3.7.3 Elektronen-Imaging-Modus

Im Gegensatz zum Kationen-Imaging muss im PEI-Modus keine Diskriminierung hinsichtlich unterschiedlicher Massen stattfinden, da sämtliche Elektronen das identische Masse-zu-Ladungs-Verhältnis besitzen. Allerdings liefert das Gating ein deutlich besseres Signal/Rausch-Verhältnis, da Störeelektronen durch den Lichtpuls eliminiert werden. Zum Abschluss der Inbetriebnahme der Apparatur wurde, wie bereits beschrieben, ein Photoelektronen-Image von Anilin bei der Anregung in den Ursprung des S_1 -Zustands aufgenommen. Dabei wurden zuerst die Spannungen an der Ionenoptik so optimiert, dass ein kreisrundes Bild am Detektor entstand. Die so ermittelten Spannungen betragen für den Repeller -2500 V und den Extractor -1750 V. Die Ground-Platte ist wie bei sämtlichen Experimenten geerdet. Tabelle 3.5 fasst die

wichtigsten Messparameter zusammen. Die Spannungen an der Ionenoptik müssen für die Beschleunigung der Elektronen negativ sein. Der Betrag entspricht allerdings den Spannungen für Kationen-Imaging-Experimenten. Da Elektronen sehr leicht sind werden diese sehr schnell auf den Detektor hin beschleunigt und besitzen damit eine sehr kurze Flugzeit. Die MCPs werden deshalb für den Zeitraum von 100 ns beginnend mit der Ionisation des Molekularstrahls ($T_0 + 1.04153$ ms) gegated. Zu bemerken ist, dass die angelegten Spannungen an der MCP OUT sowie dem Phosphorschirm noch deutlich unter den nach Herstellerangaben maximal anlegbaren Spannungen liegen. Bei sehr schwachem Signal kann man diese ohne Probleme erhöhen und so eine Signalverstärkung bewirken.

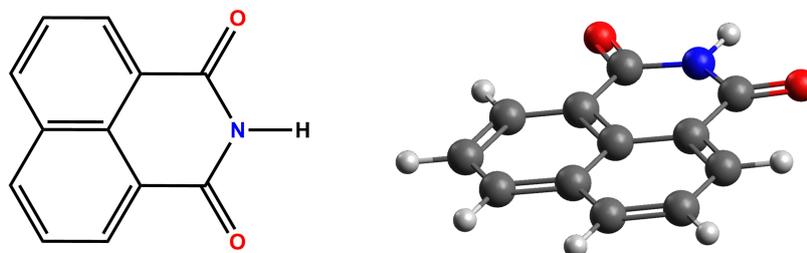
Elektronen-Imaging-Modus	
Spannung (Repeller)	-2500 V
Spannung (Extractor)	-1750 V
Spannung (Ground)	0 V
Spannung (Float, für MCP OUT)	+800 V
Spannung (Puls, für MCP OUT)	+1500 V
Spannung (Phosphor)	+4300 V
Trigger (T_0)	Pre-Trigger
Delay (Pulsventil)	$T_0 + 200-500 \mu\text{s}$
Delay (Oszilloskop)	$T_0 + 1.04153$ ms
Delay (Gating Detektor: Start)	$T_0 + 1.04153$ ms + 0
Delay (Gating Detektor: Ende)	$T_0 + 1.04153$ ms + Flugzeit Elektron + 100 ns
Delay (Kamera, Start)	1.00 ms
Delay (Kamera, Ende)	1.50 ms

Tabelle 3.5: Übersicht der Messparameter für die Elektronen-Imaging Experimente an Anilin.

4 Kapitel 4

1,8-Naphthalimid

Die Photodynamik angeregter Zustände von Heterocyclen mit Carbonylverbindungen scheint durch einen Wettbewerb zwischen IC und ISC bestimmt zu sein. Frühere Arbeiten aus unserem Arbeitskreis konnten dies an den Molekülen 9-Fluorenon^[90] und 1,8-Naphthalsäureanhydrid (NDCA)^[3] zeigen. Im Fall von NDCA konnte dabei eine sehr starke Abhängigkeit der Lebensdauer vibronischer Zustände des $S_1(\pi\pi^*)$ von der Anregungsenergie beobachtet werden. Das Verhalten konnte mit dem Überwinden einer Energiebarriere zwischen dem S_1 -Minimum und einer CI mit dem Grundzustand erklärt werden.^[3] Dies weckte das Interesse, die strukturell ähnlichen Naphthalimide mit ps-Zeitauflösung in der Gasphase zu untersuchen.



1,8-Naphthalimid

Abbildung 4.1: Strukturformel von 1,8-Naphthalimid (C_{2v} -Symmetrie, links) und 3D-Darstellung des planaren Ringsystems (rechts).

Die zwei untersuchten Naphthalimide sind das 1,8-Naphthalimid (NI), welches ein planares Grundgerüst und damit eine C_{2v} -Symmetrie aufweist (vgl. Abbildung 4.1) und das *N*-Methyl-1,8-Naphthalimid (Me-NI), bei dem die N-H Gruppe durch eine N-CH₃ Einheit ausgetauscht ist. Die Experimente an Me-NI wurden bereits in der Dissertation von Dr. Thiemo Gerbich ausführlich beschrieben,^[29] weshalb hier ledig-

lich die Experimente an isoliertem NI vorgestellt werden und ein Vergleich zu den Ergebnissen an Me-NI gezogen wird.

Naphthalimide (NIs) besitzen aufgrund ihrer photophysikalischen Eigenschaften ein breites Anwendungsgebiet.^[91,92] Beispielsweise können Naphthalimide und ihre Derivate in organischen Leuchtdioden (OLEDs),^[93] in Flüssigkristallbildschirmen (LCDs)^[94], als Farbstoffe^[95] und als Kollektoren für Solarenergie^[96] eingesetzt werden. Zudem können sie als Sensoren, für die Bestimmung der Polarität von Lösungsmitteln^[97] oder des pH-Werts^[98], benutzt werden. Erst kürzlich wurde über einen auf NI aufbauenden Fluoreszenz-Sensor mit guter pH-Stabilität berichtet, mit dem wichtige Prozesse in der Wirkstoffausschüttung von Pharmazeutika beobachtet werden können.^[99] Naphthalimide besitzen eine hohe Aktivität gegenüber Krebszellen,^[100] eine antivirale Wirkung gegen HIV-1^[101] und können zudem als Photoinitiatoren für verschiedene Anwendungen, wie dem 3D-Druck^[102] oder in der Phototherapie,^[103,104] eingesetzt werden.

Von entscheidender Bedeutung für die Photodynamik sind die Lage der angeregten Zustände und die damit verbundenen Deaktivierungsprozesse. Deshalb ist es von großem Interesse, die Dynamik nach der Photoanregung von NI in der Gasphase zu untersuchen. Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Forschung betrachtet, bevor die Experimente an isoliertem NI vorgestellt und im Vergleich mit Rechnungen und Experimenten an Me-NI und NDCA diskutiert werden.

4.1 Stand der Forschung

Bisher wurden Naphthalimide und deren Derivate hauptsächlich in Lösung auf ihre Absorptions- und Fluoreszenz/Phosphoreszenz-Eigenschaften hin untersucht. Dabei konnte für NI in Acetonitril eine Absorption beginnend bei ca. 360 nm mit einem Maximum bei 330 nm beobachtet werden.^[105,106] Transiente Absorptionsspektren zeigten eine Bande bei 475 nm, die der $S_n \leftarrow S_1$ Absorption zugeschrieben wurde und eine Abklingzeit von 250 ps aufweist. Diese ist mit einer langen Komponente überlagert, die auch nach einigen μ s nicht komplett abgeklungen ist und mit Triplett-Quenchern gequencht werden kann. Der langsame Zerfall wird der $T_n \leftarrow T_1$ Absorption zugeordnet.^[106,107] Wintgens *et al.* untersuchten verschiedene Phthalimide und Naphthalimide in Lösung hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften. Für NI konnten sie in Acetonitril hohe Quantenausbeuten für ein ISC ($\phi_{ISC} = 0.095$) mit einer Rate von $k_{ISC} = 7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ bestimmen. Die Fluoreszenzlebensdauer beträgt lediglich 135 ps bei einer Ausbeute von $\phi_F = 0.033$.^[108] In polarem Ethanol hingegen besitzt NI eine Fluoreszenzabklingzeit von 260 ps.^[108,109] In 2,2,2-Trifluorethanol ist sie mit 2.5 ns nochmals um eine Größenordnung länger.^[108] Dieser Trend wird mit einer Wasserstoffbrücke erklärt, welche die ($n\pi^*$)-Zustände energetisch anhebt. Da

in polarem Medium der $T_2(n\pi^*)$ knapp oberhalb des S_1 liegt wird die Energielücke zwischen $T_2(n\pi^*)$ und $S_1(\pi\pi^*)$ größer. Deren Wechselwirkung wird dadurch geringer und El-Sayed erlaubtes ISC wird erschwert. Die Quantenausbeute und Lebensdauer der Fluoreszenz hingegen steigt.^[108] Gasphasen-Photoelektronenspektren (PES) und UV/Vis-Spektren in Ethanol wurden von Bigotto *et al.* aufgenommen und mit semiempirischen Rechnungen verglichen.^[110] Aus dem strukturierten PES wurde eine Ionisierungsenergie von 8.68 eV bestimmt. Ferner zeigten Jaquemin *et al.* in theoretischen Studien, dass die Imid-Einheit keinen Einfluss auf das Emissionsspektrum von NI hat. Zudem berechneten die Autoren Absorptionsspektren verschiedener Derivate in Lösung und in der Gasphase.^[111,112] Im Gegensatz zum geringen Einfluss von Substituenten, die am Stickstoffatom der Imid-Einheit gebunden sind, haben Substituenten am Naphthalin-System großen Einfluss auf die photophysikalischen Prozesse.^[113-115] Eine kombinierte experimentelle und theoretische Studie von Manna *et al.* zeigte einen möglichen Ladungstransfer in NI, der durch die beiden C=O Einheiten verursacht wird. Im angeregten Zustand ist ihnen zufolge eine der beiden Carbonylgruppen negativer geladen und das Dipolmoment ist im Vergleich zum Grundzustand größer.^[116]

4.2 Ergebnisse

Im Folgenden werden zuerst die Berechnungen an NI und Me-NI vorgestellt, anschließend wird auf die Gasphasen-Experimente an isoliertem NI eingegangen.

4.2.1 Theoretische Beschreibung der Lage angeregter elektronischer Zustände von NI

In Zusammenarbeit mit Dr. Jens Petersen aus der Forschungsgruppe von Prof. Mitić wurden zunächst die Lage und die Charaktere der ersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustände für 1,8-Naphthalimid bestimmt. Hierfür wurde die Struktur im Grundzustand durch DFT-Rechnungen (CAM-B3LYP/def2-TZVP) optimiert (C_{2v} -Symmetrie). Mit dem gleichen Funktional und Basissatz wurden anschließend mit TD-DFT Rechnungen die Energien der vertikalen Übergänge in angeregte Zustände bestimmt, die Geometrie dieser Zustände optimiert und deren Schwingungsfrequenzen berechnet. Die so ermittelten vertikalen Anregungsenergien, ausgehend von der Grundzustandsgeometrie, sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Zum Vergleich sind die angeregten Zustände für Me-NI und NDCA mit angegeben.

Der S_1 -Zustand besitzt in allen Molekülen ($\pi\pi^*$)-Charakter und ist wie zu erwarten für NI und Me-NI in seiner energetischen Lage nahezu identisch. Der nächste Singulett-Zustand liegt im NI den Rechnungen zufolge 0.24 eV oberhalb des S_1 .

NI			Me-NI			NDCA		
T ₁	³ A ₁ (ππ*)	2.32 eV	T ₁	³ A' (ππ*)	2.32 eV	T ₁	³ A ₁ (ππ*)	2.32 eV
T ₂	³ B ₂ (ππ*)	3.56 eV	T ₂	³ A' (ππ*)	3.57 eV	T ₂	³ B ₂ (ππ*)	3.55 eV
T ₃	³ B ₂ (ππ*)	3.86 eV	T ₃	³ A' (ππ*)	3.87 eV	T ₃	³ B ₂ (ππ*)	3.83 eV
T ₄	³ B ₁ (nπ*)	4.01 eV	T ₄	³ A'' (nπ*)	4.00 eV	S ₁	¹ A ₁ (ππ*)	4.17 eV
S ₁	¹ A ₁ (ππ*)	4.14 eV	S ₁	¹ A' (ππ*)	4.13 eV	T ₄	³ B ₁ (nπ*)	4.21 eV
S ₂	¹ B ₂ (ππ*)	4.38 eV	T ₅	³ A'' (nπ)	4.23 eV	S ₂	¹ B ₂ (ππ*)	4.40 eV
S ₃	¹ B ₁ (nπ*)	4.39 eV	S ₂	¹ A' (ππ*)	4.36 eV	S ₃	¹ B ₁ (nπ*)	4.63 eV

Tabelle 4.1: Berechnete (TD-DFT, CAM-B3LYP, def2-TZVP) vertikale Anregungsenergien der ersten angeregten Singulett- und Triplett-Zustände in eV von NI, Me-NI und NDCA^[3] ausgehend von der Grundzustandsgeometrie, sowie Charakter der Zustände.

Im adiabatischen Bild beträgt der Energieunterschied zwischen den beiden Schwingungsgrundzuständen $\Delta E_{S_1, S_2} = 0.42$ eV, sodass ein elektronisches Koppeln der beiden Zustände vernachlässigt wurde. Die Anregung in den S₁ ¹A₁(ππ*) ist Dipol-erlaubt und besitzt mit einer Oszillatorstärke von $f = 0.2077$ eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit. Eine Einphotonen-Anregung in diesen Zustand ist demnach möglich. Vier Triplett-Zustände liegen energetisch unterhalb des S₁, wovon der T₄ (nπ*)-Charakter besitzt. Den El-Sayed Regeln zufolge kann es also zu einem ISC-Prozess T₄(nπ*) ← S₁(ππ*) durch Spin-Bahn-Kopplung der Zustände kommen. Der Energieunterschied beträgt $\Delta E_{S_1, T_4} = 0.13$ eV, weshalb schnelles ISC möglich sein sollte.

4.2.2 Massenspektrum

1,8-Naphthalimid wurde bei *Sigma-Aldrich* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Da NI einen sehr hohen Schmelzpunkt von 301-303 °C besitzt,^[109] wurde die Hoch-Temperatur-Quelle für die Molekularstrahlexperimente benutzt. Ab ca. 200 °C konnte ein Ionensignal von NI beobachtet werden. Ein Massenspektrum, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 332.4 nm, zeigt Abbildung 4.2. Die Laserpulse wurden dabei mit einer Linse der Brennweite $f = 1000$ mm schwach in die Ionisationsregion der Gasphasen-Apparatur fokussiert. Der Argon-Hintergrunddruck betrug 1.2 bar. Neben dem eigentlichen NI-Signal ($m/z = 197$) sind noch die Massen $m/z = 154$ und $m/z = 126$ zu erkennen, die durch Abspaltung von CO/NH bzw. 2xCO/NH in einer dissoziativen Photoionisation entstehen. Im Vergleich zu Me-NI und NDCA ist der Verlust einer CO-Einheit nicht zu beobachten.

Da NI eine vertikale Ionisierungsenergie von 8.68 eV^[110] aufweist wurde das Einfarbigen-Signal in einem [1 + 2]-REMPI Prozess aufgenommen. Im Spektrum sind keine

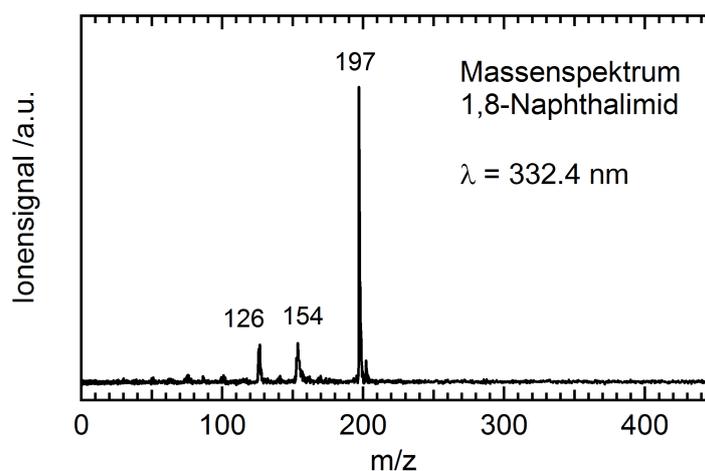


Abbildung 4.2: Massenspektrum von 1,8-Naphthalimid (NI, $m/z = 197$), aufgenommen bei einer Wellenlänge von 332.4 nm. Neben dem NI-Signal sind die Massen 154 und 126 sichtbar, die durch dissoziative Photoionisation entstehen.

Dimer-Signale oder Signale größerer Cluster von NI zu erkennen. Dies wurde verhindert, indem das Pulsventil zeitlich so verzögert wurde, dass der Laser den frühen Teil des Molekularstrahls kreuzt. In diesem Bereich ist die Anzahl an Probenmolekülen noch relativ gering, sodass es nicht zur Ausbildung von Multimeren kommt. Durch Variieren der Lage im Molekularstrahl war es möglich, auch Ionensignale von Multimeren des NI zu detektieren. Auf diese Experimente wird in Kapitel 4.4 eingegangen. Alle Experimente am NI-Monomer wurden so durchgeführt, dass Multimere unterdrückt wurden.

4.2.3 Wellenlängen-Scan

Im nächsten Schritt wurde die Wellenlänge des OPG über den erwarteten Absorptionsbereich des $S_1 \ ^1A_1(\pi\pi^*)$ durchgestimmt. Durch Hinzunahme der dritten Harmonischen als Ionisationswellenlänge konnte die vibronische Struktur des ersten angeregten Singulett-Zustands von NI in einem $[1 + 2']$ -REMPI Prozess aufgelöst werden. Die Anregepulse wurden dabei mit einer Linse der Brennweite $f = 500 \text{ mm}$ in die Apparatur fokussiert und mit einem Filter abgeschwächt. Die Abfrage-Pulse wurden mit einer Linse der Brennweite $f = 1000 \text{ mm}$ fokussiert. Weitere Messparameter sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Das so aufgenommene Zweifarben-Spektrum im Bereich von 320-336 nm ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Mit steigender Energie ist ein zunehmendes Hintergrundsignal zu erkennen, das auf eine wachsende Zustandsdichte zurückzuführen ist. Im Spektrum sind einzelne Banden zu beobachten, wobei eine erste bei 29956 cm^{-1} zu

Messparameter	
Probenheizung	190 °C
Ar-Hintergrunddruck	1.3 bar
Fokussierung Pump	$f = 500 \text{ mm}^{\text{[a]}}$
Fokussierung Probe	$f = 1000 \text{ mm}$
MCP-Spannung	+2.8 kV
Hauptkammer-Druck	$3.6 \times 10^{-7} \text{ mbar}$
Delay Pulsventil	$T_0 + 99.20 \text{ ms}$

Tabelle 4.2: Messparameter für die Aufnahme des Wellenlängen-Scans von 1,8-Naphthalimid.^[a] Die Linse wurde so in den Laserstrahl gestellt, dass der Fokus hinter dem Molekularstrahl lag.

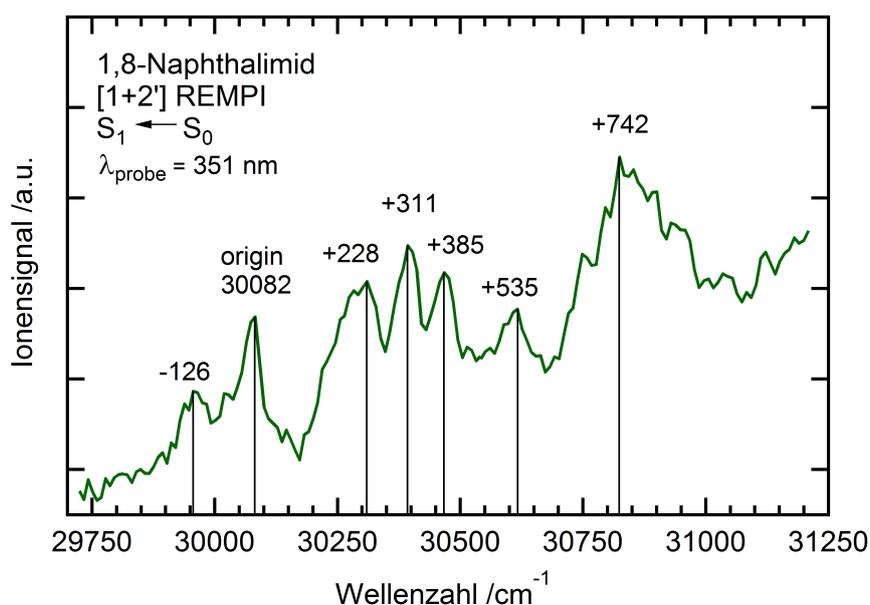


Abbildung 4.3: $[1 + 2']$ -REMPI Spektrum des $S_1 \ ^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustands von 1,8-Naphthalimid. Der Ursprung wurde bei 30082 cm^{-1} gefunden. Das Spektrum ist eine Summe von drei Einzelspektren, bei denen für jeden Datenpunkt 50 Einzelwerte gemittelt wurden.

erkennen ist und mit -126 gekennzeichnet ist. Der Ursprung in den S_1 -Zustand wurde allerdings aus verschiedenen Gründen der Bande bei 30082 cm^{-1} zugeordnet. Zum einen gibt es in den Rechnungen keine totalsymmetrische Bande in diesem Bereich und zum anderen entsprechen die drei nahe beieinander liegenden Banden bei +228, +311 und $+385 \text{ cm}^{-1}$ sehr gut dem Absorptionmuster der Spektren von Me-NI und NDCA, wie man es auch erwarten würde. Andernfalls würden diese Banden bei +354,

+437 und +511 cm^{-1} liegen, was im Vergleich zu den beiden strukturell sehr ähnlichen Molekülen zu hoch erscheint. Auf Grundlage der TD-DFT Rechnungen konnten die beobachteten vibronischen Banden hauptsächlich totalsymmetrischen in-plane Biegeschwingungen zugeordnet werden (vgl. Tabelle 4.3). Wie auch schon im Fall des NDCA entspricht die erste auftretende Bande dem Oberton einer B_1 Schwingung.

Experiment NI $\tilde{\nu}_{rel} / \text{cm}^{-1}$	Rechnung NI $\tilde{\nu}_{rel} / \text{cm}^{-1}$	Bezeichnung	Experiment Me-NI $\tilde{\nu}_{rel} / \text{cm}^{-1}$ [a]	Experiment NDCA $\tilde{\nu}_{rel} / \text{cm}^{-1}$ [b]
-126		hot band/ Tautomer/ cluster		
30082	30252	0_0^0 Ursprung	29920	30260
+228	+2x137	$(11 B_1)^2$	+208	+249
+311	+356	21 A_1	+308	+366
+385	+440/+465	20 A_1 /19 A_1	+418	+432
+535	+465/+583	19 A_1 /18 A_1	+547	+555
+742	+698	17 A_1	+706	+713

Tabelle 4.3: Zuordnung der experimentellen vibronischen Banden von NI zu den Rechnungen, sowie experimentelle Daten für Me-NI und NDCA. [a]Nach Gerbich *et al.* [2] [b]Nach Gerbich *et al.* [3]

Im Vergleich zu Me-NI und NDCA fällt auf, dass die Abstände der einzelnen Übergänge sehr ähnlich sind und somit das Absorptionsspektrum der Moleküle im ersten angeregten Zustand kaum durch die am Stickstoff gebundenen Reste beeinflusst wird. Die berechneten Werte der einzelnen Schwingungen stimmen ebenfalls sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

Die Bande bei -126 cm^{-1} wurde aus oben genannten Gründen nicht dem Ursprung in den S_1 zugeschrieben. Daher stellt sich die Frage, woher diese Bande im Ionensignal des NI resultiert.

Eine Möglichkeit ist, dass das Lactim Tautomer, bei dem das Molekül eine Hydroxylgruppe anstelle einer Carbonylgruppe besitzt, im Molekularstrahl gebildet wird. Dieses hätte die identische Masse wie NI und könnte im Ionensignal nicht vom eigentlichen NI unterschieden werden. Rechnungen zeigen, dass für das Lactim Tautomer der Ursprung in den S_2 -Zustand bei 29097 cm^{-1} liegt und damit von der energetischen Betrachtung her passen würde. Allerdings ist das NI nach Rechnungen um ca. $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als das Lactim Tautomer. Die Bildung des Lactims in einem Molekularstrahlexperiment erscheint damit unwahrscheinlich. Eine weitere

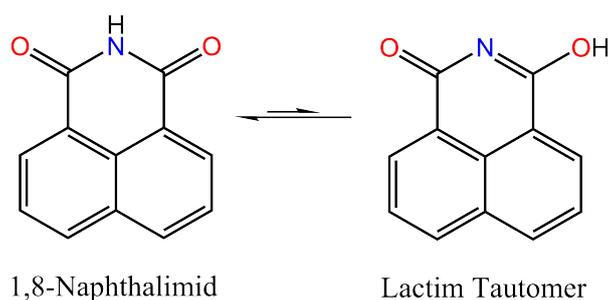


Abbildung 4.4: 1,8-Naphthalimid und Lactim Tautomer.

mögliche Erklärung ist eine heiße Bande (hot band). Da Cluster-Signale unterdrückt wurden, herrschten eher warme Bedingungen, die niederfrequente Moden eventuell nicht ausreichend kühlen. Dies ist auch an den vergleichsweise breiten Banden im Wellenlängen-Scan zu erkennen. Eine dritte Ursache für das Auftreten der Bande bei -126 cm^{-1} könnte die Ausbildung von Clustern sein. Diese werden zwar im Massenspektrum nicht beobachtet, könnten aber durch vollständige dissoziative Photoionisation im NI Massensignal mit enthalten sein. Ein möglicher Cluster wäre ein NI-Wasser Cluster, dessen erwartete Rotverschiebung im Bereich der -126 cm^{-1} liegen sollte. Die Ionisierung des Clusters könnte mit einer großen Geometrieänderung verknüpft sein, was zur Dissoziation im Ion führen könnte. In Anbetracht dieser Möglichkeiten scheint die Zuordnung gemäß Tabelle 4.3 als die sinnvollste, auch wenn die Herkunft der Bande bei -126 cm^{-1} nicht genau erklärt werden kann. Eine weitere Erklärung wurde von Maltseva *et al.* gegeben.^[117] Quantenmechanische Rechnungen zeigten nämlich, dass beim Übergang von vertikalen zu adiabatischen Anregungsenergien der ${}^1B_1(n\pi^*)$ -Zustand energetisch unterhalb des ${}^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustands rutscht. Absorption des ${}^1B_1(n\pi^*)$ -Zustands ist demnach die Ursache der Bande bei -126 cm^{-1} .

4.2.4 Zeitaufgelöste Experimente

Mit dem Ziel, die Photodynamik von NI zu verstehen, wurden zeitaufgelöste Experimente mit dem ps-Setup durchgeführt. Dafür wurden verschiedene Übergänge in den S_1 resonant angeregt und deren Lebensdauer durch zeitliches Verzögern der Abfragepulse im $[1 + 2']$ -REMPI Prozess über das Ionensignal aufgezeichnet. Als Abfragewellenlänge wurde wiederum die dritte Harmonische (351 nm) verwendet. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Anregepulse schwach mit einer Linse der Brennweite $f = 1000\text{ mm}$ in die Apparatur fokussiert und die Abfragepulse mit einem 3:1-Teleskop gebündelt wurden. Die beiden Pulse wurden vor der Hauptkammer mit einem 50/50 Strahlteiler überlappt und in die Ionisationsregion gelenkt. Alle weiteren Messparameter können Tabelle 4.2 entnommen werden.

Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Experimente für die Anregung in den Ursprung

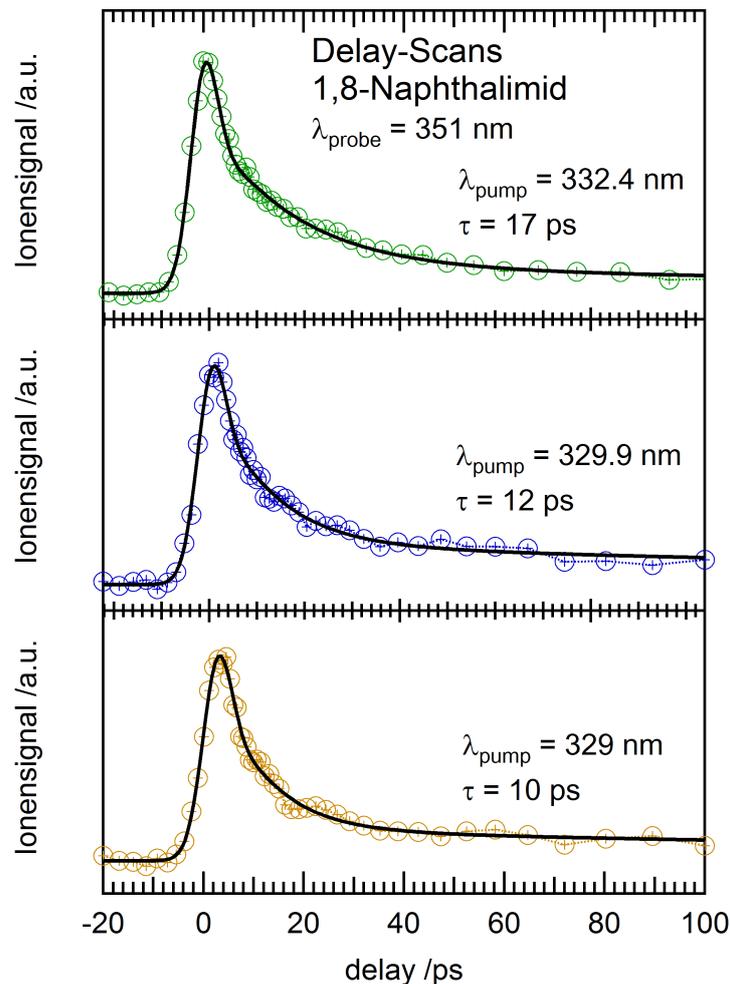


Abbildung 4.5: Zeitabhängiges Ionensignal von 1,8-Naphthalimid nach Anregung in den Ursprung des S_1 -Zustands bei 332.4 nm und in die vibronischen Zustände bei 329.9 und 329 nm. Ein Fit (schwarze Linie) liefert Zeitkonstanten im Bereich von 15 ps sowie einen langlebigen Offset.

(332.4 nm) und die Übergänge bei $+228 \text{ cm}^{-1}$ (329.9 nm) und $+311 \text{ cm}^{-1}$ (329 nm) sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Alle Delay-Scans wurden aus der Summe von fünf Einzelscans mit je 50 Mittelungen pro Datenpunkt erhalten. In sämtlichen Messungen konnte eine erste schnelle Zeitkonstante sowie zusätzlich ein Offset beobachtet werden, der auf die Bevölkerung eines langlebigen Zustands schließen lässt. Wie auch in den Me-NI Experimenten wurde das Signal durch einen bi-exponentiellen Zerfall angefitet, wobei die zweite Zeitkonstante den langlebigen Offset repräsentiert und im Fit mit 250 ps festgehalten wurde. Die so ermittelte Zeitkonstante liegt für den Ursprung bei 17 ps. Anregung in höhere vibronische Zustände liefern 12 ps bei Anregung mit 329.9 nm und 10 ps bei Anregung mit 329 nm. Zeitaufgelöste Experimente mit 527 nm als Abfrage-Wellenlänge bringen für den Ursprung bei 332.4 nm eine Le-

bensdauer von 15 ps mit anschließendem Offset hervor, was den obigen Messungen entspricht. Eine Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anregungswellenlänge konnte demnach im Rahmen der Auflösung des Experiments nicht beobachtet werden. Da aus der Literatur bekannt ist, dass NI hohe ISC-Quantenausbeuten besitzt, scheint ein El-Sayed erlaubtes ISC in die Triplet-Umgebung gefolgt von schneller IC in den T_1 sehr plausibel. Die Ionisation aus dem S_1 mit zwei Photonen der Wellenlänge 351 nm findet in einem $[1 + 2']$ -REMPI Prozess mit einer Gesamtenergie von 11.20 eV statt (Ionisierungsenergie: 8.68 eV). Der T_1 wurde bei 2.32 eV berechnet und kann deshalb ebenfalls durch zwei Photonen ionisiert werden (Gesamtenergie: 9.38 eV). Der langlebige Offset kann also der Ionisation aus dem T_1 zugeordnet werden.

4.2.5 Simulationen zur Beschreibung der Moleküldynamik

Die Moleküle Me-NI und NI sind sich strukturell sehr ähnlich, da nur eine Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt wird. Die Experimente an beiden Molekülen zeigen, wie auch schon in der Literatur beschrieben,^[111,112] dass der am Stickstoffatom gebundene Rest geringen Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften der Naphthalimide hat.

Die Rechnungen zu den angeregten Zuständen liefern für die Moleküle vier Triplet-Zustände, die energetisch unterhalb des $S_1(\pi\pi^*)$ liegen, wobei die ersten drei ($\pi\pi^*$)-, der T_4 dagegen ($n\pi^*$)-Charakter aufweisen (vgl. Tabelle 4.1). Die energetische Lage dieser Zustände im NI liegt im Vergleich mit den entsprechenden Zuständen im Me-NI im Bereich von ± 0.01 eV und kann damit im Rahmen der Rechnung als nahezu identisch bezeichnet werden. In Übereinstimmung mit den Rechnungen stimmt auch das Absorptionsmuster der Naphthalimide überein. Beide zeigen drei nahe beieinander liegende Banden im Bereich von 200-500 cm^{-1} und ein steigendes Hintergrundsignal mit zunehmender Energie, was auf eine zunehmende Zustandsdichte schließen lässt. Ebenso entsprechen sich die zeitaufgelösten Experimente, da jeweils ein erster schneller Zerfall im Bereich von 10-17 ps und ein langlebiger Offset beobachtet wird. Aufgrund der sehr ähnlichen Eigenschaften wurden Simulationen zur Beschreibung der Moleküldynamik lediglich für das *N*-Methyl substituierte Me-NI durchgeführt. Diese werden daher auch als Grundlage zur Untersuchung der Deaktivierungsprozesse von NI herangezogen.

Sämtliche Rechnungen wurden von Dr. Jens Petersen aus dem Arbeitskreis von Prof. Mitrić durchgeführt und bereits in der Dissertation von Dr. Thiemo Gerbich^[29] und der Publikation zu NI und Me-NI^[2] beschrieben. An dieser Stelle sollen sie zum besseren Verständnis noch kurz erläutert werden.

Die nichtadiabatische Relaxation aus dem S_1 -Zustand wurde mit *Tully's Surface-Hopping-Methode* berechnet.^[118] Dabei wurden 100 Trajektorien mit unterschiedli-

chen Startgeometrien und -impulsen für 30 ps mit der semiempirischen OM3 Methode bei 30 und 300 K propagiert.^[119] Zur Berechnung der nichtadiabatischen Dynamik wurde die OM3 Methode mit der MR-CI (multi reference configuration interaction) Methode im MNDO Programm kombiniert.^[120,121] Der aktive Raum wurde aus 14 Elektronen in 11 Orbitalen aufgebaut, wobei alle Einzel- und Doppelanregungen berücksichtigt wurden. Die Kernbewegung wurde durch Newtons Bewegungsgleichung in Schritten von 0.2 fs mit dem Verlet Algorithmus simuliert.^[122] Die Wahrscheinlichkeiten für Übergänge in andere Zustände wurden durch numerisches Integrieren der zeitabhängigen Schrödingergleichung unter Berücksichtigung der nichtadiabatischen Kopplung berechnet.

Populationsdynamik innerhalb der Singulett-Umgebung

Zunächst wurde der Populationstransfer innerhalb von 20 ps ausgehend vom S_1 -Zustand in den Grundzustand untersucht. Die Trajektorien starteten dabei für alle Moleküle mit unterschiedlichen Startbedingungen im ersten angeregten Singulett-Zustand, wobei zwei verschiedene Temperaturen (30 und 300 K) simuliert wurden.

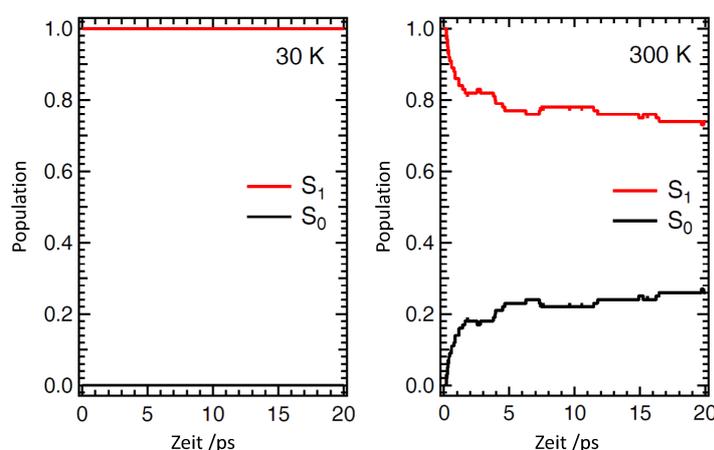


Abbildung 4.6: Entwicklung der Population innerhalb der Singulett-Umgebung von Me-NI ausgehend vom S_1 -Zustand bei 30 und 300 K, berechnet mit Tullys Surface-Hopping Methode. Angelehnt an Gerbich *et al.*^[2]

Wie in Abbildung 4.6 zu erkennen, bleibt die Population für kalte Moleküle (30 K, links), wie sie im Experiment vorliegen, bis zum Ende der Trajektorien von 20 ps vollständig im S_1 bestehen. Eine IC zum S_0 findet in diesem Zeitbereich nicht statt. Im Gegensatz dazu fließt bei Temperaturen von 300 K ca. 20 % der ursprünglichen Population in den ersten 4 ps der Simulation in den Grundzustand und bleibt dann nahezu konstant auf diesem Level. Dies kann mit einer Energiebarriere in der Höhe von 0.5-0.6 eV erklärt werden, welche den Zugang zu einer konischen Durchschneidung zwischen S_1 und S_0 behindert. Diese kann bei höheren Temperaturen teilweise,

bei niedrigen Temperaturen jedoch nicht überwunden werden. Die nichtadiabatische Kopplung der beiden Singulett-Zustände wurde bei großer Distanz zur CI mit lediglich 6 cm^{-1} berechnet, was den geringen Populationstransfer in den Grundzustand mittels IC erklärt. Für kalte Bedingungen, wie sie im Molekularstrahl vorherrschen, kann also davon ausgegangen werden, dass eine IC in den Grundzustand nur marginal zur Photodynamik der Naphthalimide beiträgt.

Populationstransfer durch ISC

Da kein bedeutender Übergang in den Grundzustand festgestellt werden konnte, wurde der Populationstransfer aus dem S_1 in die Triplett-Umgebung untersucht. Hierfür wurden die Spin-Bahn Matrixelemente für mit DFT optimierten Strukturen berechnet. Die Spin-Bahn Kopplung wurde mit dem Programm Molpro (MR-CI, CASSCF) berechnet.^[123–125] Als Basissatz diente 6-31G wobei ein aktiver Raum aus 12 Elektronen in 7 Orbitalen benutzt wurde. Innerhalb der Triplett-Umgebung wurde die nichtadiabatische Dynamik mit den selben 100 Anfangsbedingungen simuliert, wobei der T_4 als Startzustand ausgewählt wurde. Die Trajektorien wurden dabei für 100 fs propagiert, was sich als ausreichend herausstellte, um nichtadiabatische Kopplungselemente innerhalb der Triplett-Umgebung zu erhalten ($30\text{-}590 \text{ cm}^{-1}$). Zusätzlich wurden die Matrixelemente der Spin-Bahn Kopplung zwischen S_0 , S_1 und den vier Triplett-Zuständen berechnet. In Einklang mit den El-Sayed Regeln besitzen S_0 und S_1 (beide $(\pi\pi^*)$ -Charakter) lediglich mit dem $T_4(n\pi^*)$ wesentliche Kopplungen (46 bzw. 15 cm^{-1}). Daraufhin wurde ein Modell entwickelt, das den Populationstransfer, ausgehend vom S_1 in die Triplett-Umgebung, beschreibt. Eine CI zum Grundzustand ist im Modell nicht enthalten, da die Simulationen gezeigt haben, dass diese für die experimentellen Bedingungen vernachlässigbar ist (vgl. Abbildung 4.6). Als Kopplungskonstanten wurden die berechneten 15 cm^{-1} für einen ISC-Prozess zwischen S_1 und T_4 und 6 cm^{-1} für einen IC-Prozess zwischen S_1 und S_0 genutzt. Innerhalb der Triplett-Umgebung wurden die zuvor berechneten Kopplungen von $30\text{-}590 \text{ cm}^{-1}$ verwendet, die schnelle IC vom T_4 in tieferliegende Triplett-Zustände ermöglichen. Damit konnte ein möglicher Rücktransfer vom T_4 in den S_1 ausgeschlossen werden. Die mit dem Modell erhaltene Entwicklung der Population für die ersten 50 ps ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

Man kann deutlich erkennen, dass innerhalb der ersten 50 ps ca. 40 % der Population aus dem S_1 durch ISC in die Triplett-Umgebung fließt und die S_1 Population um diesen Betrag abnimmt. Der Grundzustand wird auf dieser Zeitskala nicht bevölkert. Die Rechnungen zeigen deutlich, dass der ISC-Prozess in die Triplett-Umgebung nach Anregung in den S_1 als entscheidender Schritt die Photodynamik in Me-NI dominiert. Die aus den Rechnungen ermittelte Zeitkonstante liegt im Bereich von 10-100 ps. Die hier am Me-NI dargestellten Rechnungen können aufgrund der strukturell und

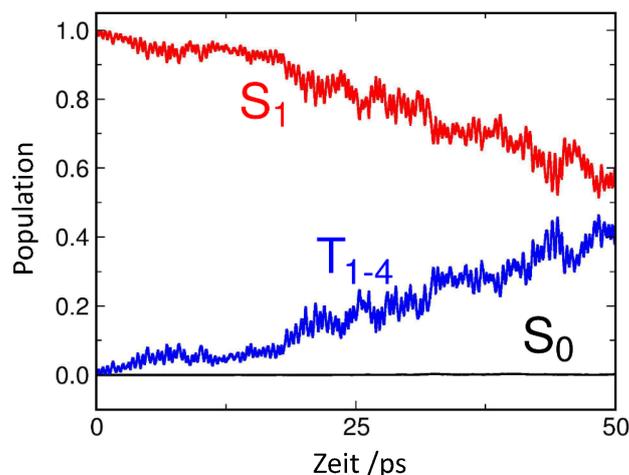


Abbildung 4.7: Populationsentwicklung auf Basis des entwickelten Modells in Me-NI ausgehend vom S_1 -Zustand. Angelehnt an Gerbich *et al.*^[2]

photophysikalisch großen Ähnlichkeit auch auf das NI übertragen werden.

4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Der erste angeregte Zustand von 1,8-Naphthalimid wurde in einem Molekularstrahl-experiment sowohl frequenz- als auch zeitaufgelöst untersucht. Der Ursprung in den $^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustand liegt bei 30082 cm^{-1} . Der Großteil der sichtbaren vibronischen Banden konnte auf Grundlage von TD-DFT Rechnungen totalsymmetrischen in-plane Biegeschwingungen zugeschrieben werden. Eine zusätzliche Bande bei 29956 cm^{-1} könnte dem Lactim-Tautomer, einem Cluster, einer heißen Bande oder Absorption eines tiefer liegenden Zustands zugeordnet werden. Im Wellenlängen-Scan ist mit steigender Energie ein zunehmendes Hintergrundsignal zu erkennen, welches auf eine höhere Zustandsdichte zurückgeführt werden kann. Der untersuchte Zustand deaktiviert mit einer von der Anregungswellenlänge unabhängigen Zeitkonstante von ca. 15 ps. Eine weitere Zeitkonstante, die als Offset sichtbar ist, wird der Population des langlebigen T_1 zugeschrieben. Im Vergleich zum Me-NI zeigt sich, dass die Substitution des Wasserstoffatoms durch eine Methyl-Gruppe nur sehr geringen Einfluss auf die elektronische Struktur der Moleküle hat. Mit Hilfe der Simulation der nichtadiabatischen Dynamik von Me-NI, die direkt auf das NI übertragbar ist, kann man die Photodynamik wie folgt interpretieren.

Die erste, kurze Zeitkonstante kann dem El-Sayed erlaubten ISC $T_4(n\pi^*) \leftarrow S_1(\pi\pi^*)$ zugeschrieben werden (in Abbildung 4.8, grün). Die zweite Zeitkonstante, die größer als 250 ps ist, stellt die Lebensdauer des T_1 dar. Diese Befunde decken sich mit der Literatur, aus welcher bekannt ist, dass NI hohe ISC-Quantenausbeuten

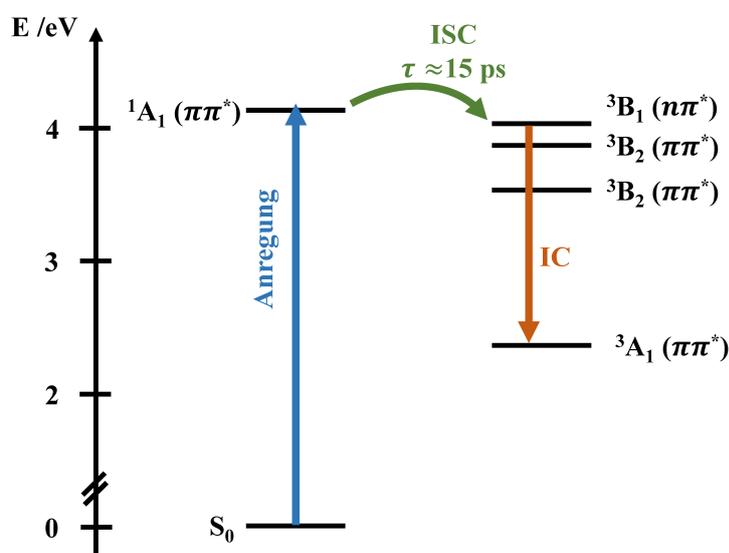


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Photodynamik von NI auf Basis der experimentellen und theoretischen Befunde. Die erste kurze Zeit kann dem ISC $T_4 \leftarrow S_1$ zugeschrieben werden (grün). Anschließend kommt es zu sehr schneller IC (orange) in den T_1 , dessen Lebensdauer auf der Zeitskala des Experiments als langlebiger Offset sichtbar ist.

hat und eine langlebige Phosphoreszenz zeigt.^[106–108] Die IC innerhalb der Triplett-Umgebung ist zu schnell und kann im ps-Experiment nicht aufgelöst werden. Berechnete Kopplungskonstanten von $30\text{--}590\text{ cm}^{-1}$ zwischen den Triplett-Zuständen spiegeln dies auch theoretisch wider. Das sehr schnelle ISC mit einer Zeitkonstante von ca. 15 ps ist im Einklang mit den El-Sayed Regeln und durch starke Spin-Bahn Kopplung der beteiligten Zustände zu erklären. Zudem ist der Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand mit 0.13 eV sehr gering, weshalb diese im Rahmen der Rechengenauigkeit als nahezu entartet angesehen werden können. *Fermis Goldene Regel* erklärt demzufolge einen schnellen Populationstransfer zwischen den Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität. Eine IC $S_0 \leftarrow S_1$ ist bei den experimentellen Bedingungen, wie sie im Molekularstrahl gegeben sind, nach den Rechnungen nicht zu erwarten. Eine CI zwischen den Singulett-Zuständen ist aufgrund einer Energiebarriere auf der S_1 -Potentialfläche nur bei höheren Temperaturen zugänglich. Der experimentell beobachtete, langlebige Offset entspricht der Lebensdauer des T_1 -Zustands.

Zusammenfassend konnte die Photodynamik von isoliertem 1,8-Naphthalimid nach Anregung in den S_1 -Zustand durch die Kombination von Experimenten in der Gasphase und Rechnungen erfolgreich aufgeklärt werden. Es wurde ein zweistufiger Deaktivierungsprozess nach Photoanregung des S_1 identifiziert: zunächst findet ein

schnelles und El-Sayed erlaubtes ISC in den T_4 statt, welchem eine sehr schnelle IC in den T_1 folgt. Die Zeitkonstante für das ISC ist unabhängig von der Überschussenergie innerhalb des angeregten Singulett-Zustands und beträgt ca. 15 ps. Zusätzlich zeigt sich im Experiment ein langlebiger Offset, welcher der Lebensdauer des T_1 entspricht.

Die hier beschriebenen Ergebnisse wurden in *J. Phys. Chem. A.* veröffentlicht.^[2] Dieses Paper wurde von der bereits erwähnten ns-zeitaufgelösten Studie von Maltseva *et al.* aus dem Jahr 2017 zitiert, die ebenfalls Spektroskopie und Theorie am Naphthalimid kombiniert.^[117]

Aufgrund der besseren Frequenzauflösung des verwendeten ns-Lasers konnte in dieser Arbeit die vibronische Struktur des S_1 von NI sehr gut aufgelöst werden. Der Ursprung in den $^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustand wurde bei 30062.5 cm^{-1} gefunden, was in sehr guter Übereinstimmung zu den hier beobachteten 30082 cm^{-1} liegt. Die geringe Abweichung kann durch die spektrale Breite des ps-Systems erklärt werden. Zudem wurde bestätigt, dass ISC der bestimmende und bereits in den niedrigsten Schwingungszuständen des S_1 zugängliche Deaktivierungsschritt ist.

Interessanterweise beobachten die Autoren ebenfalls Absorption unterhalb des eigentlichen $S_1 \leftarrow S_0$ Ursprungs, die sich in mehreren nahe beieinander liegenden Banden zeigt. Da die Übergänge weder zu heißen Banden, noch zu eigentlich verbotenen Triplett-Anregungen passen, die durch Kopplung mit Singulett-Zuständen erklärt werden könnten, wurden sehr aufwändige quantenchemische Rechnungen am NI durchgeführt. Zunächst konnte die in dieser Arbeit beschriebene energetische Lage der Zustände auf Basis von CAM-B3LYP/6-31G* bestätigt werden. Allerdings zeigten SCS-CC2/cc-pVDZ Rechnungen, dass beim Übergang von vertikalen zu adiabatischen Anregungsenergien der $^1B_1(n\pi^*)$ -Zustand energetisch unterhalb des $^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustands liegt. Der im Rahmen dieser Arbeit vertikal berechnete S_3 -Zustand ist den aufwändigen Rechnungen von Maltseva *et al.* zufolge also der adiabatisch niedrigst gelegene Singulett-Zustand von NI. Aus diesem Grund schreiben die Autoren die beobachteten Absorptionen unterhalb des Ursprungs in den $^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustand Übergängen in den $^1B_1(n\pi^*)$ -Zustand zu. Eine Zuordnung der einzelnen experimentell beobachteten Banden erwies sich als schwierig, da es zu Kopplungen zwischen den Singulett-Zuständen zu kommen scheint. Hierfür sind weitere theoretische Arbeiten nötig.

Insgesamt kann von einer sehr guten Übereinstimmung zwischen den beiden experimentellen Studien gesprochen werden. Zudem wird verdeutlicht, dass das in der vorliegenden Arbeit verwendete ps-Setup entscheidende Vorteile mit sich bringt. Aufgrund der guten zeitlichen und spektralen Auflösung konnte die vibronische Struktur des NI aufgelöst und die Lebensdauer der Zustände bestimmt werden. Die ns-zeitaufgelöste Studie konnte hingegen die Bandenstruktur deutlich besser auflösen, aber das zeitliche Verhalten nicht direkt beobachten. Ferner zeigen die beiden Studi-

en, dass die Kombination von Spektroskopie und Theorie sehr wichtig ist und neben dem vertikalen Bild auch die adiabatischen Übergänge betrachtet werden sollten.

4.4 Naphthalimid-Dimer

Im Rahmen der Messungen am NI konnten im Massenspektrum neben dem Monomer auch die Ionensignale des Dimers und Trimers beobachtet werden. Die Größe dieser Signale hing sehr von den experimentellen Bedingungen, wie Lage im Pulsventil-Scan, Hintergrunddruck oder Temperatur ab und störte zum Teil die Experimente am Monomer. Ein Pulsventil-Scan, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 332.4 nm, ist in Abbildung 4.9 gezeigt.

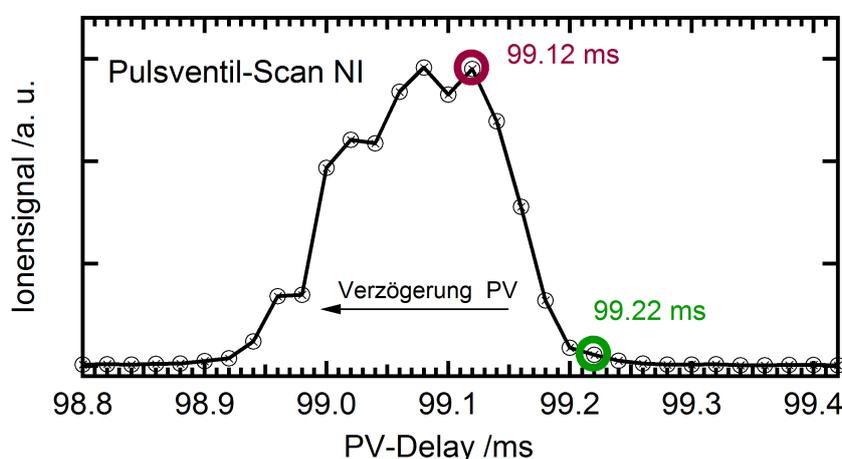


Abbildung 4.9: Pulsventil-Scan über das Ionensignal von NI, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 332.4 nm und einem Argon-Hintergrunddruck von 1.2 bar.

Das Ionensignal von NI ist ab einer Verzögerungszeit des Pulsventils im Vergleich zum Laser von ca. 99.22 ms zu erkennen, durchläuft ein Maximum bei 99.12 ms und fällt danach wieder ab. Die Pulsbreite beträgt ungefähr 220 μ s und liegt damit in einem üblichen Bereich für Molekularstrahlexperimente. Zwei Massenspektren, aufgenommen bei 99.12 bzw. 99.22 ms Verzögerungszeit sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

Man erkennt deutlich, dass bei einer Verzögerungszeit von 99.12 ms (rot, Maximum im PV-Scan) Dimere und Trimere des NI ausgebildet werden. Zudem ist das Signal um ein Vielfaches intensiver, so dass auf dieser Skala die typischen Fragmente des NI nicht zu erkennen sind. Im Gegensatz dazu sind bei der sehr frühen Verzögerungszeit von 99.22 ms keine Multimere zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Dichte an Molekülen zu Beginn des Molekularstrahls deutlich geringer und die Kühlung ineffektiver ist. Den enormen Einfluss der Lage im Molekularstrahl auf die

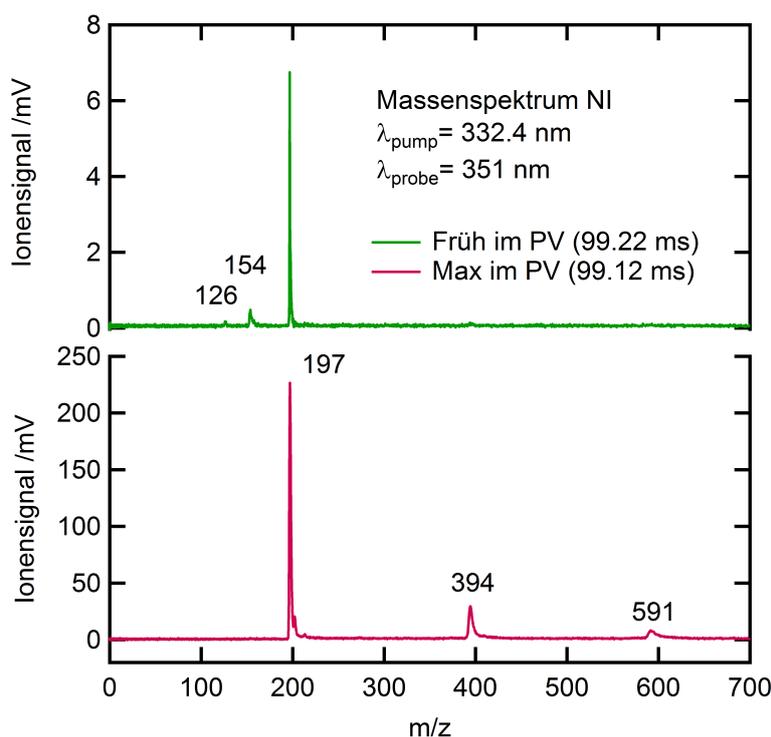


Abbildung 4.10: Massenspektren von NI bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Pulsventil und Laserpuls.

NI-Monomer-Experimente verdeutlichen die beiden Delay-Scans aus Abbildung 4.11.

Zwar ist das Signal bei der Verzögerungszeit von 99.12 ms (rot) deutlich größer, unterliegt jedoch einem sehr großen Rauschen, das nicht auf die Instabilität des Lasers zurückgeführt werden kann. Eine Begründung hierfür ist die Dissoziation von Multimeren nach deren Anregung und Abfrage. Das eigentliche NI-Monomer Signal könnte daher überlagert sein von „Monomer-Signalen“, die aus der Fragmentation höherer Multimere stammen. Im Vergleich zum Delay-Scan bei frühen Verzögerungszeiten (in Abbildung 4.11 grün) fällt zudem auf, dass das Ionensignal zu langen Delay-Zeiten hin unter das „Nullniveau“ vor dem eigentlichen Pulsüberlapp fällt. Der Grund hierfür ist, dass auch der umgekehrte Anrege-Abfrage-Prozess auftritt und das Nullniveau nicht der Summe der beiden Einfarbensignale (pump only+probe only) entspricht. Die Abfrage-Wellenlänge (351 nm) regt dabei das NI an und die Anrege-Wellenlänge (332.4 nm) fragt ab. Aufgrund der Dissoziation von Multimeren wurde in den Experimenten am NI-Monomer stets eine frühe Verzögerungszeit gewählt, bei der Cluster kaum ausgebildet werden.

Die Struktur des Dimers ist nicht bekannt. Durch die Imideinheit kann man aber davon ausgehen, dass sich die beiden NI-Moleküle so ausrichten, dass Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet werden können. Für die Experimente am NI-Dimer

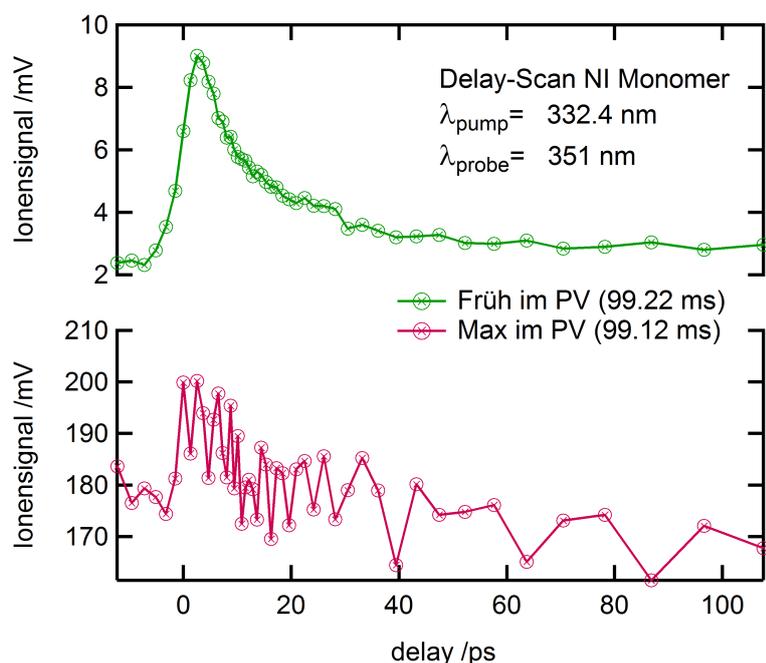


Abbildung 4.11: Delay-Scans über das NI Ionensignal bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Pulsventil und Laser.

wurden Bedingungen gewählt, welche die Dimer-Bildung fördern: hohe Proben-temperatur, um viele Probeteilchen in die Gasphase zu befördern (225 °C), kleinere Hintergründrücke, um die Dichte an NI-Molekülen zu erhöhen (1.2 bar Ar) und Messen bei PV-Verzögerungszeiten, die ein maximales Dimer-Signal erzeugen (99.12 ms). Zeitaufgelöste Experimente mit 351 nm Abfrage-Pulsen führten nicht zu auswertbaren Delay-Scans, da diese zu verrauscht waren. Lediglich mit der zweiten Harmonischen (527 nm) als Abfragewellenlänge konnte ein Delay-Scan aufgenommen werden. Die Anregung erfolgte mit 345 nm. Diese Wellenlänge befindet sich deutlich rotverschoben zur Anregung des S_1 -Ursprungs des NI-Monomers, so dass eine Monomer-Anregung nicht stattfinden sollte. Da keine Ionisierungsenergie des Dimers bekannt ist, kann nur vermutet werden, dass es sich um einen $[1 + 3^+]$ -REMPI Prozess handelt. Die 345 nm Pulse wurden mit einem 3:1-Teleskop vor der Apparatur gebündelt, die 527 nm Pulse mit einer Linse der Brennweite $f = 500 \text{ mm}$ stark fokussiert. Der Delay-Scan zeigt einen langlebigen Offset, der nach einer ersten sehr kurzen Zeitkonstante einsetzt. Diese kann mit einem bi-exponentiellen Fit mit 4 ps angefitet werden, wobei die zweite Zeitkonstante dem langlebigen Offset entspricht (vgl. Abbildung 4.12).

Das Dimer wird womöglich durch zwei lineare H-Brücken ausgebildet woraus eine planare Dimerstruktur resultiert. Über den Hintergrund des photophysikalischen Prozesses nach der Anregung mit 345 nm kann nur spekuliert werden. Die beobachtete Zeitkonstante könnte mit einer Deaktivierung innerhalb der angeregten Zu-

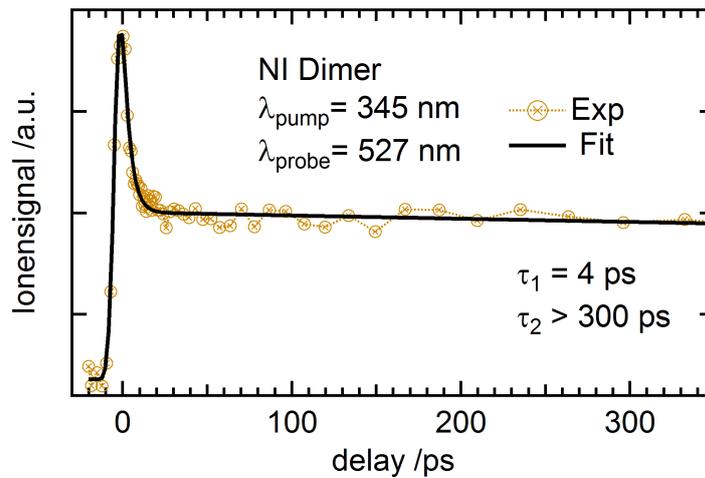


Abbildung 4.12: Delay-Scan des NI-Dimers bei Anregung mit 345 nm und Abfrage mit 527 nm. Der Fit liefert eine erste sehr kurze Abklingzeit von 4 ps und einen langlebigen Offset.

stände des Dimers verknüpft sein. Neben der Einphotonenanregung könnte es auch sein, dass eine Anregung mit zwei Photonen gleicher oder unterschiedlicher Energie stattfindet ($345 + 527 \text{ nm} \hat{=} 5,947 \text{ eV}$) und erst anschließend der Ionisationsschritt stattfindet. Laserpulsenergie-abhängige Experimente könnten Aufschluss darüber geben, wie viele Photonen der Wellenlänge 345 nm zum Anregen genutzt werden und so weitere Erkenntnisse liefern. Ebenso könnten zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging Experimente mit der neu aufgebauten Apparatur vertiefte Einblicke geben. Mit der Überschussenergie der Photoelektronen ist es möglich Rückschlüsse zu ziehen, durch welchen Prozess die Ionisation stattfindet.

5 Kapitel 5

N-Heterocyclische Carbene

Die Gruppe der N-Heterocyclischen Carbene (NHCs) erweckt seit der Isolierung eines ersten Vertreters im Jahr 1991 durch A. J. Arduengo ein bis heute anhaltendes und sehr großes Forschungsinteresse. Für die damalige Synthese, die durch die Entwicklung neuartiger Autolacke ausgelöst wurde,^[126] verwendete Arduengo ein Imidazol-Grundgerüst (Typ **2**), an dessen Stickstoffatome sterisch anspruchsvolle 1-Adamantylreste gebunden waren. Diese schirmten das reaktive Carbenzentrum sterisch ab.^[127] Durch Deprotonierung des entsprechenden Chloridsalzes konnte er das Carben synthetisieren und isolieren, welches sich als erstaunlich stabil erwies und erst oberhalb von 240 °C ohne Zersetzung schmilzt.

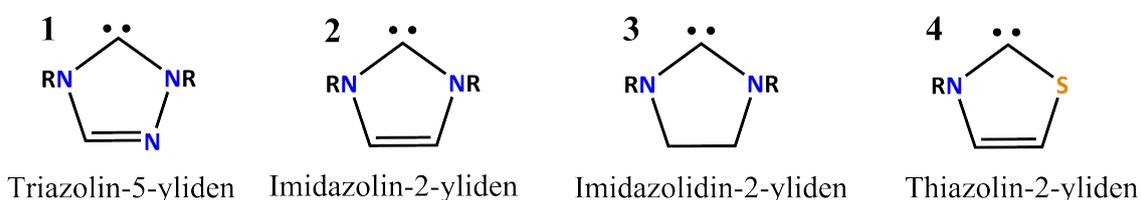


Abbildung 5.1: Verschiedene N-Heterocyclische Carbene (NHCs).^[128]

Bereits vor Arduengo gab es mehrere Versuche freie Carbene zu synthetisieren, doch deren Isolierung scheiterte. Wanzlick versuchte in den 1960er Jahren die Darstellung stabiler Carbene vom Typ **3**. Bei der Analyse seines durch Thermolyse erhaltenen Produkts, stellte er jedoch fest, dass dessen Molmasse zwischen der des Carbens und des zugehörigen Dimers lag.^[129] Daher postulierte er ein Gleichgewicht zwischen nucleophilem Carben und Dimer, das heute noch den Namen „Wanzlick-Gleichgewicht“ trägt.^[126,130] Dieses Gleichgewicht wurde von Lemal *et al.* durch Kreuzungsexperimente widerlegt^[131] und später für ein Benzimidazol-2-yliden NMR-spektroskopisch bewiesen.^[132,133] Versuche, die Carbene zu isolieren, blieben zunächst erfolglos, wohingegen der Einsatz von Imidazol-2-ylidenen als Liganden in Metallkomplexen gelang.^[128,134,135] Seit der ersten Isolierung vor über 25 Jahren wur-

den unterschiedlichsten Carbene synthetisiert, zu denen auch acyclische und luftstabile Vertreter gehören.^[128,136,137] Die ursprünglich als Kuriositäten gehandelten NH-Cs besitzen mittlerweile ein breites Anwendungsspektrum.^[137,138] Dieses reicht vom Einsatz in der Hauptgruppenchemie^[139-145] und der von Übergangsmetallen^[146-148] über die Homogenkatalyse^[149] bis hin zur Organokatalyse.^[150,151] Als eines der bedeutendsten Beispiele kann hier sicherlich der Grubbs-Katalysator erwähnt werden, der Olefinmetathesereaktionen katalysiert.^[152,153] Ein großer Vorteil der NHCs gegenüber den toxischen Phosphanliganden, die früher in der Katalyse eingesetzt wurden, besteht darin, dass sie durch Variation der an den Stickstoffatomen gebundenen Reste sehr leicht auf verschiedene Anforderungen angepasst werden können und eine höhere Stabilität gegenüber Luft und Wärme besitzen.^[154]

5.1 Eigenschaften von NHCs

Carbene sind im Normalfall reaktive und sehr kurzlebige Spezies,^[130] die ein divalentes Kohlenstoffatom mit zwei freien Elektronen besitzen. Die Struktur variiert je nach Hybridisierung von linear (sp -Hybridisierung) mit zwei energetisch entarteten, nichtbindenden p -Orbitalen bis gewinkelt (sp^2 -Hybridisierung), wobei beim Übergang von der linearen zur gewinkelten Struktur ein p -Orbital energetisch abgesenkt wird.

Je nachdem, wie die Spins der freien Elektronen in den Orbitalen verteilt sind, spricht man von einem Singulett- oder Triplett-Carben.^[128] Bei Singulett-Carbenen sind die Elektronen antiparallel ausgerichtet, im Fall von Triplett-Carbenen hingegen parallel. Die Multiplizität des Grundzustands hat entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität. Aufgrund des freien p_π -Orbitals und einem komplett gefüllten σ -Orbital besitzen Singulett-Carbene ambiphile Eigenschaften und können daher sowohl als Nucleophil, als auch Elektrophil reagieren. Triplett-Carbene können auch als Diradikale bezeichnet werden. Welche Multiplizität ausgebildet wird hängt von den sterischen und elektronischen Effekten der Substituenten am Carben-Zentrum ab.

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte NHC ist ein Singulett-Carben. Die neben dem Carben-Zentrum sitzenden Stickstoffatome üben einen sogenannten Push-Pull-Effekt auf dieses aus.^[128]

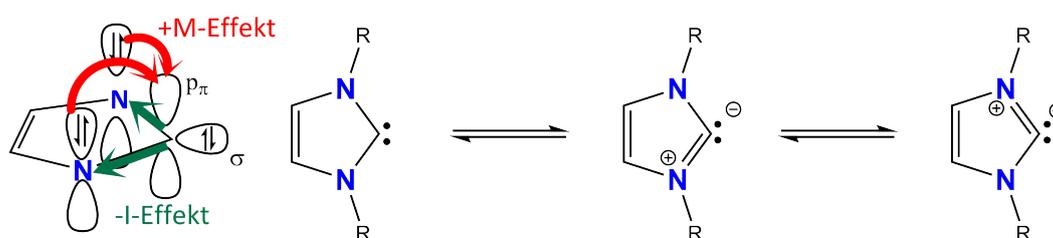


Abbildung 5.2: Elektronischer Push-Pull-Effekt sowie Resonanzstrukturen in NHCs.^[128]

Über einen elektronenziehenden Effekt (-I-Effekt) wird das nichtbindende σ -Orbital in der Ebene energetisch abgesenkt, zeitgleich wird über einen mesomeren Effekt (+M-Effekt) das nichtbindende Elektronenpaar der Stickstoffatome in das leere p_π -Orbital des Carben-Zentrums doniert (4-Elektronen-drei-Zentren- π -System). Dadurch erhalten die beiden N-C Bindungen teilweise Doppelbindungscharakter (vgl. Abbildung 5.2) und das aus der Ebene stehende p_π -Orbital wird energetisch angehoben, wohingegen das σ -Orbital vom +M-Effekt unberührt bleibt.^[128] Insgesamt wird so der gewinkelte Singulett-Grundzustand stabilisiert. Außerdem weist das untersuchte Imidazolin-2-yliden eine höhere Stabilität auf als die ungesättigten Imidazolidin-2-ylidene, die mitunter auf die Aromatizität in ersterem zurückzuführen ist.^[155,156] Weiterhin sind NHCs starke Lewis-Basen^[157] und besitzen einen ausgeprägten Elektronendonorcharakter, so dass sie anhand Tollmans elektronischem Parameter als deutlich elektronenreicher als Phosphanliganden eingestuft werden können.^[158]

Neben den elektronischen Effekten spielt die sterische Abschirmung des Carbenzentrums eine Rolle hinsichtlich der Stabilität von NHCs. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass das erste isolierte NHC über räumlich sehr anspruchsvolle Adamantylreste verfügt, die an die Stickstoffatome gebunden sind. Allerdings trägt dieser Effekt im Vergleich zum oben erwähnten Push-Pull-Effekt deutlich weniger zur Stabilisierung bei.

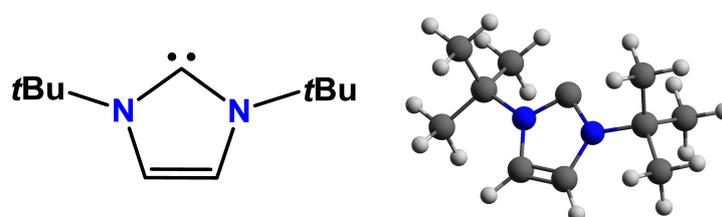
5.2 Stand der Forschung

Der Hauptteil an spektroskopischen Studien über NHCs die bis zum jetzigen Zeitpunkt veröffentlicht wurden, widmet sich Photoionisations-Experimenten. Ein NHC, welches mit Photoelektronen-Spektroskopie untersucht wurde, ist das 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden, $t\text{Bu}_2\text{Im}$.^[159] Neben dem Imidazolgrundgerüst besitzt es *tert*-Butyl-Gruppen, die an die Stickstoffatome gebunden sind. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte man zeigen, dass das HOMO dem σ -Orbital am Carbenzentrum entspricht. Neben dem $t\text{Bu}_2\text{Im}$ wurden Photoelektronenspektren von zwei weiteren NHCs mit *N*-Ethyl- und *N*-*iso*-Propyl(*iPr*)-Substituenten aufgenommen, die jeweils zwei Methylgruppen an der C=C-Doppelbindung besitzen und ebenfalls anhand von Rechnungen interpretiert wurden.^[160] Die Spektren aller drei NHCs sind sich sehr ähnlich und weisen Ionisierungsenergien von ca. 7.2 eV auf.^[160,161] Lehmann *et al.* konnten an $t\text{Bu}_2\text{Im}$, sowie Silicium- und Germanium-Derivaten die π -Elektronen-delokalisierung in der N-C-N-Einheit und ein gewisses Maß an Aromatizität in den ungesättigten Imidazolin-2-ylidenen (Typ **2**) nachweisen.^[162] Hemberger *et al.* untersuchten mit Synchrotronstrahlung die dissoziative Photoionisation (DPI) von $i\text{Pr}_2\text{Im}$. Sie fanden zwei parallele Dissoziationskanäle und konnten bestätigen, dass die Ionisierung aus dem σ -Orbital des Carbens stattfindet.^[163] Für das Methyl-substituierte

Imidazolin-2-yliden konnte ebenfalls mit Synchrotronstrahlung die intramolekulare C-N Bindungsaktivierung und Ringerweiterungsreaktion nach Photoanregung untersucht werden.^[164] Eine Photoionisationsstudie aus dem Jahr 2015 an *t*Bu₂Im und anderen NHCs zeigte, dass die Elektronendichte des freien Elektronenpaares am Carben-Zentrum stark von den oben beschriebenen Effekten wie +M-Effekt, der Aromatizität und der Natur der *N*-Substituenten abhängt. Außer den Photoionisationsexperimenten wurden Experimente an NHCs und ihren Komplexen mit NMR-,^[165–167] Schwingungs-,^[167–174] sowie UV/Vis-Spektroskopie^[167,172,175] und Röntgenbeugung^[127,155,176] durchgeführt. Bisher sind allerdings keine Studien zur Dynamik angeregter Zustände veröffentlicht worden. Theoretisch wurde vor allem die Energielücke zwischen Singulett- und Triplett-Zustand in verschiedenen NHCs betrachtet.^[177,178]

5.3 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Carben - 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden - wurde im Arbeitskreis von Prof. Radius aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg synthetisiert. Es liegt bei Raumtemperatur als weißer Feststoff vor, der leicht sublimiert. *t*Bu₂Im ist mit seinem planaren Imidazol-Grundgerüst der C_{2v}-Symmetriegruppe (vgl. Abbildung 5.3) zuzuordnen und reagiert an der Luft. Die molare Masse beträgt M = 180.16 g/mol.



1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden

Abbildung 5.3: Strukturformel von 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden (C_{2v}-Symmetrie, links) und 3D-Darstellung des planaren Fünfringsystems (rechts).

5.3.1 Rechnungen zur Lage der elektronisch angeregten Zustände

In Zusammenarbeit mit Eileen Welz aus dem Arbeitskreis von Prof. Engels wurde zunächst die energetische Lage der angeregten Zustände von *t*Bu₂Im berechnet. Hierfür wurde die Geometrie des Grundzustands optimiert und anschließend die energetische Lage angeregter Zustände des Carbens berechnet (ω B97xD, 6-311G++(d,p)).

<i>t</i> Bu ₂ Im			
	Charakter	Energie /eV	Symmetrie
T ₁	(<i>nπ</i> _C [*])	4.19	B ₁
T ₂	(<i>ππ</i> [*])	4.60	B ₂
T ₃	(<i>ππ</i> _C [*])	5.19	A ₁
S ₁	(<i>nπ</i> _C [*])	5.63	B ₁
T ₄	(<i>πRyd</i>)	5.82	B ₁
S ₂	(<i>πRyd</i>)	5.84	B ₁

Tabelle 5.1: Berechnete vertikale Anregungsenergien von *t*Bu₂Im (ω B97xD, 6-311G++(d,p)) der ersten angeregten Zustände bei Grundzustandsgeometrie (C_{2v}), sowie Symmetrie und Charakter der Übergänge.

Der diffuse Basissatz musste benutzt werden, um auch tiefliegende Rydbergzustände zu berücksichtigen. Zusätzlich wurden für den ersten angeregten Singulett-Zustand die Nullpunktsenergie und die Schwingungsfrequenzen berechnet, damit die adiabatische Anregungsenergie bestimmt werden konnte. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Charaktere der einzelnen Übergänge wurden anhand der beteiligten Molekülorbitale bestimmt, welche in Abbildung 5.4 gezeigt sind. Daran ist zu erkennen, dass das HOMO vor allem das σ -Orbital am Carbenzentrum bildet. Zudem besitzt *t*Bu₂Im tiefliegende Rydberg-ähnliche Zustände, was, wie in der Literatur gezeigt, nicht ungewöhnlich für kleine Heterocyclen ist.^[179]

Wie man der Tabelle 5.1 entnehmen kann, besitzt *t*Bu₂Im nach den Rechnungen eine Singulett-Triplett-Lücke von 4.19 eV, was in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur liegt.^[178] Die vertikale Anregungsenergie in den S₁(*nπ*_C^{*}) liegt bei 5.63 eV, die in den S₂(*πRyd*) bei 5.84 eV. Der S₁←S₀ Übergang besitzt eine Oszillatorstärke von $f = 0.028$, der S₂←S₀ Übergang von $f = 0.014$. Unterhalb des S₁ liegen mehrere Triplett-Zustände, wobei T₂ und T₃ (*ππ*^{*})-Charakter besitzen. Ein ISC ausgehend vom S₁ in diese Zustände wäre demnach El-Sayed erlaubt.

5.3.2 Massenspektrum

Das luftinstabile *t*Bu₂Im wurde im Gegenstromprinzip in die Hoch-Temperatur-Quelle gegeben. Hierfür wurde ein auf ca. 0.8 cm gekürztes NMR-Röhrchen unter Argonatmosphäre mit dem weißen Feststoff gefüllt und in das Probengefäß gestellt. Anschließend wurde dieses in die Quelle eingeschraubt, wobei kontinuierlich mit Argon gespült wurde, um Luftkontakt zu verhindern. Die Probe wurde auf ca. 70 °C erhitzt und mit einem Argon-Hintergrunddruck von 1.3 bar in das Vakuum expandiert. Ein

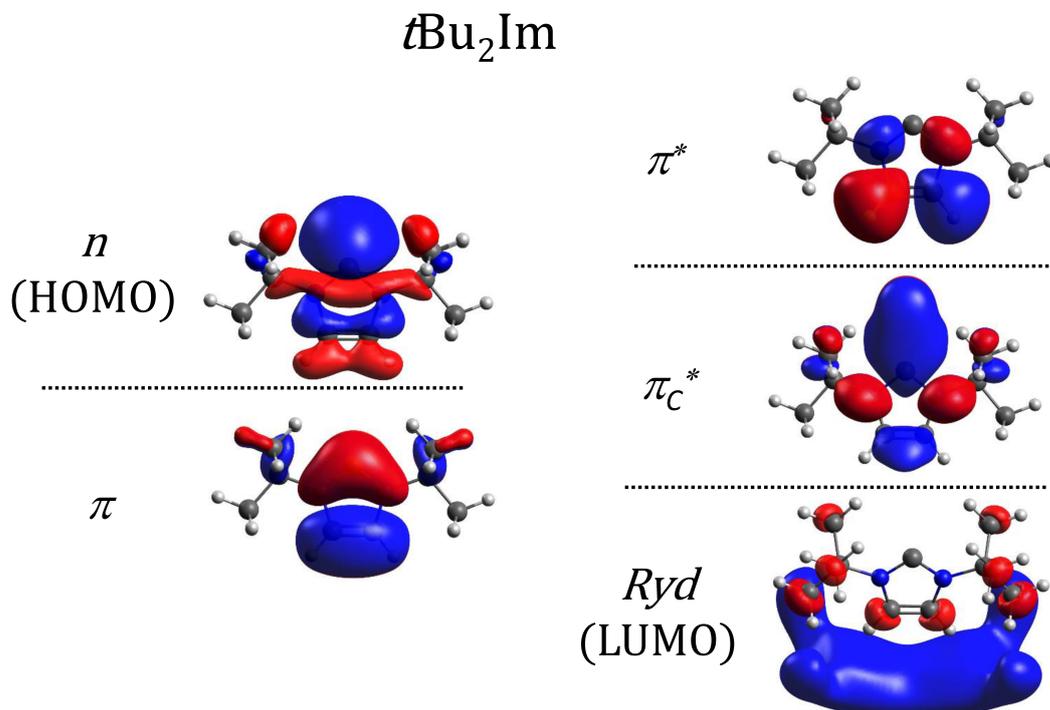


Abbildung 5.4: Berechnete Molekülorbitale von $t\text{Bu}_2\text{Im}$ (ωB97xD , 6-311G++(d,p)), die als Grundlage für die Bestimmung der Charaktere in Tabelle 5.1 benutzt wurden.

Massenspektrum, aufgenommen in einem Zweifarben-REMPI Prozess bei einer Anregungswellenlänge von 251.5 nm zeigt Abbildung 5.5.

Der intensivste Peak im Spektrum zeigt das isolierte Carben ($m/z = 180$). Darüber hinaus sind charakteristische Fragmente zu beobachten, die durch dissoziative Photoionisation entstehen. Alle Fragmente zeigen daher die gleiche Wellenlängenabhängigkeit und das gleiche zeitabhängige Signal wie das Carben selbst. Die Masse $m/z = 124$ kann dem Verlust einer Isobuten-Einheit (C_4H_8 , $m/z = 56$), die Masse $m/z = 69$ dem Verlust beider $t\text{Bu}$ -Gruppen zugeordnet werden, wobei ein Wasserstoffatom am Ring erhalten bleibt. Dem Spektrum ist deutlich zu entnehmen, dass das isolierte Carben in die Gasphase gebracht wurde und ohne abzureagieren spektroskopisch untersucht werden konnte.

5.3.3 Wellenlängen-Scan

Die Absorption des S_1 -Zustands des Carbens zeigt Abbildung 5.6. Der Wellenlängen-Scan wurde in einem $[1 + 1']$ -REMPI Prozess mit der dritten Harmonischen (351 nm) als Abfragewellenlänge aufgenommen. Beide Pulse wurden jeweils mit einer Linse der

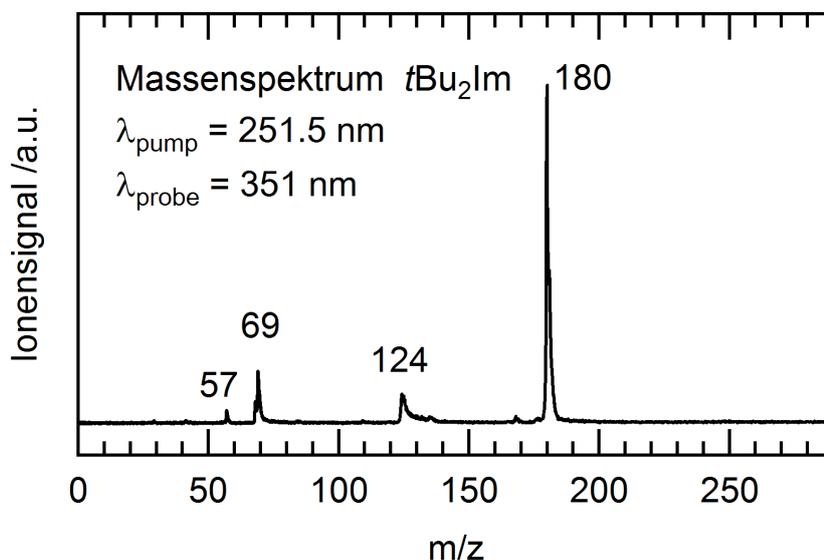


Abbildung 5.5: Massenspektrum von $t\text{Bu}_2\text{Im}$, aufgenommen bei einer Pump-Wellenlänge von 251.5 nm und einer Abfrage-Wellenlänge von 351 nm. Die Masse $m/z = 180$ entspricht dem isolierten Carben. Zusätzlich sind Fragmente, die durch dissoziative Photoionisation entstehen, im Spektrum zu erkennen.

Brennweite $f = 1000 \text{ mm}$ in die Apparatur fokussiert. Der Argon-Hintergrunddruck betrug während der Messung 1.3 bar. Der REMPI Scan zeigt einen unstrukturierten Verlauf und einen Beginn der Absorption bei ca. 39000 cm^{-1} (4.83 eV), was in sehr guter Übereinstimmung zu einem bei 77 K aufgenommenen Absorptionsspektrum von Leites *et al.* liegt.^[172]

Im Vergleich zum vertikal berechneten Übergang ist eine Abweichung zu kleineren Energien hin zu beobachten (4.83 eV (exp.) bzw. 5.63 eV), die auf eine Geometrieänderung während der Anregung zurückzuführen ist. Rechnungen zeigten, dass das Carben-Zentrum im S_1 -Zustand aus der Ebene heraussteht. Im Spektrum sind keine aufgelösten Banden zu erkennen. Der Grund hierfür könnte in der Bandbreite des Lasers oder dem Vorliegen vieler niederfrequenter Schwingungen liegen.

5.3.4 Zeitaufgelöste Experimente

Das Carben wurde bei verschiedenen Wellenlängen des Absorptionsbereichs angeregt und das zeitliche Verhalten mit der dritten Harmonischen als Probe-Puls aufgezeichnet. Drei exemplarische Delay-Scans sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

Im Bereich um 252 nm (ca. 39200 cm^{-1}) fällt das Ionensignal zunächst schnell mit einer Zeitkonstante von ca. 130 ps ab und bleibt anschließend auf einem konstanten Niveau, das auf der Zeitskala des Experiments nicht weiter abfällt. Bei höheren

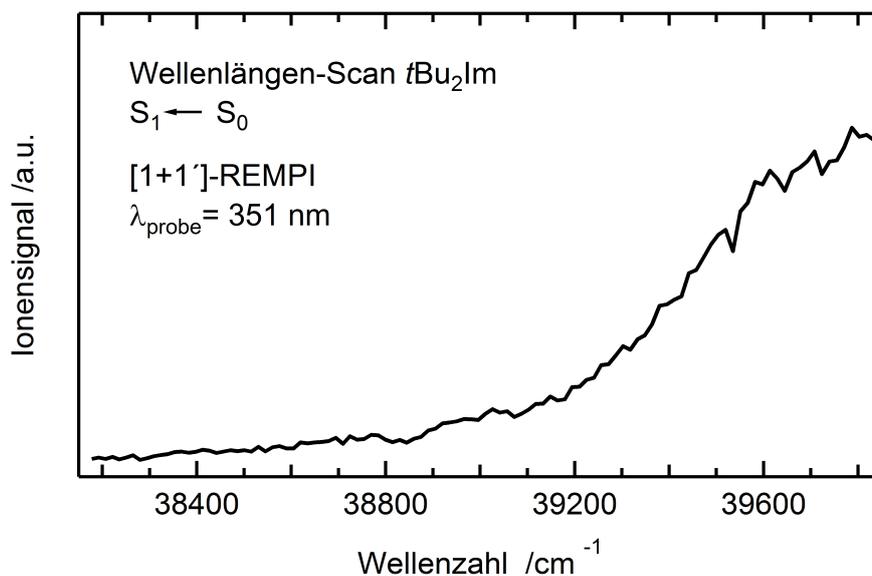


Abbildung 5.6: [1 + 1']-REMPI Spektrum des $S_1 \ ^1B_1(n\pi_C^*)$ -Zustands von $t\text{Bu}_2\text{Im}$. Eine unstrukturierte Absorption, beginnend bei ca. 39000 cm^{-1} , ist zu erkennen. Das Spektrum stellt die Summe aus drei Einzelspektren dar, bei denen für jeden Datenpunkt 50 Einzelwerte gemittelt wurden.

Anregungsenergien von 245.7 bzw. 240.0 nm ist die erste beobachtete Zeitkonstante deutlich kürzer und hat einen Wert von 71 bzw. 47 ps. Das Ionensignal konnte jeweils mit einem mono-exponentiellen Zerfall und zusätzlichem Offset beschrieben werden. Eine Übersicht der ermittelten Zeitkonstanten gibt Tabelle 5.2.

Wellenlänge /nm	Wellenzahl / cm^{-1}	Lebensdauer /ps
254.8	39246	134
252.5	39604	158
251.5	39761	126
245.7	40700	71
240	41667	47

Tabelle 5.2: Übersicht über die ermittelte Lebensdauer des $t\text{Bu}_2\text{Im}$ bei verschiedenen Anregungsenergien und Abfrage mit 351 nm. Zusätzlich ist in allen Scans ein Offset zu langen Verzögerungszeiten hin zu erkennen.

5.3.5 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolon

Im Rahmen der Experimente am Carben $t\text{Bu}_2\text{Im}$ konnte während den Messungen ein mit der Zeit intensiver werdendes Signal der Masse $m/z = 196$ beobachtet werden, das

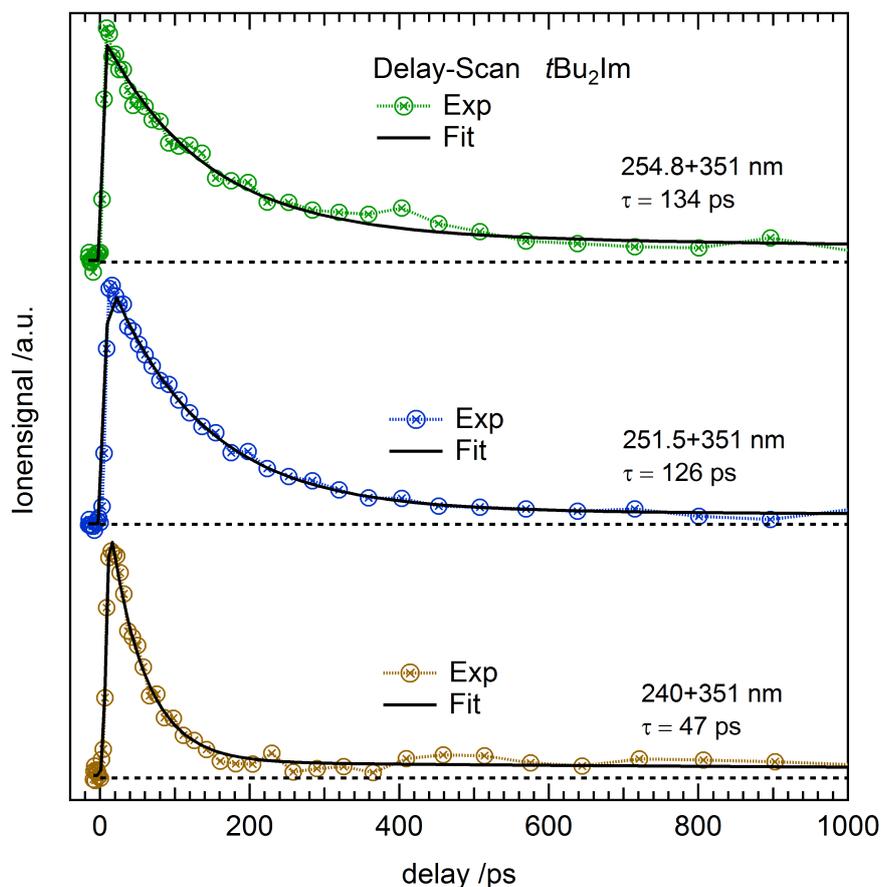


Abbildung 5.7: Zeitabhängiges Ionensignal von *t*Bu₂Im nach Anregung mit verschiedenen Wellenlängen im Bereich des S₁-Zustands. Ein exponentieller Fit liefert eine erste kurze Zeitkonstante im ps-Bereich, sowie einen langlebigen Offset.

zunächst nicht auftrat, wenn eine frische Probe verwendet wurde. Das Molekül dieser Masse bildete sich demnach während den Messungen aus dem Carben. Aufgrund der Massenselektivität des Experiments wurde dieses Molekül zeitgleich mit vermessen. Das naheliegendste Molekül, welches für die Masse $m/z = 196$ infrage kommt, ist das Oxidationsprodukt 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazol (tBu₂ImO), das am Carben-Kohlenstoffatom eine C=O-Doppelbindung trägt (vgl. Abbildung 5.8). Grund hierfür ist, dass der Massenunterschied zum isolierten Carben bei +16 liegt, was genau einem Sauerstoffatom entspricht. Die Massenkalisierung wurde durch Experimente an Brombenzol sowie Anilin überprüft und erwies sich als korrekt.

In der Literatur wird die Reaktion der ungesättigten NHCs vom Typ **2** zum Harnstoffderivat durch Rechnungen als exotherm ($-79.1 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[180,181] beschrieben. Allerdings wurde das Produkt in Reaktivitätsexperimenten am freien Carben mit Sauerstoff, Wasser oder Kohlenstoffmonoxid nicht beobachtet. Stattdessen wird berichtet,

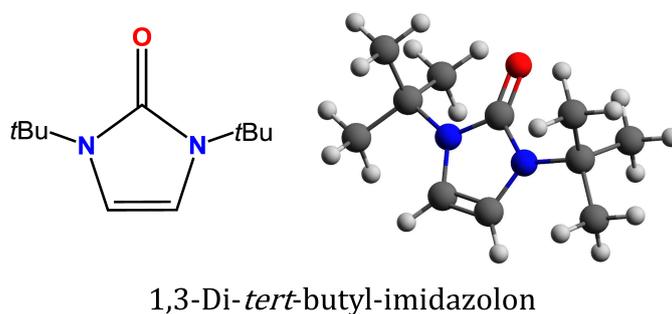


Abbildung 5.8: Strukturformel von 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolone (C_{2v} -Symmetrie, links) und 3D-Darstellung des planaren Fünfringsystems (rechts).

dass es bei der Reaktion mit Wasser zur Ringöffnung und Ausbildung eines offenkettigen Aldehyds kommt. Das Imidazolone wurde nur bei der Reaktion mit Wasser unter Anwesenheit katalytischer Mengen CuCl und bei der Reaktion mit Stickstoffmonoxid und -dioxid gebildet.^[180,182–184]

Die REMPI Technik ist eine sehr sensitive Methode, bei der auch Verunreinigungen, die nur in extrem kleinen Mengen vorliegen, beobachtet werden können. Daher scheint es möglich, dass in früheren Untersuchungen die Spezies mit einer Carbonylfunktion am Carbenzentrum nicht entdeckt wurde. Um herauszufinden, ob das Produkt der Masse $m/z = 196$ wirklich das tBu_2ImO darstellt, wurde diese Spezies genauer untersucht. Dafür wurden neben dem Vergleich mit Rechnungen ein IR-Spektrum aufgenommen und ein strukturell sehr ähnliches Molekül, das Benzimidazolone (Bz-ImO), untersucht. Strukturell ähnliche Moleküle sollten ein ähnliches Absorptionsverhalten zeigen. Die Ergebnisse werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

5.3.5.1 Rechnungen zur Lage der angeregten Zustände

Die vertikalen Anregungsenergien von tBu_2ImO wurden mittels TD-DFT ($\omega B97xD$, 6-311G++(d,p), vgl. Tabelle 5.3) bestimmt. Die an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

Der erste angeregte Singulett-Zustand bei 5.12 eV besitzt Rydberg-Charakter. Er entspricht dem HOMO \rightarrow LUMO Übergang in tBu_2ImO . Nahezu isoenergetisch liegen ein 3B_1 -Zustand (5.10 eV) und zwei weitere Triplets von ($\pi\pi^*$)-Charakter bei 4.96 eV und 3.92 eV. Die $S_1\leftarrow S_0$ Anregung ist den Rechnungen zufolge mit einer C=C-Bindungsverlängerung verbunden. Dies ergibt sich auch aus den beteiligten Molekülorbitalen (vgl. Abbildung 5.9). Das ebenfalls untersuchte BzImO besitzt einen ersten angeregten Singulett-Zustand ($^1A_1(\pi\pi^*)$) bei 4.97 eV und ebenfalls drei tiefer liegende Triplett-Zustände bei 3.68 eV, 4.02 eV und 4.57 eV. Eine Übersicht ist in Tabelle 5.4 gegeben. Die zugehörigen Molekülorbitale sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Im

<i>t</i> Bu ₂ ImO			
	Charakter	Energie /eV	Symmetrie
T ₁	($\pi\pi^*$)	3.92	B ₂
T ₂	($\pi\pi_{C=O}^*$)	4.96	A ₁
T ₃	(πRyd_1)	5.10	B ₁
S ₁	(πRyd_1)	5.12	B ₁
T ₄	(πRyd_2)	5.63	B ₁
S ₂	(πRyd_2)	5.68	B ₁

Tabelle 5.3: Berechnete vertikale Anregungsenergien von *t*Bu₂ImO (ω B97xD, 6-311G++(d,p)) der ersten angeregten Zustände bei Grundzustandsgeometrie (C_{2v}), sowie Symmetrie und Charakter der Übergänge.

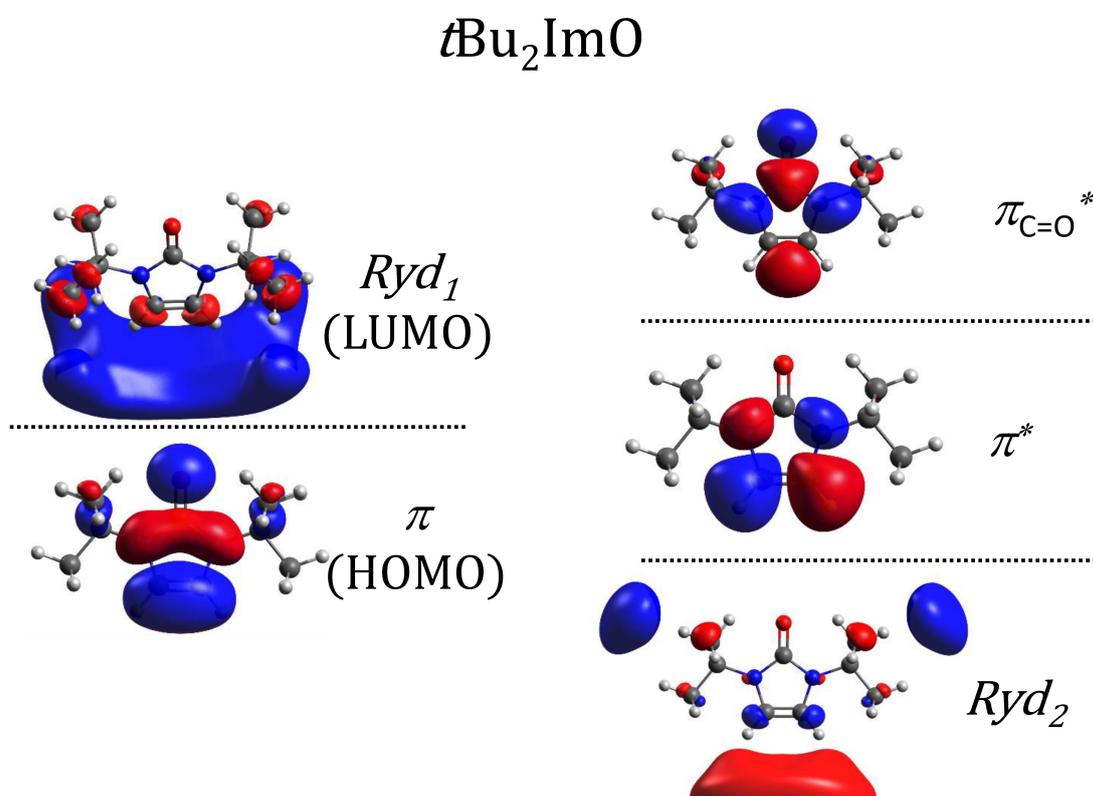


Abbildung 5.9: Berechnete Molekülorbitale von *t*Bu₂ImO (ω B97xD, 6-311G++(d,p)), die als Grundlage für die Bestimmung der Charaktere in Tabelle 5.3 benutzt wurden.

Vergleich zum *t*Bu₂ImO liegt der S₁ energetisch etwas tiefer (0.15 eV), was mit dem durch den Benzolring vergrößerten π -Elektronensystem zu erklären ist.

BzImO			
	Energie /eV	Charakter	Symmetrie
T ₁	3.68	($\pi\pi^*$)	B ₂
T ₂	4.02	($\pi\pi_{C=O}^*$)	A ₁
T ₃	4.57	($\pi_{6-Ring}\pi_{C=O}^*$)	B ₂
S ₁	4.97	($\pi\pi_{C=O}^*$)	A ₁
T ₄	5.25	($\pi_{6-Ring}\pi_{6-Ring}^*$)	B ₂
S ₂	5.61	($\pi\pi_{6-Ring}^*$)	B ₂

Tabelle 5.4: Berechnete vertikale Anregungsenergien von BzImO (ω B97xD, 6-311G++(d,p)) der ersten tief liegenden angeregten Zustände bei Grundzustandsgeometrie (C_{2v}), sowie Symmetrie und Charakter der Übergänge.

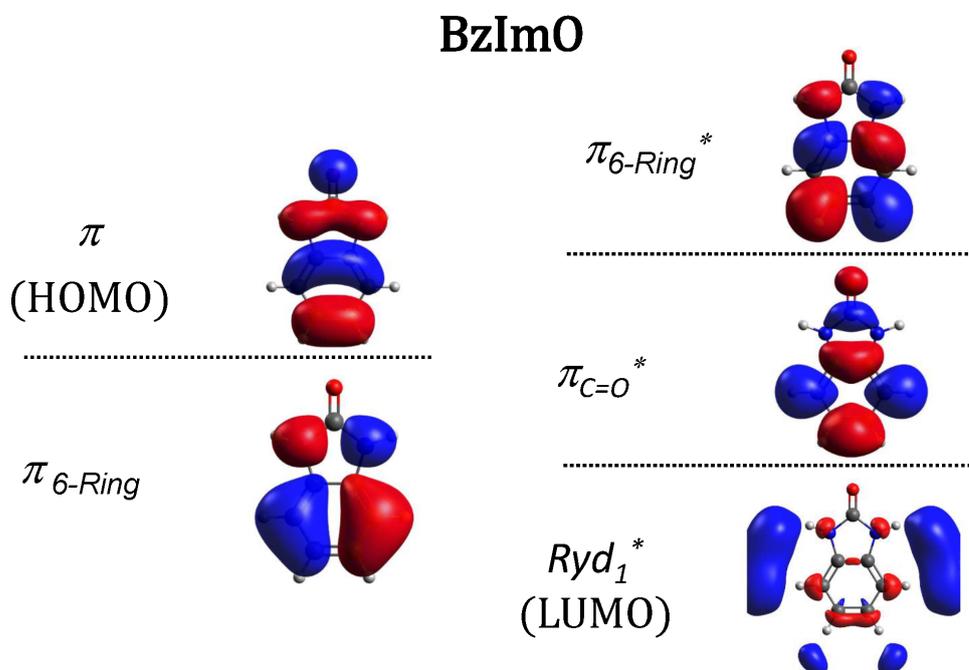


Abbildung 5.10: Berechnete Molekülorbitale (ω B97xD, 6-311G++(d,p)) von Benzimidazol (BzImO), die als Grundlage für die Bestimmung der Charaktere der Übergänge herangezogen wurden.

5.3.5.2 Massenspektrum

Ein Massenspektrum des Carbens, aufgenommen nach mehreren Stunden Messzeit bei der Wellenlänge von 270.5 nm, zeigt Abbildung 5.11.

Deutlich zu erkennen ist, dass die Masse $m/z = 196$ das Spektrum dominiert. Die

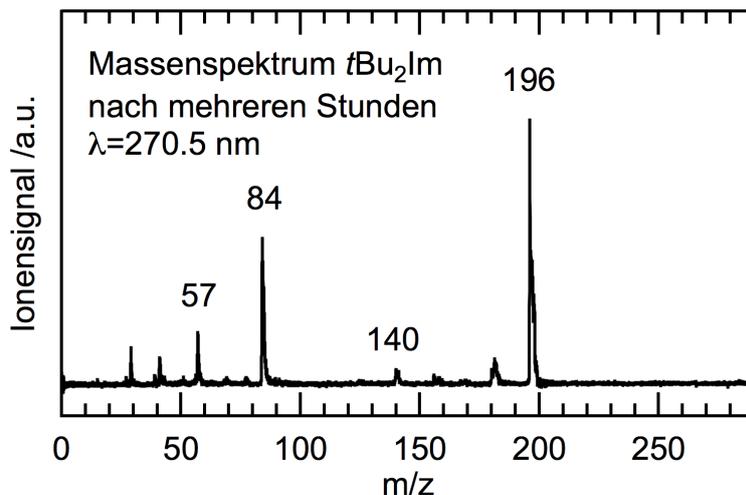


Abbildung 5.11: Massenspektrum von $t\text{Bu}_2\text{Im}$ aufgenommen bei einer Wellenlänge von 270.5 nm. Man erkennt, dass die Masse $m/z = 196$ das Spektrum dominiert.

Signale bei $m/z = 140$, $m/z = 84$ und $m/z = 57$ entstehen durch dissoziative Photoionisation und können gemäß dem Fragmentationsverhalten des Carbens zugeordnet werden. Masse $m/z = 140$ entspricht dem Verlust einer Isobuten-Einheit (C_4H_8), $m/z = 84$ dem Verlust zweier Isobuten-Einheiten und Masse $m/z = 57$ dem $t\text{Bu}$ -Kation. Die auftretenden Massen wurden bereits in einer EI-MS-Studie an $t\text{Bu}_2\text{ImO}$ von Denk *et al.* beobachtet^[180] und unterstreichen, dass es sich bei der Spezies um das Harnstoffderivat handelt.

5.3.5.3 Infrarot-Spektrum

Nach den Experimenten an der Gasphasen-Apparatur wurde die zurückbleibende Probe schwingungsspektroskopisch untersucht. Im Vergleich zum freien Carben (oberes Spektrum) besitzt diese eine intensive Bande bei 1662 cm^{-1} (vgl. Abbildung 5.12). Das IR-Spektrum des isolierten $t\text{Bu}_2\text{Im}$ wurde in einer im AK Fischer entwickelten Hoch-Temperatur-Gaszelle eines *Bruker* IFS120 HR aufgenommen.^[185] Das Spektrum der Probe nach den Gasphasen-Experimenten wurde auf der ATR-Einheit eines IR-Spektrometers der Firma *Jasco* gemessen.

Die neu auftretende Bande bei 1662 cm^{-1} kann einer $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingung zugeordnet werden. Dabei könnte es sich auch um die Schwingung einer Aldehydfunktion handeln, die von einer durch eine Ringöffnungsreaktion entstehenden offenkettigen Form resultieren würde. Allerdings fehlt die für Aldehyde typische Schwingung bei

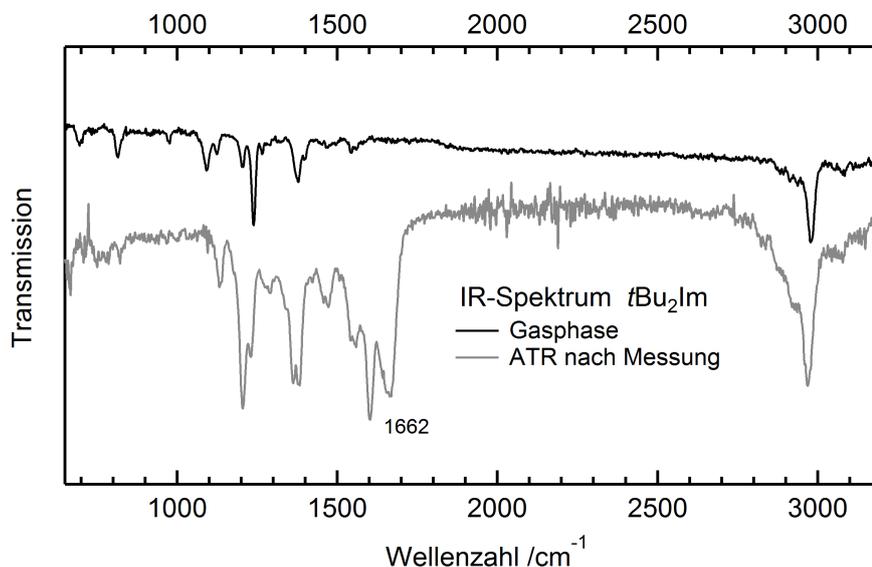


Abbildung 5.12: Vergleich des IR-Spektrums von isoliertem *t*Bu₂Im und der Probe nach den Gasphasen-Messungen. Eine zusätzliche Bande bei 1662 cm⁻¹ weist auf eine C=O-Streckschwingung hin.

~2800 cm⁻¹, weshalb die These unterstützt wird, dass es sich bei der gebildeten Spezies um das Imidazolon handelt.

5.3.5.4 Wellenlängen-Scans

Das Oxidationsprodukt des freien Carbens wurde frequenz- und zeitaufgelöst untersucht. Im Bereich von 238-275 nm konnte das Absorptionsverhalten von *t*Bu₂ImO spektral aufgelöst werden. In einem Einfarben-REMPI Experiment zeigte sich ein sehr gut aufgelöstes Spektrum, welches in Abbildung 5.13 dargestellt ist.

Der Ursprung des ersten angeregten Singulett-Zustands des Imidazolons wurde bei 36951 cm⁻¹ gefunden. Zusätzlich sind einige sehr gut aufgelöste Banden zu erkennen. Eine erste Bande tritt bei +151 cm⁻¹ auf, die von weiteren bei +289 cm⁻¹ und +442 cm⁻¹ gefolgt wird. Diese könnten die ersten beiden Obertöne der Schwingung bei +151 cm⁻¹ darstellen. Außerdem sind intensive Banden bei +540 cm⁻¹ und +1491 cm⁻¹ zu erkennen. Im Bereich höherer Anregungsenergien werden die Banden deutlich breiter und weniger gut aufgelöst. Dies ist mit einer höheren Zustandsdichte und möglicherweise auch kürzeren Lebensdauern zu erklären. Den Rechnungen zufolge liegt der S₂-Zustand bei 5.68 eV und damit 0.56 eV (4517 cm⁻¹) energetisch über dem S₁. Aus diesem Grund scheint es möglich, dass die Bande bei +3759 cm⁻¹ dem

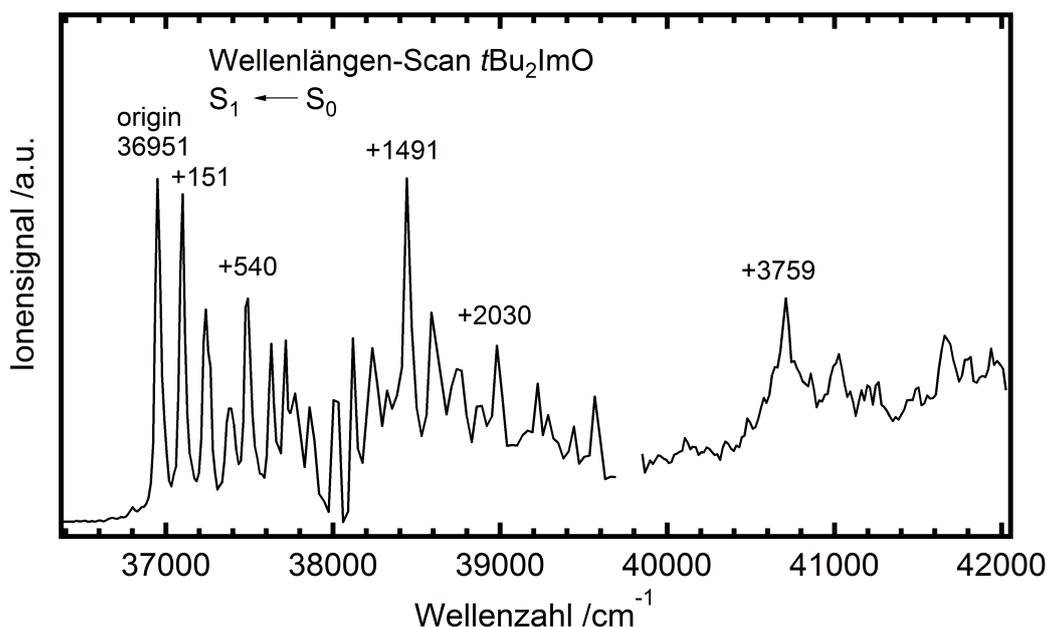
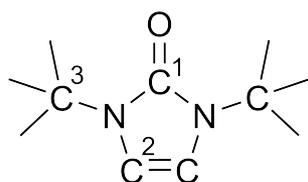


Abbildung 5.13: Einfarben-REMPI Spektrum des $t\text{Bu}_2\text{ImO}$ im Bereich von 252-275 nm. Der Ursprung wurde bei 36951 cm^{-1} gefunden. Zusätzlich sind einige sehr gut aufgelöste Banden zu erkennen.

Ursprung des S_2 -Zustands entspricht. Allerdings ist die berechnete Oszillatorstärke dieses Zustands mit $f = 2 \times 10^{-4}$ sehr gering, weshalb die Übergänge deutlich weniger intensiv sein sollten. Die Schwingungen im ersten angeregten, Rydberg-ähnlichen $^1\text{B}_1$ -Zustand von $t\text{Bu}_2\text{ImO}$ (vgl. Tabelle 5.1 und Abbildung 5.4) wurden ebenso wie die adiabatische Anregungsenergie in diesen berechnet (ωB97xD , 6-311G++(d,p)). Letztere liegt bei 4.81 eV und damit 0.31 eV unterhalb der vertikalen Anregungsenergie, was mit einer Geometrieänderung während der Anregung einhergeht. Der theoretische Wert liegt damit in guter Übereinstimmung zum experimentell ermittelten Wert von 4.58 eV. Die berechneten Schwingungen des angeregten Zustands sind in Tabelle 5.5 den experimentell beobachteten Banden zugeordnet. Zusätzlich sind die berechneten Grundzustandsschwingungen mit angegeben, da bei den Frequenzen des $^1\text{B}_1$ -Zustands keine Symmetrien mit ausgegeben wurden. Die Bezeichnung der in die Schwingungen involvierten Atome ist Abbildung 5.14 zu entnehmen.

Die im Spektrum auftretenden Schwingungen können totalsymmetrischen Schwingungen in der Ebene zugeordnet werden, die hauptsächlich aus Deformationen des Fünfrings bestehen.

Wie bereits oben erwähnt wurde auch das strukturell sehr ähnliche Benzimidazolion frequenz aufgelöst an der neuen Gasphasen-Apparatur untersucht. Hierfür wurde


Abbildung 5.14: Bezeichnung der Atome in $t\text{Bu}_2\text{ImO}$.

Experiment (rel.) / cm^{-1}	Rechnung (S_1) / cm^{-1}	Rechnung (S_0) / cm^{-1}	Bezeichnung
36951	38758		Ursprung (origin)
+151	+150	+160 (a_1)	$\text{C}^1\text{-N-C}^3$ - Deformation, symmetrisch
+289	+291	+290 (a_1)	$\text{N-C}^1\text{-C}$ -Deformation /1. Oberton von +151 cm^{-1} , symmetrisch
+442	+457	+456 (a_1)	$\text{C}^2\text{-N-C}^3$ - Deformation & $t\text{Bu}$ -Deformation /2. Oberton von +151 cm^{-1} , symmetrisch
+540	+556	+559 (a_1)	$\text{N-C}^1\text{-N}$ -Deformation & $t\text{Bu}$ -Deformation, symmetrisch
+777	+796	+782 (a_1)	$\text{N-C}^1\text{-N}$ -Deformation, symmetrisch
+1053	+1078	+1078 (a_1)	$=\text{C}^2\text{-H}$ -Deformation, symmetrisch
+1169	+1173	+1191 (a_1)	$\text{C}^1\text{-N}$ -Streckung & $=\text{C}^2\text{-H}$ -Deformation, symmetrisch

Tabelle 5.5: Experimentelle und berechnete (ωB97xD , 6-311G++(d,p)) Schwingungen von $t\text{Bu}_2\text{ImO}$ für den ersten angeregten Singulett-Zustand sowie für den Grundzustand. Bei letzterem sind die Symmetrien der Schwingungen mit angegeben.

eine Probe von *Sigma-Aldrich* in den Probenbehälter der Hoch-Temperatur-Quelle gegeben und auf ca. 220 °C erhitzt. Der Argon-Hintergrunddruck betrug während der Messung 1.3 bar. Die Absorption im Bereich von 265-275 nm zeigt eine sehr gut aufgelöste Struktur. Wie Abbildung 5.15 zu entnehmen ist, ist das Absorptionsspektrum des BzImO sehr ähnlich zu dem von $t\text{Bu}_2\text{ImO}$.

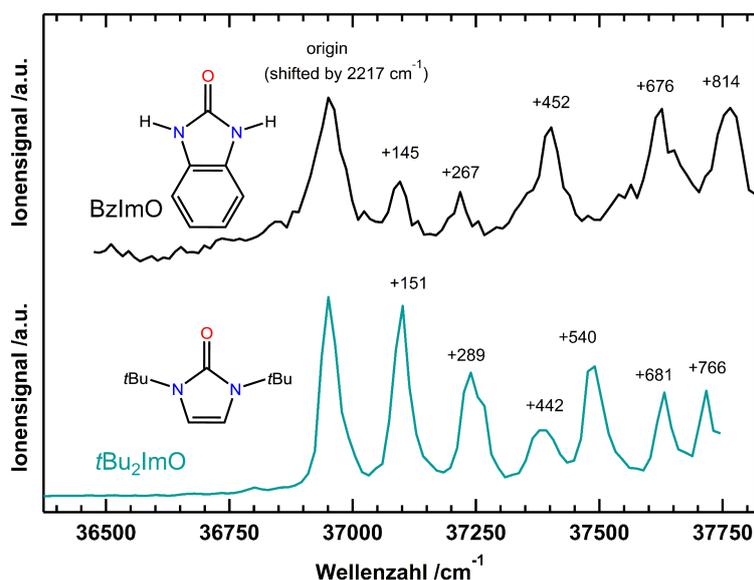


Abbildung 5.15: Vergleich der experimentellen REMPI Spektren von BzImO (oben) und *t*Bu₂ImO (unten). Hierfür wurde der Scan des BzImO um 2217 cm⁻¹ zu größeren Wellenzahlen hin verschoben. Zusätzlich sind die Strukturformeln der beiden Moleküle mit angegeben.

Eine zu erwartende Rotverschiebung aufgrund des zusätzlichen Benzolrings in BzImO von 2217 cm⁻¹ ist zu beobachten. In Abbildung 5.15 wurde das Spektrum von BzImO um diesen Wert verschoben. Das ähnliche Absorptionsverhalten, wie es für strukturell sehr ähnliche Moleküle üblich ist, unterstützt nachdrücklich die Behauptung, dass es sich bei der neu auftretenden Masse $m/z = 196$ um das Oxidationsprodukt *t*Bu₂ImO handelt. Dieses wird bei höheren Temperaturen höchstwahrscheinlich durch die Reaktion mit Spuren von Wasser oder Sauerstoff in der Probenquelle während den Messungen gebildet. Es bleibt jedoch erstaunlich, dass frühere Studien dieses Produkt nicht beobachteten.^[180,181]

5.3.5.5 Zeitaufgelöste Experimente

Das strukturierte Absorptionsspektrum des *t*Bu₂ImO weckte das Interesse, auch dieses zeitaufgelöst zu untersuchen. In einem Zweifarben-REMPI Experiment wurde deshalb die Lebensdauer verschiedener vibronischer Banden des S₁-Zustands mit der dritten Harmonischen (351 nm) als Abfragewellenlänge ermittelt. Pump- und Probe-Strahl wurden hierfür mit einer Linse der Brennweite $f = 1000$ mm schwach in die Ionisationsregion fokussiert. Beispielfhaft sind in Abbildung 5.16 vier verschiedene Delay-Scans des Imidazolons abgebildet.

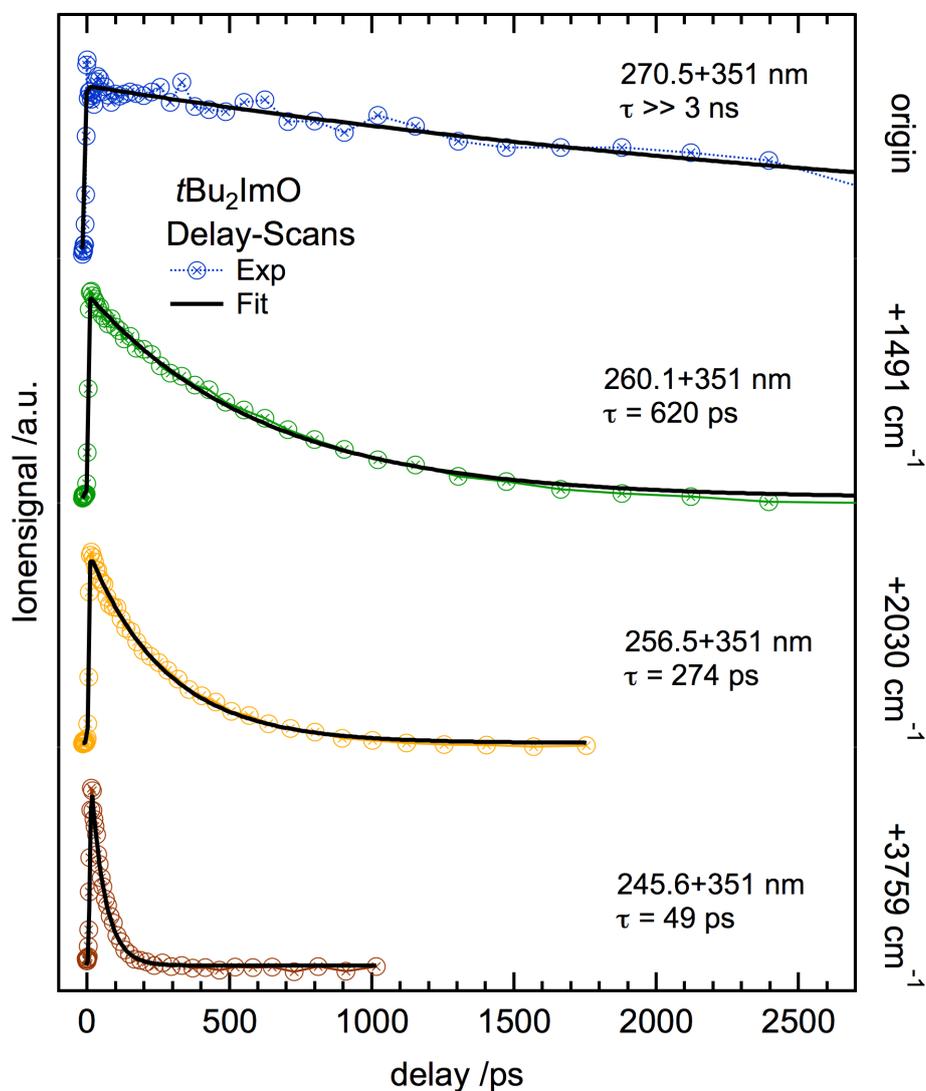


Abbildung 5.16: Delay-Scans von $t\text{Bu}_2\text{ImO}$ nach Anregung verschiedener vibronischer Banden des S_1 -Zustands. Ein von der Anregungsenergie stark abhängiger mono-exponentieller Zerfall kann beobachtet werden.

Nach Anregung in den Ursprung bei 36951 cm^{-1} ist eine Zerfallskurve zu beobachten, die auf der Zeitskala des Experiments nicht bis auf das Nullniveau abgefallen ist. Die durch einen mono-exponentiellen Fit ermittelte Lebenszeit ist daher mit $\tau \gg 3 \text{ ns}$ anzugeben. Dies steht im Einklang mit den schmalen Banden im Wellenlängen-Scan. Interessanterweise sinkt die Lebensdauer drastisch ab, wenn man höhere vibronische Übergänge anregt. So ist die Lebensdauer nach Anregung der Bande bei $+1491 \text{ cm}^{-1}$ $\tau = 620 \text{ ps}$, für die Bande bei $+2030 \text{ cm}^{-1}$ $\tau = 274 \text{ ps}$ und bei $+3759 \text{ cm}^{-1}$ mit $\tau =$

49 ps nochmals deutlich kürzer. Die Anregung in diesem Bereich entspricht dem eher unstrukturierten Bereich des Wellenlängen-Scans. Wie bereits erwähnt, könnten die beobachteten Banden auch der Anregung in den S_2 -Zustand entsprechen. Allerdings besitzt dieser eine deutlich kleinere Oszillatorstärke. Eine Zusammenstellung aller ermittelten Zeitkonstanten zeigt Tabelle 5.6. Die Abhängigkeit der Lebensdauer der einzelnen vibronischen Banden ist bemerkenswert und wird im Folgenden diskutiert.

tBu ₂ ImO			
Rel. Wellenzahl /cm ⁻¹	Lebensdauer	Rel. Wellenzahl /cm ⁻¹	Lebensdauer
36951 (origin)	>>3 ns	+2887	104 ps
+1491	620 ps	+3759	49 ps
+2030	274 ps	+4708	30 ps
+2616	127 ps		

Tabelle 5.6: Übersicht aller ermittelten Zeitkonstanten des tBu₂ImO nach Anregung verschiedener vibronischer Banden des S_1 -Zustands. Für alle Anregungsenergien konnte ein mono-exponentieller Zerfall beobachtet werden.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Der erste angeregte Singulett-Zustand des Arduengo-Carbens tBu₂Im konnte sowohl frequenz-, als auch zeitaufgelöst in der Gasphase untersucht werden. Im Wellenlängen-Scan zeigt sich eine breite, unstrukturierte Absorption, die bei ca. 39000 cm⁻¹ beginnt. Dies liegt in sehr guter Übereinstimmung mit einem Literaturspektrum, das in einem Film bei 77 K aufgenommen wurde. Erstmals wurde die Deaktivierung des Zustands untersucht. Dabei zeigt sich ein schneller Zerfall mit einer Zeitkonstante von ca. 130 ps und einem konstanten Offset. Zwei Deaktivierungsprozesse nach Photoanregung sind möglich. Zum einen kann es zur Inneren Umwandlung zurück in den elektronischen Grundzustand kommen. Zum anderen zu einem ISC in die Triplett-Umgebung. Im ersten Fall würde der konstante Offset der Ionisierung aus dem Grundzustand entsprechen, was unwahrscheinlich ist. Geht man hingegen von einem Intersystem Crossing aus, so müsste der Offset der Ionisierung aus einem langlebigen Triplett-Zustand zugeschrieben werden. Betrachtet man die Charaktere der beteiligten Zustände, so fällt auf, dass unterhalb des $S_1(n\pi^*_C)$ zwei Triplets mit $(\pi\pi^*)$ -Charakter liegen. Der energetische Abstand zum $T_3(\pi\pi^*_C)$ beträgt lediglich 0.44 eV, so dass ein El-Sayed erlaubter ISC-Übergang $T_3(\pi\pi^*_C) \leftarrow S_1(n\pi^*_C)$ sehr wahrscheinlich scheint. Die El-Sayed Regeln sagen nämlich starke Spin-Bahn-Kopplung zwischen Zuständen mit $^1(n\pi^*)$ - und $^3(\pi\pi^*)$ - Charakter voraus. Daher ist davon auszugehen, dass der entscheidende Schritt der Deaktivierung des S_1 -Zustands ein ISC in den

T_3 ist. Anschließend findet sehr schnelle IC innerhalb der Triplett-Umgebung statt, wobei der T_1 bevölkert wird. Dieser ist langlebig und im zeitabhängigen Ionensignal als konstanter Offset zu beobachten. Die Zeitkonstante der IC ist zu schnell um mit dem ps-System aufgelöst zu werden. Eine Erklärung für die Abnahme der Zeit des ISC von ca. 130 auf 47 ps bei höheren Anregungsenergien gibt *Fermis Goldene Regel*. Höher angeregte Schwingungszustände haben eine höhere Dichte an Zuständen im T_3 zur Folge, weshalb der ISC-Prozess beschleunigt wird. Alternativ könnte auch der $S_2(\pi Ryd)$ bei höheren Energien angeregt werden, der nach den Rechnungen nur 0.21 eV über dem S_1 liegt. Dieser könnte über IC mit einer sehr schnellen Zeitkonstante in den S_1 deaktivieren, wonach das ISC in den T_3 abläuft.

Eine sehr interessante Beobachtung im Rahmen der Experimente an tBu_2Im war das Auftreten der Masse $m/z = 196$. Diese während den Messungen höchstwahrscheinlich durch die Reaktion mit Spuren von Wasser und Sauerstoff gebildete Spezies verursachte ein mit der Zeit immer größer werdendes Signal im Massenspektrum. Durch ein IR-Spektrum und den Vergleichen mit Rechnungen sowie dem Absorptionsspektrum des sehr ähnlichen Benzimidazolons, konnte es dem 1,3-Di-*tert*-butylimidazolons, tBu_2ImO , zugeordnet werden. Das Molekül zeigt ein sehr strukturiertes REMPI Spektrum, dessen Ursprung bei 36951 cm^{-1} gefunden wurde. Die adiabatische Anregungsenergie wurde auf 38796 cm^{-1} berechnet und stimmt daher gut mit dem experimentellen Wert überein. Die auftretenden vibronischen Banden des Rydberg-ähnlichen 1B_1 -Zustands konnten mittels TD-DFT Rechnungen den einzelnen Schwingungen zugeordnet werden und zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung. Banden im unstrukturierten Bereich des Spektrum, die ab $+3759\text{ cm}^{-1}$ auftreten, könnten dem S_2 -Zustand zugeordnet werden. Dieser besitzt allerdings eine sehr geringe Oszillatorstärke ($f = 2 \times 10^{-4}$). Bei der Ermittlung der Lebensdauer einiger vibronischer Banden konnte eine sehr starke Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anregungsenergie festgestellt werden. Am Ursprung ist die Lebensdauer noch deutlich größer als 3 ns, sinkt jedoch bei $+2030\text{ cm}^{-1}$ auf 620 ps und auf bis zu 30 ps bei $+4708\text{ cm}^{-1}$ ab. In allen Delay-Scans ist, mit Ausnahme des Ursprungs, dessen Lebensdauer deutlich oberhalb der maximal ermittelbaren Lebensdauer des Setups liegt, kein langlebiger Offset zu erkennen. Ein Populationstransfer in die Triplett-Umgebung sollte daher unwahrscheinlich sein. Die schnelle Abnahme der Lebensdauer zeigt den Zugang zu einem schnellen Deaktivierungsprozess, der mit großer Wahrscheinlichkeit einer Inneren Umwandlung in den Grundzustand zugeschrieben werden kann. Interessanterweise ergaben Experimente am NDCA ähnliche Zeitkonstanten.^[3] Der Ursprung des S_1 -Zustands von NDCA besitzt eine Lebensdauer von 1.2 ns, bei einer Überschussenergie von $+1000\text{ cm}^{-1}$ sinkt diese jedoch auf 30 ps ab. Für das Molekül konnte durch Rechnungen gezeigt werden, dass eine konische Durchschneidung zwischen S_1 und Grundzustand bei gewissen Überschussenergien erreicht wird und zu einem

drastischen Abfall der Lebensdauer führt. Daher scheint es auch für das $t\text{Bu}_2\text{ImO}$ am wahrscheinlichsten, dass es zwischen dem Rydberg-ähnlichen S_1 und dem Grundzustand bei höheren Anregungsenergien zu einer konischen Durchschneidung und damit einer deutlichen Reduktion der Lebensdauer kommt.

Insgesamt konnte erstmals der erste angeregte Zustand eines Arduengo-Carbens frequenz- und zeitaufgelöst untersucht werden. Zusätzlich wurde ein bislang wenig beachtetes Oxidationsprodukt, das 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolon, $t\text{Bu}_2\text{ImO}$, nachgewiesen, welches sich im Laufe der Messungen in der Quelle bildete und ein strukturiertes Absorptionsspektrum besitzt.

6 Kapitel 6

Pyren

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) bestehen aus zwei oder mehreren kondensierten aromatischen Ringen ohne Heteroatome und Substituenten. Sie spielen eine bedeutende Rolle in Verbrennungsprozessen und bei der Bildung von schädlichem Ruß.^[186,187] Die oft krebserregenden PAKs werden durch unvollständige Verbrennung von fossilen Brennstoffen oder organischen Substanzen gebildet.^[188–195] Ferner können große PAKs als Bausteine für Donor-Akzeptor-Moleküle für die Photovoltaik und andere elektronische Bauteile genutzt werden.^[196,197] Ein Vertreter der PAKs ist das Pyren, welches aus vier peri-kondensierten Benzolringen aufgebaut ist und eine D_{2h} -Symmetrie aufweist.

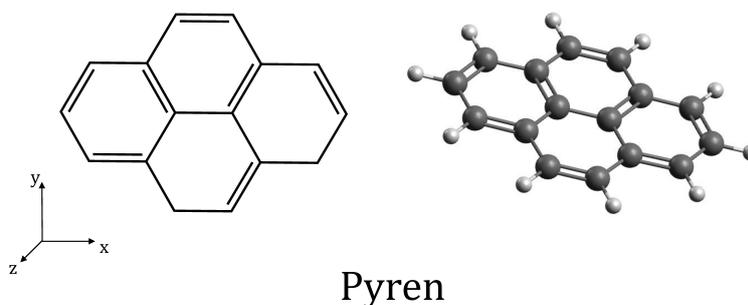


Abbildung 6.1: Strukturformel von Pyren (D_{2h} -Symmetrie, links) und 3D-Darstellung des planaren Ringsystems (rechts).

Pyren besitzt ein breites Anwendungsgebiet. Beispielsweise wird es als Chemosensor genutzt, um Strukturen von Proteinen aufzuklären,^[198–203] oder die Polarität von Lösungsmitteln zu bestimmen.^[204] Grundlage hierfür sind die interessanten photo-physikalischen Eigenschaften wie beispielsweise die langlebige Fluoreszenz aus dem S_1 -Zustand. Zudem wird es als Edukt genutzt, um Farbstoffe und photoaktive Lichtsammelsysteme zu synthetisieren.^[205–207]

Aufgrund der ausgedehnten π -Elektronensysteme neigen PAKs dazu, molekulare Aggregate zu bilden, welche interessante photophysikalische Eigenschaften aufweisen. Ein Beispiel ist die Bildung von Excimeren, die nach Photoanregung eines im Grundzustand nur schwach gebundenen Dimers gebildet werden. Excimere haben bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften von molekularen Aggregaten und können die Funktionalität von organischen Bauteilen bestimmen indem sie die Exziton-diffusion hemmen.^[208-212] In organischen Solarzellen besitzt das Exziton im Idealfall eine lange Lebensdauer und eine hohe Beweglichkeit. Durch Wechselwirkungen der einzelnen Monomereinheiten innerhalb eines Aggregats können allerdings konische Durchschneidungen auftreten, welche die nichtstrahlenden Relaxationsprozesse beschleunigen und dadurch die Funktionalität stören. Andererseits können von Excimeren auch positive Effekte ausgehen, indem sie Prozesse wie Singlet Fission fördern.^[213-219] Das Verständnis der Excimerbildung ist daher von grundlegendem Interesse für die Entwicklung neuartiger Materialien, die auch für Photovoltaik genutzt werden können.

Das Pyren-Excimer hat in der Literatur eine bedeutende Stellung, die unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass an diesem System erstmals eine Excimerbildung beobachtet wurde.^[15] Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit das Pyren für spektroskopische und theoretische Untersuchungen herangezogen, um dessen Excimerbildung in der Gasphase zu verstehen.

6.1 Stand der Forschung

Die ersten beiden angeregten Singulett-Zustände des polyaromatischen Kohlenwasserstoffs wurden in der Literatur bereits ausführlich spektroskopisch und theoretisch untersucht.^[220-238] Wie bereits erwähnt weist das Pyrenmonomer eine einfache Struktur mit vier peri-kondensierten Benzolringen (D_{2h} -Symmetrie) auf. In dieser Arbeit wird die Achsenbezeichnung aus Abbildung 6.1 genutzt, die auch von Mangle *et al.* verwendet wurde.^[221] Teilweise wird in der Literatur die Molekülachse längs durch das Molekül als y -Achse festgelegt, wodurch sich andere Symmetriebezeichnungen ergeben: $x,y,z, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} \rightarrow y,z,x, B_{3g}, B_{1g}, B_{2g}, B_{3u}, B_{1u}, B_{2u}$.^[229]

Das planare Molekül besitzt einen $S_1(^1B_{2u})$ -Zustand, dessen Ursprung in der Gasphase bei 27208 cm^{-1} (367.44 nm) liegt und nur eine schwache Absorption zeigt. Das Übergangsdipolmoment ist entlang der kürzeren Molekülachse (y -Achse) ausgerichtet.^[228] Die Lebensdauer des Zustands wurde in verschiedenen Umgebungen untersucht, wobei sich eine langlebige Fluoreszenz (1.5 μs) zeigte,^[229] deren Lebensdauer bei einer Überschussenergie von 6500 cm^{-1} auf ca. 200 ns absinkt.^[221] Innerhalb des S_1 -Zustands wurde zudem beobachtet, dass die Fluoreszenz nach Anregung in

manche vibronische Zustände deutlich kürzer ist. Als Ursache wird eine nichtstrahlende Deaktivierung in den Grundzustand angegeben, die durch b_{2u} -symmetrische Schwingungen gefördert wird. Die Fluoreszenzquantenausbeuten des Pyrens sind mit ca. 65 % in Cyclohexan sehr hoch.^[239] Die Rate eines konkurrierenden ISC-Prozesses in die Triplett-Umgebung wurde hingegen als vernachlässigbar klein bestimmt.^[223]

Im Gegensatz zum S_1 weist der $S_2(^1B_{1u})$ -Zustand, der ca. 3900 cm^{-1} oberhalb des S_1 liegt,^[221,228] eine große Oszillatorstärke auf. Der Ursprung des S_2 zeigt auch bei sehr kalten Bedingungen eine komplizierte Struktur aus mehreren dicht beieinanderliegenden Banden, die mit den hochangeregten Schwingungszuständen des S_1 koppeln. Im Vergleich zu den sehr schmalen Bandenbreiten von $1.2\text{-}1.3\text{ cm}^{-1}$ im S_1 besitzt der Ursprung in den S_2 bei identischen experimentellen Bedingungen Bandenbreiten von 7 cm^{-1} über einen Bereich von 200 cm^{-1} .^[228] Aufgrund der starken Kopplung erfolgt nach Photoanregung in den S_2 -Zustand eine sehr schnelle IC in den S_1 , aus dem anschließend Fluoreszenz zu beobachten ist. In Lösung wurde gezeigt, dass die IC innerhalb von 150 fs stattfindet.^[232,233] Allerdings wurde auch gezeigt, dass Fluoreszenz aus dem S_2 nach Anregung in energetisch höhere Zustände möglich ist, die durch ungewöhnliche Innere Umwandlung ($S_2 \leftarrow S_1$) zustande kommt.^[231,235] Die Symmetrie der ersten beiden Singulett-Zustände wurde in der Literatur sowohl theoretisch als auch experimentell kontrovers diskutiert.^[192,222-225]

Für das Pyren gibt es mehrere theoretische Studien, die sich mit der Struktur des Dimers und Excimers beschäftigen.^[78,240] Mehrere Grundzustandsgeometrien mit sehr ähnlichen Energien wurden untersucht, wobei eine parallel-verschobene Struktur als energetisch günstigste Anordnung gefunden wurde.^[71,241-243] Experimentell werden Excimere vor allem anhand ihrer Fluoreszenz in Lösung charakterisiert.^[244-246] Die Fluoreszenz ist im Gegensatz zur Monomerfluoreszenz deutlich rotverschoben und hält oft für mehrere ns an. Neben Studien am Pyren-Excimer im Kristall^[247,248] wurden hauptsächlich Studien in Lösung durchgeführt.^[249] Für ein pyrenmarkiertes Polymer konnte eine Zeitkonstante von 4-10 ps bestimmt werden.^[250] Eine ähnliche Zeitkonstante (7-14 ps) konnte an mit Pyren inkorporierten Zeolithen beobachtet werden.^[251] Für das Fluoren- und Dibenzofuranexcimer wurden in Lösung Zeitkonstanten von 36 bzw. 46 ps bestimmt.^[252] Experimente in Lösung besitzen jedoch den Nachteil, dass sie nicht massenselektiv sind, so dass nicht eindeutig zugeordnet werden kann, von welcher Spezies die Emission resultiert. Zudem wird in der Literatur diskutiert, ob die Excimerbildung durch den Stoß eines angeregten mit einem nichtangeregten Monomer^[253] oder durch die Anregung eines präassozierten Grundzustandsdimers erfolgt.^[254] Photoionisationsexperimente in der Gasphase stellen eine Möglichkeit dar, dies zu umgehen. Durch die Expansion in die Gasphase können Grundzustandsdimere gebildet werden, die in massenselektiven Experimenten untersucht werden können.

Diese Dimere können anschließend angeregt werden wodurch die Excimerbildung eingeleitet werden kann. Diese Experimente können zudem Informationen über die Größenverteilung der Cluster und deren Fragmentationsprozesse liefern. Die Gasphasentechnik ist daher sehr gut dafür geeignet, um Dynamiken aufzuschlüsseln, die innerhalb eines Clusters ablaufen. Eine sehr detaillierte Studie konnte so am Benzoldimer durchgeführt werden. Dabei wurde die Excimerbildung von präassoziierten Dimeren auf 18 ps am Ursprung des S_1 und 10 ps in einem höheren vibronischen Niveau dieses Zustands bestimmt.^[79] Im Gegensatz zum hier untersuchten Pyrendimer besitzt das Benzoldimer eine Struktur, bei der ein Molekül um 90° verdreht gegenüber dem anderen angeordnet ist. Bei der Excimerbildung geht diese T-Struktur in eine parallel angeordnete Struktur (Sandwich-Struktur) über. Auch das Pyrendimer wurde bereits in der Gasphase untersucht. Dabei wurden Absorptionsmaxima bei 30300 cm^{-1} (330 nm) und 23000 cm^{-1} (435 nm) gefunden und die Lebensdauer der Fluoreszenz auf 140 ns bestimmt.^[255] Diese Lebensdauer konnte durch Experimente von Numata *et al.* mit 170 ns bestätigt werden.^[234] Die maximale Absorption des Pyrendimers wurde in dieser Studie bei 335 nm gefunden, weitere breite Banden zudem bei 1150 und 490 nm. Gasphasenstudien, welche die Excimerbildung direkt beobachten, wurden bis zum jetzigen Zeitpunkt am Pyren nicht durchgeführt.

6.2 Theoretische Beschreibung der Excimerbildung

Theoretische Studien der Excimerbildung des Pyrendimers nach Photoanregung in der Gasphase wurden von Joscha Hoche im Arbeitskreis von Prof. Mitrić durchgeführt.^[256]

6.2.1 Struktur und angeregte Zustände des Pyrendimers

Die elektronische Struktur des Pyrendimers wurde auf Basis des BH-LYP Funktionals^[257] und der empirischen Grimme Dispersionskorrektur 3^[258] im Programmpaket TURBOMOLE 6.3 berechnet.^[259,260] In der Literatur wurde gezeigt, dass dieser Ansatz das Pyrendimer hinreichend beschreibt.^[261] Eine Dispersionskorrektur ist notwendig, um auch langreichweitige intermolekulare Anziehungskräfte ausreichend zu beschreiben. Den Rechnungen zufolge liegt das Pyrendimer im Grundzustand in einer parallel-verschobenen Struktur (PD) mit C_{2h} -Symmetrie vor, die um 0.16 eV stabiler als eine exakt parallele Anordnung (gestackt, ST) ist. Im Gegensatz dazu ist im S_1 -Zustand die energetisch favorisierte Anordnung exakt parallel (D_{2h} -Symmetrie). Der intermolekulare Abstand der beiden Monomere beträgt im Grundzustand abhängig vom Basissatz 3.38-3.46 Å (vgl. Tabelle 6.1 und Abbildung 6.2). Der Abstand in der energetisch ungünstigeren ST Geometrie beträgt hingegen 3.76 Å.



Abbildung 6.2: Grundzustandsgeometrien der isomeren Pyrendimere (BH-LYP/def2-SVP). Links: energetisch günstigste PD Geometrie mit C_{2h} -Symmetrie, Rechts: ST Geometrie mit D_{2h} -Symmetrie.

Die vertikalen Anregungsenergien zeigen, dass S_1 und S_2 energetisch sehr nahe beieinander liegen. Zudem ist es von den Basissätzen abhängig, welcher Zustand hell bzw. dunkel ist.

	TD-DFT/BH-LYP		
	def2-SVP	6-31G*	TZVP
Monomerabstand / \AA	3.38	3.42	3.46
S_1 / eV	3.95 (hell)	4.01 (dunkel)	3.99 (dunkel)
S_2 / eV	3.98 (dunkel)	4.04 (hell)	3.99 (hell)

Tabelle 6.1: Theoretisch bestimmte Monomerabstände im Grundzustand bei verschiedenen Basissätzen sowie vertikale Anregungsenergien der ersten angeregten Singulett-Zustände.

Im ersten angeregten Zustand liegt der intermolekulare Abstand bei 3.27 \AA (ST Geometrie). Der Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand ist also mit einer Abnahme des Monomerabstands verbunden. Abbildung 6.3 zeigt die Potentialenergiekurven entlang des Abstands zwischen der Ebene eines Monomers und dem Mittelpunkt des anderen Monomers für die ersten angeregten Zustände der PD und ST Struktur.

Im Vergleich zum Grundzustand ist die Potentialkurve des S_1 (ST) deutlich steiler. Die Dissoziationsenergie beträgt im S_0 0.48 eV und im S_1 (ST) 1.22 eV . Im S_1 (PD) liegt diese bei 0.60 eV . Aus der Auftragung kann man deutlich erkennen, dass die ST Geometrie im ersten angeregten Singulett-Zustand die energetisch günstigste ist. Allerdings ist eine Anregung in diese Geometrie nicht direkt möglich, da die Grundzustandsgeometrie der parallel-verschobenen Struktur entspricht. Stattdessen erfolgt die vertikale Anregung in die elektronischen Zustände mit PD Geometrie. S_1 (PD) und S_2 (PD) kreuzen sich in der Nähe des Gleichgewichtsabstands des S_0 und sind bei 3.48 \AA entartet (konische Durchschneidung). Die Anregungsenergie in einen der Zustände liegt, wie Tabelle 6.1 zu entnehmen ist, bei ca. 4.0 eV . Die berechneten Oszillatorstärken der ersten vier angeregten Singulett-Zustände in Abhängigkeit von der Verschiebung entlang der R_x -Koordinate längs durch das Molekül zeigt Abbildung 6.4

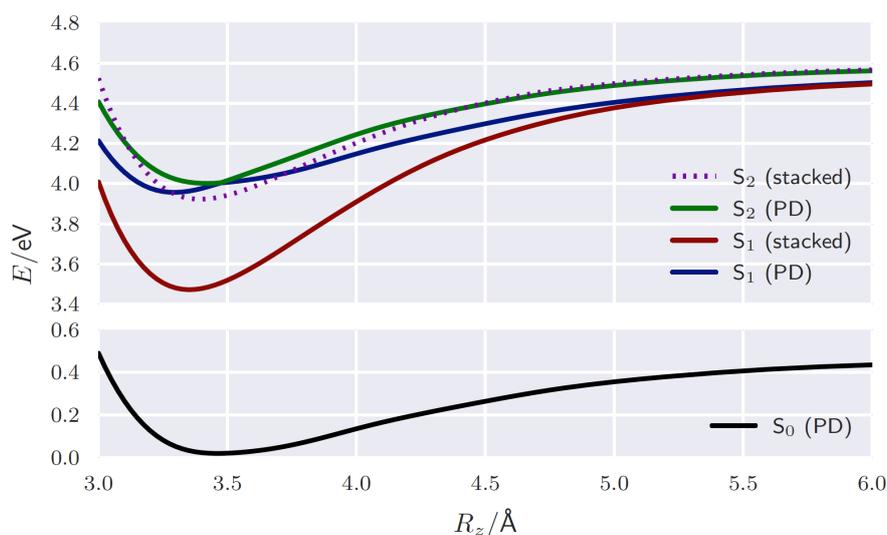


Abbildung 6.3: Potentialenergiekurven des Pyrendimers entlang des intermolekularen Abstands zwischen den beiden Monomerebenen (BH-LYP, def2-SVP). PD: parallel-verschobene Struktur, ST: gestackte Struktur. Entnommen aus der Bachelorarbeit von Joscha Hoche.^[256]

c). Eine Verschiebung von 0 \AA entspricht einer vollständig gestackten Anordnung, weshalb sich symmetrische Kurven ergeben.

Für den Grundzustand (schwarze Kurve in Abbildung 6.4) ergibt sich für die Verschiebung entlang der längeren Molekülachse ein Minimum bei 1.63 \AA . Eine vertikale Anregung mit ca. 4.0 eV aus dieser Geometrie erfolgt in die Nähe einer konischen Durchschneidung von S_1 (rot) und S_2 (blau). Prinzipiell sind nach einer Anregung mit dieser Energie verschiedene Deaktivierungsprozesse möglich. Erstens Relaxation in das lokale Minimum des S_1 bei R_x von etwa 2.3 \AA . Zweitens Relaxation in das globale Minimum bei 0 \AA und damit zur vollständig gestackten Anordnung. Zuletzt ist ein Verweilen im lokalen Minimum des S_2 möglich. Höhere Zustände (S_3 und S_4) sollten keinen Einfluss auf die Dynamik nach Photoanregung mit ca. 4.0 eV haben, da diese energetisch nicht erreichbar sind.

Um die Charaktere von S_1 und S_2 angeben zu können wurden die Übergangsdichten ausgehend vom Grundzustand in den S_1 für drei charakteristische Geometrien A, B und C berechnet (vgl. Abbildung 6.4 b)). In der *Franck-Condon Region* sind die lokalen Übergangsdipolmomente der einzelnen Monomere parallel ausgerichtet (Punkt B). Sobald sich die beiden Monomereinheiten parallel zueinander bewegen, vertauscht sich der diabatische Charakter von S_1 und S_2 , was die Präsenz einer konischen Durchschneidung unterstreicht. Dabei ändert sich das Übergangsdipolmoment des energetisch niedrigst gelegenen angeregten Zustands von parallel zu antiparallel (Punkt A und C). Der Energieunterschied zwischen S_1 und S_2 ist in der gestackten

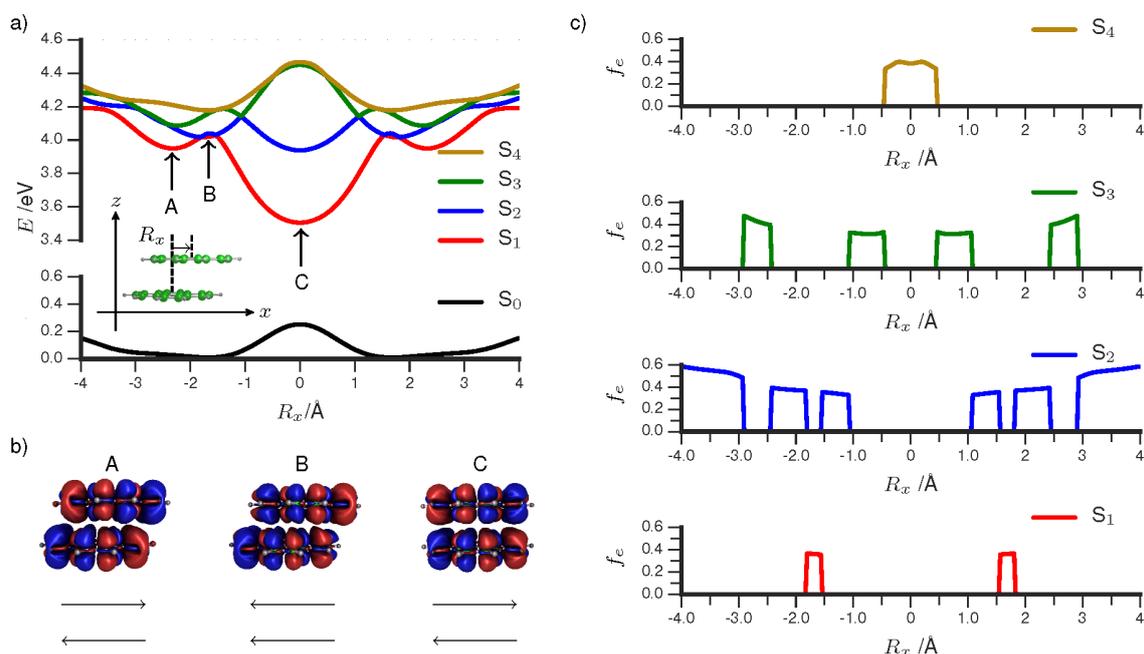


Abbildung 6.4: a) Potentialenergiekurven (BH-LYP, def2-SVP) des Grundzustands und der ersten vier angeregten Zustände für die Verschiebung der Pyrenmoleküle entlang der längeren Molekülachse. b) Übergangsdichten zwischen S_0 und S_1 für drei ausgewählte Geometrien mit lokalen Übergangsdipolmomenten der Monomere (Pfeil). c) Oszillatorstärken der ersten vier angeregten Zustände in Abhängigkeit von der Verschiebung entlang der R_x -Koordinate.

Geometrie (Punkt C) deutlich größer als in der *Franck-Condon Region* und beträgt fast 0.5 eV.

Die Oszillatorstärken in Abhängigkeit von der parallelen Verschiebung zeigen ebenfalls die Änderung der elektronischen Charaktere der angeregten Zustände. In der Nähe des vertikalen Übergangs besitzen S_1 und S_2 beide Intensität. Durch die Verschiebung in Richtung der gestackten Geometrie vertauschen sich die Intensitäten, wobei auch S_3 und S_4 optisch hell werden. Die auftretenden Kreuzungspunkte zwischen den elektronischen Zuständen können nichtstrahlende Übergänge fördern.

Zusätzlich wurde die Verschiebung in y -Richtung, also entlang der kürzeren Molekülachse, untersucht und damit sämtliche Orientierungen der einzelnen Pyrenmoleküle mit einem fixen Abstand von 3.48 \AA betrachtet. Den so erhaltenen dreidimensionalen Ausschnitt der Potentialenergiefläche zeigt Abbildung 6.5.

Daraus ist wiederum ersichtlich, dass im S_1 -Zustand die gestackte Anordnung mit $R_x = R_y = 0 \text{ \AA}$ die energetisch günstigste ist. Im Grundzustand ist diese hingegen ungünstig. Neben der PD Struktur existieren im S_0 weitere energetisch begünstigte Strukturen. Geometrieoptimierungen zeigten aber, dass die PD Struktur die favori-

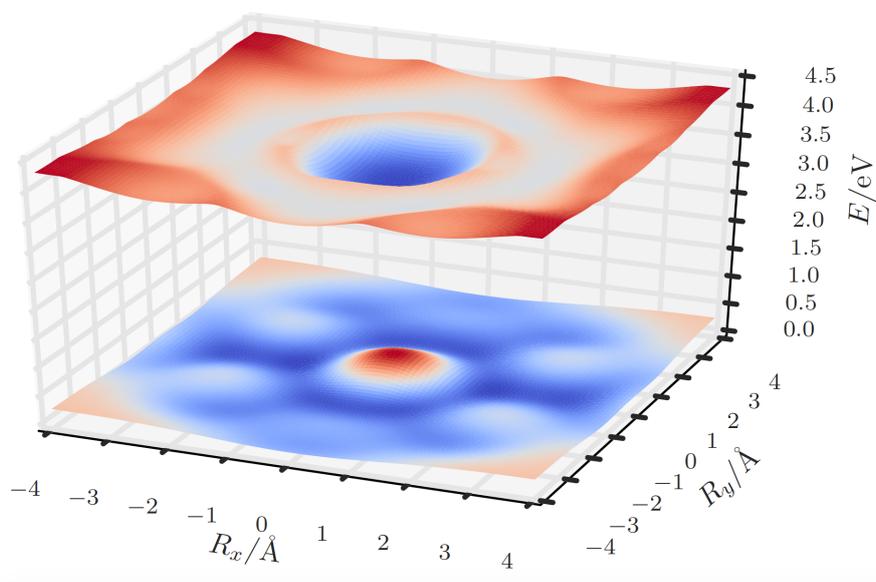


Abbildung 6.5: Dreidimensionale Darstellung der Potentialenergiefläche des Pyrendimers für den Grundzustand und den ersten angeregten Singulett-Zustand (BH-LYP, def2-SVP). R_x : Verschiebung der Monomere entlang der längeren Molekülachse, R_y : Verschiebung entlang der kürzeren Molekülachse. Entnommen aus der Bachelorarbeit von Joscha Hoche.^[256]

sierte Geometrie ist. Eine T-Shaped Struktur, bei der ein Monomer um 90° verdreht ist erwies sich ebenso wie Strukturen, die durch Rotieren eines Monomers um die z-Achse ausgebildet werden, als energetisch ungünstig.

Die Grenzorbitale des Pyrendimers für die unterschiedlichen Strukturen zeigt Abbildung 6.6. Die Wechselwirkung, die mit dem Übergang von zwei isolierten Pyrenmolekülen zum Dimer einhergeht, kann schematisch anhand der Molekülorbitale veranschaulicht werden, die dann über beide Monomereinheiten delokalisiert sind. Für kleine intermolekulare Abstände spalten das HOMO und LUMO der beiden Monomere in vier Orbitale (H-1, H, L und L+1) auf.

Für den Grundzustand der PD Struktur ergibt sich für die positive Linearkombination (HOMO) eine schwach bindende Anordnung. Die negative Linearkombination hingegen hat leicht repulsiven Charakter. In der gestackten Geometrie erfolgt eine größere Aufspaltung, da die Orbitale direkt übereinanderliegen. Hier ist das HOMO stark destabilisiert und das HOMO-1 durch negative Linearkombination stabilisiert. Für die unbesetzten Orbitale gilt derselbe Trend: Im LUMO kommt es zu einer bindenden Ww und für das LUMO+1 ergibt sich eine repulsive Anordnung. Folglich geht mit der parallelen Verschiebung von der PD in die ST Struktur eine Verkleinerung der Energielücke zwischen HOMO und LUMO einher.

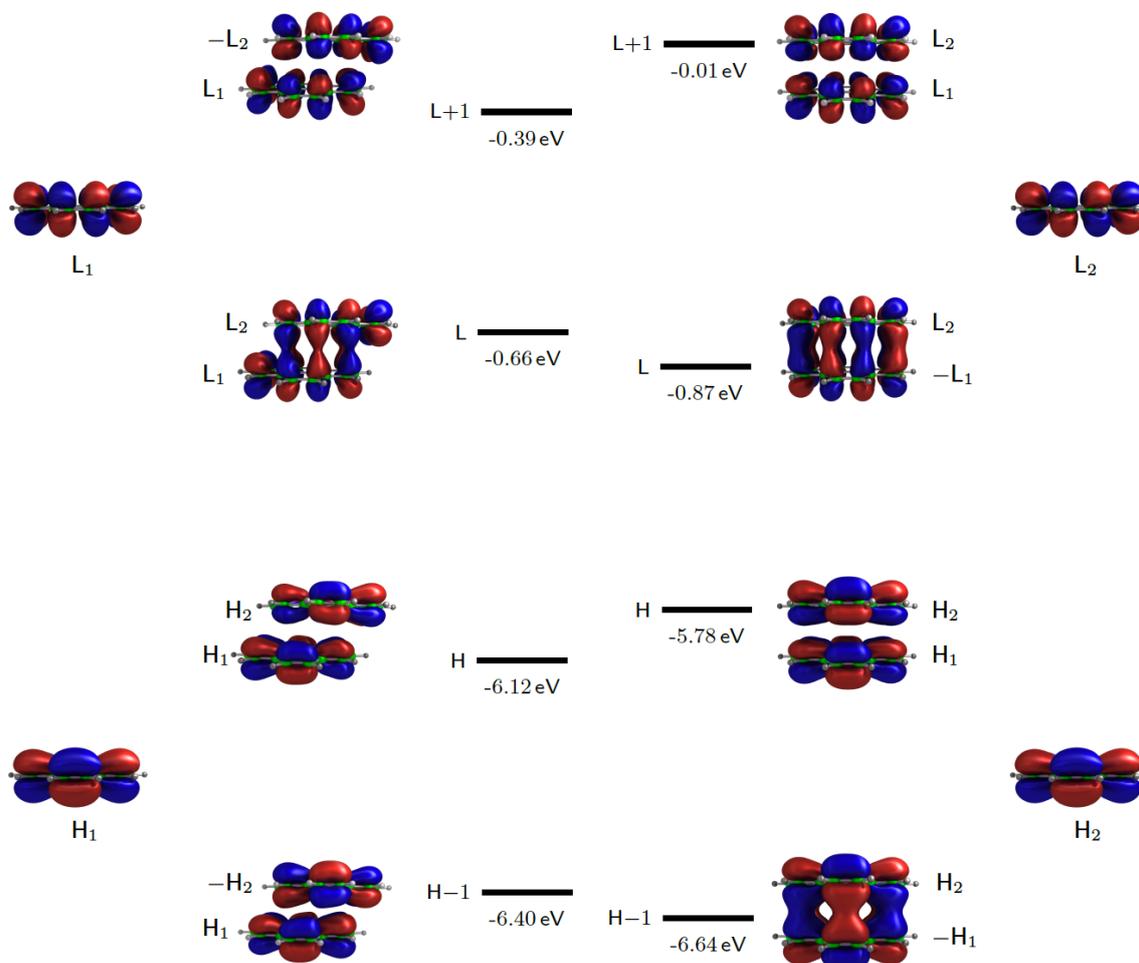


Abbildung 6.6: Grenzmolekülorbitale der beiden isomeren Strukturen PD (Mitte links) und ST (Mitte rechts), die sich aus den Monomerorbitalen ausbilden (BHLYP, TZVP). Die PD-Struktur besitzt ein energetisch niedrigeres HOMO (H) als die ST-Struktur und ist damit im Grundzustand energetisch begünstigt. Entnommen aus der Bachelorarbeit von Joscha Hoche.^[256]

6.3 Experimentelle Ergebnisse

Der Feststoff Pyren wurde von *Sigma-Aldrich* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Pyren besitzt einen Schmelzpunkt von 145-148 °C. Für die Experimente wurde das Probenmolekül in die Hoch-Temperatur-Quelle gegeben. Ab ca. 130 °C konnte ein Ionensignal des Pyrens beobachtet werden. Als Trägergas wurde in sämtlichen Experimenten Argon genutzt und als Düse kam eine konische Bauform mit einem Durchmesser von 1.0 mm zum Einsatz.

6.3.1 Massenspektren

Bei Clusterexperimenten ist es von besonderer Bedeutung, auf die Massenverteilung der Multimere zu achten. Durch Fragmentationsprozesse ist es nämlich möglich, dass Cluster dissoziieren und das Signal bei kleineren Massen beeinflussen. Daher werden Clusterexperimente teilweise gezielt so durchgeführt, dass eine Dissoziation der Multimere in Monomere stattfindet und letztere als Detektionsspezies gewählt werden.^[79,234] Abbildung 6.7 zeigt exemplarisch zwei Massenspektren aufgenommen bei den Wellenlängen 320.6 und 335 nm.

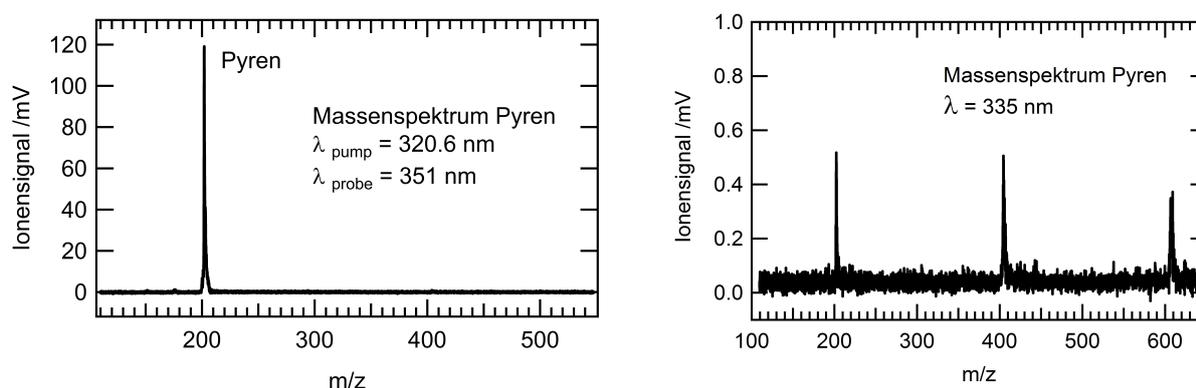


Abbildung 6.7: Massenspektren des Pyrens, aufgenommen bei Anregung mit 320.6 nm (links) und 335 nm (rechts). Das linke Spektrum stellt die Anregung in den Ursprung des S_2 -Zustands dar. Das rechte Spektrum entspricht einer Anregung in den S_1 -Zustand des Monomers, bei der auch das Dimer absorbiert.

Das linke Spektrum entspricht einer Anregung in den literaturbekannten Ursprung des $S_2(^1B_{1u})$ des Pyrenmonomers. Aufgrund der adiabatischen Ionisierungsenergie von 7.425 eV ergibt sich ein $[1 + 2^-]$ -REMPI Prozess. Im Anregepuls wurde keine Linse verwendet. Die Abfragepulse (351 nm) wurden mit einem 3:1-Teleskop gebündelt. Das Monomersignal ist sehr intensiv, wohingegen keine Signale von höheren Clustern zu beobachten sind. Das rechte Spektrum zeigt ein Massenspektrum bei einer Wellenlänge von 335 nm. Aus der Literatur ist bekannt, dass dort das Monomer nur sehr schwach absorbiert (hohe vibronische Zustände des $S_1(^1B_{2u})$) und das Dimer eine Absorption zeigt.^[234] Das Ionensignal ist insgesamt deutlich schwächer, wobei das Verhältnis zwischen Monomer- und Dimersignal hier nahezu eins ist. Vor dem Hintergrund, dass im Molekularstrahl deutlich mehr Monomere als Dimere vorliegen sollten, kann man darauf schließen, dass das Dimer bei 335 nm ein größeres Absorptionsverhalten als das Monomer besitzt.

Abbildung 6.8 zeigt Massenspektren des Pyrens bei den Wellenlängen 367.4 nm (unten), 527 nm (Mitte) und dem Zweifarbensignal (367.4+527 nm, oben) am zeitlichen Nullpunkt. Das Monomersignal dominiert alle Spektren. Im Massenspektrum der Probe-Wellenlänge (527 nm) ist ein Dimersignal zu erkennen, das im Spektrum

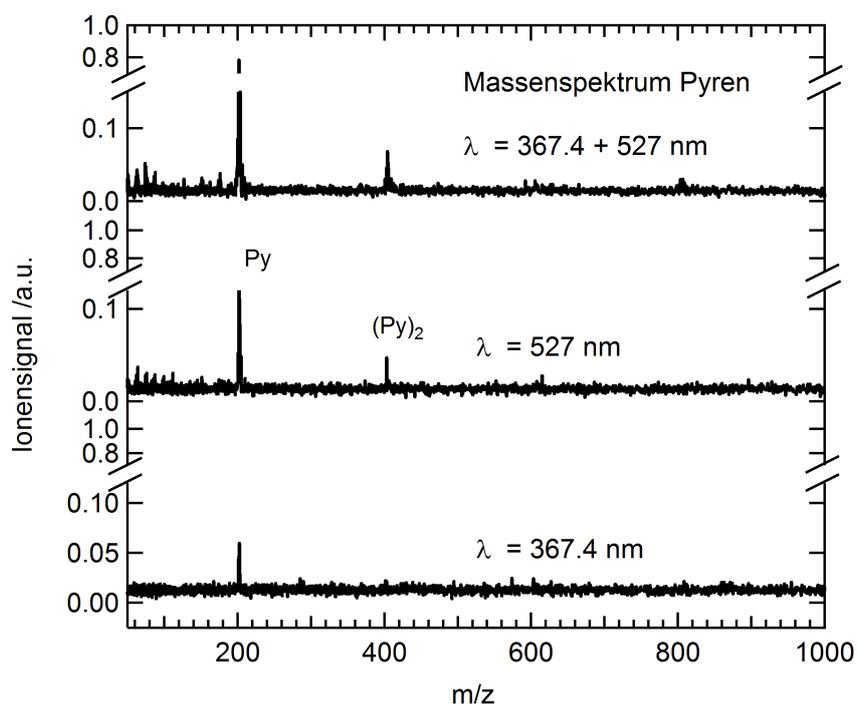


Abbildung 6.8: Massenspektren des Pyrens (Py), aufgenommen am zeitlichen Nullpunkt zwischen Pump- und Probe-Puls. Oben: Zweifarb-Signal (367.4 nm+527 nm), Mitte: Einfarb-Signal der Probe-Wellenlänge 527 nm, Unten: Einfarb-Signal der Pump-Wellenlänge 367.4 nm.

der Pump-Wellenlänge nicht vorhanden ist. Die Signale höherer Cluster sind vernachlässigbar klein.

6.3.2 Wellenlängen-Scans

Neben Experimenten am Dimer wurden auch REMPI Scans über die bekannten Absorptionsbereiche des Monomers durchgeführt. Abbildung 6.9 zeigt links einen REMPI Scan über den $S_1(^1B_{2u})$ - und rechts über den $S_2(^1B_{1u})$ -Zustand des Pyrenmonomers.

Der Ursprung des S_1 wurde bei 27218 cm^{-1} gefunden, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von Mangle *et al.* liegt.^[221] Der Ursprung in den $S_2(^1B_{1u})$ -Zustand wurde bei 31191 cm^{-1} gefunden (Abbildung 6.9 rechts). In beiden Spektren können zudem einige vibronische Banden aufgelöst werden, die ebenfalls sehr gut mit der Literatur übereinstimmen.^[221,223] Tabelle 6.2 fasst die in dieser Arbeit bestimmten Bandenpositionen zusammen und vergleicht diese mit der Literatur. Experimentell liegt der S_2 -Zustand nur 3973 cm^{-1} oberhalb des S_1 . Neben totalsymmetrischen Schwingungen sind im Spektrum eigentlich verbotene Moden der b_{3g} -Symmetrie zu beobachten. Aufgrund der energetischen Nähe zwischen S_1 und

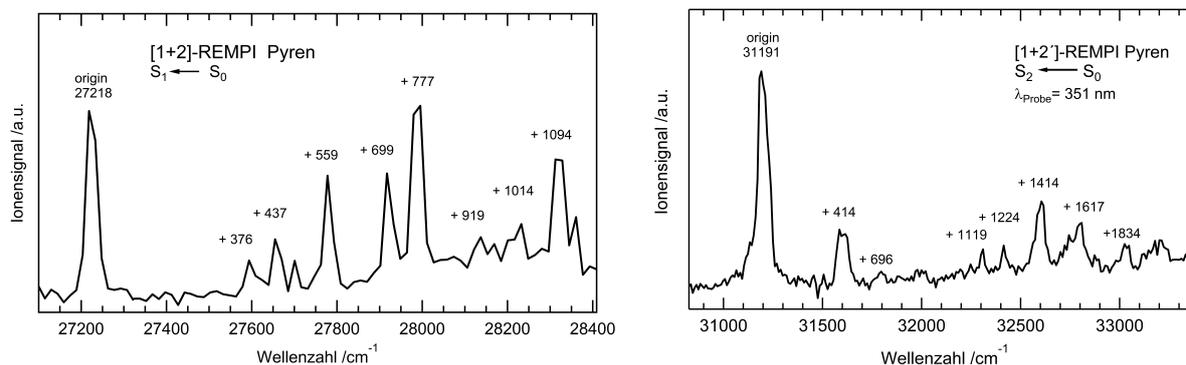


Abbildung 6.9: REMPI Scans über den $S_1(^1B_{2u})$ -Zustand (links) und den $S_2(^1B_{1u})$ -Zustand (rechts) des Pyrenmonomers. Neben den jeweiligen Ursprüngen sind weitere vibronische Banden zu erkennen.

$S_2(^1B_{1u})$ können diese Schwingungen durch Kopplung mit dem S_2 aktiviert werden ($b_{1u} \otimes b_{3g} = b_{2u}$).^[192]

$S_1(^1B_{2u})$			$S_2(^1B_{1u})$	
Experiment /cm ⁻¹	Literatur /cm ⁻¹ [a]	Symmetrie ^[a]	Experiment /cm ⁻¹	Literatur /cm ⁻¹ [a]
27218	27216		31191	31182
Origin			Origin	
+376	+391	a_g	+414	+401
+437	+447	b_{3g}	+696	+595
+482	+492	b_{3g}	+809	+812
+559	+572	a_g	+1119	+1102
+699	+707	b_{3g}	+1224	+1227
+777	+780	a_g	+1414	+1407
+919	+945 ^[b]		+1617	+1584
+1014	+1019	a_g	+1834	+1814
+1094	+1108	b_{3g}		
+1142	+1142	a_g		

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der relativ experimentell bestimmten Bandenpositionen des S_1 - (links) und S_2 -Zustands (rechts) von Pyren sowie Literaturwerte der vibronischen Übergänge und Symmetrien. ^[a]Nach Mangle *et al.*^[221], ^[b] nach Ohta *et al.*^[228]

Im Ionensignal des Dimers konnte eine breite Bande aufgezeichnet werden, die bei ca. 370 nm beginnt, was ebenfalls in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten steht.^[234] Neben den experimentellen Datenpunkten (schwarz) ist in Abbildung 6.10 auch ein simuliertes Absorptionsspektrum des Pyrendimers gezeigt (rot). Das berechnete Spektrum wurde um 0.16 eV (1290 cm⁻¹) zu kleineren Energien hin verschoben. Neben dem Absorptionsbeginn stimmt auch die Absorptionsform sehr gut mit dem Experiment überein. Im Bereich um 351 nm (28490 cm⁻¹) konnte kein Ionensignal

aufgezeichnet werden, da das ps-System hier einen sogenannten point of degeneracy besitzt und die Pulsenergien zu gering sind. Oberhalb von 31000 cm^{-1} sind Übergänge in energetisch höher liegende elektronische Zustände zu sehen, die im theoretischen Spektrum nicht berücksichtigt sind.

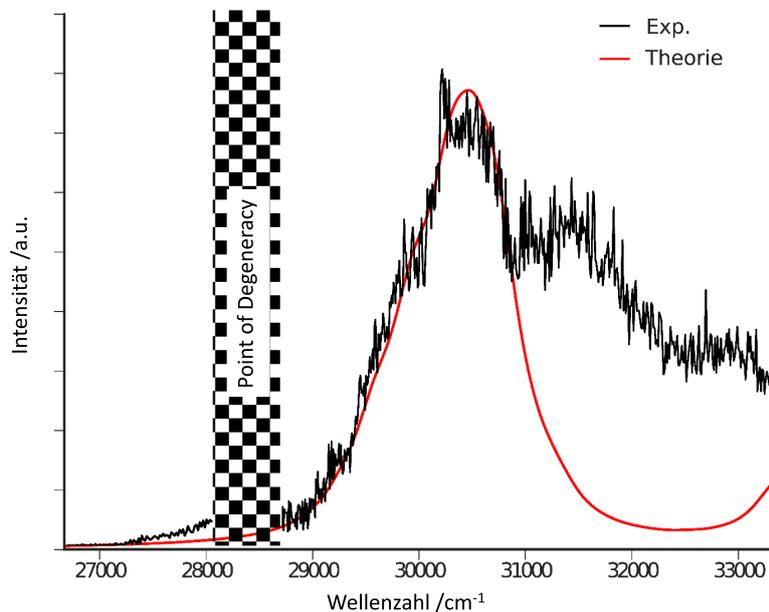


Abbildung 6.10: Einfarben-REMPI Scan des Pyrendimers im Bereich von 300-375 nm. Aufgrund des point of degeneracy bei 351 nm konnte um diesen Punkt kein Signal aufgenommen werden. Eine breite Bande, beginnend bei 27000 cm^{-1} , ist zu erkennen.

6.3.3 Zeitaufgelöste Messungen

Zunächst wurde der Ursprung des $S_2(^1B_{1u})$ im Pyrenmonomer zeitaufgelöst untersucht. Es ist bekannt, dass dieser stark mit dem ersten angeregten Singulett-Zustand koppelt und eine schnelle IC nach Photoanregung zeigt. Dieses Verhalten ist auch in dem in dieser Arbeit aufgenommenen Delay-Scan zu beobachten (vgl. Abbildung 6.11).

Ein erster sehr schneller Zerfall ist zu erkennen, der mit einer Zeitkonstante von 3 ps angefitet werden kann. Nach diesem Prozess zeigt sich ein langlebiger Offset, der auf der Zeitskala des Experiments nicht weiter abfällt und im Fit als zweite langlebige Zeitkonstante berücksichtigt wird. Das zeitliche Verhalten ist mit einer sehr schnellen Inneren Umwandlung aus dem S_2 in den S_1 zu erklären, welcher langlebig ist und ionisiert werden kann. Eine Anregung des Pyrenmonomers bei Energien unterhalb des S_2 -Zustands liefert Delay-Scans, die ebenfalls ein konstantes Signal zeigen. Allerdings ist die erste sehr schnelle Zeitkonstante nicht zu beobachten, da nahezu keine weiteren konkurrierenden Prozesse zur Fluoreszenz aus dem S_1 im Pyren

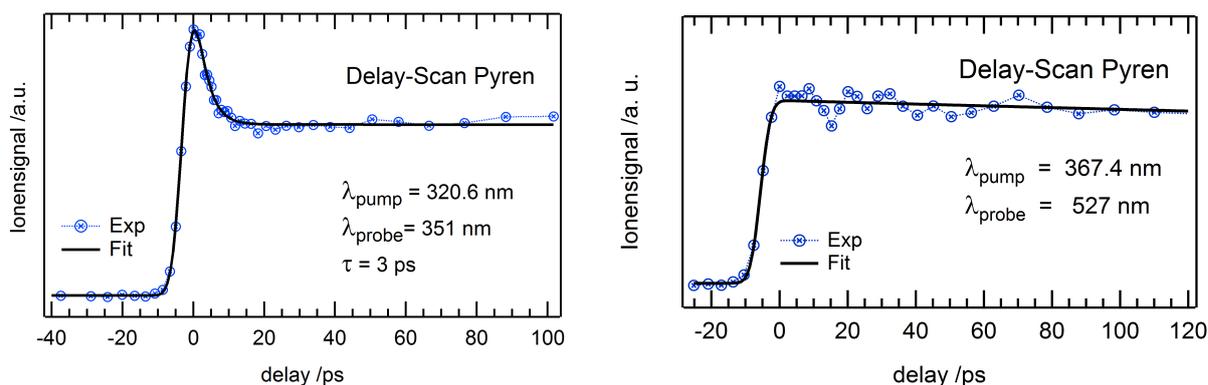


Abbildung 6.11: Links: Zeitabhängiges Ionensignal des Pyrenmonomers nach Anregung in den Ursprung des S_2 -Zustands. Ein erster sehr schneller Zerfall, der auf einen langlebigen Offset abfällt ist zu erkennen. Ein Fit, in dem eine zweite Zeitkonstante mit langer Lebensdauer den Offset darstellt, ergibt eine Zeitkonstante von 3 ps. Rechts: Zeitabhängiges Ionensignal des Pyrenmonomers nach Anregung in den Ursprung des S_1 -Zustands. Ein stufenähnlicher Verlauf ist zu erkennen, der auf einen langlebigen Zustand schließen lässt.

zugänglich sind (vgl. Abbildung 6.11 rechts).

Neben dem Monomer wurde auch das Dimer nach Anregung mit verschiedenen Wellenlängen zeitaufgelöst untersucht. Wie oben gezeigt besitzen Cluster breite Banden, weshalb die spezifische Anregung nur eines Multimers nicht möglich ist. Daher ist es von besonderer Bedeutung die dissoziative Photoionisation von Clustern zu unterdrücken. Joblin und Mitarbeiter haben die Ionisierungsenergien des Pyrendimers (6.95 eV) und -trimers (6.76 eV) bestimmt.^[262] Die Auftrittsenergien der Multimere liegen bei $AE(\text{Py}_2, \text{Py}^+) = 8.7 \text{ eV}$ und $AE(\text{Py}_3, \text{Py}_2^+) = 7.9 \text{ eV}$.^[263]

Ein zeitaufgelöstes Experiment mit einer Anregungswellenlänge von 367.4 nm (27218 cm^{-1} , 3.375 eV) und Abfrage mit 527 nm (18975 cm^{-1} , 2.353 eV) erfolgt in einem $[1 + 2^-]$ -REMPI Prozess. Die Gesamtenergie beträgt 8.081 eV und liegt damit zwischen Ionisierungs- und Auftrittsenergie des Pyrendimers. Das Dimer wird folglich ionisiert und die Fragmentation in ein geladenes Monomer ist unterdrückt. Der zugehörige Delay-Scan des Monomers zeigt wie bereits beschrieben einen stufenähnlichen Verlauf (vgl. Abbildung 6.11 rechts). Im Gegensatz dazu zeigt das Dimersignal einen ersten schnellen Zerfall ($\tau=7 \text{ ps}$, vgl. Abbildung 6.12 oben). Prinzipiell ist die Fragmentation des Trimers möglich, da die Gesamtenergie knapp oberhalb der Auftrittsenergie des Trimers liegt. Allerdings müsste es dann zu einem zeitlichen Anstieg im Dimersignal kommen.

Experimente mit einer Anregungswellenlänge nahe der maximalen Dimerabsorption (335 nm) und Abfrage mit der dritten Harmonischen (351 nm) liefern ebenso einen ersten schnellen Zerfall ($\tau=6 \text{ ps}$, vgl. Abbildung 6.12 unten). Die Ionisierung findet dabei in einem $[1 + 1^-]$ -REMPI Prozess mit einer Gesamtenergie von 7.23 eV statt.

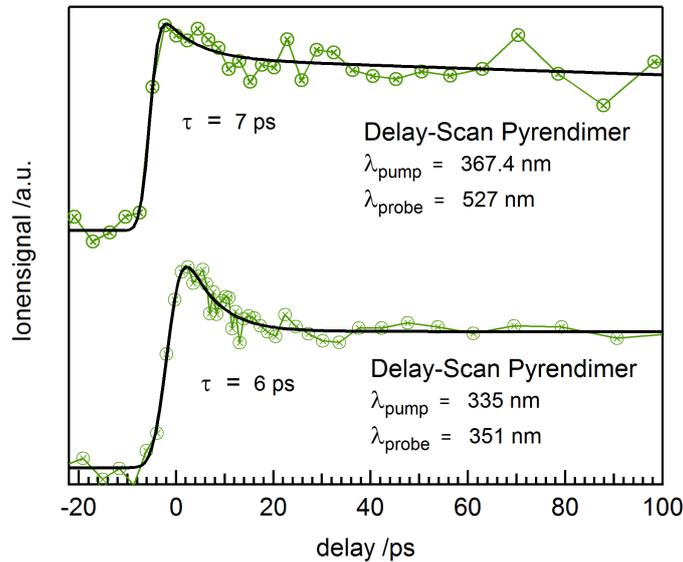


Abbildung 6.12: Zeitabhängiges Ionensignal des Pyrendimers nach Anregung mit 367.4 nm (oben) und 335 nm (unten). Ein erster schneller Zerfall, der auf einen langlebigen Offset abfällt ist zu erkennen. Als Abfragewellenlänge wurde die zweite (527 nm) bzw. dritte Harmonische (351 nm) genutzt.

In diesem Experiment wird die dissoziative Ionisation des Trimers unterdrückt (vgl. Abbildung 6.13). Das im Massenspektrum auftretende Trimersignal sollte daher das Dimersignal nicht stören.

Abbildung 6.14 zeigt die zeitabhängigen Ionensignale des Pyrenmonomers und -dimers nach Anregung mit 351 nm und Abfrage mit 527 nm. Die Gesamtenergie des $[1 + 2']$ -REMPI Prozesses beträgt 8.238 eV. Die Energie liegt damit unterhalb der Auftrittsenergie des Dimers und oberhalb dessen Ionisierungsenergie (vgl. Abbildung 6.13). Im Monomersignal (blau) ist, wie zu erwarten, ein stufenähnlicher Verlauf zu beobachten, da nach Anregung in den S_1 -Zustand neben der langlebigen Fluoreszenz nahezu keine weiteren Deaktivierungsprozesse möglich sind.

Im Ionensignal des Dimers hingegen ist wiederum eine erste kurze Zeitkonstante zu erkennen, die mit 6 ps angefitet werden kann. Die Photoanregung löst also einen Prozess im vdW-Dimer aus, der auf einer Zeitskala von wenigen ps abläuft, bevor ein langlebiger Zustand erreicht wird. Zudem wurden die 351+527 nm Experimente mit paralleler und senkrechter Polarisation der Pulse durchgeführt. Die erhaltenen Delay-Scans sind in Abbildung 6.15 gezeigt. Da keine wesentlichen Unterschiede (6 bzw. 7 ps) zu beobachten sind, können molekulare Rotationen als Ursache für das Abklingverhalten ausgeschlossen werden.

Der langlebige Offset im Dimersignal deutet darauf hin, dass die Ionisierungswahrscheinlichkeit während der Deaktivierung nur geringfügig abnimmt. Eine IC in den

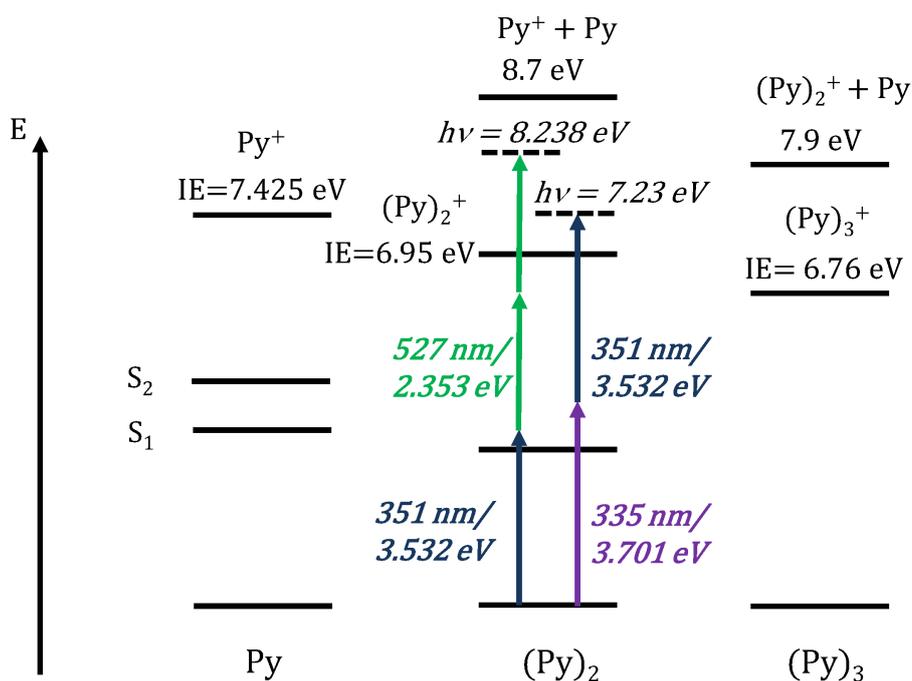


Abbildung 6.13: Schematische Übersicht einiger experimentell benutzten Anregungsenergien sowie Ionisierungsenergien (IE) und Auftretensenergien (AE) von Pyrenclustern. Ionisierungsenergien entnommen aus Joblin *et al.*^[262] Auftretensenergien basierend auf der persönlichen Mitteilung von Christine Joblin.^[263]

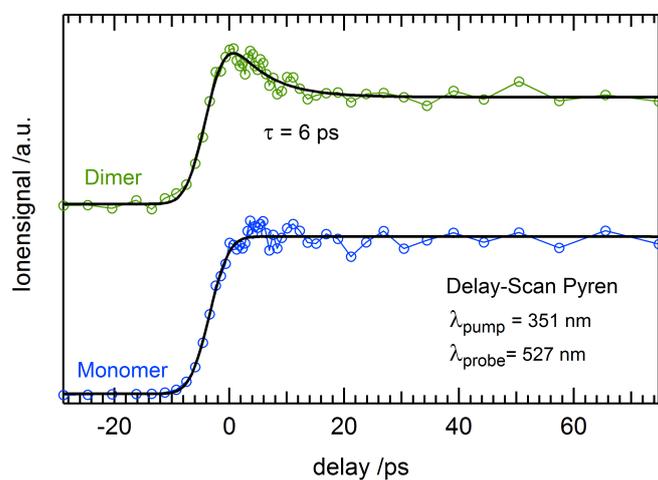


Abbildung 6.14: Zeitabhängiges Ionensignal des Pyrenmonomers (unten, blau) und des Pyrendimers (oben, grün) nach Anregung mit 351 nm. Für das Dimer ist ein erster schneller Zerfall, der auf einen langlebigen Offset abfällt zu erkennen. Ein Fit, in dem eine zweite Zeitkonstante mit langer Lebensdauer den Offset darstellt, ergibt eine Zeitkonstante von 6 ps. Als Abfragewellenlänge wurde die zweite Harmonische (527 nm) genutzt.

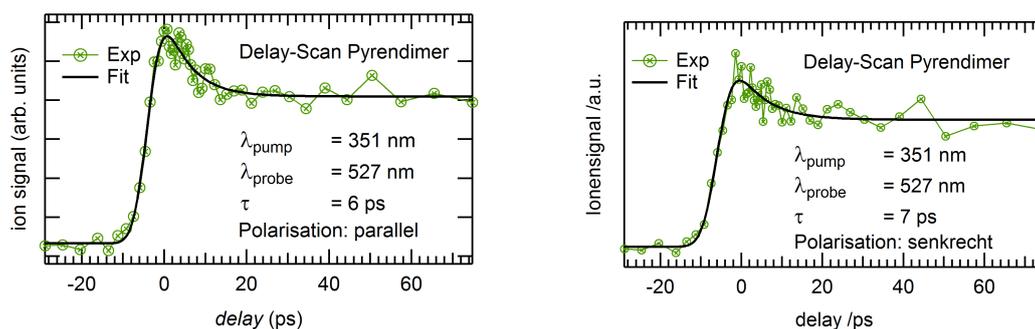


Abbildung 6.15: Zeitabhängiges Ionensignal des Pyrendimers bei unterschiedlicher Polarisation des Pump-(351 nm) und Probe-(527 nm) Pulses. Links: Parallele Polarisation, rechts: senkrechte Polarisation.

Grundzustand kann damit ausgeschlossen werden. Mit dieser wäre eine deutlich größere Signalabnahme zu erwarten. Die Herkunft der ps-Zeitkonstante muss deshalb aus einer Dynamik innerhalb des angeregten Zustands resultieren. Intersystem Crossing wäre ein denkbarer Prozess. Allerdings erscheint die beobachtete Zeitkonstante für Pyren als zu schnell. Eine weitere Möglichkeit stellt die Excimerbildung ausgehend von der ursprünglich angeregten *Franck-Condon Region* dar. Hierbei durchläuft das angeregte Dimer eine Umorientierung der Monomere zueinander wobei die Überschussenergie durch Schwingungen im System unverteilt wird. Damit einher geht eine kleine Änderung der Absorptionswahrscheinlichkeit, welche die schnelle Abnahme des Ionensignals erklärt. Das gebildete Excimer kann weiter ionisiert werden worin der langlebige Offset begründet ist. Um diese Interpretation zu überprüfen wurden Dynamik Simulationen von der Arbeitsgruppe von Prof. Mitrić durchgeführt, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

6.4 Nichtadiabatische Dynamik Simulationen

Für die theoretische Beschreibung der Excimerbildung des Pyrendimers wurden *Surface-Hopping* Dynamik Simulationen durchgeführt (TD-DFT, BH-LYP/def2-SVP). Im Modell wurden die ersten beiden angeregten Zustände und der Grundzustand berücksichtigt. Da es zu konischen Durchschneidungen zwischen S_1 und S_2 nahe der Grundzustandsgeometrie kommt, wurden für jede Grundzustandsgeometrie die Oszillatorstärken in die beiden Singulett-Zustände berechnet und die Trajektorie aus dem jeweiligen hellen Zustand gestartet. Den Dynamiken zufolge ist die zeitliche Population von Oszillationen zwischen S_1 und S_2 geprägt, da diese stark koppeln und nahezu entartet sind (vgl. Abbildung 6.16). Relaxation in den Grundzustand wurde nicht beobachtet, was an der großen Energielücke und der damit verbundenen schwachen Kopplung liegt. Dies ist in Einklang mit der langlebigen Fluoreszenz des

Pyrenexcimers^[255] und den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit.

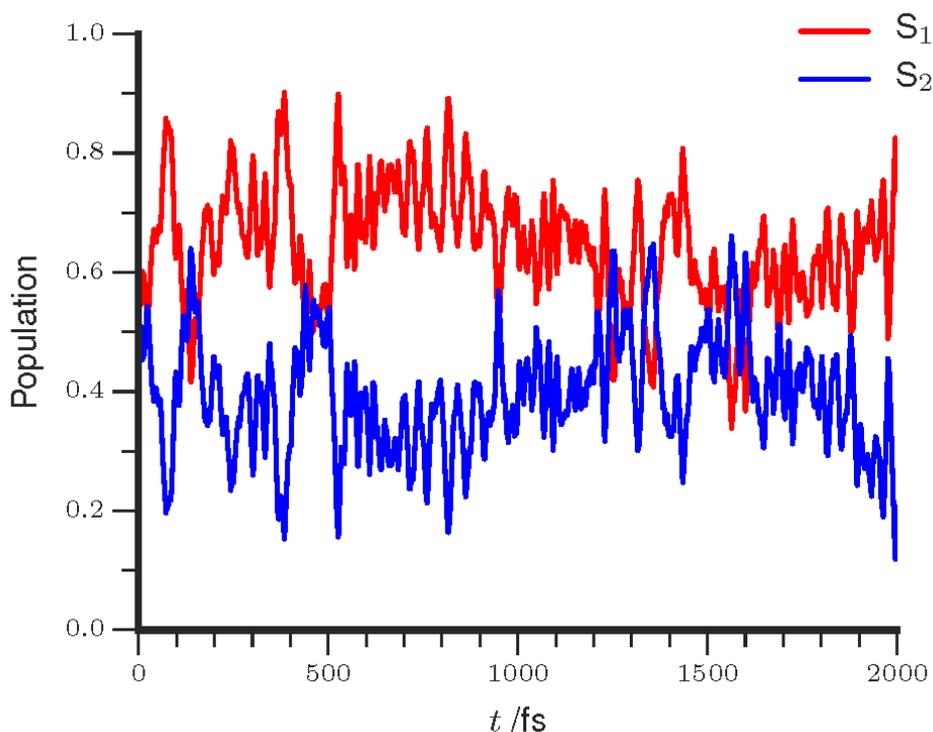


Abbildung 6.16: Zeitliche Entwicklung der Population von allen Trajektorien über die Dauer von 2 ps (BH-LYP/def2-SVP). Der S₁-Zustand ist in rot, der S₂-Zustand in blau dargestellt.

Ferner kann den Dynamiken entnommen werden, dass zwei mögliche Excimerstrukturen gebildet werden können. Abhängig von der Startgeometrie und -energie verbleiben die Trajektorien entweder nahe der *Franck-Condon Region* wodurch ein mögliches Excimer sehr schnell gebildet wird (ca. 200 fs). Die Bildung ist hier hauptsächlich durch Schwingungen entlang des intermolekularen Abstands gekennzeichnet.

Die andere Möglichkeit entspricht dem Übergang in das globale Minimum (ST Struktur) des ersten angeregten Zustands. Hierbei kommt es zur parallelen Verschiebung der Monomereinheiten zueinander, die ebenso mit deren Annäherung verknüpft ist. Beispielhaft ist eine Trajektorie, die zu dieser ST Struktur führt, in Abbildung 6.17 a) gezeigt. In b) sind Strukturen des Pyrendimers zu verschiedenen Zeiten während der Excimerbildung dargestellt.

Nach der Photoanregung tritt innerhalb der ersten 500 fs einen Populationswechsel zwischen S₂ und S₁ auf und die über die komplette Dynamikrechnung hin annähernd planaren Monomere verschieben sich entlang der längeren Molekülachse. Nach ungefähr 1 ps ist die gestackte Anordnung das erste Mal erreicht. Zeitgleich wird die

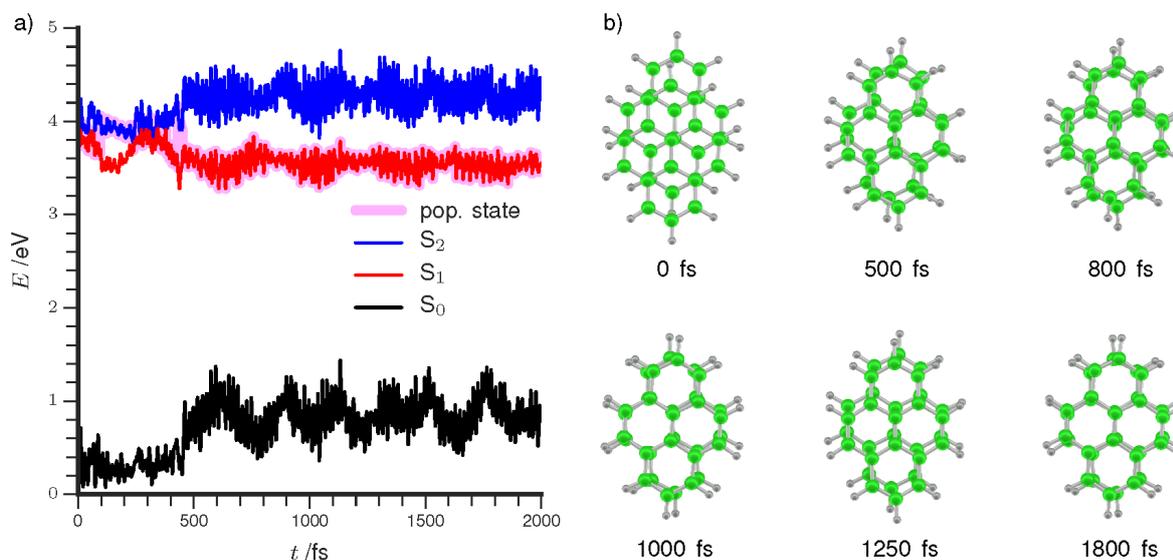


Abbildung 6.17: a) Zeitliche Entwicklung der Energien der elektronisch angeregten Zustände und des Grundzustands für eine Trajektorie, die zu einer gestackten Struktur führt (BH-LYP/def2-SVP). In Magenta ist der zum Zeitpunkt populierte Zustand gefärbt. b) Strukturen des Pyrendimers zu verschiedenen Zeitpunkten während der Excimerbildung.

Energielücke zwischen S_1 und S_2 größer. Die Moleküle schwingen über diese Geometrie hinaus und erfahren eine Oszillation um die gestackte Struktur. Die Oszillation besteht noch nach 2 ps und wird auf dieser Zeitskala gedämpft, was durch die immer kleiner werdenden intermolekularen Abstände ersichtlich wird.

Die Stabilisierung, die beim Übergang aus der *Franck-Condon Region* in den Excimerzustand resultiert, benötigt eine Energieumverteilung in alle zugänglichen Schwingungsmoden. Deshalb ist die Excimerbildungszeit direkt mit der Rate eines IVR-Prozesses verknüpft. Die Zeitkonstante für diesen Vorgang kann anhand der gedämpften Schwingung aus Abbildung 6.18 abgeschätzt werden. In dieser wird der intermolekulare Abstand der Pyrenmonomere als Funktion der Zeit dargestellt.

Ausgehend von einem Monomerabstand von 3.36 \AA nähern sich die Monomere innerhalb von 100 fs nach der Anregung auf bis zu 3.18 \AA an. Die anschließende Oszillation um den Gleichgewichtsabstand hat eine Schwingungsperiode von ca. 350 fs. Trajektorien über eine Zeitdauer von 5 ps (Ir-TDDFTB) zeigen, dass die Dämpfung innerhalb von 5 ps komplett abgeklungen ist. Den Rechnungen nach kann die Excimerbildung des Pyrendimers in der Gasphase auf ca. 5 ps abgeschätzt werden. Die dem System durch die Anregung zugeführte Energie wird somit innerhalb von 5 ps durch Schwingungen im Molekül umverteilt. Die theoretischen Ergebnisse stehen damit in Übereinstimmung zu den experimentellen Befunden. Die Excimerbildung des photoangeregten Pyrendimers findet folglich auf einer Zeitskala von ca. 6 ps statt und

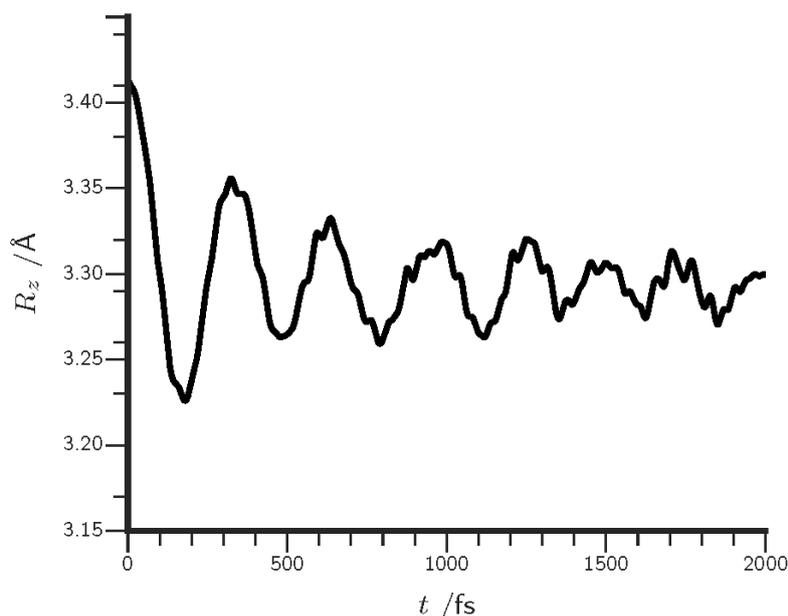


Abbildung 6.18: Zeitliche Entwicklung des intermolekularen Abstands der beiden Pyrenmonomere für mehrere Trajektorien nach Photoanregung. Eine gedämpfte Oszillation ist zu beobachten.

erfolgt durch seitliche Verschiebung der Monomere zueinander bis eine vollständig gestackte Anordnung erreicht wird.

6.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse am Pyrenmonomer entsprechen früheren Studien und unterstützen eine schnelle IC $S_1 \leftarrow S_2$ nach Photoanregung in den Ursprung des S_2 -Zustands. Frequenz aufgelöste Experimente konnten die vibronische Struktur des $S_1(^1B_{2u})$ - sowie des $S_2(^1B_{1u})$ -Zustands auflösen, wobei die beobachteten Bandenpositionen sehr gut mit der Literatur übereinstimmen.^[221] Der Ursprung in den S_1 wurde bei 27218 cm^{-1} und der in den S_2 bei 31191 cm^{-1} gefunden. Aufgrund der starken Kopplung der beiden Zustände erfolgt nach Anregung in den S_2 eine schnelle IC in den S_1 , wie es in den aufgezeichneten Delay-Scans zu beobachten ist. Die ermittelte Zeitkonstante für eine IC kann durch einen Fit mit 3 ps beschrieben werden. Die Dynamik nach Anregung in den S_1 -Zustand erfolgt im Pyrenmonomer nach einem stufenähnlichen Verlauf, da neben der langlebigen Fluoreszenz nahezu keine weiteren Deaktivierungsprozesse zugänglich sind.

Das Pyrendimer zeigte eine breite Absorptionsbande um 340 nm, die bei ca. 370 nm beginnt und sehr gut durch die Rechnungen beschrieben wird. Das Absorptionsverhalten steht im Einklang mit der Literatur.^[234] In den zeitaufgelösten Scans konnte

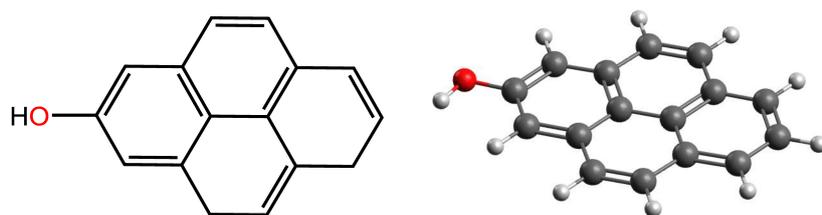
im Pyrendimer eine erste schnelle Deaktivierung mit einer Zeitkonstante von ca. 6 ps aufgelöst werden, die auf die Excimerbildung zurückgeführt werden kann. Die Simulationen in der Gasphase unterstützen die experimentellen Befunde. Sie bringen zwei Kanäle der Excimerbildung hervor. Der erste verläuft mit einer sehr schnellen Zeitkonstante, wobei ein lokales Energieminimum nahe der *Franck-Condon Region* erreicht wird. Der zweite verläuft entlang einer Schwingung mit großen Amplituden, bei der die Monomere aus der parallel-verschobenen in eine gestackte Geometrie übergehen. Die Schwingung wird auf einer Zeitskala von 5 ps gedämpft und steht damit in sehr guter Übereinstimmung zu der experimentell gefundenen Zeitkonstante von 6 ps. Die beobachtete Deaktivierung entspricht demnach einer Schwingungsenergieumverteilung. Interessanterweise wurde in Pyrenen, die in Zeolithen eingebaut wurden, eine ähnliche Zeitkonstante von 7-14 ps beobachtet.^[251] Ebenso wurden Zeitkonstanten von 4-10 ps an mit Pyren gedopten Polymeren gefunden.^[250] In beiden Fällen wurde das zeitliche Verhalten auf die Excimerbildung im jeweiligen System zurückgeführt. Ebenso stehen die Ergebnisse in Einklang zu Experimenten am Benzoldimer, in denen die Excimerbildung auf 10 (S_1 6^1) und 18 ps (S_1 Ursprung) bestimmt wurde. Dabei ändert sich die Struktur ausgehend von einer T-Anordnung in eine dem Pyren ähnliche Geometrie. Die geringfügig längere Zeitkonstante kann mit der größeren Strukturänderung erklärt werden.

Zusammenfassend konnte durch die Kombination von Experimenten und Theorie gezeigt werden, dass die Excimerbildung von isolierten und präassoziierten Pyrendimeren in der Gasphase auf einer Zeitskala von 6 ps stattfindet. Das Dimer geht währenddessen eine Geometrieänderung von einer parallel-verschobenen in eine gestackte Anordnung ein, die durch eine Oszillation um die Gleichgewichtsgeometrie erfolgt und auf der beobachteten Zeitskala gedämpft wird.

7 Kapitel 7

2-Hydroxypyren

Neben dem Pyren wurde auch das 2-Hydroxypyren (Pyrenol, PyOH), das eine Hydroxylgruppe an Position 2 des Pyrengrundgerüsts aufweist (vgl. Abbildung 7.1) experimentell untersucht.



2-Hydroxypyren

Abbildung 7.1: Strukturformel von 2-Hydroxypyren (links) und 3D-Darstellung des planaren Ringsystems (C_8 -Symmetrie, rechts).

Das Molekül wurde im Arbeitskreis von Prof. Todd Marder an der Universität Würzburg synthetisiert und besitzt einen Schmelzpunkt von 202-203 °C.^[264] Pyrene, die Substituenten an den Positionen 2 und 7 besitzen, sind aufgrund einer Knotenebene an diesen Positionen im HOMO und LUMO des Pyrens nur schwer zugänglich.^[265,266] Daher gibt es nur wenige spektroskopische Untersuchungen an dieser Substanzklasse, wobei die Derivate Anwendungspotential als Farbstoffe im Bereich von Solarzellen besitzen^[267] und als organische Halbleitermaterialien infrage kommen.^[268] Die Absorption von 2- und 2,7-substituierten Pyrenen ist im Vergleich zum Pyren für den $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang sehr von den Substituenten beeinflusst, im Bereich des $S_2 \leftarrow S_0$ Übergangs ist der Einfluss hingegen unwesentlich. Der S_1 wird deutlich rotverschoben, wohingegen der S_2 fast energetisch unberührt bleibt. Durch die Substitution

wird der energetische Unterschied zwischen den ersten beiden angeregten Zuständen größer. Folglich wird auch der gegenseitige Einfluss kleiner, weshalb die Kopplung zwischen den Zuständen schwächer wird. Die Derivate weisen Fluoreszenzlebensdauern größer als 16 ns auf.^[265] Neben den ungeladenen Pyren-Derivaten wurden auch 2- und 2-,7-substituierte Pyren-Radikal-(Di)-Anionen synthetisiert, die ein sehr großes Maß an Elektronendelokalisation zeigen.^[269] Da bislang keine Gasphasenstudien am Pyrenol existieren, wurde das Monomer frequenz- und zeitaufgelöst untersucht. Darüber hinaus wurde gemäß den Experimenten am Pyrendimer auch das Pyrenoldimer untersucht.

Als Vergleichsmolekül für das Pyrenoldimer soll das Phenoldimer herangezogen werden, welches bereits ausführlich in der Gasphase untersucht wurde.^[67,270–279] Die intermolekulare Struktur dieses Dimers wird durch eine Wasserstoffbrückenbindung dominiert, die zu einer V-artigen Struktur führt. Gleichzeitig nehmen Dispersionswechselwirkungen zwischen den π -Elektronensystemen der beiden Monomere Einfluss auf die Struktur. Diese begünstigen eine dem Pyrendimer ähnliche parallele Anordnung der Monomere zueinander. Die Struktur wurde mit verschiedenen Methoden sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. Insgesamt resultiert eine Struktur, in welcher die Monomere einen Winkel von ca. 60° zueinander einnehmen.^[272,276–279] Aufgrund der schwierigen Beschreibung des Gleichgewichts der beiden intermolekularen Ww im Phenoldimer, dient das System auch als Benchmark-System für theoretische Methoden.^[279,280]

Im Phenoldimer fungiert ein Monomer als Protonendonator und das andere als Protonenakzeptor. Im Folgenden wird in Anlehnung an die Literatur der S_1 -Zustand des Phenoldimers als S_1^{Donor} und der S_2 -Zustand als S_1^{Akzeptor} bezeichnet. Mit Hilfe von MPI- und ZEKE-Spektroskopie sowie spektralem Lochbrennen konnte der Ursprung des S_1^{Donor} -Übergangs bei 36044 cm^{-1} beobachtet werden, was einer Rotverschiebung von 305 cm^{-1} gegenüber dem Phenolmonomer entspricht. Der Übergang in den S_1^{Akzeptor} -Zustand wurde bei 36712 cm^{-1} (+656 cm^{-1} im Vergleich zum S_1^{Donor}) gefunden.^[67,272,273,278] Elektronische Anregung des Donormonomers führt zu einer kleineren Elektronendichte im Wasserstoffatom der Donor-Hydroxylgruppe und damit zu einer stärkeren attraktiven Ww mit dem Sauerstoffatom der Akzeptor-Hydroxylgruppe. Insgesamt ergibt sich eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung, welche die Rotverschiebung erklärt.^[67]

Im Vergleich zum S_1^{Akzeptor} -Zustand besitzt der energetisch niedrigere S_1^{Donor} ein gut aufgelöstes ZEKE-Spektrum, aus dem die Ionisierungsenergie des Donorringsystems auf 7.892 eV bestimmt werden konnte. Im Vergleich zum Phenolmonomer ist die Ionisierungsenergie damit um 0.62 eV (4979 cm^{-1}) zu kleineren Energien hin verschoben.^[273] Das unstrukturierte ZEKE-Spektrum nach S_1^{Akzeptor} -Anregung kann durch eine schnelle IC aus dem S_1^{Akzeptor} in den S_1^{Donor} erklärt werden. Diese Behauptung

tung wird durch Spektren unterstützt, die mit spektralem Lochbrennen aufgenommen wurden. In diesen sind die Banden für den S_1^{Akzeptor} -Zustand nämlich deutlich breiter und weniger intensiv als für den S_1^{Donor} was auf Lebensdauererweiterung zurückgeführt wurde.^[67,273] Zudem konnte für den höherenergetischen Zustand keine Fluoreszenz beobachtet werden, wohingegen die Lebenszeit des S_1^{Donor} -Zustands auf 16 ns bestimmt wurde.^[281] Photodissoziationsexperimente von Ohashi *et al.* zeigen, dass das Clusterion aus einer kationischen und neutralen Einheit besteht, die nur wenig miteinander wechselwirken und damit eine nicht parallel-angeordnete Struktur der Ringsysteme unterstützen.^[282] Die berechneten Molekülorbitalbeteiligungen (RICC2/TZVP) von Brause *et al.* zeigen in Analogie, dass die elektronische Anregung des ersten und zweiten angeregten Zustands nahezu nur auf dem Donor- bzw. Akzeptor-Monomer verläuft.^[278]

Für den Grundzustand des Phenoldimers konnte in einer IR-UV-Doppelresonanzstudie gezeigt werden, dass ein IVR-Prozess mit einer Zeitkonstante von 5 ps nach Anregung der Donor-OH-Streckschwingung stattfindet. Die Anregung der Akzeptor-OH-Streckschwingung hingegen verläuft mit einer dem Monomer ähnlichen Zeitkonstante von 14 ps.^[274] Das schnellere IVR nach Donor-Anregung ist dabei auf stärkeres Koppeln mit intermolekularen Schwingungen zurückzuführen, wodurch die Schwingungsenergie schneller umverteilt werden kann. Zusätzlich wurde in der Studie gezeigt, dass nach dem IVR Prozess eine Dissoziation eintritt. Die Zeitkonstante liegt bei 89 ps für die Donor-Anregung und bei 55 ps für die Akzeptor-Anregung.

7.1 Ergebnisse

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Resultate am Pyrenol bzw. Pyrenoldimer gezeigt, bevor die experimentellen Daten vorgestellt und mit diesen verglichen werden.

7.1.1 Theoretische Beschreibung der Lage elektronisch angeregter Zustände im 2-Hydroxypyren

In einem ersten Schritt wurde die energetische Lage elektronisch angeregter Zustände mit TD-DFT Rechnungen (ω B97xD, cc-pVDZ) bei der zuvor optimierten Grundzustandsgeometrie (C_s -Symmetrie, vgl. Abbildung 7.2) berechnet. Der Winkel, den das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe mit dem planaren Pyren-Grundgerüst einnimmt, beträgt 108.9° . Eine Übersicht liefert Tabelle 7.1.

Der erste angeregte S_1 -Zustand besitzt rechnerisch eine vertikale Anregungsenergie von 3.90 eV und eine moderate Oszillatorstärke von $f = 0.0274$. Der $S_2 \leftarrow S_0$ Übergang entspricht einer Anregung ausgehend vom HOMO in das LUMO und wurde bei

Zustand	Energie /eV	Oszillatorstärke	beteiligte MOs
T ₁	2.14	0	H→L
T ₂	3.33	0	H-1→L
T ₃	3.66	0	H→L+2
S ₁	3.90	0.0274	H-1→L
T ₄	3.92	0	H-3→L
T ₅	3.98	0	H-1→L+1
T ₆	4.04	0	H→L+1
S ₂	4.06	0.2798	H→L

Tabelle 7.1: Übersicht der berechneten (ω B97xD, cc-pVDZ) energetischen Lage elektronisch angeregter Zustände von 2-Hydroxypyren, deren Oszillatorstärke und die an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale. H: HOMO, L: LUMO.

4.06 eV berechnet. Die zugehörige Oszillatorstärke ist 0.2798 und damit sehr groß. Die entsprechenden Molekülorbitale sind in Abbildung 7.2 gezeigt.

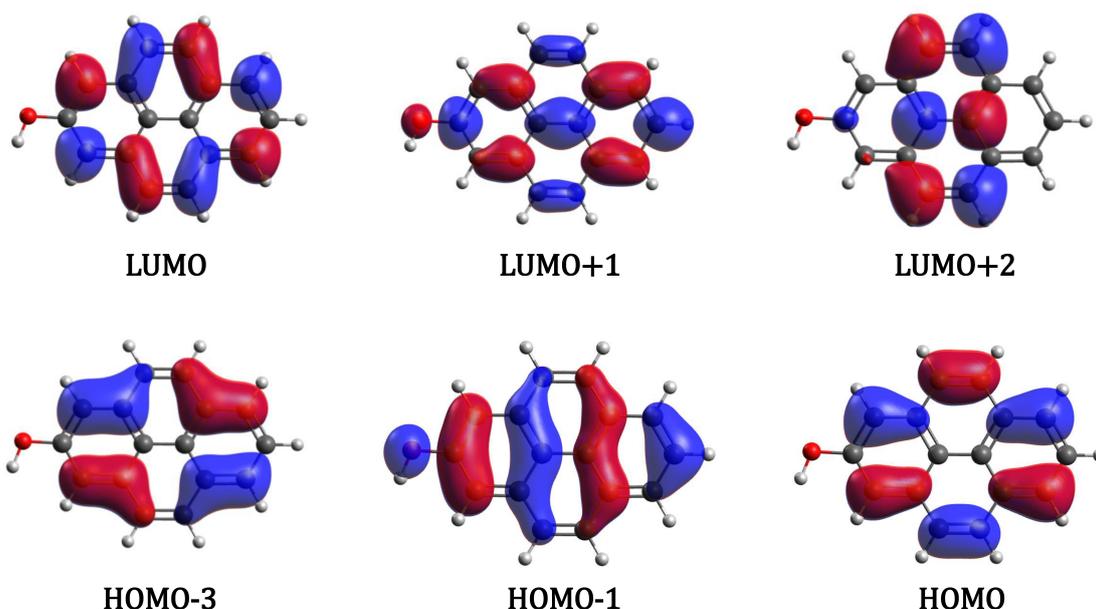


Abbildung 7.2: Molekülorbitale von 2-Hydroxypyren, die an den Übergängen aus Tabelle 7.1 beteiligt sind.

Wie auch im Pyren besitzt das Pyrenol an den Positionen 2 und 7 eine Knotenebene im HOMO und LUMO. Der geringe Einfluss von Substituenten an diesen Positionen auf den $S_2 \leftarrow S_0$ Übergang, welcher der $HOMO \rightarrow LUMO$ Anregung entspricht, ist daran zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist den MOs zu entnehmen, dass die Anregung in den S_1 -Zustand ($H-1 \rightarrow L$) von der Hydroxylgruppe beeinflusst wird, da im H-1-Orbital Elektronendichte am Sauerstoffatom vorzufinden ist.

7.1.2 Theoretische Beschreibung des 2-Hydroxypyrendimers

Die Struktur des Grundzustands wurde von Joscha Hoche aus dem Arbeitskreis von Prof. Mitrić mit DFT (BH-LYP/TZVP) untersucht. Im Gegensatz zum Pyrendimer ergibt sich eine V-artige Struktur, die durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen den zwei Hydroxylgruppen ausgebildet wird. Diese Struktur steht damit in Analogie zur experimentell und theoretisch bestimmten Geometrie des Phenoldimers.^[272,276–279] Allerdings ist der Winkel zwischen den beiden Monomeren deutlich geringer. Grund hierfür ist das größere π -Elektronensystem im Pyrenol verglichen zum Phenol. Die Dispersionswechselwirkungen liefern dadurch einen größeren Beitrag zur stabilisierenden Wechselwirkung, die im Phenol durch die Wasserstoffbrücke dominiert wird.

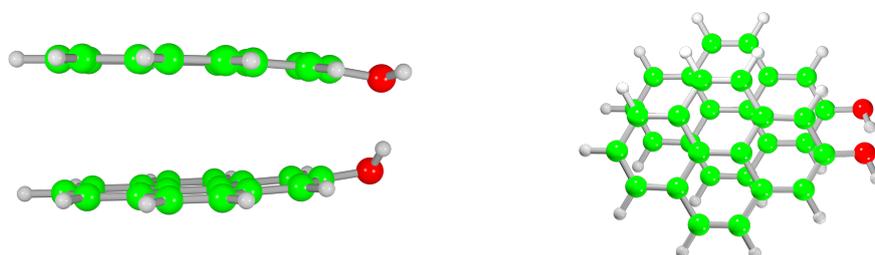


Abbildung 7.3: Struktur des Pyrenoldimers im Grundzustand auf Basis von DFT (BH-LYP/TZVP). Aufgrund einer Wasserstoffbrückenbindung wird eine V-artige Struktur eingenommen. Links: Seitenansicht, Rechts: Aufsicht.

Damit sich die Wasserstoffbrückenbindung ausbilden kann, sind die beiden Pyrenol-Monomere entlang der kürzeren Molekülachse verschoben. Im Pyren hingegen sind beide Monomere im Grundzustand entlang der längeren Molekülachse verschoben. Der intermolekulare Abstand beträgt an der Wasserstoffbrücke lediglich 2.13 Å. Der Abstand der beiden Sauerstoffatome beträgt 3.01 Å. Der V-artige Charakter spiegelt sich auch an den Abständen der beiden Pyrenmonomerebenen wider. Am Hydroxylgruppenende beträgt dieser 3.15 Å und ist damit deutlich kleiner als am unsubstituierten Ende (3.65 Å). Zusätzlich wurden die ersten angeregten Zustände und die beteiligten Molekülorbitale des Dimers berechnet. Tabelle 7.2 fasst die vertikalen Anregungsenergien in die ersten Singulett-Zustände mit Oszillatorstärken und Orbitalbeteiligung zusammen.

Die ersten Singulett-Zustände liegen energetisch nahe beieinander, wobei der S_1 die deutlich geringste Oszillatorstärke besitzt. Die größte Oszillatorstärke besitzt der S_5 mit $f = 0.2300$. Im Vergleich zum Phenoldimer ergeben sich lediglich für das HOMO-1 und das HOMO Molekülorbitale, die nur einem Monomer zuzuordnen sind (vgl. Abbildung 7.4). Das LUMO und LUMO+1 hingegen besitzen über beide Monomereinheiten hinweg delokalisierte Molekülorbitale. Die S_1 -Anregung kann in sehr grober Näherung der Akzeptor-Anregung zugeordnet werden, die S_5 -Anregung der Donor-

Zustand	Energie /eV	Energie /cm ⁻¹	Oszillatorstärke	beteiligte MOs
S ₁	3.90	31456	0.0032	H-1 ^{45%} →L, H ^{25%} →L
S ₂	3.94	31778	0.0262	H-2 ^{39%} →L, H ^{22%} →L
S ₃	4.00	32262	0.0308	H-2 ^{28%} →L+1, H ^{14%} →L
S ₄	4.09	32988	0.1039	H ^{29%} →L, H-2 ^{18%} →L
S ₅	4.16	33553	0.2300	H ^{60%} →L+1, H-1 ^{13%} →L
S ₆	4.44	35811	0.0046	H-1 ^{79%} →L+1

Tabelle 7.2: Berechnete Anregungsenergien (DFT, BH-LYP/TZVP) mit Oszillatorstärken und Orbitalbeteiligung der ersten angeregten Zustände des Pyrenoldimers.

Anregung. Allerdings ist es nicht, wie im Fall des Phenoldimers, möglich von einer klar definierten Akzeptor- bzw. Donor-Anregung zu sprechen.

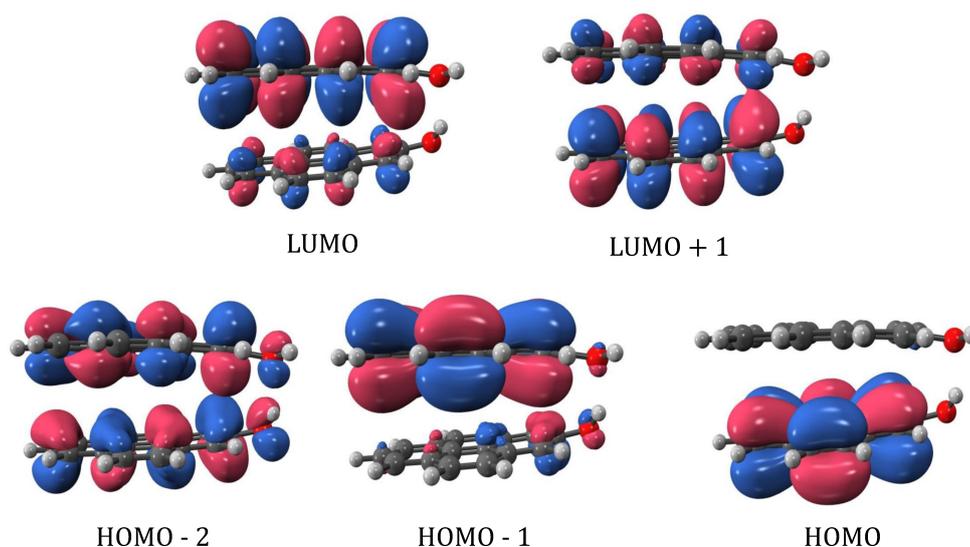


Abbildung 7.4: Berechnete (TD-DFT, BH-LYP/TZVP) Grenzorbitale des Pyrenoldimers.

7.1.3 Massenspektrum

Das Probenmolekül wurde in der Hoch-Temperatur-Quelle erhitzt. Ab ca. 160 °C konnte ein Ionensignal des PyOHs beobachtet werden. Ein Massenspektrum, aufgenommen mit einer Wellenlänge von 379.2 nm zeigt Abbildung 7.5. Die Wellenlänge wurde ausgewählt, da hier das Dimersignal seine höchste Intensität besitzt. Das Spektrum wurde aus 50 Einzelscans gemittelt.

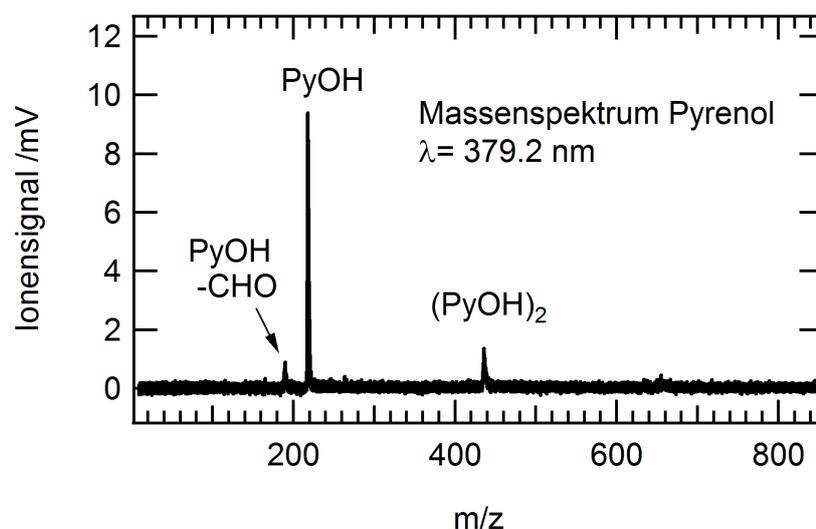


Abbildung 7.5: Massenspektrum des Pyrenols (PyOH, $m/z = 218$) bei einer Wellenlänge von 379.2 nm. Neben dem Monomer ist das Dimer $(\text{PyOH})_2$ zu erkennen. Zusätzlich zeigt sich ein Massenpeak bei $m/z = 189$, der auf ein Fragment (PyOH-CHO) zurückzuführen ist. Proben­temperatur: 197 °C, Linse: $f = 500$ mm, Argon-Hintergrunddruck: 1.2 bar.

Die höchste Intensität besitzt das Pyrenol ($m/z = 218$, PyOH), auch wenn es bei der hier gezeigten Wellenlänge nicht resonant angeregt wird. Das Pyrenoldimer ($m/z = 436$, $(\text{PyOH})_2$) ist ebenfalls zu erkennen. Zudem ist im Spektrum ein Fragment bei einer Masse von $m/z = 189$ zu finden, das in der Literatur auch in den Massenspektren des 1-Hydroxypyrens beobachtet wurde.^[283] Es entsteht durch dissoziative Photoionisation unter Abspaltung des Formylradikals CHO ($m/z = 29$). Das Ionensignal höherer Cluster (Trimer ($m/z = 654$)) ist verschwindend gering und kann vernachlässigt werden.

7.1.4 Wellenlängen-Scans

Um das Absorptionsverhalten von Pyrenol in der Gasphase zu untersuchen, wurde der Output des OPGs im Bereich von 355-385 nm durchgestimmt und das Probenmolekül in einem Einfarben-REMPI ionisiert. Der Ursprung des S_1 -Zustands wurde bei 26587 cm^{-1} gefunden. Zusätzlich sind einige vibronische Banden zu erkennen, wobei keine ausgeprägte Schwingungsprogression zu erkennen ist.

Eine erste vibronische Bande ist bei $+409 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, gefolgt von weiteren Banden bei $+548$, $+593$ und $+749 \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zum Pyren ist der Ursprung in den ersten Singulett-Zustand um 631 cm^{-1} zu kleineren Energien hin verschoben. Beim Übergang des kleineren Benzols zum hydroxy-substituierten Phenol liegt die Rotverschiebung bei 1415 cm^{-1} .^[271,284] Der größere Einfluss der Substitution kann

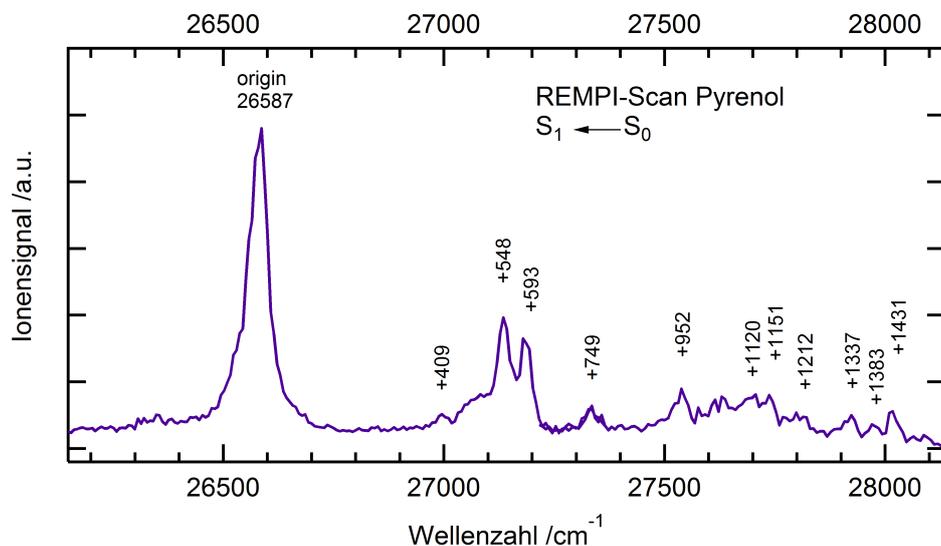


Abbildung 7.6: Einfarben-REMPI Scan des S_1 -Zustands von 2-Hydroxypyren (Pyrenol) im Bereich von 355-385 nm. Der Scan ist aus zwei Scans zusammengesetzt, wobei für jeden Datenpunkt 75 Einzelpunkte gemittelt wurden. Der Ursprung wurde bei 26587 cm^{-1} gefunden. Ar-Hintergrunddruck: 1.2 bar, Linse: $f = 500 \text{ mm}$, Schrittweite: 0.1 nm, Temperatur(Probengefäß): $185 \text{ }^\circ\text{C}$.

durch das deutlich kleinere π -Elektronensystem im Benzol bzw. Phenol erklärt werden. Tabelle 7.3 fasst die beobachteten Banden zusammen und stellt diese den experimentellen Daten des Pyrens gegenüber.

Einige der im Spektrum sichtbaren Übergänge können analogen Banden des Pyrens zugeordnet werden und weisen nur geringfügige Veränderungen der relativen Verschiebungen zum Ursprung auf. Neben dem S_1 -Zustand wurde auch der S_2 -Zustand frequenz aufgelöst untersucht. Dieser besitzt eine deutlich höhere Oszillatorstärke, weshalb die erhaltenen Signale um ein Vielfaches intensiver sind. Der OPG-Output wurde hierfür im Bereich von 300-330 nm durchgestimmt und die dritte Harmonische (351 nm) als Ionisationspuls benutzt. Die Pump-Pulse wurden mit einer Linse der Brennweite $f = 1000 \text{ mm}$ und die Probe-Pulse mit einer Linse der Brennweite $f = 500 \text{ mm}$ fokussiert.

Der Ursprung des $S_2 \leftarrow S_0$ Übergangs wurde bei 30939 cm^{-1} gefunden. Im REMPI Scan sind zudem vibronische Banden bei +358, +605, +705, +1111, +1391 cm^{-1} und weitere zu erkennen. Tabelle 7.4 stellt die ermittelten Übergänge denen des Pyrens gegenüber und vergleicht diese mit der TD-DFT Rechnung, wobei die Zuordnung aufgrund der Bandenbreite im experimentellen Spektrum nicht eindeutig ist. Beispielsweise könnte die experimentell gefundene Bande bei +1538 cm^{-1} auch der berechneten Schwingung bei +1522 cm^{-1} (16 \AA) zugeordnet werden.

Pyrenol		Pyren
Rel. Wellenzahl /cm ⁻¹	Rechnung ^[b] /cm ⁻¹	Rel. Wellenzahl /cm ⁻¹
26587 (Origin)		27218 (Origin)
+409	+407 (49 A ^ˆ)	+376
+548	+570 (44 A ^ˆ)	+559
+593	+618 (43 A ^ˆ)	
+749	+759 (42 A ^ˆ)	
+771	+768 (41 A ^ˆ)	+777
+952	+979 (39 A ^ˆ)	+919
+990	+990 (38 A ^ˆ)	+976 ^[a]
+1028	+1005 (37 A ^ˆ)	+1014
+1043	+1095 (36 A ^ˆ)	
+1120	+1136 (35 A ^ˆ)	+1094
+1151	+1158 (34 A ^ˆ)	+1144 ^[a]
+1212	+1209 (30 A ^ˆ)	+1246 ^[a]
+1274	+1252 (28 A ^ˆ)	+1282 ^[a]
+1337	+1362 (26 A ^ˆ)	+1331 ^[a]
+1383	+1375 (24 A ^ˆ)	+1397 ^[a]
+1431	+1428 (22 A ^ˆ)	
+1477	+1487 (19 A ^ˆ)	+1467 ^[a]
+1501	+1537 (17 A ^ˆ)	+1523 ^[a]

Tabelle 7.3: Vergleich der experimentell beobachteten vibronischen Banden des S₁←S₀ Übergangs von Pyrenol mit den experimentell ermittelten Banden des S₁-Zustands von Pyren. ^[a]Experimentelle Daten von Baba *et al.* ^[223,229], ^[b]TD-DFT Rechnung (ωB97xD, cc-pVDZ, unskaliert).

Pyrenol		Pyren
Rel. Wellenzahl /cm ⁻¹	Rechnung /cm ⁻¹	Rel. Wellenzahl /cm ⁻¹
30939 (Origin)		31191 (Origin)
+358	+374 (50 A ^ˆ)	+414
+605	+626 (43 A ^ˆ)	+595
+705	+768 (42 A ^ˆ)	+696
+846	+807 (40 A ^ˆ)	+809
+1111	+1150 (34 A ^ˆ)	+1119
+1235	+1253 (28 A ^ˆ)	+1224
+1391	+1374 (23 A ^ˆ)	+1414
+1538	+1550 (15 A ^ˆ)	
+1729		+1617
+1890		+1834
+2107		+2010

Tabelle 7.4: Vergleich der experimentell beobachteten vibronischen Banden des S₂←S₀ Übergangs von Pyrenol mit den experimentell ermittelten Banden des S₂-Zustands von Pyren. Zudem sind die theoretisch ermittelten Übergänge angegeben (ωB97xD, cc-pVDZ, unskaliert).

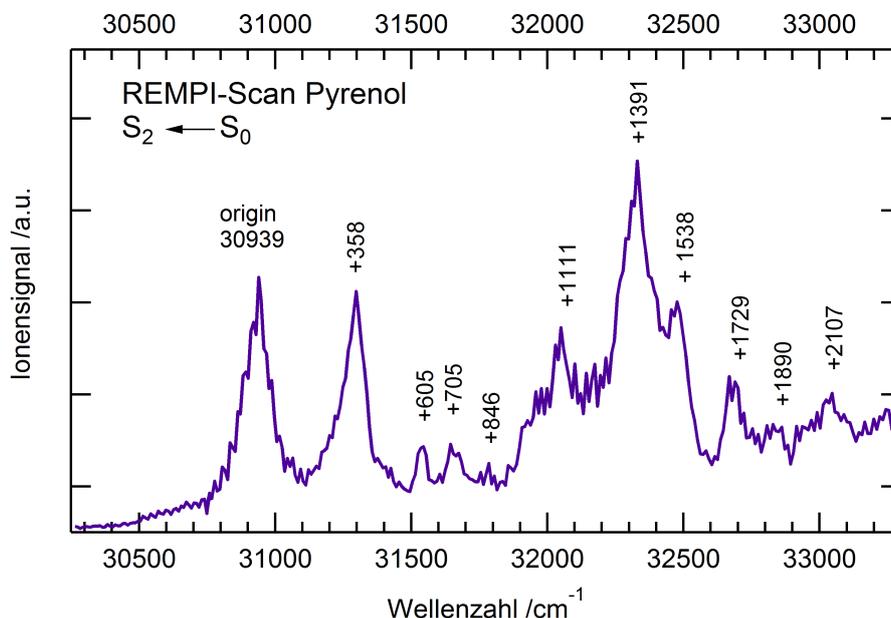


Abbildung 7.7: Zweifarben-REMPI Scan des S_2 -Zustands von 2-Hydroxypyren (Pyrenol) im Bereich von 300-330 nm. Der Scan ist aus zwei Scans zusammengesetzt, wobei für jeden Scan fünf Einzelscans gemittelt wurden, bei denen wiederum jeder Datenpunkt aus 50 Einzelpunkten gemittelt wurde. Der Ursprung wurde bei 30939 cm^{-1} gefunden. Probe-Wellenlänge: 351 nm, Ar-Hintergrunddruck: 1.2 bar, Linse (Pump): $f = 1000 \text{ mm}$, Linse (Probe): $f = 500 \text{ mm}$, Schrittweite: 0.1 nm, Temperatur(Probengefäß): $162 \text{ }^\circ\text{C}$.

Der $S_2 \leftarrow S_0$ Ursprung des 2-Hydroxypyrens ist verglichen mit Pyren um 252 cm^{-1} zu kleineren Energien hin verschoben. Der bathochrome Shift ist, wie aus der Betrachtung der Molekülorbitale abgeleitet, für den $S_2 \leftarrow S_0$ Übergang also deutlich geringer als für den Übergang in den S_1 -Zustand. Der geringe Einfluss der Hydroxylgruppe auf das Absorptionsverhalten des S_2 -Zustands des unsubstituierten Pyrens ist deutlich zu erkennen, da die relativen Lagen der vibronischen Übergänge im Pyrenol sehr ähnlich zu denen des Pyrens sind. Die Banden im Pyrenolspektrum sind breit, was vermutlich auf eine kurze Lebensdauer schließen lässt. Ähnlich wie im Fall des Pyrens sollte auch ein Koppeln des S_2 -Zustands mit den hochliegenden vibronischen Zuständen des S_1 vorliegen und zur Verbreiterung beitragen.^[228]

Wie im Massenspektrum (Abbildung 7.5) zu erkennen, werden durch die kühlende Wirkung der Expansion ins Vakuum auch Pyrenoldimere im Molekularstrahl erzeugt. Das Ionensignal des Dimers in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt zwei breite Banden und ist in Abbildung 7.8 dargestellt.

Die erste Bande besitzt ihre höchste Intensität bei 26355 cm^{-1} , die zweite Bande liegt energetisch um $+1328 \text{ cm}^{-1}$ höher. Die berechneten vertikalen Anregungsener-

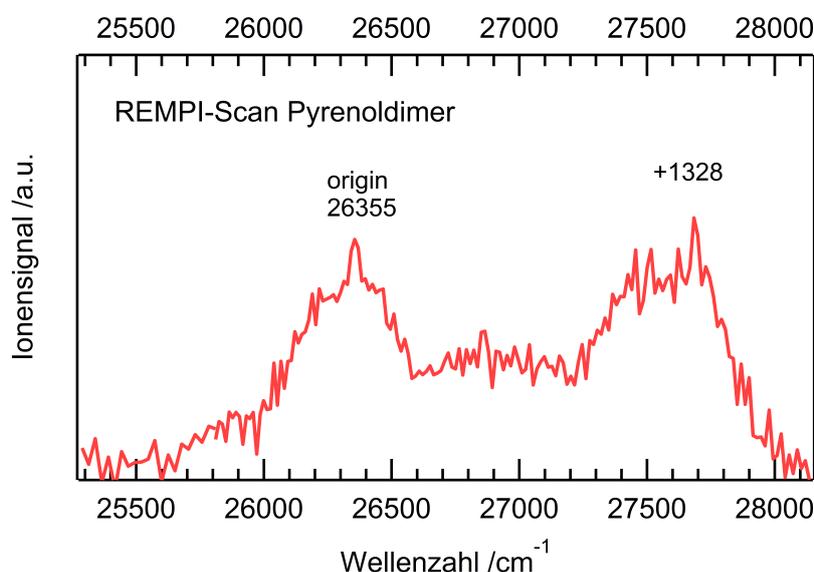


Abbildung 7.8: Einfarben-REMPI Scan des 2-Hydroxypyrendimers (Pyrenoldimer) im Bereich von 355-395 nm. Ar-Hintergrunddruck: 1.2 bar, Linse: $f = 500$ mm, Schrittweite: 0.2 nm, Temperatur(Probengefäß): 197 °C.

gien der ersten angeregten Singulett-Zustände liegen deutlich oberhalb der experimentell bestimmten Absorption. Daher scheint die Anregung mit einer Geometrieänderung einherzugehen. Der Abstand der beiden experimentell beobachteten Banden beträgt 0.16 eV. Da S_1 bis S_5 rechnerisch innerhalb von 0.26 eV liegen kann man nur abschätzen, welcher Zustand populiert wird. Aufgrund der Oszillatorstärken scheinen der S_4 und S_5 am sinnvollsten, allerdings liegen diese theoretisch nur 0.07 eV auseinander. Geht man davon aus, dass die relative Lage der Zustände durch die Rechnungen richtig beschrieben wird, so scheint es plausibel, dass die erste Bande bei 26355 cm^{-1} Absorption in den S_2 und S_3 darstellt und die Bande bei $+1328 \text{ cm}^{-1}$ Absorption in den S_4 und S_5 . Der $S_1 \leftarrow S_0$ Übergang trägt aufgrund der geringen Oszillatorstärke nicht zur Absorptionsbande bei.

Eine interessante Beobachtung ist in Abbildung 7.9 gezeigt. Diese vergleicht das Ionensignal des Pyrenoldimers (rot) mit dem des Pyrenolmonomers (lila) in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei Bedingungen, die eine Dimerbildung bevorzugen. Man kann erkennen, dass die Banden des PyOH deutlich schlechter aufgelöst sind als noch in Abbildung 7.6. Zudem ist das Hintergrundsignal sehr groß und es ist keine saubere Basislinie zu erkennen. Es fällt auf, dass die breiten Banden des Dimerspektrums die Basislinie des Monomers darstellen. Das Dimerspektrum überlagert das Monomersignal. Grund hierfür ist eine dissoziative Photoionisation des Dimers in zwei Monomere, die im Monomersignal mit aufgezeichnet werden. Das Massensi-

signal des Monomers stellt also das REMPI Spektrum des Monomers in Überlagerung mit dem Dimerspektrum dar. Die Herausforderung besteht deshalb darin, das Dimersignal für Experimente am Monomer zu unterdrücken. Spektroskopie am Dimer hingegen muss experimentell so durchgeführt werden, dass höhere Cluster (Trimere, Tetramere, ...) unterdrückt werden, die wiederum das Dimersignal beeinflussen können. Wie das Massenspektrum in Abbildung 7.5 zeigt sind nahezu keine höheren Cluster im Experiment zu beobachten. Dies ist auch auf die starke Wasserstoffbrückenbindung im Dimer zurückzuführen, wohingegen die zusätzliche Bindung im Trimer vermutlich deutlich schwächer ist.

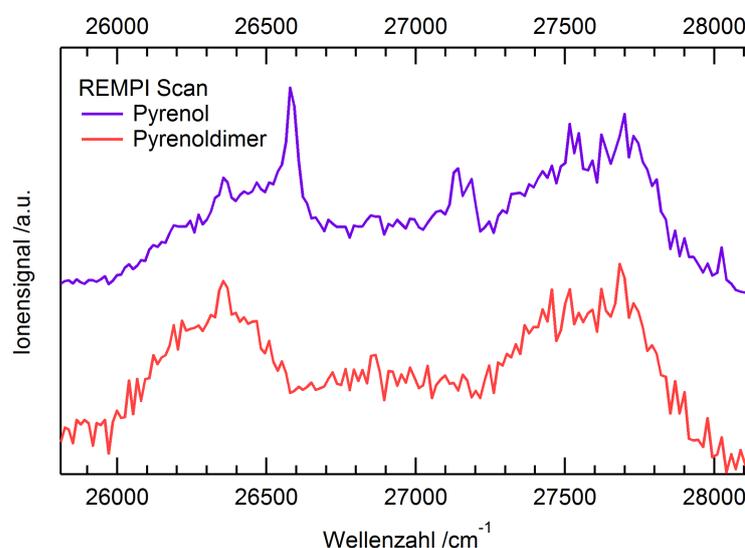


Abbildung 7.9: Vergleich der Einfarben-REMPI Scans von 2-Hydroxypyren (Pyrenol, lila) und dessen Dimer (rot) im Bereich von 355-385 nm. Ar-Hintergrunddruck: 1.2 bar, Linse: $f = 500$ mm, Schrittweite: 0.2 nm, Temperatur(Probengefäß): 197 °C.

7.1.5 Zeitaufgelöste Experimente

Das 2-Hydroxypyren wurde durch ein Zweifarben-Experiment zeitaufgelöst untersucht. Hierfür wurde die dritte Harmonische (351 nm) als Probe-Puls zeitlich verzögert. Der Ursprung des ersten angeregten Singulett-Zustands zeigt einen stufenähnlichen Delay-Scan (vgl. Abbildung 7.10). Das Ionensignal steigt am zeitlichen Nullpunkt an und bleibt auf der Zeitskala des Experiments konstant auf diesem Niveau. Der S_1 -Zustand ist folglich analog zum unsubstituierten Pyren ein sehr langlebiger Zustand. Der stufenähnliche Verlauf wurde ebenfalls durch die Verwendung der dritten Harmonischen (527 nm) als Abfragewellenlänge bestätigt.

Analog zeigt der S_2 -Zustand einen langlebigen Offset. Allerdings tritt dieser erst

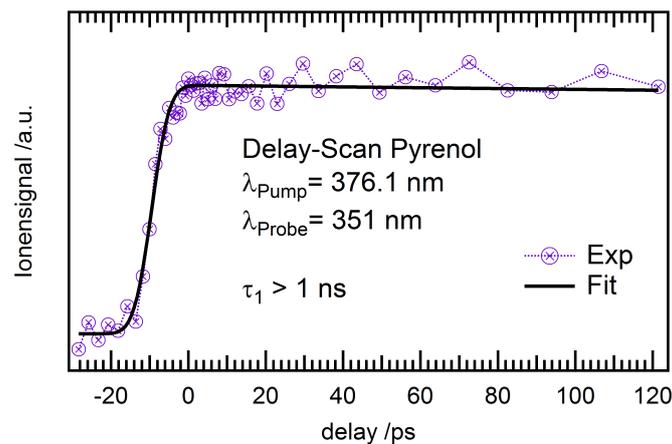


Abbildung 7.10: Zeitabhängiges Ionensignal von 2-Hydroxypyren (Pyrenol) nach Anregung mit 376.1 nm (Ursprung des S_1) und Abfrage mit 351 nm. Ein langlebiger Offset ist zu erkennen.

nach einem zuvor stattfindenden sehr schnellen Deaktivierungsprozess auf (vgl. Abbildung 7.11). Die Zeitkonstante kann mit einem mono-exponentiellen Fit, der eine weitere Zeitkonstante zur Beschreibung des Offsets enthält, auf $\tau < 3$ ps bestimmt werden.

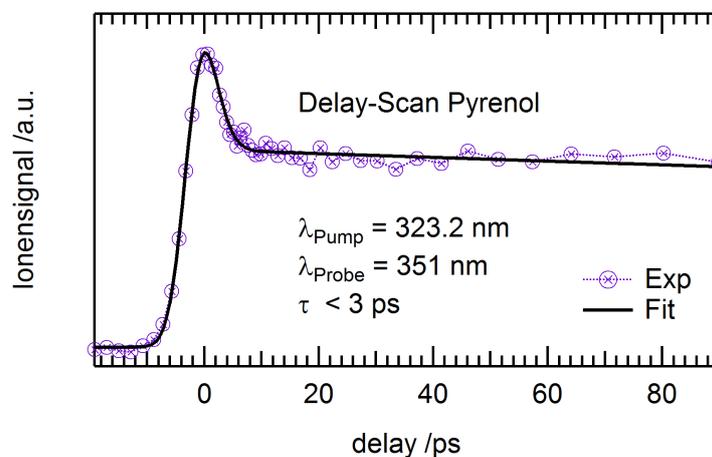


Abbildung 7.11: Zeitabhängiges Ionensignal von 2-Hydroxypyren (Pyrenol) nach Anregung mit 323.2 nm (Ursprung des S_2) und Abfrage mit 351 nm. Neben einer ersten sehr kurzen Zerfallszeit ist ein langlebiger Offset zu erkennen.

Dies entspricht ebenfalls dem zeitlichen Verhalten des Pyrens. Der erste Prozess kann einer IC ausgehend vom S_2 in den S_1 zugeschrieben werden. Womöglich ist die Breite des Ursprungs in den S_2 -Zustand (vgl. Abbildung 7.7), wie im unsubstituierten PAK, sowohl auf starkes Koppeln und damit eine schnelle IC als auch auf eine Überlagerung mehrerer Banden zurückzuführen.

Die beiden Absorptionsbanden des Dimers wurden ebenfalls zeitaufgelöst untersucht. Für die Anregung der beiden Dimerbanden bei 379.4 nm und 360 nm konnten zeitabhängige Signale mit der zweiten Harmonischen als Abfragewellenlänge aufgezeichnet werden (vgl. Abbildung 7.12). Ein mono-exponentieller Fit mit Offset beschreibt die erste Zeitkonstante mit 4 bzw. 5 ps. Die Spektren wurden bei einer Proben temperatur von 195 °C aufgenommen. Eine Abhängigkeit der Deaktivierungsgeschwindigkeit von der Anregungsenergie kann im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beobachtet werden. In Analogie zum Pyrendimer scheint nach Photoanregung des präassoziierten Dimers eine Energieumverteilung innerhalb von wenigen ps stattzufinden.

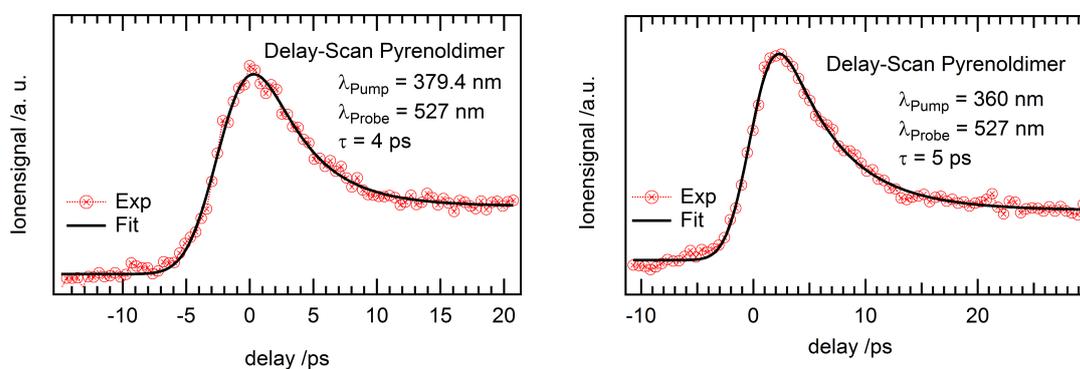


Abbildung 7.12: Zeitabhängiges Ionensignal des Pyrenoldimers nach Anregung der Bande bei 379.4 nm (links) bzw. 360 nm (rechts) und Abfrage mit 527 nm. Neben einer ersten kurzen Zerfallszeit, die der Fit mit $\tau = 4$ ps bzw. $\tau = 5$ ps beschreibt, ist ein langlebiger Offset zu erkennen. Die Anregepulse wurden mit einer Linse der Brennweite $f = 500$ mm, die Abfragepulse mit einer Linse der Brennweite $f = 1000$ mm schwach fokussiert. Argon-Hintergrunddruck: 1.2 bar.

Auffällig ist, dass die bei der Anregungswellenlänge von 379.4 nm gleichzeitig aufgenommenen Decaykurven des Pyrenoldimers, des Monomers und des typischen Fragments mit Masse $m/z = 189$ (vgl. Abbildung 7.5) einen Versatz zeigen. In Abbildung 7.13 ist dieser zeitliche Versatz zwischen den einzelnen Signalen zu erkennen. Das Pyrenoldimer (rot) zeigt einen deutlichen Abfall, wohingegen das Fragment einen stufenähnlichen Verlauf zeigt. Das Monomer (lila) zeigt einen schwach ausgeprägten Decay, der auf Fragmentationsprozesse von Clustern zurückzuführen ist, da ohne das Vorhandensein von Clustern lediglich eine Stufe zu beobachten ist (vgl. Abbildung 7.10). Zudem befindet sich die Anregungswellenlänge unterhalb des Ursprungs in den S_1 -Zustand, weswegen das Signal vom Cluster stammen muss.

Daher wurden verschiedene Modelle aufgestellt (vgl. Abbildung 7.14), die den Versatz zu erklären versuchen.

Nach Modell 1 deaktiviert das angeregte Dimer aus dem Franck-Condon angeregten Zustand A nach B, wobei unter anderem Fragmentation zum Monomer auftritt.

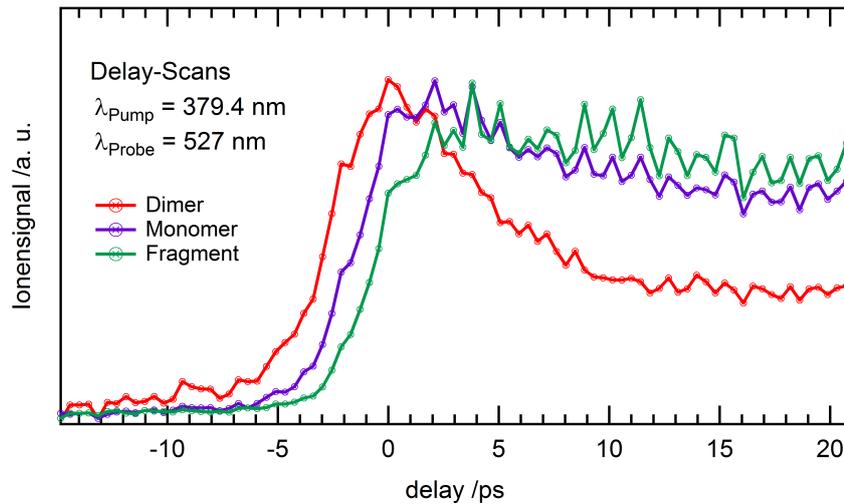
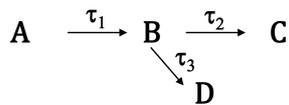
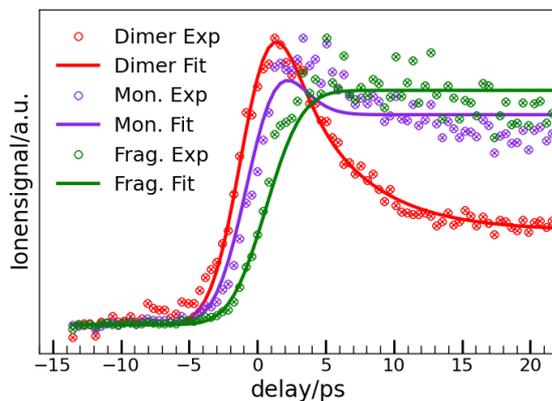


Abbildung 7.13: Zeitabhängige Ionensignale des Pyrenoldimers (rot), des Pyrenolmonomers (lila) und des Fragments bei $m/z = 189$. Alle Signale wurden zeitgleich aufgenommen. Ein zeitlicher Versatz von ca. 2 ps zwischen den Signalen ist zu erkennen.

Modell 1



Dimer: $A \rightarrow B \rightarrow C$
 Monomer: $B \rightarrow D$
 Fragment: $\rightarrow D$



Modell 2



Dimer: $A \rightarrow B \rightarrow C$
 Monomer: $B \rightarrow C$
 Fragment: $\rightarrow C$

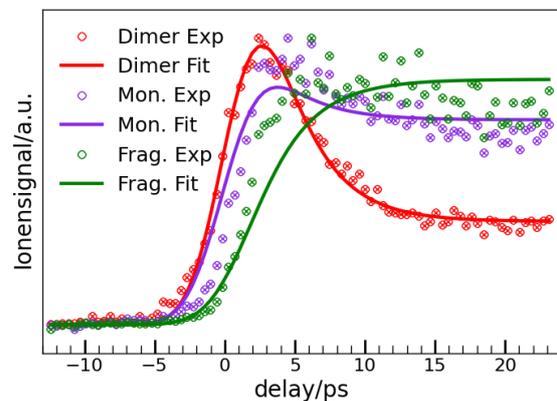


Abbildung 7.14: Modelle zur Beschreibung des auftretenden Versatzes zwischen Dimer-, Monomer- und Fragment-Ionensignal.

Das Dimer selbst deaktiviert parallel weiter zum Zustand C. Das im ersten Schritt gebildete Monomer wird gleichzeitig mit τ_3 deaktiviert, wobei es zu einer teilweisen Fragmentation im Zustand D kommt. Somit sollte das Fragment lediglich durch τ_3 gebildet werden. Ein darauf beruhender Fit lieferte Zeitkonstanten von $\tau_1 = 4.7 \text{ ps}$,

$\tau_2 = 0.6$ ps und $\tau_3 = 0.01$ ps. Allerdings konvergierte der Fit nicht. Die Zeitkonstanten liegen zudem deutlich unterhalb des Auflösungsvermögens des Setups.

Mit weniger notwendigen Zeitkonstanten kommt Modell 2 aus. Nach diesem deaktiviert das Dimer mit τ_1 und fragmentiert dabei zum Monomer. Mit der Zeitkonstante τ_2 deaktiviert das gebildete Monomer, wobei sich das Fragment bildet. Sinnvolle Ergebnisse konnten nur mit Festhalten von τ_1 erzielt werden. Bei $\tau_1 = 3$ ps ergibt sich $\tau_2 = 0.1$ ps. Auch hier liegen die notwendigen Zeitkonstanten teilweise deutlich unterhalb der Auflösung des verwendeten Setups. Daher ist keine eindeutige Aussage möglich.

Alternativ könnte auch unmittelbar nach der Photoanregung des Dimers eine parallele Relaxation stattfinden. Zum einen in einen energetisch niedrigeren angeregten Zustand und zum anderen in den repulsiven Grundzustand, wodurch das Dimer fragmentiert. Anschließend wird das Fragment aus den Monomeren gebildet. Ein Fit, welcher dieses Modell zu beschreiben versucht, stellt die experimentellen Daten allerdings nicht korrekt dar.

Als vierte Möglichkeit sind verschiedene REMPI Prozesse denkbar, die gleichzeitig stattfinden. Wenn der angeregte Zustand des Dimers durch ein Photon populiert wird und ebenso die Möglichkeit besteht durch die Absorption eines weiteren Photons einen elektronisch höheren angeregten Zustand zu bevölkern, ist der Versatz nach Abbildung 7.15 schematisch zu erklären. Zustand S_2 deaktiviert mit der im Dimersignal gefundenen Zeitkonstante. Zustand S_x deaktiviert ebenfalls in einen tiefer liegenden Zustand S_y , wobei aus diesem keine Ionisation möglich ist. Ausgehend von diesem findet dann die Fragmentation in Monomere statt. Diese können wieder ionisiert werden, weshalb deren Ionensignal im Scan zeitversetzt eintritt.

Laserpulsenergieabhängige Messungen könnten aufklären welche Prozesse vorliegen. Ebenso könnten durch Photoelektronen-Imaging Experimente an der neu aufgebauten Apparatur die Überschussenergien der Photoelektronen gemessen werden und weitere Rückschlüsse gezogen werden.

7.2 Zusammenfassung und Diskussion

Das 2-Hydroxypyren (Pyrenol) konnte bei isolierten Bedingungen sowohl frequenz- als auch zeitaufgelöst untersucht werden. Der Ursprung in den $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustand wurde bei 26587 cm^{-1} gefunden, der damit im Vergleich zum Pyren um 1415 cm^{-1} rotverschoben ist. Auf Grundlage von TD-DFT konnte die vibronische Struktur Moden der A' -Symmetrie zugeordnet werden. Der $S_2(\pi\pi^*)$ -Zustand, der eine deutlich größere Oszillatorstärke aufweist, besitzt seinen Ursprung bei 30939 cm^{-1} und liegt damit 4352 cm^{-1} energetisch oberhalb des S_1 Schwingungsgrundzustands. Im Vergleich zum Pyren fällt der bathochrome Shift im S_2 deutlich geringer aus und beträgt ledig-

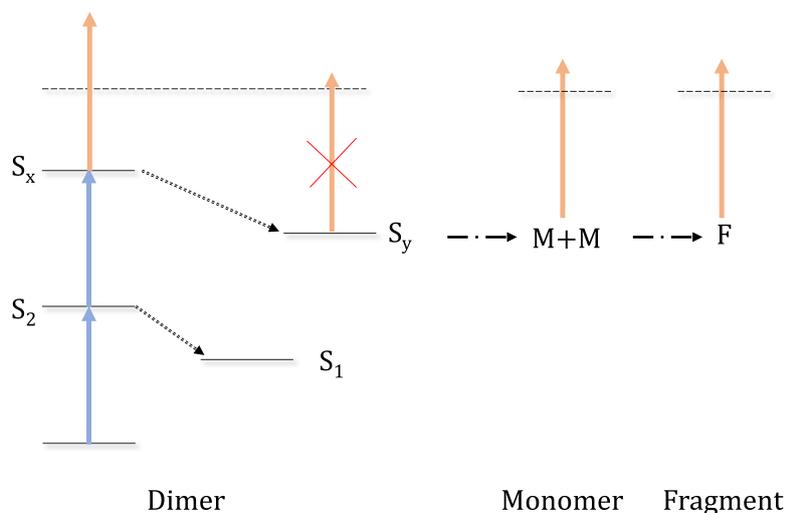


Abbildung 7.15: Modell zur Beschreibung des Versatzes zwischen Dimer-, Monomer- und Fragment-Ionensignal beruhend auf unterschiedlichen REMPI Prozessen.

lich 252 cm^{-1} . Dies geht auch aus der Betrachtung Molekülorbitale hervor. Die $S_2 \leftarrow S_0$ Anregung entspricht dem HOMO \rightarrow LUMO Übergang. Diese Orbitale besitzen eine Knotenebene an der 2-Position des Pyrens, weshalb die dort sitzende Hydroxylgruppe nur sehr geringen Einfluss auf den Übergang nimmt. Für den S_2 konnte ebenfalls die vibronische Struktur aufgelöst werden, die eine sehr große Ähnlichkeit zum S_2 des Pyrens besitzt.

Zeitaufgelöste Experimente mit der dritten Harmonischen (351 nm) als Abfragewellenlänge zeigen bei Anregung in den S_1 -Zustand einen stufenähnlichen Verlauf bei dem das Signal auf der Zeitskala des Experiments nicht abfällt. Daher ist der S_1 ein langlebiger Zustand der entsprechend dem Pyren hauptsächlich über Fluoreszenz deaktiviert. Im Gegensatz dazu zeigt der S_2 -Zustand neben einem langlebigen Offset eine erste sehr kurze Lebensdauer, die mit $<3\text{ ps}$ angefitet werden kann. Diese ist wiederum in Analogie zum Pyren auf eine sehr schnelle IC $S_1 \leftarrow S_2$ zurückzuführen, die den langlebigen, ersten angeregten Zustand populierte.

Für den Grundzustand des Pyrenoldimers konnte eine V-artige Struktur berechnet werden, die dem Phenoldimer sehr ähnelt. Der Winkel zwischen den beiden Monomereinheiten fällt allerdings kleiner aus. Dies ist auf größere Dispersionswechselwirkungen im Pyrenoldimer zurückzuführen, die eine parallele Anordnung bevorzugen. Der Abstand beider Monomereinheiten beträgt an der Hydroxylgruppe lediglich 2.13 \AA und am unsubstituierten Ende 3.65 \AA . Die ersten angeregten Singulett-Zustände des Dimers liegen energetisch sehr nahe und haben eine vertikale Anregungsenergie von ca. 4 eV. Eine eindeutige Donor- oder Akzeptor-Anregung, wie im Fall des Phenoldi-

mers, kann nicht zugeordnet werden. Für das Pyrenoldimer konnten zwei breite Banden im Wellenlängen-Scan beobachtet werden, die bei 26355 cm^{-1} und 27683 cm^{-1} ($+1328\text{ cm}^{-1}$) liegen. Erstere ist im Vergleich mit dem Monomer um 232 cm^{-1} rotverschoben. Die berechneten vertikalen Anregungsenergien lassen vermuten, dass es zu einer erheblichen Geometrieänderung bei der Anregung kommt. Zeitaufgelöste Experimente mit der zweiten Harmonischen (527 nm) als Abfrage-Wellenlänge bringen eine kurze Zeitkonstante von 4 bzw. 5 ps und einen langlebigen Offset hervor. Nach der Photoanregung des Dimers kommt es folglich zu einer Energieumverteilung im Cluster, die innerhalb von wenigen Pikosekunden stattfindet. Die Zeitkonstante könnte einem IC-Prozess in den dunklen S_1 -Zustand zugeschrieben werden, der gut ionisierbar ist.

Bei der Aufnahme von Decay-Kurven mit einer Anregungswellenlänge unterhalb des Ursprungs in den S_1 des Monomers ($379.4 + 527\text{ nm}$) konnte ein zeitlicher Versatz zwischen dem Ionensignal des Dimers, des Monomers und des Monomerfragments der Masse $m/z = 189$ beobachtet werden. Der Versatz zwischen den einzelnen Kurven beträgt ca. 2 ps. Da Pump- und Probe-Puls für alle Spezies im Molekularstrahl zum identischen Zeitpunkt eintreffen, sollten die Decay-Kurven gleichzeitig an Intensität gewinnen. Dissoziative Photoionisation kann als Grund ausgeschlossen werden, da dann alle Signale gleichzeitig an Intensität gewinnen müssten. Verschiedene Modelle wurden aufgestellt um den Versatz zu erklären. Am sinnvollsten scheint die Begründung über konkurrierende REMPI Prozesse, so dass es sowohl zu einer Einphotonen- als auch zu einer Zweiphotonenanregung kommt. Die beiden angeregten Zustände deaktivieren unabhängig voneinander, wobei der höher angeregte Zustand in einen nicht ionisierbaren Zustand zerfällt. Anschließend findet die Fragmentation in Monomere und weiter zum Fragment statt.

Insgesamt konnte der S_1 - und S_2 -Zustand des 2-Hydroxypyrens erstmals in der Gasphase sowohl frequenz- als auch zeitaufgelöst untersucht werden. Die vibronische Struktur der beiden Zustände besitzt eine große Ähnlichkeit zu den analogen Zuständen im Pyren. Anregung des S_2 löst eine schnelle IC in den langlebigen S_1 aus, der auf der Zeitskala des Experiments nicht vollständig deaktiviert. Die V-artige Grundzustandsstruktur des Dimers ähnelt stark dem Phenoldimer. Es zeigt zwei breite Banden, die mit einer Zeitkonstante von ca. 5 ps deaktivieren bevor ein langlebiger Zustand populierte wird.

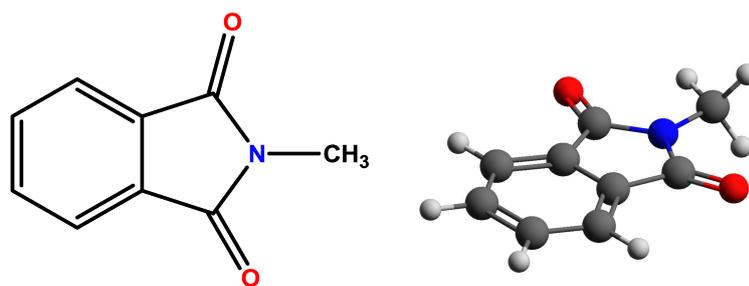
8 Kapitel 8

Weitere aromatische Heterocyclen

Neben dem in Kapitel 4 beschriebenen 1,8-Naphthalimid wurden drei weitere aromatische Heterocyclen, das *N*-Methyl-phthalimid, das Xanthon und das Chromon untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

8.1 *N*-Methyl-phthalimid

Motiviert durch die Experimente an NI wurde das strukturell sehr ähnliche Molekül *N*-Methyl-phthalimid (NMP) in der Gasphase untersucht. Das NMP besitzt ein planares Ringsystem, aus dem die Methylgruppe herausragt (vgl. Abbildung 8.1, rechts). Daher ist das Molekül nicht der C_{2v} -, sondern der C_s -Punktgruppe zuzuordnen.



N-Methyl-phthalimid

Abbildung 8.1: Strukturformel von *N*-Methyl-phthalimid (C_s -Symmetrie, links) und 3D-Darstellung des planaren Ringsystems (rechts) mit aus der Ebene ragender Methylgruppe.

Phthalimide sind in der organischen Chemie ein wichtiger Baustein für die Synthese zahlreicher Verbindungen.^[285] Dabei spielen auch die Anregung mit Licht und die damit verbundenen photochemischen Prozesse eine große Rolle. Beispielsweise werden

Phthalimide eingesetzt, um durch Lichtanregung die Reaktionen zu makroskopischen Polyethern, Polythioethern oder Polyamiden in Gang zu setzen.^[286] Zudem bilden Phthalimide die Grundbausteine für verschiedene Farbstoffe^[287-289] und werden als elektronenschiebende Einheiten in Polymeren für die Photovoltaik eingesetzt.^[290]

8.1.1 Stand der Forschung

Die Photochemie einiger *N*-substituierter Phthalimide wurde in der Literatur bereits untersucht.^[291-293] Hierbei wurden die photophysikalischen Eigenschaften dieser Substanzklasse vor allem in Lösung betrachtet.^[294,295] NMP besitzt in Acetonitril eine UV-Absorption im Bereich von 180-255 nm und zeigt eine intensive Phosphoreszenz bei 453 nm, deren Lebensdauer in Acetonitril auf 0.8 s^[108] und in einer Ethanol Matrix auf 0.7 s bestimmt wurde.^[296] Der S_1 -Zustand besitzt in polaren Lösungsmitteln ($n\pi^*$)- und der S_2 -Zustand ($\pi\pi^*$)-Charakter,^[108] wobei deren energetische Lage stark vom Lösungsmittel abhängt.^[297] In protischen Lösungsmitteln wird durch Wasserstoffbrückenbindungen die energetische Reihenfolge der Singulett-Zustände vertauscht, weshalb eine Fluoreszenz aus dem $S_1(\pi\pi^*)$ möglich ist. Zudem kommt es zur energetischen Umkehr der Anordnung der ersten beiden Triplett-Zustände in verschiedenen Lösungsmitteln. In schwach protischen Lösungsmitteln besitzt der T_2 -Zustand ($\pi\pi^*$)-Charakter und bevorzugt so einen ISC-Prozess mit dem $S_2(n\pi^*)$ und damit die strahlende Deaktivierung mittels Phosphoreszenz. In stark protischen Lösungsmitteln hingegen besitzt der T_2 ($n\pi^*$)-Charakter und die nötige Kopplung für effizientes ISC kann nicht ausgebildet werden, weshalb die Deaktivierung hauptsächlich über Fluoreszenz erfolgt.^[297] Zeitaufgelöste Messungen in Ethanol (schwach protisch) zeigen eine Triplett-Triplett-Absorption innerhalb von 100 ns, die auf einen ISC-Prozess schließen lässt.^[298] In Acetonitril konnten die ISC-Ratenkonstante auf $k_{ISC} = 3.9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ und die ISC-Quantenausbeute auf $\phi_{ISC} = 0.7$ bestimmt werden. Zudem wurde eine schwache Fluoreszenz beobachtet, deren Ratenkonstante $k_F = 4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ beträgt.^[108] In einer kombinierten theoretischen und experimentellen Studie wurde das Absorptionsspektrum von NMP untersucht. Auf Grundlage der berechneten Anregungsenergien (SCRF INDO/S-CI) konnten verschiedene Übergänge im experimentellen Spektrum, aufgenommen in Acetonitril, zugeordnet werden.^[299] Der Charakter des ersten angeregten Singulett-Zustands wurde als ($n\pi^*$) bestimmt. Der erste Übergang mit einer relativ großen Oszillatorstärke von $f = 0.30$ ist der $S_5 \leftarrow S_0$, der experimentell bei 237 nm und theoretisch bei 216 nm auftritt. Anregungen in energetisch tiefer liegende Singulett-Zustände besitzen kleine Oszillatorstärken. Die experimentell bestimmten Anregungsenergien sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Die Ionisierungsenergie wurde experimentell an Probenmolekülen auf einer gekühlten Goldoberfläche auf 9.55 eV bestimmt.^[300]

	Experiment /nm	Rechnung /nm	Oszillatorstärke
S ₁ (<i>nπ</i> [*])	~ 350	341	0.002
S ₂ (<i>nπ</i> [*])		318	0.000
S ₃ (<i>ππ</i> [*])	300	278	0.012
S ₄ (<i>ππ</i> [*])	275	264	0.010
S ₅ (<i>ππ</i> [*])	237	216	0.30

Tabelle 8.1: Von Gawronski *et al.* berechnete (SCRF INDO/S-CI) und experimentell bestimmte elektronische Übergänge von *N*-Methyl-phthalimid. ^[299]

Zeitaufgelöste Gasphasen-Experimente sind bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht bekannt. Da die photophysikalischen Eigenschaften von NMP für die bereits oben erwähnten Anwendungen von großem Interesse sind, wurden Experimente an isoliertem NMP durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt werden.

8.1.2 Ergebnisse

Das Probenmolekül wurde bei *Sigma-Aldrich* erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Es besitzt einen Schmelzpunkt von 129-132 °C, weshalb die Hochtemperatur-Gaszelle eingesetzt wurde.

8.1.2.1 Wellenlängen-Scans

Über das Absorptionsverhalten von NMP in der Gasphase ist bisher nichts bekannt. Daher wurde zunächst versucht, den von Gawronski *et al.* als S₅←S₀ Übergang bestimmten Bereich um 237 nm in einem Einfarben-Experiment aufzulösen. Da der Übergang in der Vergangenheit als S₅ bezeichnet wurde, wird diese Bezeichnung auch in der vorliegenden Arbeit verwendet. Bei einer Flugzeit von 12 μs wurde die Masse *m/z* = 161 des NMP beobachtet. Da die Ionisierungsenergie bei 9.55 eV liegt, handelt es sich um einen [1 + 1]-REMPI Prozess. Der im Bereich von 225-236 nm aufgenommene Wellenlängen-Scan mit einer Schrittweite von 0.05 nm ist in Abbildung 8.2 dargestellt.

Die Pulse wurden mit einer Linse der Brennweite *f* = 500 mm in die Apparatur fokussiert. Die erhaltenen hohen Signalstärken lassen darauf schließen, dass es sich bei der Anregung um einen erlaubten Übergang mit (*ππ*^{*})-Charakter handelt. Die Bande bei 42983 cm⁻¹ wurde als Ursprung in den (*ππ*^{*})-Zustand zugeordnet. Um sicher zu gehen, dass es sich hierbei um den Ursprung handelt, wurden zusätzlich Scans zu kleineren Energien hin bis zu einer Wellenlänge von 250 nm durchgeführt. Dabei konnten keine weiteren Banden beobachtet werden. Neben dem Ursprung sind sehr gut aufgelöste vibronische Banden bei +345, +486, +590 und 695 cm⁻¹ zu erkennen.

Bei der Ursprungsbande fällt auf, dass diese in der Intensität am größten ist und zu

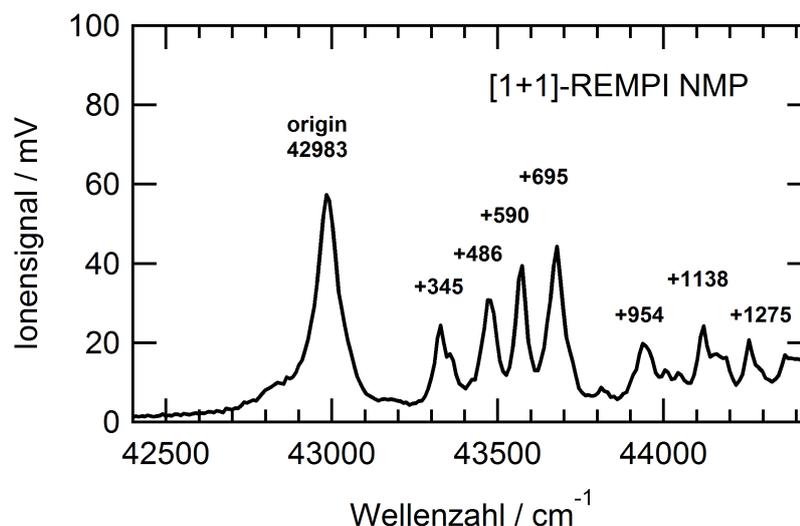


Abbildung 8.2: [1 + 1]-REMPI Spektrum von *N*-Methyl-phthalimid im Bereich von 225-236 nm. Der Ursprung wurde bei 42983 cm^{-1} gefunden. Das Spektrum stellt die Mittelung aus drei Einzelspektren dar, bei denen für jeden Datenpunkt 50 Einzelwerte gemittelt wurden.

kleineren Energien hin eine Schulter bei ca. 42850 cm^{-1} aufweist. Bei dieser Schulter könnte es sich um eine heiße Bande oder Absorption eines energetisch tiefer liegenden Zustands handeln. Derart hohe Anregungen sind oftmals mit einer Geometrieänderung verbunden, weshalb die *Franck-Condon Faktoren* für die Null-Null Übergänge oft klein sind. Diese Übergänge sind dann wenig intensiv. In 9-Fluorenon konnte dies beispielsweise beobachtet werden.^[90] In NMP hingegen ist der Ursprung sehr intensiv, weshalb man davon ausgehen kann, dass sich die Geometrie des Moleküls im angeregten Zustand nur geringfügig von der Grundzustandsgeometrie unterscheidet. Die Tatsache, dass die vibronischen Banden in einem energetisch so hoch liegenden Zustand derart gut aufgelöst sind, ist erstaunlich, da eine Vielzahl weiterer angeregter Zustände in der Umgebung zu erwarten ist. Dies hat normalerweise sehr kurze Lebensdauern und damit verbreiterte Banden zur Folge, da mehrere Deaktivierungsmöglichkeiten zugänglich sind.

Um zu überprüfen, wie ähnlich sich die Geometrien des S_5 und des S_0 sind, wurde ein Grundzustands-Ramanspektrum von NMP mit einem *Bruker IFS120HR*, ausgestattet mit einem *FRA106* Raman Modul, aufgenommen. Als Anregungswellenlänge diente ein *Nd:YAG* Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Die Probe wurde in einen Aluminiumpressling gegeben und 150 Scans bei einer Auflösung von 3 cm^{-1} durchgeführt. Das so erhaltene Spektrum ist in Abbildung 8.3 zu sehen.

Ein theoretisches Ramanschwingungs-Spektrum (B3LYP, 6-311g(d,p)), geplottet mit dem Programm *GaussSum*^[301] bei einer FWHM von 10 cm^{-1} , ist in schwarz mit ab-

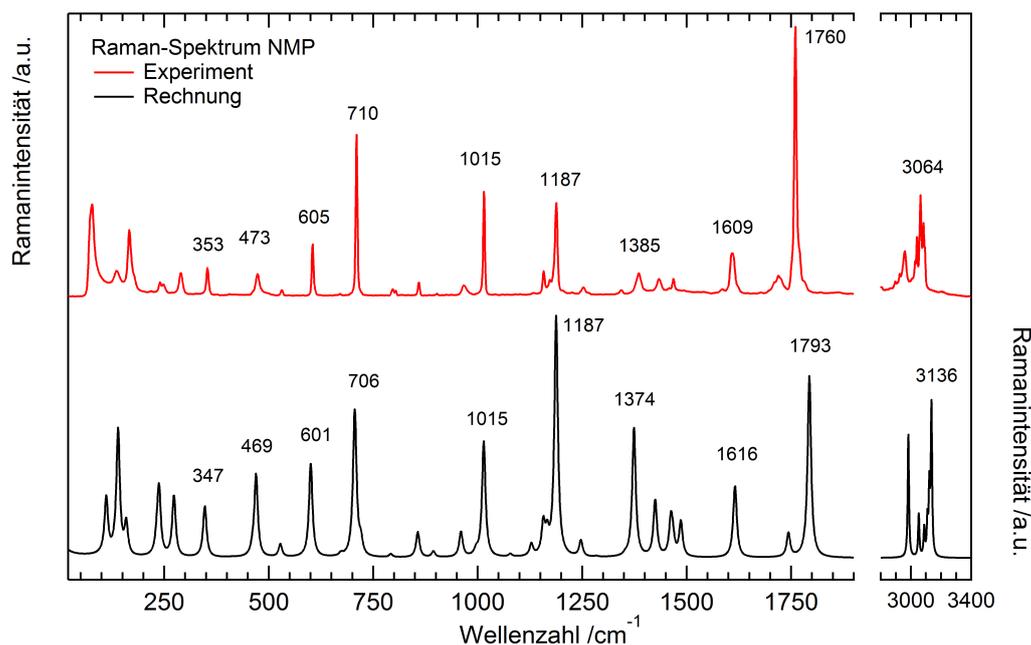


Abbildung 8.3: Experimentelles und berechnetes (B3LYP, 6-311g(d,p), Skalierfaktor: 0.98) Raman-Spektrum des Grundzustands von *N*-Methyl-phthalimid. Für das Spektrum wurden 150 Scans bei einer Auflösung von 3 cm⁻¹ gemittelt.

gebildet. Die berechneten Raman-Aktivitäten der einzelnen Schwingungen wurden gemäß Placzeks Polarisierbarkeitstheorie in Raman-Intensitäten umgewandelt.^[302] Die Frequenzen der DFT-Rechnung wurden mit einem Faktor von 0.98 skaliert, um die Anharmonizität zu berücksichtigen. Das so erhaltene theoretische Spektrum beschreibt die experimentellen Daten sehr gut. Eine Auflistung der beobachteten Banden und deren Zuordnung gibt Tabelle 8.2. Zudem sind die beobachteten vibronischen Banden aus dem REMPI Scan mit angegeben und den Grundzustandsschwingungen zugeordnet.

Ein Vergleich des Spektrums des angeregten Zustands (siehe Abbildung 8.4) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Grundzustandsspektrum. Für die Darstellung wurde das experimentelle Spektrum des angeregten Zustands so verschoben, dass der Ursprung bei genau 0 cm⁻¹ seine höchste Intensität besitzt. Die Ähnlichkeit der Spektren deutet wiederum darauf hin, dass sich die Geometrie bei der Anregung nur geringfügig ändert. Aus den Grundzustandsrechnungen geht, unter der Annahme, dass sich die Schwingungen des angeregten Zustands durch die des Grundzustands beschreiben lassen, hervor, dass es sich bei den beobachteten vibronischen Banden im REMPI Scan hauptsächlich um totalsymmetrische Moden mit A'-Symmetrie handelt.

Zusätzlich zum S₅(ππ*)-Zustand wurde versucht, die literaturbekannte^[299] Absorp-

Exp. Raman /cm ⁻¹	Theor. S ₀ /cm ⁻¹	Bezeichnung	Symmetrie	Exp. REMPI /cm ⁻¹
352	347	C=O Deformation, in plane	A'	+345
473	469	6-Ring Deformation, in plane	A'	+486
605	601	5-Ring Deformation, in plane	A'	+590
710	706	6-Ring Deformation, in plane	A'	+695
1015	1015	=C-H Biegeschwingung, in plane	A'	+954
1187	1187	6-Ring Deformation, in plane	A'	+1138
1609	1616	C=C Streck-schwingung	A''	
1760	1793	C=O Streck-schwingung	A'	

Tabelle 8.2: Vergleich der experimentell ermittelten Banden im Raman-Spektrum von NMP mit den berechneten Schwingungen im Grundzustand (B3LYP, 6-311(d,p), Skalierfaktor: 0.98). Zudem sind die experimentell ermittelten Banden im S₅-Zustand (Ursprung: 42983 cm⁻¹) angegeben.

tion bei ca. 300 nm aufzulösen. Der nach Gawronski *et al.* als S₃(ππ*)←S₀ bezeichnete Übergang besitzt eine berechnete Oszillatorstärke von lediglich $f = 0.012$ und einen im PVA-Film ermittelten molaren Absorptionskoeffizienten von $\varepsilon = 1840 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, der im Vergleich zur S₅-Anregung um den Faktor 6.6 kleiner ist.^[299] Der OPG-Output des Lasersystems wurde im Bereich von 280-305 nm in 0.1 nm Schritten durchgestimmt und mit einer Linse der Brennweite $f = 500 \text{ mm}$ in die Ionenoptik fokussiert. Für die NMP-Masse konnte ein sehr schwaches Ionensignal beobachtet werden, dessen Wellenlängenabhängigkeit in Abbildung 8.5 gezeigt ist.

Der Ionisations-Schritt nach Anregung mit einem Photon erfordert zwei weitere Photonen der gleichen Energie, weshalb es sich um einen [1 + 2]-REMPI Prozess han-

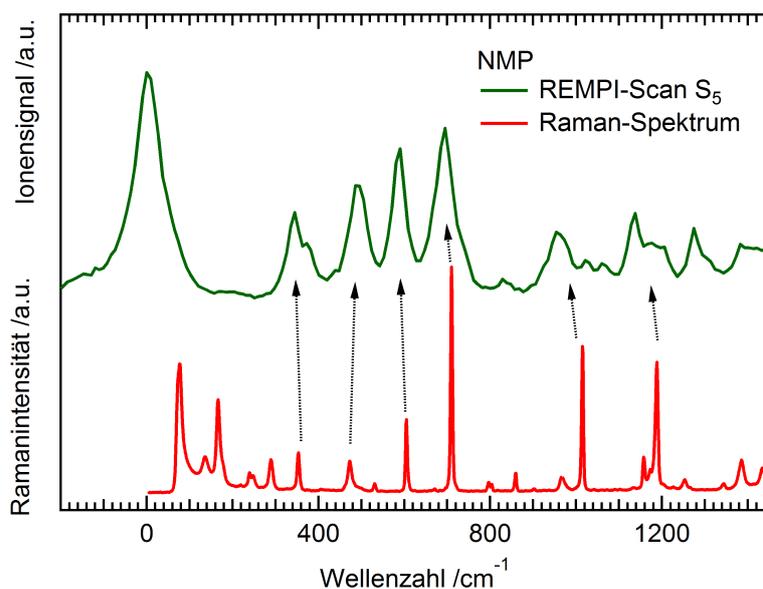


Abbildung 8.4: Vergleich des experimentellen REMPI Scans des $S_5(\pi\pi^*)$ -Zustands (relative Wellenzahlen) mit dem Grundzustand-Raman-Spektrum.

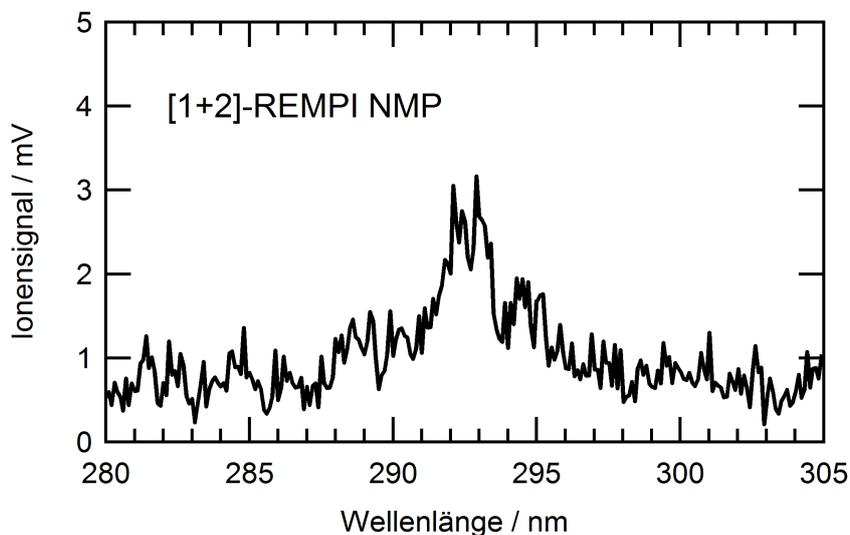


Abbildung 8.5: [1 + 2]-REMPI Spektrum von *N*-Methyl-phthalimid im Bereich von 280-305 nm. Jeder Datenpunkt wurde aus der Mittelung von 50 Einzelwerten erhalten.

delt. Man kann eine Bande bei ca. 293 nm erkennen. Weitere Banden oder eine Struktur konnten nicht aufgelöst werden. Das sehr schwache Ionensignal ist auf die geringe Oszillatorstärke des Übergangs zurückzuführen.

8.1.2.2 Zeitaufgelöste Experimente

Anschließend wurde der S_5 -Zustand zeitaufgelöst untersucht. Da die vibronische Struktur sehr gut aufgelöst werden konnte, bestand die Vermutung, dass die Lebensdauer des Zustands größer als die Zeitauflösung des ps-Systems ist. Experimente mit der dritten Harmonischen (351 nm) als Probe-Wellenlänge brachten keinen Erfolg, da trotz räumlichen Überlapps, der an den Kalibrieremolekülen Pyridin und Anilin bestätigt wurde, kein zeitabhängiges Signal detektiert werden konnte. Daraufhin wurde der Aufbau so verändert, dass die zweite Harmonische (527 nm) als Probe-Wellenlänge eingesetzt werden konnte ([1 + 2]-REMPI). Ein Delay-Scan nach Anregung in den Ursprung des S_5 -Zustands bei 232.65 nm ist in Abbildung 8.6 gezeigt.

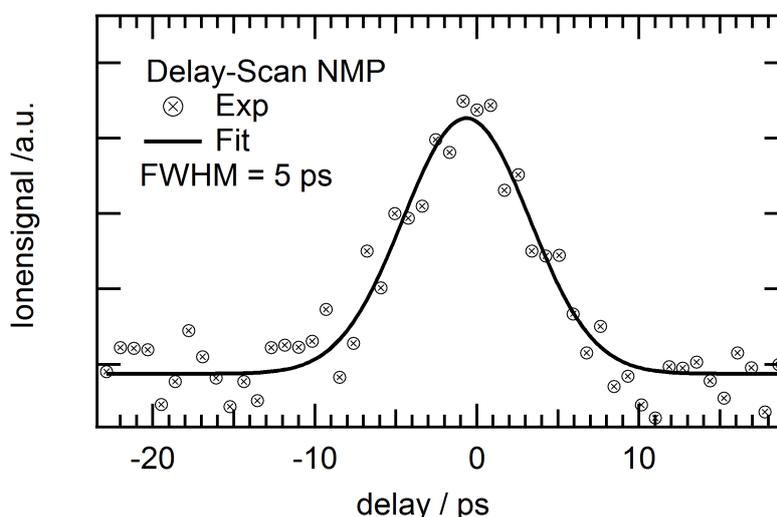


Abbildung 8.6: Zeitabhängiges Ionensignal von *N*-Methyl-phthalimid nach Anregung in den Ursprung des S_5 -Zustands bei 232.65 nm und Abfrage mit 527 nm. Ein gaussförmiger Verlauf ist zu erkennen. Der Scan wurde aus der Mittelung von 5 Einzelscans erhalten, deren Einzelpunkte aus jeweils 50 Datenpunkten gemittelt wurden.

Die Pump-Pulse wurden mit einer Linse der Brennweite $f = 1000$ mm und die Probe-Pulse mit einer Linse der Brennweite $f = 500$ mm fokussiert. Damit ein zeitabhängiges Signal detektiert werden konnte, musste der Fokus der Anregepulse stark aus dem Ionisationsort genommen werden. Andernfalls wurde kein Unterschied zwischen Einfarben- und Zweifarben-Signal beobachtet. Zu erkennen ist lediglich ein gaussförmiger Verlauf des Ionensignals. Ein einfacher Fit mit einer Gausskurve liefert eine Breite von 5 ps, die in etwa der zeitlichen Auflösung des Setups entspricht. Eine Zeitkonstante für die Deaktivierung des Zustands kann daher den Experimenten nicht entnommen werden. Zeitaufgelöste Experimente nach Anregung mit 293 nm blieben ohne Erfolg.

8.1.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Experimente an isoliertem NMP konnten erstmals die vibronische Struktur des nach Gawronski *et al.* als $S_5(\pi\pi^*)$ beschriebenen Zustands auflösen. In einem Einfarben-REMPI wurde dessen Ursprung bei 42983 cm^{-1} beobachtet. Zudem konnten gut aufgelöste Übergänge bei $+345$, $+486$, $+590$ und $+695\text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden. Ein Grundzustands-Raman-Spektrum, das sehr gute Übereinstimmung mit einer DFT-Rechnung zeigt, hat eine große Ähnlichkeit zum REMPI Spektrum des angeregten Zustands. Zusammen mit dem Befund, dass der Ursprung die höchste Intensität im Spektrum besitzt, kann man darauf schließen, dass sich die Geometrie bei der Anregung nur geringfügig ändert. Wellenlängenabhängige Scans über energetisch tiefer liegende Zustände zeigen für den $S_3(\pi\pi^*)$ -Zustand nur eine unstrukturierte Bande bei ca. 293 nm. Grund hierfür sind die Oszillatorstärken, die für die ersten vier angeregten Singulett-Zustände als kleiner 0.013 berechnet wurden. Im Gegensatz dazu besitzt der $S_5(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ Übergang mit $f = 0.3$ eine große Oszillatorstärke.^[299] Außerdem ist im Einfarben-Experiment die Ionisation aus diesem Zustand mit nur einem Photon möglich ($[1 + 1]$ -REMPI Prozess), wohingegen nach Anregung in den S_3 zwei weitere Photonen zum Ionisieren nötig sind.

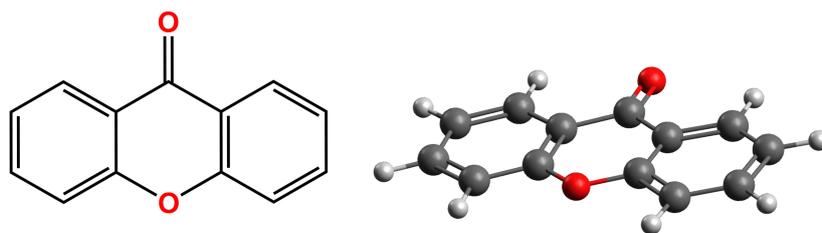
Zeitaufgelöste Messungen erwiesen sich als sehr schwierig. Mit der dritten Harmonischen (351 nm) des Setups konnte kein Delay-Scan aufgenommen werden, obwohl der zeitliche und räumliche Überlapp von Anrege- und Abfrage-Puls gefunden wurde. Dies konnte an den Molekülen Anilin und Pyridin gezeigt werden. Experimente mit der zweiten Harmonischen (527 nm) als Abfrage-Wellenlänge zeigen einen gaussförmigen Verlauf mit einer Breite in der Größenordnung der Instrumentenfunktion des Setups. Eine Zeitkonstante für die Deaktivierung des S_5 -Zustands konnte den Messungen daher nicht entnommen werden. Zeitaufgelöste Messungen für den Übergang in den S_3 -Zustand bei 293 nm ergaben kein auswertbares Signal. Eine in Acetonitril durchgeführte Phosphoreszenz-Studie an NMP konnte eine hohe ISC-Rate und eine langlebige Phosphoreszenz (0.8 s) des NMP zeigen.^[108] Es ist es erstaunlich, dass kein langlebiger Offset in den zeitaufgelösten Experimenten gefunden wurde. Scheinbar verläuft der Populationstransfer aus dem $S_5(\pi\pi^*)$ nicht in einen langlebigen, phosphoreszierenden Triplett-Zustand und ist unterhalb des Auflösungsvermögens des ps-Setups. Allerdings ist zu beachten, dass die Ionisation aus dem $S_5(\pi\pi^*)$ bei 232.65 nm (5.33 eV) mit zwei Photonen der Probe-Wellenlänge 527 nm (2.35 eV) möglich ist. Die Ionisierungsenergie beträgt 9.55 eV, weshalb ein $[1 + 2]$ -REMPI Prozess mit einer Gesamtenergie von 10.03 eV ausreicht. Die von Wintgens *et al.* gemessene Phosphoreszenz hat ein Maximum bei 453 nm (2.74 eV).^[108] Aus diesem Zustand kann keine Ionisierung durch zwei Photonen der Wellenlänge 527 nm stattfinden (Gesamtenergie: 7.44 eV). Hierfür wären drei Photonen der Probe-Wellenlänge nötig ($[1 + 3]$ -REMPI Prozess). Daher scheint es plausibel, dass das Molekül aufgrund der

nicht ausreichenden Energie nicht mehr ionisiert wird und das Ionensignal schnell auf das Nullniveau abfällt.

Zudem ist das Einfarben-Signal mit 232.65 nm sehr intensiv ([1 + 1]-REMPI Prozess). Das Zweifarben-Signal hingegen, welches für zeitaufgelöste Experimente nötig ist, benötigt zwei Photonen im Ionisationsschritt. Beide Ionisationsprozesse stehen in Konkurrenz zueinander, wobei ersterer aufgrund der kleineren Anzahl notwendiger Photonen bevorzugt ist. Ist darüber hinaus die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines zweiten Photons der eigentlichen Anregungswellenlänge deutlich größer, so kann es dazu kommen, dass sämtliche Moleküle bereits ionisiert wurden und die Probe-Pulse keine angeregten NMP-Moleküle mehr vorfinden. Dieser Effekt wurde minimiert, indem die Anregungswellenlänge so defokussiert wurde, dass nur ein sehr geringes Einfarben-Signal zu erkennen war. Insgesamt lassen die zeitaufgelösten Messungen an NMP keine Rückschlüsse auf die Deaktivierungsprozesse nach Anregung in den $S_5(\pi\pi^*)$ -Zustand zu, obwohl das gut aufgelöste REMPI Spektrum eine Deaktivierung im ps-Bereich erwarten lässt.

8.2 Xanthon

In die Reihe der heterocyclischen aromatischen Verbindungen mit Ketogruppen gehört auch das Molekül Xanthon (*H*-Xanthen-9-on, $C_{13}H_8O_2$), das dem im Arbeitskreis bereits untersuchten 9-Fluorenon strukturell sehr ähnlich ist.^[90,303] Experimentell wurde durch Elektronenbeugung nachgewiesen, dass gasförmiges Xanthon eine C_{2v} -Symmetrie besitzt und damit ein planares Gerüst aufweist (vgl. Abbildung 8.7).^[304]



Xanthon

Abbildung 8.7: Strukturformel von Xanthon (C_{2v} -Symmetrie, links) und 3D-Darstellung des planaren Ringsystems (rechts).

Im Kristall hingegen steht das Sauerstoffatom der Ketogruppe um 0.13 \AA aus der Ebene heraus.^[305] Da Xanthon aus einem starren Grundgerüst aufgebaut ist, kommen photochemischen Prozessen wie Isomerisierungsreaktionen nach der Photoanregung keine Bedeutung zu, so dass alle Kinetiken photophysikalischen Prozessen zugeordnet werden können.^[306] Es stellt daher ein ideales System dar, um die Photo-

physik von Carbonylverbindungen zu studieren, die sich, wie bereits erwähnt, durch einen Wettbewerb zwischen IC und ISC auszeichnen.

Xanthone besitzen ein breites Anwendungspotential in verschiedenen Gebieten. Ein Beispiel ist der Einsatz als Larvizid und Ovizid.^[307] Derivate von Xanthon erfahren ein beachtliches Interesse in der Medizin aufgrund ihrer hemmenden Wirkung auf die Aktivierung des Epstein-Barr-Virus,^[308] ihrer antioxidativen^[309] und antibakteriellen^[310] Wirkung, sowie ihrer hemmenden Wirkung bei der Ausbreitung von Tumorzellen.^[311] Xanthone könnten daher als mögliche chemopräventive Substanzen eingesetzt werden.^[312,313]

Die photophysikalischen Eigenschaften, die auch in dieser Arbeit untersucht werden, machen Xanthon zu einem geeigneten fluoreszierenden Chemosensor in wässriger Umgebung,^[314] sowie zu einem Testmolekül, mit dem die Polarität von Mikroumgebungen, wie beispielsweise Mizellen, Cyclodextrinen oder Zeolithen, bestimmt werden kann.^[315] Mohtat *et al.* konnten so anhand der sehr spezifischen Triplett-Triplett-Absorption (TTA) verfolgen, wie sich Xanthon in einem mehrstufigen Prozess aus einer Mizelle bewegt.^[316] Ein weiteres sehr interessantes Einsatzgebiet von Xanthon-Derivaten ist die DNA-Chip-Synthese.^[317] Vor allem Thioxanthone, in denen das Sauerstoffatom der Ethergruppe durch ein Schwefelatom ersetzt ist, werden dabei als photolabile Schutzgruppe eingesetzt.^[318]

Neben den vielen Anwendungsgebieten zeichnet sich Xanthon dadurch aus, dass es hohe Quantenausbeuten für ein ISC von $\Phi_{ISC} = 0.97$ (nach S_2 -Anregung) besitzt.^[319] Im Folgenden wird zunächst der aktuelle Stand der Forschung an Xanthon betrachtet, bevor die Gasphasen-Experimente an isoliertem Xanthon erläutert und interpretiert werden. Auffallend dabei ist, dass es bis zum jetzigen Zeitpunkt keine zeitaufgelösten Gasphasen-Studien gibt. Sämtliche zeitaufgelösten Experimente wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt, die großen Einfluss auf die Deaktivierungsprozesse in Xanthon haben.

8.2.1 Stand der Forschung

Das Molekül Xanthon wurde in der Literatur mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht. Ein Punkt, der dabei immer wieder diskutiert wurde, ist die energetische Lage der angeregten Zustände, welche die photophysikalischen Eigenschaften des Xanthon bestimmen. Die Charaktere der ersten beiden Triplett-Zustände wurden dabei besonders betrachtet,^[320–323] da sich deren energetische Reihenfolge, abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, verändern kann.^[319,324] Der geringe energetische Abstand der beiden Zustände lässt zudem eine thermische Population des T_2 aus dem T_1 zu.^[325]

Im Jahr 1971 untersuchten Pownall und Huber das Absorptionsverhalten sowie die

Phosphoreszenz von Xanthon in polaren und unpolaren Medien.^[326] Im Bereich von 27000-44000 cm^{-1} konnten sie mehrere elektronische Übergänge ermitteln und geben in ihrer Veröffentlichung die Charaktere der angeregten Singulett-Zustände mit $S_1^1A_2(n\pi^*)$, $S_2^1A_1(\pi\pi^*)$ und $S_3^1B_2(\pi\pi^*)$ an. Abhängig vom Lösungsmittel besitzt nach ihnen der T_1 -Zustand ($n\pi^*$)-Charakter in unpolaren und ($\pi\pi^*$)-Charakter in polaren Lösungsmitteln. Die Tatsache, dass Fluoreszenz in wässriger Lösung auftritt, verstehen sie als Hinweis darauf, dass in dieser Umgebung ebenfalls die ersten beiden Singulett-Zustände ihre energetische Position vertauschen. Zudem geben die Autoren an, dass die Kinetik der Phosphoreszenz nicht mono-exponentiell abläuft und mit 23 ms in 3-Methylpentan sehr lange andauert.

Eine erste Zeitkonstante (<6 ps) für ein stattfindendes ISC nach Anregung mit 353 nm in viskosem Glycerol wurde von Hochstrasser *et al.* bestimmt.^[327,328] Greene *et al.* konnten die Größenordnung der Zeitkonstante wenig später durch die Messung transienter Absorptionssignale bestätigen, wobei die Lebensdauer des S_1 -Zustands mit 13 ps abgeschätzt wurde.^[329]

Eine fs-zeitaufgelöste Studie von Cavaleri *et al.* konnte erstmals zeigen, dass die charakteristische TTA im Bereich von 600-660 nm in verschiedenen Lösungsmitteln bi-exponentiell ansteigt.^[306] Auf Grundlage der drei ermittelten Zeitkonstanten, die von der Polarität der verwendeten Lösungsmittel abhängen, wurde ein Modell (Verzweigungs-Modell, in Abbildung 8.8 links) entwickelt, das auf den El-Sayed Regeln beruht.

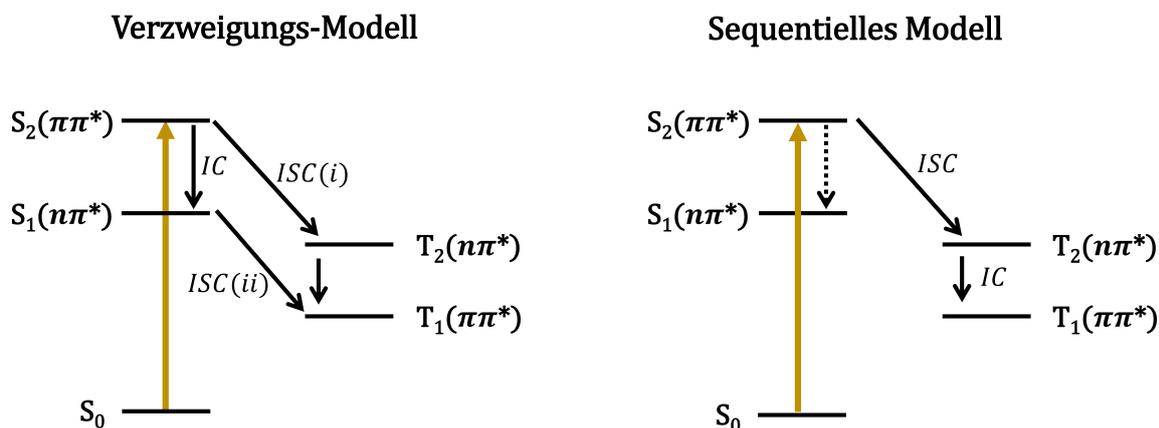


Abbildung 8.8: Verzweigungs-Modell (links) und sequentielles Modell (rechts) für die Deaktivierung des $S_2^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustands von Xanthon. Angelehnt an Satzger *et al.*^[330]

Das Modell geht von zwei konkurrierenden Pfaden aus nach denen die Deaktivierung des ursprünglich angeregten S_2 -Zustands erfolgen kann. Einer besteht darin, dass ein sehr schnelles ISC ($^3n\pi^* \leftarrow ^1\pi\pi^*$) mit einer Zeitkonstante von $\tau_{ISC(i)} = 0.7$ ps

(in Hexan) stattfindet und über sehr schnelle IC der T_1 bevölkert wird. Der zweite Weg geht von einer zunächst stattfindenden IC ($^1n\pi^* \leftarrow ^1\pi\pi^*$, $\tau_{IC} = 2.3$ ps) und einem anschließenden, wiederum El-Sayed erlaubten, ISC-Übergang ($^3\pi\pi^* \leftarrow ^1n\pi^*$, $\tau_{ISC(ii)} = 10$ ps) in den T_1 -Zustand aus. Die steigende ISC-Rate für letzteren Prozess mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird auf den *Inverse-gap-Effekt* zurückgeführt. Die erhöhte Polarität senkt den ($^3\pi\pi^*$)-Zustand energetisch ab, wodurch die Energielücke zwischen den beteiligten Zuständen größer wird. Damit wird ebenfalls die Zustandsdichte in der Triplet-Umgebung größer, was ein schnelleres ISC zur Folge hat.

Eine zweite fs-Studie von Satzger *et al.*, in der mit TA- und Fluoreszenz-Messungen in Ethanol ebenfalls die ISC-Kinetiken von Xanthon untersucht wurden, geht von einem sequentiellen Modell (in Abbildung 8.8 rechts) aus, durch welches der $S_2(\pi\pi^*)$ depopuliert wird.^[330] Als erster Schritt findet demnach ein schnelles ISC ($^3n\pi^* \leftarrow ^1\pi\pi^*$, $\tau_{ISC} = 1.5$ ps) statt. Anschließend kommt es zu einer IC innerhalb der Triplet-Umgebung ($^3\pi\pi^* \leftarrow ^3n\pi^*$, $\tau_{IC} = 12$ ps). Ein IC-Prozess innerhalb der Singulett-Umgebung kann dem Modell zufolge vernachlässigt werden. Grundlage hierfür sind Quenching-Experimente mit 1-Methylnaphthalin. Diese zeigen, dass die langsamere Zeitkonstante unterdrückt werden kann und damit nicht der Entvölkerung des $S_1(n\pi^*)$ entspricht. Zudem konnte die Fluoreszenzlebensdauer (1.5 ps) des S_2 -Zustands erstmals direkt bestimmt werden.^[330]

In einer weiteren Studie widmeten sich Heinz *et al.* den ungewöhnlichen Fluoreszenzeigenschaften des Xanthon in wässrigen Umgebungen, welche auch schon von Pownall und Huber beschrieben wurden.^[326,331,332] In Übereinstimmung mit dem sehr schnellen ISC ist die Fluoreszenzquantenausbeute in den meisten Lösungsmitteln sehr klein ($\sim 10^{-4}$). Allerdings fällt diese in wässriger Umgebung um zwei Größenordnungen höher aus, während das ISC weiterhin sehr schnell ist (~ 1 ps).^[331] Diese Beobachtung konnte mit einer verzögerten Fluoreszenz erklärt werden, die durch die nahezu isoenergetische Lage des $^3n\pi^*$ und des $^1\pi\pi^*$ zustande kommt und einen Populationsrücktransfer aus der Triplet- in die Singulett-Umgebung erlaubt.

Alle bisher aufgeführten Experimente wurden in Lösung durchgeführt. Erstaunlicherweise gibt es bis zum jetzigen Zeitpunkt nur wenige Gasphasen-Studien an Xanthon, obwohl diese den großen Vorteil haben, dass keine Umgebungseffekte die Dynamik und Lage der energetischen Zustände beeinflussen, sondern das isolierte Molekül spektroskopisch untersucht werden kann. Ein erstes Molekularstrahl-experiment wurde 1991 von Baba *et al.* durchgeführt.^[333] Mit der Aufnahme von Phosphoreszenz-Anregungsspektren zeigten sie, dass der T_1 -Zustand in der Gasphase $^3A_2(n\pi^*)$ -Charakter besitzt und seine Intensität durch Spin-Bahn-Kopplung mit dem S_2 $^1A_1(\pi\pi^*)$ erhält.^[333] Der Ursprung in den optisch dunklen S_1 wurde bei 26939 cm^{-1} und der des optisch hellen S_2 bei 29383 cm^{-1} gefunden, wobei letzterer

Wert durch weitere Experimente auf 30718 cm^{-1} berichtigt wurde.^[334] Im Bereich des S_1 -Zustands konnte ein gut strukturiertes Spektrum mit scharfen Banden erhalten werden, wohingegen deutlich breitere Banden (ca. 55 cm^{-1}) im S_2 -Spektrum ermittelt wurden, was auf starkes Koppeln mit dem $T_1\ ^3A_2(n\pi^*)$ zurückgeführt werden kann. Die ISC-Rate wurde anhand der Bandenbreite auf $1.0 \times 10^{13}\text{ s}^{-1}$ und die Lebensdauer des Zustands auf 96 fs abgeschätzt.^[334] Eine weitere Gasphasen-Studie beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums.^[236] Das IR-Spektrum des T_1 konnte in einem UV/IR/UV-Experiment aufgenommen und mit Hilfe von DFT-Rechnungen den auftretenden Schwingungen zugeordnet werden.^[335] Darüber hinaus wurde das T_1 -Spektrum auch mit Step-Scan FTIR-Spektroskopie in Lösung aufgenommen.^[336] Zudem konnte Itoh das Fluoreszenzspektrum aus dem $S_1(n\pi^*)$ und das Phosphoreszenzspektrum aus dem $T_1(n\pi^*)$ voneinander separieren und getrennt analysieren.^[337] Das erhaltene Phosphoreszenzspektrum zeigt eine deutliche Schwingungsprogression, die der C=O Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Die theoretischen Studien an Xanthon beschränken sich im Wesentlichen auf die Veröffentlichung von Rai-Constapel *et al.*^[338] aus dem Jahr 2013 und Kumar *et al.*^[339] aus dem Jahr 2016, wobei letztere die Lage der Triplett-Zustände in Gegenwart von Wasserstoff-Brücken experimentell und theoretisch betrachtet. In der ersten Studie wird die Photophysik von Xanthon sowohl in der Gasphase, als auch in verschiedenen Lösungsmitteln ausführlich theoretisch untersucht, weshalb diese hier vorgestellt wird. Interessanterweise kommt in dieser Studie dem El-Sayed verbotenen ISC-Übergang ($T_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_2(\pi\pi^*)$) in der Gasphase eine sehr große Bedeutung zu. Wie in experimentellen Studien bereits deutlich wurde, ist die Fluoreszenz in polar-aprotischen Lösungsmitteln sowie in der Gasphase gehemmt, jedoch kommt es zu einer verzögerten Fluoreszenz in wässriger Umgebung (vgl. Heinz *et al.*^[331,332]). Zunächst wurden mit DFT/MRCI die vertikalen und adiabatischen Anregungsenergien bestimmt, die in Tabelle 8.3 aufgelistet sind.

Wie experimentell bestimmt, besitzen der $S_1(n\pi^*)$ -, der $S_2(\pi\pi^*)$ -, der $T_1(n\pi^*)$ - und der $T_2(\pi\pi^*)$ -Charakter und stimmen in der energetischen Lage sehr gut mit den Gasphasen-Experimenten von Baba *et al.* überein.^[333,334] Unterhalb des S_2 -Zustands liegen noch zwei weitere ($\pi\pi^*$) Triplett-Zustände, die ebenfalls energetisch sehr eng beieinander liegen ($\Delta E_{T_3-T_4} = 0.08\text{ eV}$). Im Vergleich zwischen vertikaler und adiabatischer Anregungsenergie fällt auf, dass das Minimum des S_1 um 0.36 eV abgesenkt wird und damit im adiabatischen Bild sogar 0.04 eV unter dem T_2 liegt. Der S_2 -Zustand erfährt eine Stabilisierung von 0.09 eV. Die zugehörigen Geometrien bestätigen, dass der S_1 stärker deformiert wird (C=O-Bindung wird um 9.3 pm länger) als der S_2 (C=O-Bindung wird um 2.5 pm länger). Zusätzlich wurden ISC-Ratenkonstanten k_{ISC} , sowie Spin-Bahn-Matrixelemente berechnet, die neben den El-Sayed erlaubten ISC-Prozessen auch große Ratenkonstanten für eigentlich verbotene Übergänge

Zustand	$E_{\text{vertikal}} / \text{eV}$	$E_{\text{adiabatisch}} / \text{eV}$
$S_0 \ ^1A_1$	0.00	0.00
$T_1 \ ^3A_2(n\pi^*)$	3.26	2.98
$T_2 \ ^3A_1(\pi\pi^*)$	3.32	3.12
$S_1 \ ^1A_2(n\pi^*)$	3.44	3.08
$T_3 \ ^3A_1(\pi\pi^*)$	3.58	3.43
$T_4 \ ^3B_2(\pi\pi^*)$	3.66	3.55
$S_2 \ ^1A_1(\pi\pi^*)$	3.88	3.79

Tabelle 8.3: Von Rai-Constapel *et al.* berechnete (DFT/MRCI) vertikale und adiabatische Singulett- und Triplett-Anregungsenergien von Xanthon in der Gasphase. Alle Daten wurden der Publikation von Rai-Constapel *et al.* entnommen.^[338]

$^3(\pi\pi^*) \leftarrow ^1(\pi\pi^*)$ ($k_{ISC} = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) und $^3(n\pi^*) \leftarrow ^1(n\pi^*)$ ($k_{ISC} = 3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) aufzeigen. Eine Übersicht der theoretischen Ergebnisse findet sich in Abbildung 8.9. Erstaunlicherweise besitzt der El-Sayed erlaubte ISC-Übergang aus dem S_2 in den T_1 eine Ratenkonstante, die um zwei Größenordnungen kleiner ist, als die des El-Sayed verbotenen Übergangs in den T_2 . Das ISC $T_2 \leftarrow S_1$ ist sehr schnell.

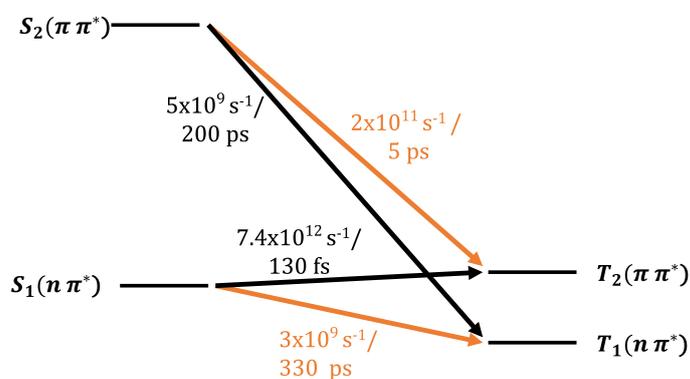


Abbildung 8.9: Berechnete Lage der angeregten Zustände von Xanthon im adiabatischen Bild, sowie berechnete ISC-Raten. Alle Daten wurden der Publikation von Rai-Constapel *et al.* entnommen.^[338]

Die Autoren ordnen die in n-Hexan ermittelte Zeitkonstante von 10 ps der Rate für den $T_2 \leftarrow S_2$ Übergang ($k_{ISC} = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} / 5 \text{ ps}$) zu, die von Cavaleri *et al.* dem $T_2 \leftarrow S_1$ Übergang zugeordnet wurde. Die experimentelle Zeitkonstante von 0.7 ps ordnen sie der Rate für den $T_2 \leftarrow S_1$ ($k_{ISC} = 7.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1} / 130 \text{ fs}$) zu, mit der ursprünglich der $T_1 \leftarrow S_2$ Übergang beschrieben wurde. Insgesamt schlagen die Autoren für die Deakti-

vierung ein kombiniertes System aus verzweigtem und sequentielltem Modell vor. Der S_2 zerfällt sowohl über El-Sayed verbotenes ISC in den T_2 , als auch über IC in den S_1 . Der T_2 wird ebenso über El-Sayed erlaubtes ISC aus dem S_1 bevölkert, wonach sich eine IC in den T_1 anschließt. IC-Raten für eine Deaktivierung innerhalb der Singulett- bzw. Triplett-Umgebung sind der Publikation nicht zu entnehmen.

In Anbetracht der Widersprüche in der Literatur kann die Photophysik des Xanthon nach der Anregung des S_2 $^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustands als nicht vollständig verstanden angesehen werden. Zeitaufgelöste Gasphasen-Studien, die beispielsweise direkt vergleichbar mit den Rechnungen von Rai-Constapel *et al.* wären, wurden bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht durchgeführt. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit mit der neu aufgebauten Apparatur (siehe Kapitel 3.3) das isolierte Xanthon mit ps-zeitaufgelöster Ionendetektion untersucht, um neue Erkenntnisse über die Deaktivierungsmechanismen zu erhalten.

8.2.2 Ergebnisse

Das Probenmolekül wurde bei *Sigma-Aldrich* bestellt und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Xanthon besitzt einen Schmelzpunkt von 172-174 °C und eine molekulare Masse von 196.20 g/mol. Die Ionisierungsenergie beträgt 8.42 eV,^[340] sodass bei einer Anregung mit 3.81 eV in den S_2 $^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustand zwei weitere Photonen der gleichen Energie notwendig sind, um eine Ionisierung in einem [1 + 2]-REMPI Prozess zu ermöglichen. Die Substanz wurde in die in Kapitel 3.3.3 beschriebene Hochtemperatur-Quelle gegeben, wobei ab ca. 130 °C ein Ionensignal der Masse $m/z = 196$ beobachtet werden konnte. Die Temperaturmessung erfolgte, wie in sämtlichen Experimenten mit dieser Quelle, nicht direkt am beheizten Probengefäß, sondern am Pulsventil, weshalb man davon ausgehen kann, dass die eigentliche Temperatur an der Probe etwas höher lag. Sämtliche Experimente an Xanthon wurden mit Argon als Trägergas durchgeführt, das mit einem Druck von 1.5 bar an die Molekularstrahlquelle angeschlossen wurde. Ein Massenspektrum, aufgenommen bei einer Wellenlänge von 325.5 nm, wird in Abbildung 8.10 gezeigt.

Neben dem eigentlichen Xanthon-Signal sind im Spektrum weitere Massen zu erkennen, die durch dissoziative Photoionisation entstehen. Dazu gehören $m/z = 168$, das durch den Verlust einer CO-Einheit entsteht und $m/z = 139$, das durch den Verlust einer CO- und einer CHO-Einheit entsteht. Beide Massen wurden bereits in einer EI-MS (electron-impact-mass-spectrometry)-Studie von Arends *et al.* beobachtet und mit Hilfe von Isotopenmarkierungen dem einfach positiv geladenen Ion von Dibenzofuran und einer Benzdehydrotropylium-Struktur zugeordnet.^[341] Außerdem ist Pyren ($m/z = 202$) zu erkennen, das zu Kalibrierzwecken zugegeben wurde.

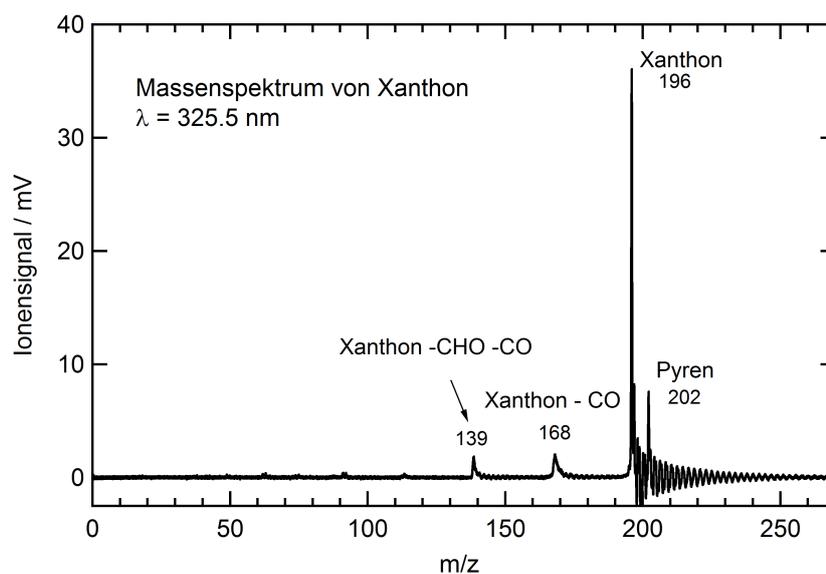


Abbildung 8.10: Massenspektrum von Xanthon ($m/z = 196$), aufgenommen in einem $[1 + 2]$ -REMPI Prozess mit einer Wellenlänge von 325.5 nm. Die Massen $m/z = 168$ und $m/z = 139$ entstehen durch DPI. Die Masse $m/z = 202$ stellt Pyren dar, welches zu Kalibrierzwecken zugegeben wurde.

8.2.2.1 Wellenlängen-Scan

Im nächsten Schritt wurde der optisch helle S_2 -Zustand spektral aufgelöst. Dafür wurde der OPG-Output im Bereich von 310-330 nm in 0.1 nm Schritten (ca. 10 cm^{-1}) durchgestimmt und mit einer Linse der Brennweite $f = 500 \text{ mm}$ in die Ionisationsregion der Apparatur fokussiert. Der Hauptkammerdruck betrug ca. $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$, die Laserpower 60-70 μJ . Es konnte ein $[1 + 2]$ -REMPI Spektrum aufgenommen werden, wobei der $S_2 \ ^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustand spektral aufgelöst wurde (vgl. Abbildung 8.11).

Der Ursprung wurde bei 30722 cm^{-1} gefunden. Zudem sind einige vibronische Banden im Spektrum sichtbar. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zu den Gasphasen-Messungen von Baba *et al.*^[334] und den theoretischen Werten von Rai-Constapel *et al.*^[338] (vgl. Tabelle 8.4). Alle beobachteten Schwingungen sind total-symmetrische a_1 -Moden. TD-DFT Rechnungen, bei denen zunächst die Geometrie des angeregten Zustands optimiert und anschließend dessen Schwingungen berechnet wurden, dienen als Grundlage für die Zuordnung der Schwingungen (vgl. Tabelle 8.4).

8.2.2.2 Zeitaufgelöste Experimente

Die vibronischen Zustände des Singulett-Zustands wurden zeitaufgelöst untersucht. Hierfür wurden unterschiedliche Banden des S_2 -Zustands angeregt und die dritte Harmonische (351 nm) als Abfragepuls verwendet, womit sich ein Zweifarben $[1 + 2]$ -

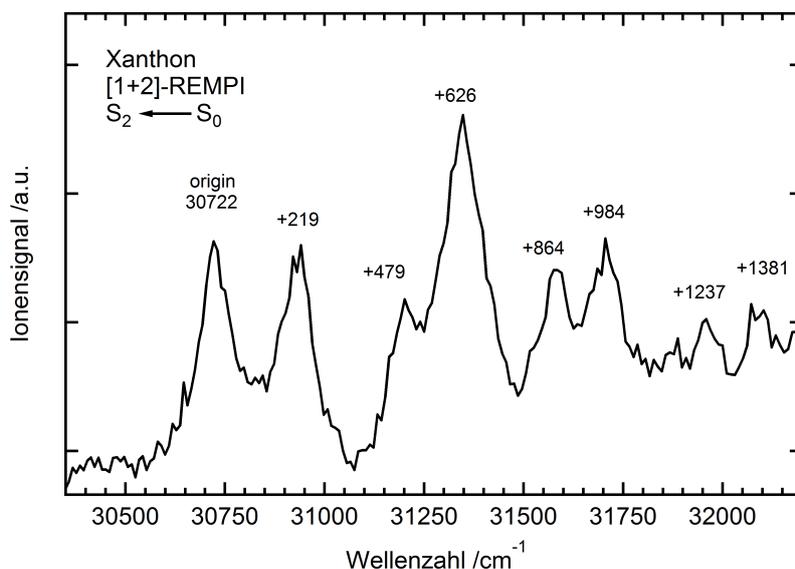


Abbildung 8.11: [1 + 2]-REMPI Spektrum des S₂ ¹A₁(ππ*)-Zustands von Xanthone. Der Ursprung wurde bei 30722 cm⁻¹ gefunden. Das Spektrum stellt die Mittelung aus zwei Einzelspektren dar bei denen für jeden Datenpunkt 50 Einzelwerte gemittelt wurden.

REMPI Prozess ergibt. Der Anregepuls wurde mit einer Linse von $f = 1000$ mm Brennweite schwach fokussiert. Die Abfragepulse hingegen wurden mit einer Linse von $f = 500$ mm Brennweite fokussiert. Das so erhaltene zeitabhängige Signal für die Anregung in den Ursprung (Mittelung aus 20 Einzelkurven, wobei jeder Punkt einer Kurve aus 50 Einzelwerten gemittelt wurde) ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Die experimentellen Datenpunkte (blau) zeigen einen deutlichen Offset zu langen Verzögerungszeiten hin, der auch nach mehreren Nanosekunden noch zu erkennen ist (vgl. Abbildung 8.13).

Zudem sind ein erster sehr schneller Abfall des Signals und ein weiterer Abfall im ps-Bereich zu erkennen. Ein bi-exponentieller Fit, der zusätzlich einen Offset beinhaltet, beschreibt die Daten sehr gut. Er liefert zwei Zeitkonstanten, wobei die erste mit $\tau_1 = 0.6$ ps unterhalb der zeitlichen Auflösung des Setups liegt und deshalb nur mit <3 ps angegeben werden kann. Die zweite Zeitkonstante liegt bei $\tau_2 = 24$ ps. Zusätzlich wurden Delay-Scans für die vibronischen Banden bei +219 cm⁻¹ und +626 cm⁻¹ aufgenommen. Diese entsprechen im Rahmen der Messgenauigkeit dem zeitabhängigen Signal der Ursprungsbande. Eine Abhängigkeit der Deaktivierungsprozesse von der Anregungsenergie konnte nicht festgestellt werden.

Um weitere Erkenntnisse über die Photodynamik des Xanthone zu erlangen, wurde auch versucht, den S₁-Zustand zeitaufgelöst zu untersuchen. Eine Anregung in diesen ¹A₂(nπ*)-Zustand ist aus Symmetriegründen verboten. Da zudem die Laserleistung in diesem Bereich (355-372 nm) relativ schwach ist, konnte kein Einfarben-

Experiment /cm ⁻¹	Literatur ^[a] /cm ⁻¹	Zuordnung ^[b]	Art der Schwingung ^[b]
30722	30718	origin 0 ₀ ⁰	
+219	+223	22 ₀ ¹ (a ₁)	in-plane Ringdeformation
+479	+456	20 ₀ ¹ (a ₁)	in-plane ∠(C-(C _{C=O})-C) und ∠(C-O-C) Deformation
+626	+636	19 ₀ ¹ (a ₁)	in-plane Ringdeformation
+864	+861	17 ₀ ¹ (a ₁)	in-plane Ringdeformation
+984	+1001	16 ₀ ¹ (a ₁)	in-plane C-H Deformation
+1237	+1154	13 ₀ ¹ (a ₁)	in-plane C-H Deformation
+1381	+1381	10 ₀ ¹ (a ₁)	in-plane C=C Streckschwingung

Tabelle 8.4: Vergleich der experimentell ermittelten Banden des S₂-Zustands von Xanthon mit der Literatur. ^[a]Nach Baba *et al.* ^[334]. ^[b]Auf Grundlage von eigenen Rechnungen (wB97xD, 6-311++g(d,p)).

Anregungsenergie /cm ⁻¹	τ ₁ /ps	τ ₂ /ps
30722 (origin)	<3	24
+219	<3	18
+626	<3	20

Tabelle 8.5: Experimentell bestimmte Zeitkonstanten für die Deaktivierung des S₂-Zustands von Xanthon bei verschiedenen Anregungsenergien. In allen Fällen konnte ein bi-exponentieller Fit mit Offset zu langen Verzögerungszeiten zur Beschreibung der experimentellen Daten benutzt werden.

Signal mit Pulsen aus dem OPG-Output aufgenommen werden. Mit einer Zweiphotonen-Anregung konnte der Zustand ebenfalls nicht detektiert werden. Daher wurde die hohe Leistung der dritten Harmonischen (351 nm) zum Anregen der Moleküle genutzt und die zweite Harmonische (527 nm) als Abfrage-Puls verwendet. Da der S₁-Ursprung experimentell bei 371 nm gefunden wurde, ^[334] sollte mit den 351 nm Pulsen ein vibronisch angeregter Zustand populiert werden. Das so aufgenommene

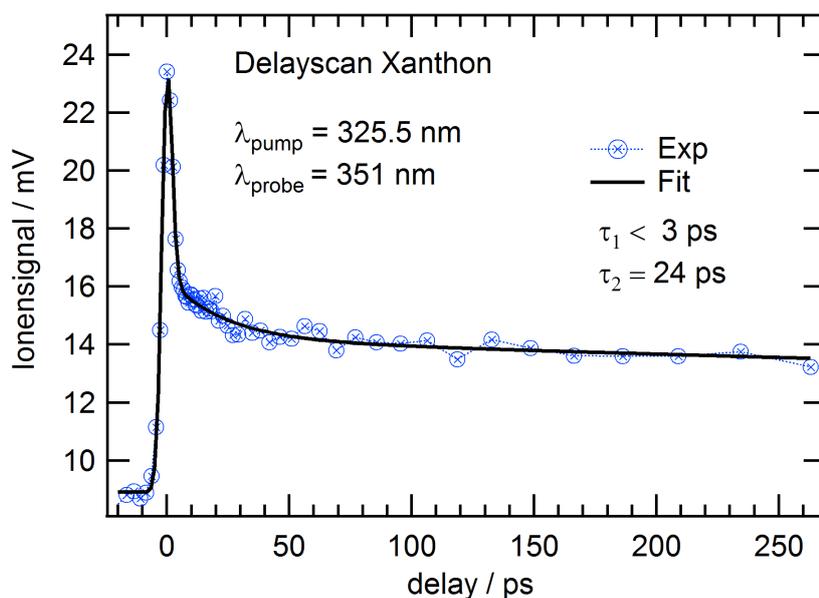


Abbildung 8.12: Zeitabhängiges Ionensignal von Xanthon nach Anregung in den Ursprung des S_2 -Zustands. Ein bi-exponentieller Fit liefert die Zeitkonstanten $\tau_1 < 3 \text{ ps}$ und $\tau_2 = 24 \text{ ps}$, sowie einen langlebigen Offset.

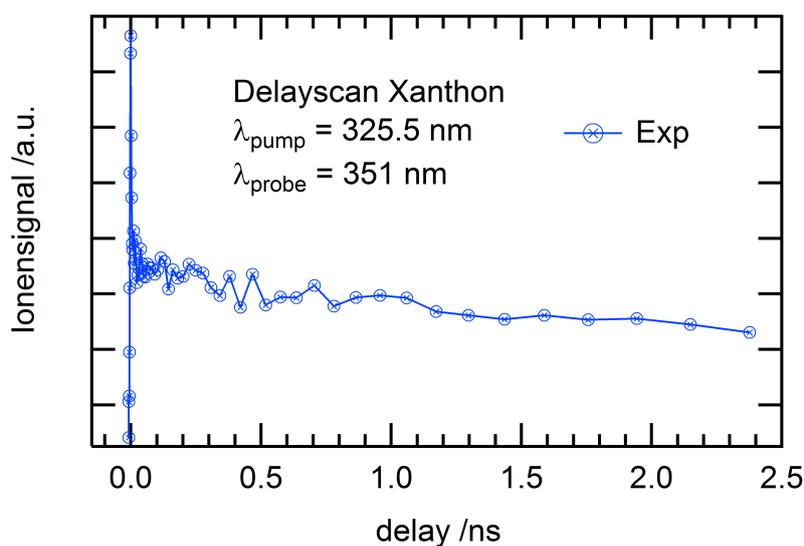


Abbildung 8.13: Zeitabhängiges Ionensignal von Xanthon nach Anregung in den Ursprung des S_2 -Zustands zu langen Verzögerungszeiten hin. Ein langlebiger Offset ist zu erkennen, der auf der Zeitskala des Setups nicht auf das Nullniveau abfällt.

zeitabhängige Signal ist in Abbildung 8.14 dargestellt (Mittelung aus fünf Einzelkurven, wobei jeder Punkt einer Kurve aus 50 Datenpunkten gemittelt wurde). Wiederum ist ein langlebiger Offset zu erkennen, der nach nur einer ersten sehr kurzen Zeit-

konstante einsetzt. Diese kann durch einen mono-exponentiellen Fit mit Offset auf $\tau < 3$ ps bestimmt werden.

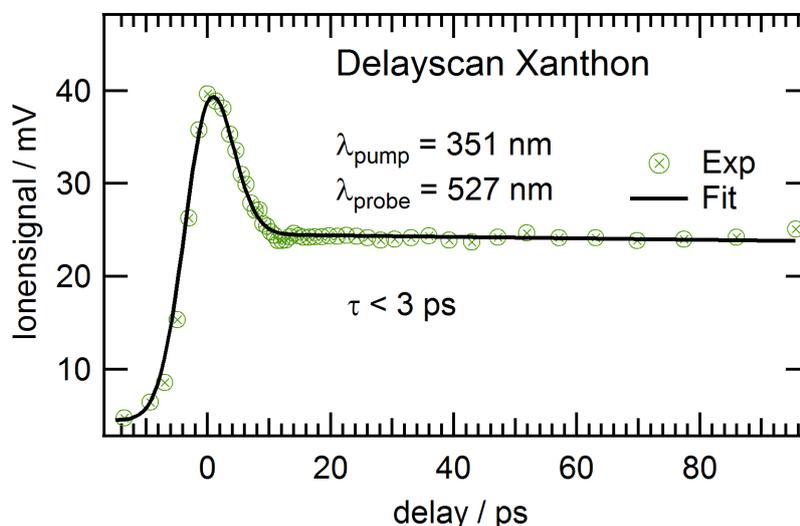


Abbildung 8.14: Zeitabhängiges Ionensignal von Xanthon nach Anregung mit 351 nm aus der Harmonischen Einheit und Abfrage mit 527 nm. Neben einem langlebigen Offset ist eine sehr kurze Zeitkonstante zu erkennen.

Aufgrund der hohen Leistung des Anregepulses kann es prinzipiell auch zu einer Mehrphotonen-Anregung kommen und somit anstelle des S_1 ein höherer Singulett-Zustand angeregt werden ($[2 + 1]$ vs. $[1 + 3]$). Dies wurde überprüft, indem die Pulsenergie der 351 nm Anrege-Pulse am zeitlichen Nullpunkt zwischen Pump- und Probe-Strahl durch Filter variiert und das Ionensignal gemessen wurde. Eine Auftragung des Ionensignals gegen die Pulsenergie sollte im Fall einer Einphotonen-Anregung einen linearen Verlauf zeigen. Die beschriebene Darstellung ist in Abbildung 8.15 gezeigt. Man kann deutlich erkennen, dass keine lineare Abhängigkeit gegeben ist und der aufgenommene Delay-Scan aus Abbildung 8.14 somit nicht einer Einphotonen-Anregung in den S_1 -Zustand, sondern der Zweiphotonen-Anregung in einen höheren Zustand entspricht.

8.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

Der S_2 -Zustand von Xanthon konnte in der Gasphase spektral und zeitaufgelöst untersucht werden. Die beobachtete Struktur des Zustands stimmt dabei sehr gut mit der Literatur überein.^[334] Der Ursprung wurde bei 30722 cm^{-1} gefunden. Auf Basis von eigenen TD-DFT-Rechnungen konnten die Banden mehreren in-plane Schwingungen im angeregten Zustand zugeordnet werden. Alle Übergänge resultieren, wie in der Literatur beschrieben, aus der Symmetrie-erlaubten Anregung von totalsymmetrischen a_1 -Moden.^[334] Die zeitaufgelösten Experimente zeigen, dass die Deakti-

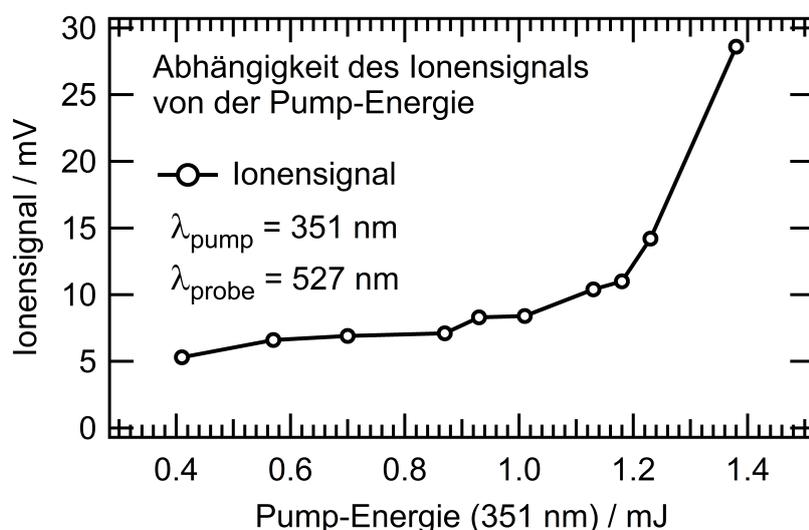


Abbildung 8.15: Abhängigkeit des Xanthon-Ionensignals von der Pump-Energie am zeitlichen Nullpunkt zwischen Anrege-(351 nm) und Abfrage (527 nm)-Puls. Es konnte keine lineare Abhängigkeit beobachtet werden.

vierung in der Gasphase über zwei Stufen verläuft, bevor ein langlebiger Zustand bevölkert wird. Letzterer besteht auch noch nach mehreren ns und deaktiviert damit nicht auf der Zeitskala des Experiments. Die erste ermittelte Zeitkonstante liegt unterhalb der Auflösung des ps-Setups und kann lediglich mit <3 ps angegeben werden. Diese schnelle Zeitkonstante stimmt mit der anhand der Bandenbreiten im S_2 abgeschätzten Lebensdauer überein.^[334] Die zweite Zeitkonstante beträgt ca. 20 ps und ist unabhängig von der Anregungsenergie. Aufgrund der literaturbekannten langen Phosphoreszenzlebensdauer von Xanthon kann der langlebige Offset der Bevölkering des T_1 -Zustands zugeschrieben werden. Die zwei beobachteten Zeitkonstanten müssen demnach einem zweistufigen Deaktivierungspfad in diesen Zustand entsprechen. Delay-Scans nach Anregung mit der dritten Harmonischen zeigen nur eine sehr schnelle Deaktivierung und einen folgenden Offset. Durch das Messen des Ionensignals in Abhängigkeit von der Pulsenergie der Anregungspulse konnte allerdings nachgewiesen werden, dass nicht der S_1 , sondern ein energetisch höherer Zustand angeregt wird.

Nach dem Verzweigungs-Modell könnte die erste Zeitkonstante der Entvölkerung des S_2 in den T_2 und den S_1 entsprechen. Experimente von Cavaleri *et al.* lieferten für das ISC 0.7 ps und für die IC in den S_1 2.3 ps. Diesen beiden Prozessen würde die erste Zeitkonstante von <3 ps entsprechen. Ausgehend vom T_2 müsste ein IC-Prozess in den T_1 stattfinden. Die beobachteten 20 ps könnten diesem Übergang zugeordnet werden. Allerdings müsste zusätzlich eine dritte Zeitkonstante in den Gasphasen-Experimenten zu sehen sein, die dem ISC $T_2 \leftarrow S_1$ oder ISC $T_1 \leftarrow S_1$ entspricht. Ersteres

ist nach den Rechnungen von Rai-Constapel *et al.* extrem schnell (130 fs) und ist daher vermutlich nicht zu beobachten. Der Übergang direkt in den T_1 -Zustand ist mit einer berechneten Zeit von 330 ps langsam und kann in den Daten nicht gefunden werden.

Das zweite Modell, welches in der Literatur zur Beschreibung der Dynamik aufgeführt wird, ist das sequentielle Modell. In dessen Rahmen könnte die erste Zeitkonstante $\tau_1 < 3$ ps dem ISC $T_2 \leftarrow S_2$ zugeordnet werden, das nach den Ergebnissen von Satzger *et al.* auf einer vergleichbaren Zeitskala von 1.5 ps abläuft. Eine Deaktivierung innerhalb der Singulett-Umgebung wird in diesem Modell vernachlässigt, da sie deutlich langsamer verläuft. Die anschließende IC in den T_1 -Zustand erfolgt dann mit $\tau_2 = 20$ ps, was ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit den in Lösung aufgenommenen 12 ps steht. Allerdings ist zu beachten, dass dieses Modell auf Experimenten in Ethanol beruht. In diesem Lösungsmittel kommt es vermutlich zur Umkehr der energetischen Reihenfolge der ersten beiden Triplett-Zustände.

Die erstmals in der Gasphase aufgenommenen zeitaufgelösten Daten können insgesamt nicht eindeutig einem Literatur-Modell zugeordnet werden. Sie zeigen, dass die Deaktivierung aus dem S_2 zunächst sehr schnell verläuft. Nach den Gasphasen-Rechnungen erfolgt dies über einen El-Sayed verbotenen Übergang in die Triplett-Umgebung und gleichzeitig über IC in den S_1 . Baba *et al.* gehen auf Grundlage ihrer Phosphoreszenz-Anregungsspektren auch davon aus, dass der S_2 direkt mit dem T_1 koppelt.^[334] Die beobachtete Zeit < 3 ps könnte folglich diesen beiden Deaktivierungsmöglichkeiten zugeordnet werden (Abbildung 8.16, blau). Der T_1 -Zustand wird den Experimenten nach anschließend mit einer Zeitskala von 20 ps bevölkert. Dafür kommen nach den Rechnungen die ISC-Prozesse ausgehend vom S_1 nicht in Frage. Diese sind nach den Rechnungen von Rai-Constapel *et al.*^[338] deutlich zu schnell ($T_2 \leftarrow S_1$, 130 fs) bzw. zu langsam ($T_1 \leftarrow S_1$, 330 ps) und im Experiment nicht zu beobachten. Daher scheint es möglich, dass das sehr schnelle ISC ($T_2 \leftarrow S_1$) den T_2 bevölkert und dieser anschließend über die beobachtbaren 20 ps in den T_1 relaxiert (Abbildung 8.16, links).

Im Fall, dass lediglich der El-Sayed verbotene Übergang der entscheidende Schritt für die Deaktivierung des S_2 ist und die IC in den S_1 vernachlässigbar langsam ist, muss anschließend, wie in Möglichkeit 1, eine IC vom T_2 in den T_1 erfolgen. Leider sind der theoretischen Studie von Rai-Constapel *et al.* keine IC-Raten für die Deaktivierung innerhalb der Singulett- bzw. Triplett-Umgebung zu entnehmen. Diese könnten bei der Aufklärung der möglichen Zerfallswege von Bedeutung sein.

Einen noch detaillierteren Einblick in die Photophysik können zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging Experimente an Xanthon bringen. Diese sollen in naher Zukunft an der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Imaging-Apparatur durchgeführt werden. Die Detektion der Photoelektronen erlaubt Rückschlüsse auf deren Überschus-

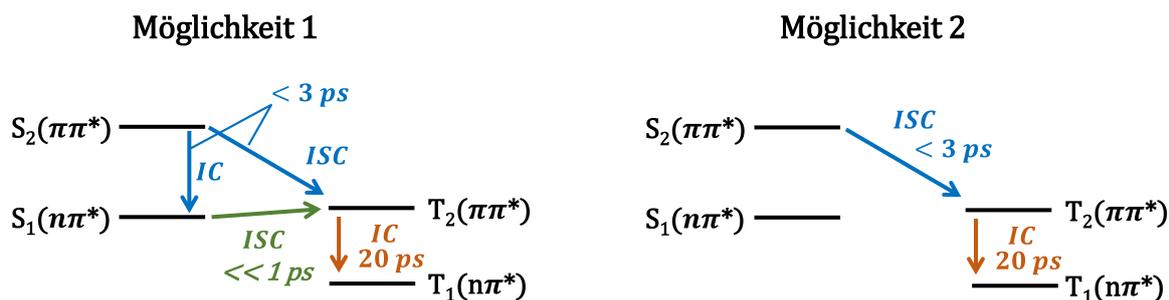


Abbildung 8.16: Mögliche Deaktivierungspfade des S_2 -Zustands von Xanthon. Möglichkeit 1 basiert auf dem Verzweigungs-Modell, Möglichkeit 2 auf dem sequentiellen Modell.

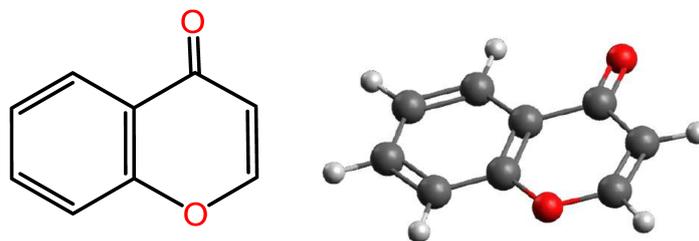
senergie. Durch das zeitliche Verfolgen der Signale kann dann bestimmt werden aus welchem Zustand ionisiert wird. Die Kombination der Experimente soll dann zur endgültigen Entschlüsselung der Dynamik des S_2 -Zustands von Xanthon führen.

8.3 Chromon

Da aufgrund der Symmetrie-verbotenen Anregung des S_1 -Zustands von Xanthon keine vollständige Aufklärung der Deaktivierungsprozesse gelang, wurde das strukturell sehr ähnliche Molekül Chromon untersucht, dessen S_1 -Zustand eine schwache Absorption zeigt. Im Vergleich zum Xanthon fehlt dem Chromon ein Benzol-Ring. Somit liegt ein kleineres konjugiertes π -Elektronensystem vor, weshalb die Absorption zu größeren Energien hin verschoben ist. Der OPG des ps-Setups liefert im Bereich des S_1 -Zustands von Xanthon Laserpulse sehr geringer Energie. Durch die Blauverschiebung im Chromon und den Wegfall des Symmetrieverbots der Anregung wird der S_1 besser zugänglich, auch wenn die Absorption nur sehr schwach ist.

8.3.1 Stand der Forschung

Bislang wurden nur sehr wenige Gasphasen-Experimente an Chromon durchgeführt. Aus der Literatur sind nur ein in der Gasphase aufgenommenes Absorptions- und Emissionsspektrum bekannt.^[342] Der Ursprung in den $S_2(\pi\pi^*)$ wurde experimentell bei 33880 cm^{-1} gefunden, der in den $S_1(n\pi^*)$ bei 27645 cm^{-1} . Letzterer wurde durch Emission bestimmt, da neben der Phosphoreszenz aus dem $T_1(n\pi^*)$ -Zustand nach Anregung in den S_2 auch eine verzögerte Fluoreszenz aus dem S_1 beobachtet wurde. Nach den Rechnungen von Polly *et al.* besitzen der $S_1 A''$ - und der $S_2 A'$ - Symmetrie.^[343] Die verzögerte Fluoreszenz lässt den Rückschluss zu, dass die Deaktivierung, ausgehend vom S_2 -Zustand, in unterschiedlichen Kanälen abläuft. Energetisch sehr



Chromon

Abbildung 8.17: Strukturformel von Chromon (C_s -Symmetrie, links) und 3D-Darstellung des planaren Ringsystems (rechts).

nahe zum T_1 liegt ein weiterer Triplett-Zustand mit $(\pi\pi^*)$ -Charakter. Die energetische Lage der beiden Zustände scheint sehr vom Lösungsmittel abzuhängen^[344-347], was sich auch in der Lebensdauer der TTA von 1.1 μs in Acetonitril und 200 ns in Methanol widerspiegelt.^[348] Bei isolierten Bedingungen in der Gasphase konnte durch temperaturabhängige Phosphoreszenzmessungen gezeigt werden, dass der T_1 ($n\pi^*$)- und der T_2 ($\pi\pi^*$)-Charakter besitzen.^[342] Ein erstes ps-zeitaufgelöstes Experiment untersuchte den Anstieg der TTA nach Anregung mit 347 nm, was einer S_1 -Anregung entspricht.^[349] Die dabei beobachtete ISC-Zeitkonstante liegt mit ca. 30 ps in Ethanol unterhalb der Auflösung des verwendeten Setups. Die Autoren gehen davon aus, dass ein ultraschnelles ISC vom $S_1(n\pi^*)$ in die koppelnden Triplett-Zustände stattfindet.

8.3.2 Ergebnisse

Das Molekül Chromon besitzt eine Masse von 146 g/mol und einen Schmelzpunkt von 55-60 °C. Die Ionisierungsenergie wurde experimentell auf 9.13 eV bestimmt.^[350] Eine Anregung in den optisch aktiven $S_2(\pi\pi^*)$ im Bereich von 295 nm benötigt folglich zwei Photonen der selben Energie, um eine Ionisation in einem [1 + 2]-REMPI Prozess zu ermöglichen. Damit eine ausreichende Anzahl an Probenmolekülen in die Gasphase übergeht, wurde die bei *Sigma-Aldrich* erworbene Probe in der Hoch-Temperatur-Quelle auf ca. 80 °C hochgeheizt.

8.3.2.1 Wellenlängen-Scan

Zunächst wurde der OPG-Output über den literaturbekannten Absorptionsbereich des S_2 -Zustands mit einer Schrittweite von 0.1 nm durchgestimmt. Das so erhaltene REMPI Spektrum ist in Abbildung 8.18 dargestellt. Der Ursprung wurde bei

33864 cm^{-1} gefunden, was gut mit dem Literaturwert von Itoh *et al.* (33880 cm^{-1}) übereinstimmt.^[342] Zusätzlich wurde die vibronische Struktur aufgelöst.

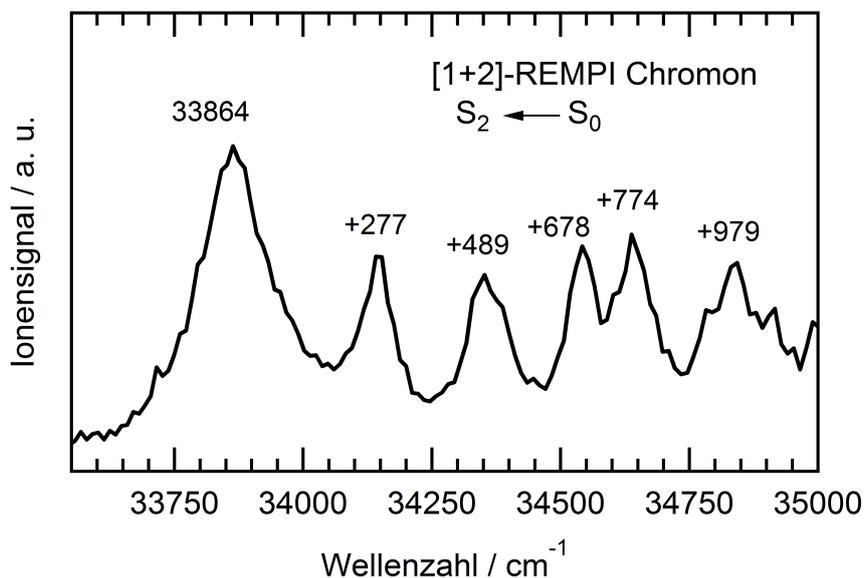


Abbildung 8.18: [1 + 2]-REMPI Spektrum des S₂-Zustands von Chromon. Der Ursprung wurde bei 33864 cm^{-1} gefunden. Das Spektrum stellt die Mittelung aus zwei Einzelspektren dar bei denen für jeden Datenpunkt 50 Einzelwerte gemittelt wurden.

Auffällig ist, dass die relative Lage der Übergänge in Chromon sehr stark den Übergängen im Xanthon-Spektrum ähnelt (vgl. Tabelle 8.6). Die erwartete Blauverschiebung im Vergleich zum Xanthon beträgt 3142 cm^{-1} , was im kleineren konjugierten π -Elektronensystem begründet ist. Die theoretische Beschreibung (*wB97xD/6-311++g***) der Frequenzen des S₂-Zustands stimmt gut mit den experimentellen Werten überein. Ein optischer Vergleich der Schwingungen von Xanthon und Chromon zeigt, dass es sich um die analogen Schwingungen handelt. Versuche, den S₁-Zustand in einem REMPI Spektrum aufzulösen, blieben ohne Erfolg, da die Oszillatorstärke dieses Übergangs vermutlich zu klein ist.

8.3.2.2 Zeitaufgelöste Experimente

Zeitaufgelöste Experimente wurden zunächst analog zum Xanthon mit der dritten Harmonischen (351 nm) als Abfrage-Puls durchgeführt. Der Delay-Scan der Anregung in den Ursprung des S₂-Zustands ist in Abbildung 8.19 gezeigt. Pump- und Probe-Pulse wurden jeweils mit einer Linse der Brennweite $f = 500$ mm in die Vakuum-Apparatur fokussiert.

Es ist zu erkennen, dass das Signal am zeitlichen Nullpunkt von Pump- und Probe-Puls am größten ist und bei Zeiten, zu denen die 351 nm Pulse vor der eigentlichen

Experiment Chromon /cm ⁻¹	Rechnung /cm ⁻¹	Art der Schwingung	Experiment Xanthon /cm ⁻¹
33864			30722
+277	+300	in-plane Ringdeformation	+219
+489	+456	in-plane $\angle(\text{C}-(\text{C}=\text{O})-\text{C})$ und $\angle(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ Deformation	+479
+678	+690	in-plane Ringdeformation	+626
+774	+807	in-plane Ringdeformation	+864
+979	+1023	in-plane Ringdeformation	+984

Tabelle 8.6: Experimentell beobachtete Banden im $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ Übergang von Chromon sowie theoretisch (*wB97xD/6-311++g***) bestimmte Frequenzen im S_2 -Zustand. Zum Vergleich sind die experimentellen Übergänge im Xanthon mit angegeben.

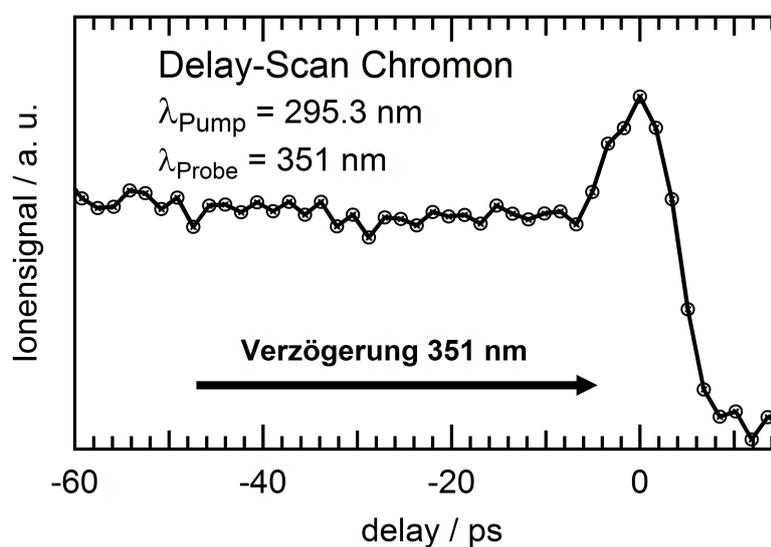


Abbildung 8.19: Delay-Scan für die Anregung in den Ursprung des S_2 -Zustands von Chromon bei 295.3 nm. Der Verlauf zeigt, dass es zur Anregung mit 351 nm kommt und die Wellenlänge 295.3 nm abfragt.

Anregewellenlänge 295.3 nm (33864 cm^{-1}) den Molekularstrahl kreuzen, ein Überlappsignal vorhanden ist. Die dritte Harmonische regt demnach das Molekül an, wobei Photonen der Wellenlänge 295.3 nm das Molekül anschließend ionisieren. Der Ursprung des S_1 -Zustands liegt bei 362 nm, weshalb nach Photoanregung mit 351 nm die Dynamik dieses Zustands in einem $[1 + 2']$ -REMPI aufgenommen werden könnte. Das Signal fällt zunächst sehr schnell ab und bleibt dann auf einem konstanten Offset, welcher der Population eines langlebigen Triplets zugeschrieben werden könnte. Der erste, schnelle Abfall unterhalb der Auflösung des ps-Setups würde folglich einem ISC-Prozess aus dem S_1 zuzuschreiben sein. Allerdings könnte es sich auch um eine Zweiphotonen-Anregung handeln, da der S_1 nur schwach absorbiert. Die Ionisation würde dann aus einem höheren angeregten Zustand erfolgen. Laserleistungsabhängige Messungen könnten zeigen, um welchen Prozess es sich hierbei handelt.

Da die Dynamik des S_2 -Zustands mit der dritten Harmonischen nicht aufgenommen werden konnte, wurde das Setup so verändert, dass die zweite Harmonische (527 nm) als Abfragewellenlänge eingesetzt werden konnte. Der so erhaltene Delay-Scan, beruhend auf einem $[1 + 3']$ -REMPI Prozess, ist in Abbildung 8.20 abgebildet. Die Anregepulse wurden ohne Fokussierung in die Apparatur geleitet, die Abfragepulse hingegen mit einer Linse der Brennweite $f = 500\text{ mm}$ fokussiert. Am zeitlichen Nullpunkt steigt das Ionensignal stark an und fällt schnell wieder auf das Nullniveau ab. Die experimentellen Datenpunkte können mit einer einfachen Gausskurve beschrieben werden, womit sich eine Halbwertsbreite von 4 ps ergibt. Die zugrundeliegende Zeit liegt demnach im Bereich der Instrumentenfunktion des ps-Setups. Delay-Scans für die vibronischen Übergänge bei $+277$ und $+774\text{ cm}^{-1}$ lieferten identische Ergebnisse.

8.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen der Experimente konnte ein vibronisch aufgelöstes REMPI Spektrum des $S_2(\pi\pi^*)$ -Zustands von isoliertem Chromon aufgenommen werden. Der Ursprung in diesen wurde bei 33864 cm^{-1} gefunden, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert steht.^[342] Zusätzlich konnten einige vibronische Banden aufgelöst werden, die in ihrer relativen Lage zum Ursprung den Übergängen im strukturell verwandten Xanthon ähneln. Die literaturbekannte langlebige Phosphoreszenz^[323,348,351] und das gut aufgelöste REMPI Spektrum ließen zunächst erwarten, dass die Deaktivierungsprozesse des S_2 -Zustands in ps-zeitaufgelösten Experimenten gemessen werden können. REMPI Scans über den Absorptionsbereich des S_1 -Zustands zeigten aufgrund der kleinen Oszillatorstärke des Übergangs kein Ionensignal.

Messungen mit der dritten Harmonischen als Abfrage-Wellenlänge zeigten ein Ionensignal, welches bei negativen Verzögerungszeiten einen Überlapp zeigt und nach

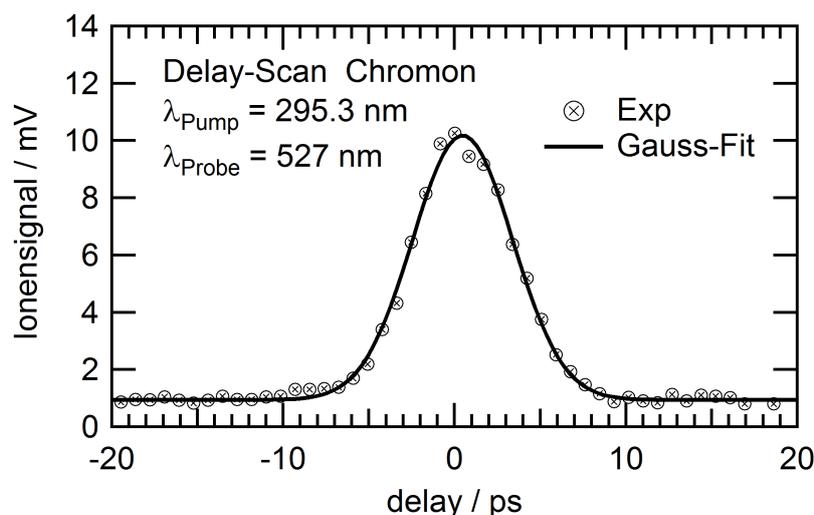


Abbildung 8.20: Delay-Scan für die Anregung in den Ursprung des S_2 -Zustands von Chromon bei 295.3 nm und Abfrage mit 527 nm. Ein gaussförmiger Pulsüberlapp konnte beobachtet werden. Die experimentellen Daten wurden aus der Mittelung von 5 Einzelscans, wobei jeder Datenpunkt aus 50 Werten gemittelt wurde, erhalten.

einer ersten, sehr schnellen Zeitkonstante auf ein konstantes Niveau fällt. Die Anregung erfolgte demnach mit 351 nm und nicht mit der eigentlich gedachten Wellenlänge von 295.3 nm. Zwei Möglichkeiten bestehen: Zum einen könnten die 351 nm Pulse eine Anregung in den S_1 bewirken und die 295.3 nm anschließend aus diesem Zustand in einem $[1 + 2']$ -REMPI Prozess ionisieren. Der Delay-Scan muss dann so interpretiert werden, dass nach einem sehr schnellen ISC aus dem S_1 die Triplett-Umgebung populierte wird und letztendlich der langlebige T_1 -Zustand bevölkert wird, was als konstantes Niveau zu negativen Verzögerungszeiten hin zu sehen ist. Eine alternative Erklärung wäre eine Zweiphotonen-Anregung mit 351 nm und somit die Photoanregung eines energetisch höheren Singulett-Zustands im Bereich von etwa 7 eV. Die Dynamik kann dann diesem Zustand zugeordnet werden. Auch in diesem Fall ist der konstante Offset als Population eines langlebigen Triplett-Zustands anzusehen. Leistungsabhängige Experimente könnten aufklären, um welchen Anregungsprozess es sich handelt.

Um die Dynamik des S_2 -Zustands zu untersuchen, wurden zusätzlich zeitaufgelöste Experimente mit der zweiten Harmonischen (527 nm) als Abfrage-Wellenlänge durchgeführt. Diese ergaben ein gaussförmiges Signal, welches zu negativen und positiven Verzögerungszeiten hin schnell auf das Nullniveau abfällt. Den Daten nach kommt es zu einer ultraschnellen Relaxation aus dem S_2 -Zustand in einen anderen Zustand. Sowohl der S_1 - (3.428 eV, exp.),^[342] der T_1 - (3.261 eV, exp.)^[342] als auch der S_2 -Zustand können in einem $[1 + 3']$ -REMPI Prozess mit der 527 nm (2.353 eV)

Probe-Wellenlänge ionisiert werden. Eine für die Ionisierung nicht ausreichende Photonenenergie kann demnach nicht als Erklärung herangezogen werden. Eine Möglichkeit, die den Signalverlauf erklärt, ist ein direkter IC-Prozess in den Grundzustand, aus dem keine Ionisation mehr erfolgt. Da aus der Literatur aber bekannt ist, dass eine langlebige Phosphoreszenz und eine verzögerte Fluoreszenz nach S_2 -Anregung stattfinden,^[342] sollte dies nicht der Fall sein.

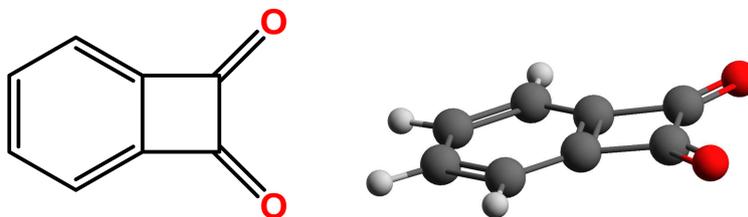
Obgleich die Relaxationsprozesse in Chromon nicht bestimmt werden konnten, liefern die Experimente ein gut aufgelöstes REMPI Spektrum des S_2 -Zustands. Zudem zeigen die Messungen, dass auch die Abfrage-Wellenlänge zum Teil entscheidenden Einfluss auf die beobachtete Dynamik hat, da unterschiedliche Anregungs- bzw. Ionisations-Prozesse auftreten können. Die einfache Möglichkeit der Änderung der Probe-Wellenlänge erweist sich daher als ein großer Vorteil des Setups. Weiterhin konnte bestätigt werden, dass strukturell sehr ähnliche Moleküle, wie im vorliegenden Fall Chromon und Xanthon, ein sehr ähnliches Absorptionsverhalten zeigen. Die vibronische Struktur der S_2 -Zustände beider Moleküle ist sich sehr ähnlich, auch wenn der Ursprung aufgrund des kleineren konjugierten π -Elektronensystems, um 3142 cm^{-1} zu größeren Energien hin verschoben ist.

9

Kapitel 9

Benzocyclobuten-1,2-dion

Ein sehr reaktives Molekül, das bereits vor ca. 100 Jahren als mögliches Intermediat erwähnt wurde,^[352,353] ist das 1,2-Didehydrobenzol, auch *ortho*-Benzin genannt. Mit der ersten Erwähnung begannen spektroskopische und theoretische Untersuchungen, um die Struktur, Reaktivität und Generierung der biradikalischen Spezies aufzuklären, die in verschiedenen Review Artikeln zusammengefasst sind.^[354–356] Das Biradikal wird für spektroskopische Experimente in der Gasphase oder auch in Lösung aus einem geeigneten Vorläufermolekül (Englisch: precursor) durch Bestrahlung mit Licht (Photolyse) oder Einwirken von Temperatur (Pyrolyse) erzeugt.



Benzocyclobuten-1,2-dion

Abbildung 9.1: Strukturformel von Benzocyclobuten-1,2-dion (C_{2v} -Symmetrie, links) und 3D-Darstellung des planaren Ringsystems (rechts).

Hierfür sind mehrere mögliche Vorläufer denkbar und auch in früheren Arbeiten eingesetzt worden. Einer dieser Vorläufer ist das Benzocyclobuten-1,2-dion (BCBD, Abbildung 9.1), welches aus einem Benzolring und einem Vierring besteht, der zwei Carbonylgruppen aufweist. Durch Abspaltung zweier CO-Einheiten kann das reaktive Biradikal generiert und für spektroskopische Untersuchungen bereitgestellt werden. BCBD selbst hat in der Literatur ein beachtliches Interesse geweckt und die photochemischen Prozesse nach Photoanregung, z.B. Bindungsbruch und Ausbildung

eines Bisketens sowie eines Carbens, wurden bereits auf der ns-Zeitskala zeitaufgelöst untersucht. Dabei wurde versucht, die neu gebildeten Spezies zu identifizieren. Bislang gibt es allerdings keine Experimente, die sich den Bildungszeiten der Spezies auf kürzeren Zeitskalen widmen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen deshalb die Photoreaktionen des BCBD erstmals in Echtzeit aufgelöst werden. BCBD liegt bei Raumtemperatur in Form gelber Kristalle vor, die bei 132-135 °C schmelzen.^[357] Das Experiment wurde am UV/IR-Pump-Probe Setup im Arbeitskreis von Prof. Brixner am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie durchgeführt. Sie fanden in Zusammenarbeit mit Dr. Xiaonan Ma statt. Im Folgenden wird zunächst der Stand der Forschung am BCBD erläutert, bevor kurz das Setup und die Experimente vorgestellt und interpretiert werden.

9.1 Stand der Forschung

BCBD bildet analog zu anderen Cyclobutendionen ein Bisketen nach Photoanregung aus.^[358-360] Vicinale Bisketene sind Moleküle, die als Synthone in der Synthese von gemischten und symmetrischen Succinatestern, Butenoliden,^[358] Succinamiden,^[361] Succinimiden,^[361] Aziridinen^[362] und vielen weiteren Produkten eingesetzt werden. Die wohl am weitesten verbreitete Methode Bisketene herzustellen sind photochemische Ringöffnungsreaktionen der entsprechenden Cyclobutendione, die im Allgemeinen endotherm verlaufen, da die Dione etwas stabiler als die Bisketene sind.^[363]

BCBD stellt das wahrscheinlich am besten untersuchte Cyclobutendion dar, dessen photochemische Ringöffnung in einer Argon-Matrix,^[364,365] wie auch in Lösung nachgewiesen werden konnte.^[366-369] Es wurde erstmals 1963 synthetisiert,^[357] wobei festgestellt wurde, dass in kleinen Mengen ein Nebenprodukt mit einer Absorption im IR-Bereich bei 1745 cm⁻¹ entsteht. Dieses wurde einem Dimer zugeordnet, das in späteren Untersuchungen nicht mehr gefunden wurde.^[370] BCBD besitzt eine strukturierte $\pi\pi^*$ -Absorption im Bereich um 300 nm und eine IR-Bande bei ca. 1750 cm⁻¹,^[357,367] weshalb transiente Experimente in der Regel mit einer Anregungswellenlänge von 300 nm durchgeführt wurden. Unterhalb des $S_3(\pi\pi^*)$ liegen der $S_1^1B_2(n\pi^*)$ und der $S_2^1A_2(n\pi^*)$, deren energetische Lage sowohl theoretisch als auch experimentell bestimmt wurde.^[371,372]

Spektroskopische Experimente brachten eine Vielzahl an möglichen (intermediären) Photoprodukten hervor.^[364-367,370] Unter anderem eine biradikalische Struktur (BR), die durch Bindungsbruch des Vierrings entsteht, ein Bisketen (BK) und ein Oxacarbon (OC), welche allesamt in Abbildung 9.2 dargestellt sind. Zudem sind durch den Verlust einer CO-Einheit die Bildung des Benzocyclopropenon (BCP) bzw. des Isomers Cyclopentadienyliidenketen möglich, durch den Verlust beider CO-Einheiten das *ortho*-Benzin. Zunächst wurden die Photoprodukte durch Abfangreaktionen nachge-

wiesen. Das Bisketen während der mehrstündigen Bestrahlung von BCBD durch Umsetzung in Dienophilreaktionen. Das Carben durch dessen Reaktion zum Dimer und durch die Umsetzung mit Alkoholen und Alkenen, die Spirolactonverbindungen mit charakteristischen IR-Banden um 1750 cm^{-1} hervorbringen.^[367,368]

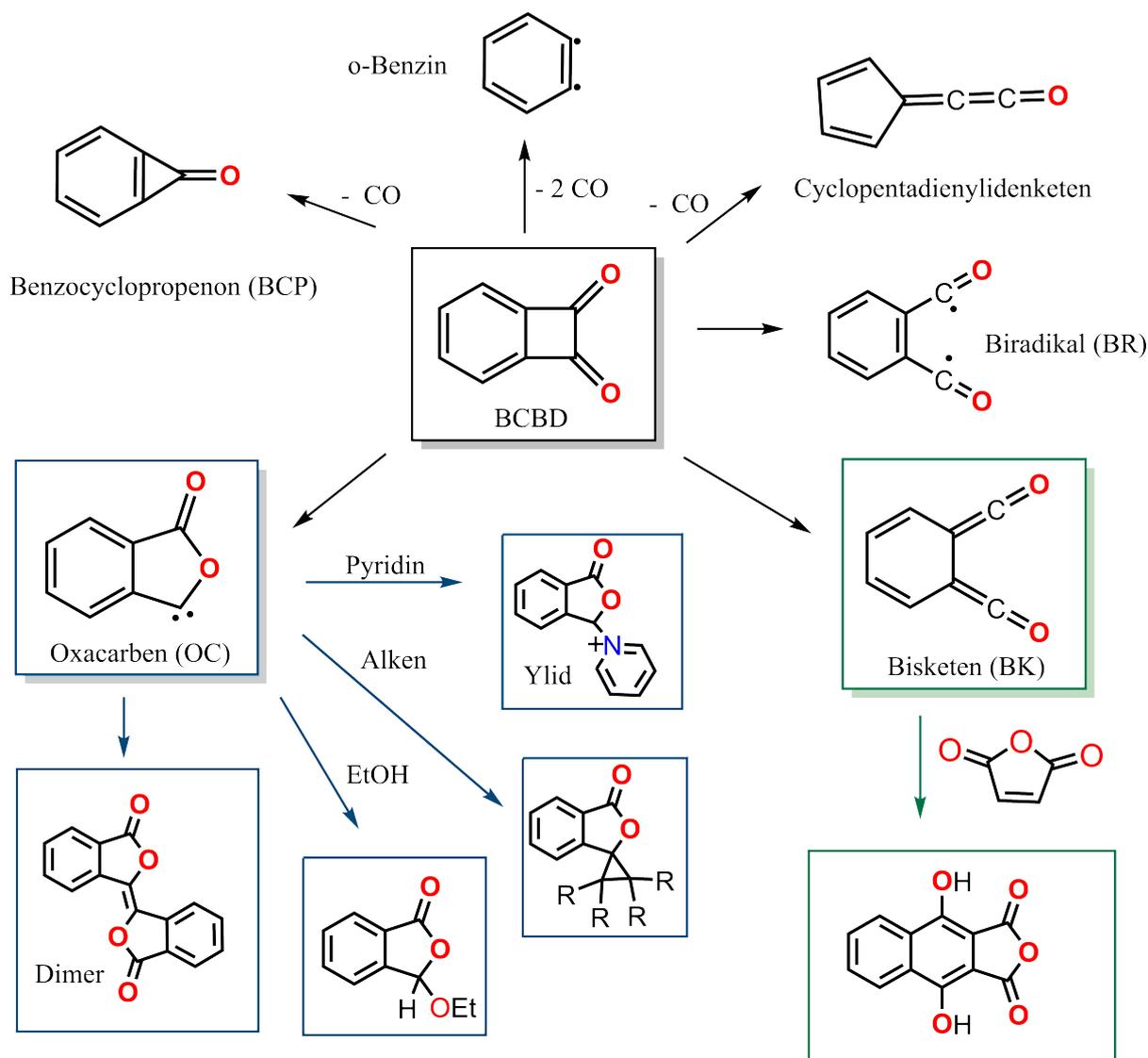


Abbildung 9.2: Schematische Darstellung der (intermediären) Photoprodukte von Benzocyclobuten-1,2-dion (BCBD) nach Photoanregung, sowie literaturbekannte Abfangreaktionen bzw. Dimerisierungsreaktion des Oxacarbens (OC, blau) und Bisketens (BK, grün).

Der direkte Zugang zum Carben ist aufgrund einer erwarteten UV-Absorption kleiner 300 nm sehr schwierig.^[368] Welche Reaktionsfolge nach dem Start der Photoumsetzung abläuft, also ob sich Bisketen und Carben nacheinander oder in parallel ablaufenden Reaktionen bilden, wurde kontrovers diskutiert.^[373] Mittlerweile konnte das Bisketen anhand der symmetrischen und asymmetrischen CO -Strettschwingung

bei 2072 und 2128 cm^{-1} in UV-IR-Pump-Probe Experimenten im μs -Bereich direkt beobachtet werden.^[369]

Ein erstes ns-zeitaufgelöstes Laser Flash Photolyseexperiment (LFP) wurde 1990 von Boate *et al.* in Lösung durchgeführt. In diesem weisen die Autoren dem langlebigen Bisketen ($>100 \mu\text{s}$) eine Absorption bei 380 nm zu, die sich unterhalb der Zeitauflösung des Experiments ausbildet ($<20 \text{ ns}$). Das Carben konnte nicht direkt beobachtet werden, aber durch Umsetzung mit Pyridin und der damit verbundenen Ausbildung eines Ylids, sowie Umsetzung mit Adamantanthion nachgewiesen werden. Oishi *et al.* geben hingegen an, dass das Ylid durch Reaktion von Pyridin mit dem Bisketen und nicht mit dem Oxacarben gebildet wird.^[374] Das Ylid zeigte eine starke Absorption um 575 nm und eine Lebensdauer von $>40 \mu\text{s}$ in Toluol. Die Lebensdauer des Carbens selbst wurde auf 20 μs bestimmt. Die Autoren schlagen einen parallelen Mechanismus für die Bildung des Carbens und Bisketens vor, da die Pyridinkonzentration keinen Einfluss auf die Bisketenausbeute zeigt. In Acetonitril/Methanol-Mischungen durchgeführte Experimente brachten zusätzlich eine kurzlebige Spezies, die um 370 nm absorbiert und unterhalb der Zeitauflösung des Experiments entsteht, hervor. Alkohol fördert die Bildung dieser Spezies und ist gleichzeitig Quencher für dessen Lebensdauer. So beträgt die Lebensdauer 1.02 μs bei einer Methanolkonzentration von 3 mol/l in Acetonitril und 160 ns bei einer Konzentration von 24 mol/l. Die Autoren deuten dies einem mit dem Oxacarben im Gleichgewicht stehenden Carbokation zu, das durch Protonierung des Carbens entsteht.^[368] Der direkte Nachweis des Bisketens gelang 1995 in einem in Acetonitril durchgeführten zeitaufgelösten Experiment. Anregung mit 308 nm löste die Ringöffnung aus und mit IR-Photonen konnte zeitlich das Abklingen der beiden CO-Streckschwingungen bei 2072 und 2128 cm^{-1} beobachtet werden, die ein Intensitätsverhältnis von 0.81 besitzen. Der Zerfall des Bisketens hat eine Ratenkonstante von $k = 1.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ und damit eine Lebensdauer von 52 μs . Zudem wurde das Erholen der Schwingung bei 1781 cm^{-1} des BCBD untersucht (Ground State Bleach, GSB). Dieses erwies sich als unvollständig, was bedeutet, dass ein Teil der photoangeregten Moleküle nicht zum BCBD zurückreagiert. Die Rückreaktion zum BCBD erfolgt mit einer Zeitkonstante von 54 μs . Neben dem BCBD wurden eine Reihe weiterer Moleküle untersucht die Bisketene nach Photoanregung bilden. Speziell die Bis(Trimethylsilyl)derivate zeigen eine Ringschlussreaktionsrate, die deutlich langsamer ist als das Experiment es aufzuzeichnen erlaubt.^[369]

Die Ringschlussreaktion, die aufgrund der Rearomatisierung im BCBD deutlich schneller erwartet wurde, wurde zudem theoretisch untersucht. Ab initio Rechnungen zeigten, dass das BK um 36.8 kcal/mol instabiler als das BCBD ist. Trotz der thermodynamisch begünstigten Lage scheint die Rückreaktion zum BCBD gehindert zu sein, was an einer Energiebarriere (8.9 kcal/mol) liegen muss. Das Oxacarben

wurde im Vergleich zum Bisketen als 4.0 kcal/mol energetisch stabiler berechnet. Das Bisketen sollte demnach in Konkurrenz zur Ringschlussreaktion auch zum Carben reagieren können. Die Energiebarriere $BK \rightarrow OC$ ist allerdings um 4.5 kcal/mol größer als für die Reaktion $BK \rightarrow BCBD$.^[362]

Rechnungen zu den Geometrien von BCBD, dem BK und einem Übergangszustand (TS) zeigen einen Diederwinkel zwischen den beiden Ketogruppen von 35.2° im BK bzw. 22.4° im TS.^[375] Die nichtplanare Struktur wurde auch in acyclischen Systemen gefunden und auf elektronische Abstoßung der beiden Ketogruppen zurückgeführt. Die Bindungsalternanz im BK zeigt, dass kein delokalisiertes π -Elektronensystem vorliegt. Ebenso liegt im TS eine Bindungsalternanz vor. Im Gegensatz dazu besitzt das BCBD eine planare Struktur mit nahezu identischen Bindungslängen im Benzolring, die um maximal 0.030 Å voneinander abweichen. Die theoretischen Daten deuten darauf hin, dass die Struktur des Übergangszustands nur sehr wenig von der aromatischen Stabilisierung beeinflusst ist, worin sich die Energiebarriere der Ringschlussreaktion der exothermen Reaktion begründet.^[375]

Zudem wurden Untersuchungen an Butenonen,^[376] dem 1,2,3-Indantrion,^[377,378] das nahezu identische photochemische Prozesse wie das BCBD zeigt und weiteren Butendionen durchgeführt. Die Ringöffnung wurde dabei unter anderem durch Ionisierung mit Röntgenstrahlung eingeleitet^[363,376] und die LFP laserinduzierten photochemischen Prozesse unterschiedlich substituierter Bisketene betrachtet.^[379,380] Eine ¹⁷O-NMR Studie, die durch Rechnungen ergänzt wurde, kommt zu dem Schluss, dass die elektronische Struktur von Cyclobuten-1,2-dion am besten durch mesomere Grenzformeln, bei denen das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe negativen Charakter erhält, beschrieben wird.^[381]

In Analogie zum BCBD wurde auch das Phthaloylperoxid (besitzt zwischen den beiden Carbonylgruppen des BCBD eine O-O-Peroxid-Einheit) mit zeitaufgelöster LFP und einem Step-Scan FT-IR-Spektrometer experimentell untersucht. Anregung mit 266 nm führt bei diesem Molekül in Lösung zur Abspaltung von zwei CO₂-Einheiten und der Bildung von o-Benzin, das in einer Diels-Alder Reaktion abgefangen wurde. Dieser Reaktionspfad steht in Konkurrenz zur Ausbildung eines Ketoketens unter Abspaltung nur eines CO₂-Moleküls. Die zeitliche Entwicklung der Signale konnte aufgrund der beschränkten Zeitauflösung des Step-Scan FT-IR-Spektrometers von 200 ns nicht verfolgt werden.^[382]

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die photochemischen Prozesse des Benzocyclobuten-1,2-dions nach Anregung um 300 nm bislang soweit untersucht wurden, dass entstehende Photoprodukte wie das Bisketen und das Carben nachgewiesen und deren Lebensdauer ermittelt werden konnte (52 μ s^[369] bzw. 20 μ s^[368]). Das zeitliche Verfolgen der Ringöffnungsreaktion, die auf einer sehr schnellen Zeitskala im fs- und ps-Bereich stattzufinden scheint, wurde bislang nicht durchgeführt und bleibt un-

geklärt. Ebenso ist nicht klar, ob das Bisketen und das Carben in konkurrierenden oder sequentiellen Reaktionspfaden erzeugt werden. Mit dem Ziel, die Ringöffnungsreaktion erstmals zeitlich aufzulösen und neue mechanistische Einblicke zur Bildung des Bisketens und des Carbens zu erlangen, wurden transiente UV/IR- und UV/Vis-Spektren des BCBD bei Photoanregung mit 300 nm aufgenommen.

9.2 Experimentelles Setup

Die transienten UV/IR-Experimente eignen sich hervorragend, um photochemische Prozesse in BCBD zeitaufgelöst zu untersuchen. Zum einen wegen der hohen Infrarot-Aktivität der Carbonylverbindungen, zum anderen absorbieren in dem Bereich, in dem die IR-Absorption dieser Gruppe stattfindet, keine bzw. nur wenig andere funktionelle Gruppen, so dass in Kombination mit theoretischen Rechnungen oft eindeutige Aussagen getroffen werden können.

Das experimentelle Setup ist ausführlich in der Dissertation von Dr. Philipp Rudolf beschrieben.^[383] An dieser Stelle soll nur kurz das allgemeine Schema zur Aufnahme transienter Spektren vorgestellt werden. Für transiente UV/IR-Experimente wird ein fs UV-Pump Strahl durch eine Küvette geleitet, durch die das gelöste Probenmolekül gespült wird. Das Molekül erfährt eine Photoanregung in einen elektronisch angeregten Zustand. In Analogie zu den Pump-Probe-Experimenten in der Gasphase wird dann ein Probe-Puls durch die Küvette geleitet. Im Gegensatz zu den Gasphasenexperimenten wird jedoch keine Ionisation eingeleitet, sondern die Änderung der Absorption von Strahlung zeitlich detektiert.

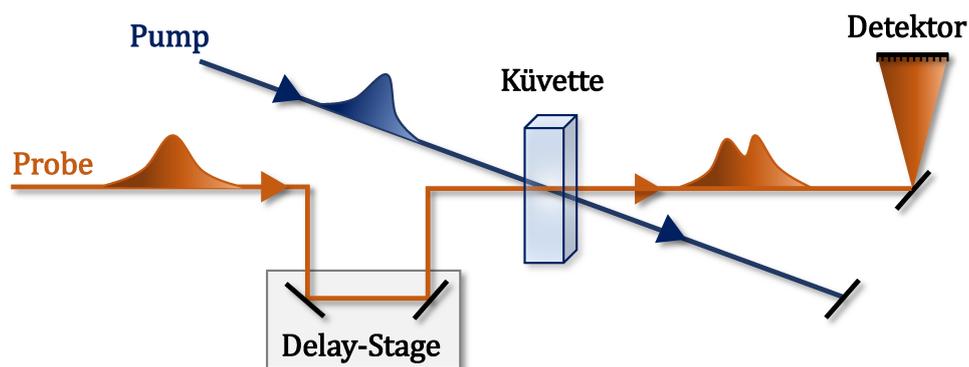


Abbildung 9.3: Schematische Darstellung des Messaufbaus für Pump-Probe-Experimente in Lösung. Angelehnt an Rudolf.^[383]

Für jede Verzögerungszeit kann dadurch der momentane Status der photoinduzierten Dynamik des Probenmoleküls durch Aufnahme der IR- bzw. Vis-Absorption beobachtet werden. Man erhält zweidimensionale Spektren in der Frequenz- und der

Zeitdomäne. Die zeitliche Verzögerung erfolgt ebenfalls über eine motorgesteuerte Delay Stage. Aufgrund der sehr hohen zeitlichen Auflösung (ca. 300 fs) ist die Frequenzauflösung limitiert. Banden, die aus der Absorption des Probenmoleküls BCBD resultieren, zeigen ein negatives Signal (Ground State Bleach, GSB), da durch Einstrahlen des Pump-Pulses weniger Moleküle im Grundzustand vorliegen. Banden, die durch photoinduzierte Prozesse neu auftreten, zeigen ein zeitlich positives Signal.^[383]

9.3 Ergebnisse

9.3.1 Vorexperimente an Benzocyclobuten-1,2-dion

9.3.1.1 UV/Vis-Spektrum

In einem ersten Schritt wurde das Absorptionsverhalten des von Engelbert Reusch synthetisierten BCBD in Dichlormethan (DCM) untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde absolutiertes DCM als Lösungsmittel gewählt, da es keine Banden im Absorptionbereich des BCBD aufweist. Für das Experiment wurde das UV/Vis-Spektrometer der Arbeitsgruppe von Prof. Hertel benutzt. Aus dem Spektrum geht hervor (vgl. Abbildung 9.4), dass BCBD, wie auch in der Literatur in anderen Lösungsmitteln beschrieben,^[357] eine strukturierte $\pi\pi^*$ -Absorption im Bereich um 300 nm besitzt. Banden treten bei 286, 293 und 301 nm auf.

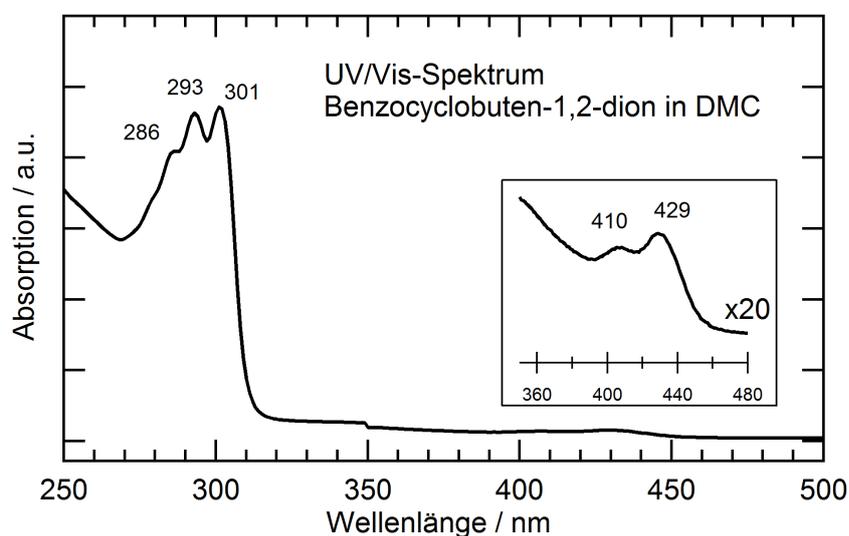


Abbildung 9.4: UV/Vis-Spektrum von Benzocyclobuten-1,2-dion, aufgenommen in Dichlormethan.

Zudem sind weitere sehr schwache Peaks bei 410 und 429 nm zu erkennen, die Übergänge in den S_1 -Zustand darstellen.^[371,372] Da das fs-Setup gute Stabilität und

Pulsenergien bei UV-Pulsen von 300 nm liefert und das BCBD dort gut absorbiert, wurde diese Wellenlänge als Zentralwellenlänge für die UV-Pulse zur Aufnahme von transienten Spektren gewählt. Aus den Transmissionswerten wurde die nötige Konzentration der Probe in DCM für die zeitaufgelösten Spektren berechnet. Da eine optische Dichte von 0.5-1.0 nach Erfahrungswerten von Dr. Xiaonan Ma optimal ist, wurden 76 mg BCBD in 200 ml DCM gelöst. Die resultierende optische Dichte beträgt 0.62 und die Konzentration 2.9 mmol/l.

9.3.1.2 IR-Spektrum

Mit der ATR-Einheit eines JASCO FT-IR-Spektrometers wurde das IR-Spektrum des reinen Benzocyclobuten-1,2-dions in Pulverform vermessen. Bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} und einer Mittelung von 150 Einzelscans ergab sich das Spektrum aus Abbildung 9.5.

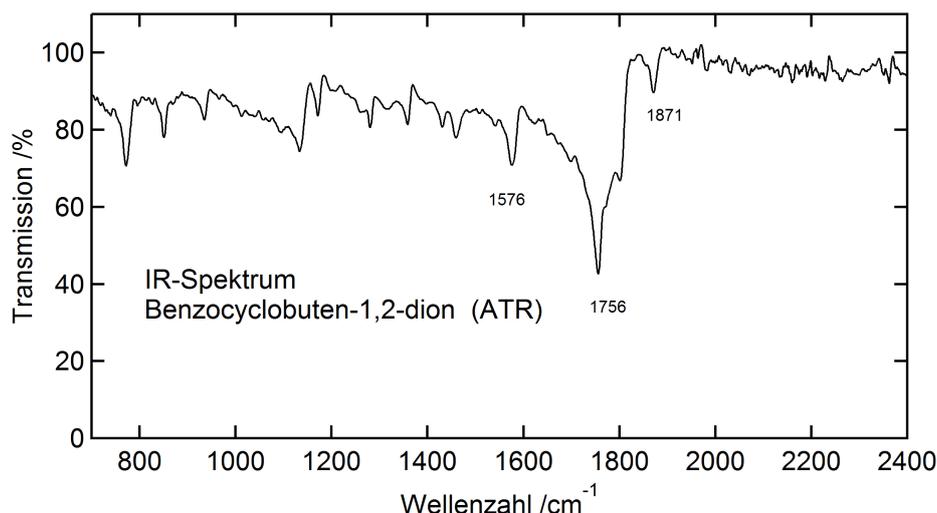


Abbildung 9.5: Infrarot-Spektrum von pulverförmigem Benzocyclobuten-1,2-dion, aufgenommen auf einer ATR-Einheit.

Charakteristisch ist die Bande bei 1756 cm^{-1} , die relativ breit ist und als Grundlage für die Untersuchung des Ground State Bleaches in den UV/IR-Spektren gewählt wurde. Das Spektrum stimmt in Intensität und Lage sehr gut mit dem Literaturspektrum überein.^[357] In diesem ist auch die Bande bei 1871 cm^{-1} zu erkennen. Eine selbst durchgeführte Rechnung (B3LYP, 6-311g**) liefert für die symmetrische und asymmetrische C=O-Streckschwingung Werte bei 1764 bzw. 1789 cm^{-1} (Skalierfaktor 0.95). Die breite Bande bei 1756 cm^{-1} kann den Rechnungen zufolge diesen Schwingungen zugeordnet werden.

9.3.2 Rechnungen zum Benzocyclobuten-1,2-dion

Für die möglichen Photoprodukte des Benzocyclobuten-1,2-dions wurden die Grundzustandsschwingungen in Dichlormethan berechnet (B3LYP, 6-311+g(d,p), Skalierfaktor für Schwingungen: 0.981). Diese Rechnungen wurden von Michael Wenzel aus dem Arbeitskreis von Prof. Mitrić durchgeführt. Charakteristisch für diese Spezies sind die intensiven C=O-Streckschwingungen im Bereich von 1700-2200 cm^{-1} . Anhand dieser Moden können auftretende Banden im Experiment zugeordnet werden. Abbildung 9.6 zeigt die berechneten Schwingungen.

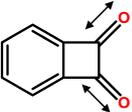
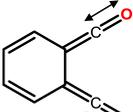
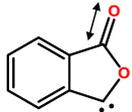
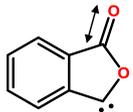
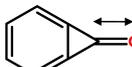
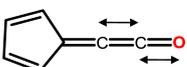
<p>BCBD</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>IR / cm^{-1}</th> <th>Bezeichnung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1780</td> <td>$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$</td> </tr> <tr> <td>1791</td> <td>$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$</td> </tr> </tbody> </table>	IR / cm^{-1}	Bezeichnung	1780	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$	1791	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$	<p>Bisketen</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>IR / cm^{-1}</th> <th>Bezeichnung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2065</td> <td>$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$</td> </tr> <tr> <td>2148</td> <td>$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$</td> </tr> </tbody> </table>	IR / cm^{-1}	Bezeichnung	2065	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$	2148	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$
IR / cm^{-1}	Bezeichnung														
1780	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$														
1791	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$														
IR / cm^{-1}	Bezeichnung														
2065	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{sym}}$														
2148	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{asym}}$														
<p>Singulett-Oxacarben</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>IR / cm^{-1}</th> <th>Bezeichnung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1849</td> <td>$\nu(\text{C}=\text{O})$</td> </tr> </tbody> </table>	IR / cm^{-1}	Bezeichnung	1849	$\nu(\text{C}=\text{O})$	<p>Triplett-Oxacarben</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>IR / cm^{-1}</th> <th>Bezeichnung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1769</td> <td>$\nu(\text{C}=\text{O})$</td> </tr> </tbody> </table>	IR / cm^{-1}	Bezeichnung	1769	$\nu(\text{C}=\text{O})$				
IR / cm^{-1}	Bezeichnung														
1849	$\nu(\text{C}=\text{O})$														
IR / cm^{-1}	Bezeichnung														
1769	$\nu(\text{C}=\text{O})$														
<p>Benzocyclopropenon</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>IR / cm^{-1}</th> <th>Bezeichnung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1829</td> <td>$\nu(\text{C}=\text{O})$</td> </tr> </tbody> </table>	IR / cm^{-1}	Bezeichnung	1829	$\nu(\text{C}=\text{O})$	<p>Cyclopentadienylylidenketen</p> 	<table border="1"> <thead> <tr> <th>IR / cm^{-1}</th> <th>Bezeichnung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1716</td> <td>$\nu(\text{C}=\text{O})$</td> </tr> <tr> <td>2136</td> <td>$\nu(\text{C}=\text{C})$</td> </tr> </tbody> </table>	IR / cm^{-1}	Bezeichnung	1716	$\nu(\text{C}=\text{O})$	2136	$\nu(\text{C}=\text{C})$		
IR / cm^{-1}	Bezeichnung														
1829	$\nu(\text{C}=\text{O})$														
IR / cm^{-1}	Bezeichnung														
1716	$\nu(\text{C}=\text{O})$														
2136	$\nu(\text{C}=\text{C})$														

Abbildung 9.6: Berechnete Schwingungen möglicher Photoprodukte des Benzocyclobuten-1,2-dions (B3LYP, 6-311+g(d,p), Skalierfaktor: 0.981).

9.3.3 UV/IR-Experimente

9.3.3.1 Ground State Bleach

Für das Aufklären der zeitlichen Erholung der MIR-Absorption des BCBD im Grundzustand (Ground State Bleach, GSB) wurde der Probe-Bereich von 1750-1820 cm^{-1} ausgewählt. Die 2D-Map, aufgenommen in DCM, nach Anregung mit 300 nm in der Frequenz- und Zeitdömane, zeigt Abbildung 9.7.

Unmittelbar nach der Anregung ist ein negatives Signal bei 1780-1790 cm^{-1} zu erkennen. Diese Bande entspricht den C=O-Streckschwingungen des BCBD in DCM. Die IR-Absorption in DCM wurde theoretisch in diesem Bereich vorhergesagt (siehe Abbildung 9.6) und entspricht dem Literaturwert.^[369] Das negative Vorzeichen ist die Folge daraus, dass nach elektronischer Anregung mit einem 300 nm Puls weniger Pro-

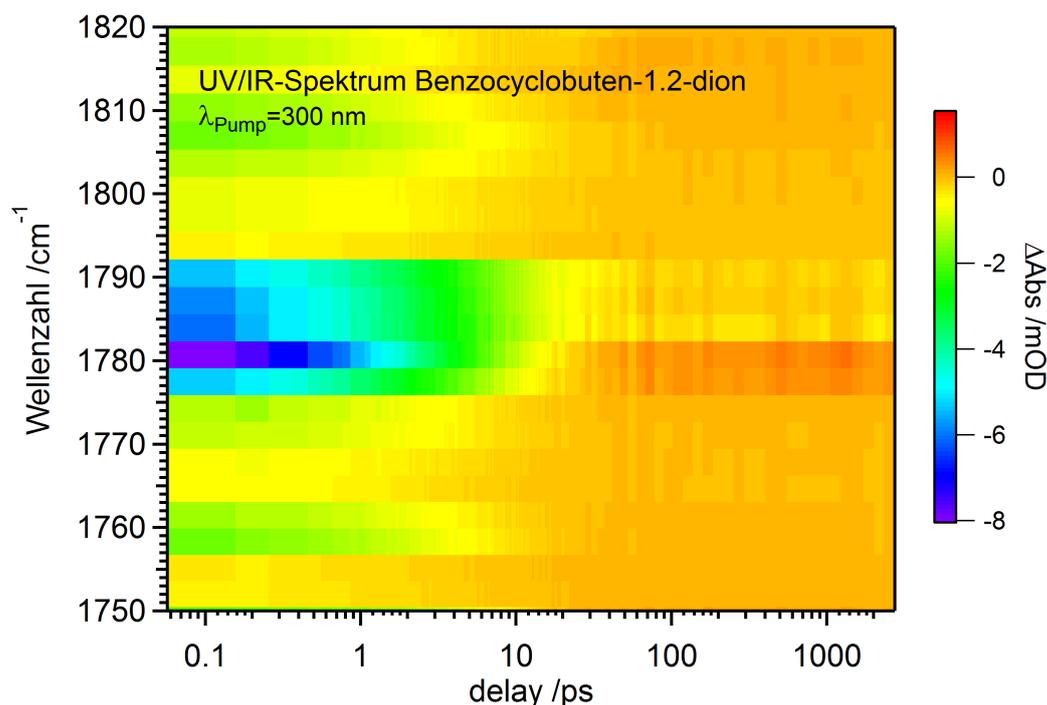


Abbildung 9.7: Eingefärbte 2D-Map des zeit- und frequenz-aufgelösten transienten MIR-Absorptionssignals von Benzocyclobuten-1,2-dion in Dichlormethan nach Anregung mit 300 nm im Probe-Bereich von 1750-1820 cm^{-1} . Blaue und grüne Datenpunkte stellen negative, rote Datenpunkte positive Signale dar.

benmoleküle im Grundzustand vorliegen als vorher. Im Bereich der Grundzustandsabsorption findet demnach mit Pump-Puls weniger MIR-Absorption statt als ohne Pump-Puls. Da das angeregte Molekül aber wieder in den Grundzustand zurück relaxiert, erholt sich das Signal und steigt wieder an. Im Fall, dass keine weiteren Prozesse außer diesem Erholen stattfinden, würden sich nach einer bestimmten Zeit wieder alle zuvor angeregten Moleküle im Grundzustand befinden und ein transientes Signal gleich null die Folge sein. Da allerdings bekannt ist, dass es zur photochemischen Reaktion zum Bisketen kommt, ist ein negativer Offset bei langen Verzögerungszeiten zu erwarten. In der transienten Karte ist allerdings um 1781 cm^{-1} ein positives Signal bei langen Verzögerungszeiten zu erkennen, welches mit einer Umsetzung zu einem neuen Produkt erklärt werden kann. Die neue Spezies besitzt demnach MIR-Absorption in DCM bei 1781 cm^{-1} . Ein möglicher Kandidat ist das literaturbekannte Oxacarben, da Lactone im Allgemeinen MIR-Photonen in diesem Bereich absorbieren. Abbildung 9.8 zeigt die Absorptionssignale bei verschiedenen Verzögerungszeiten.

Bei sehr kurzen Zeiten entspricht das Signal dem IR-Spektrum des BCBd, bei langen Verzögerungszeiten erkennt man, dass der Betrag des negativen Signals deutlich abgenommen hat und eine neue positive Absorption bei 1781 cm^{-1} ausgebildet wird. Rechnungen von Michael Wenzel zeigen, dass das Triplett-Oxacarben in DCM eine IR-

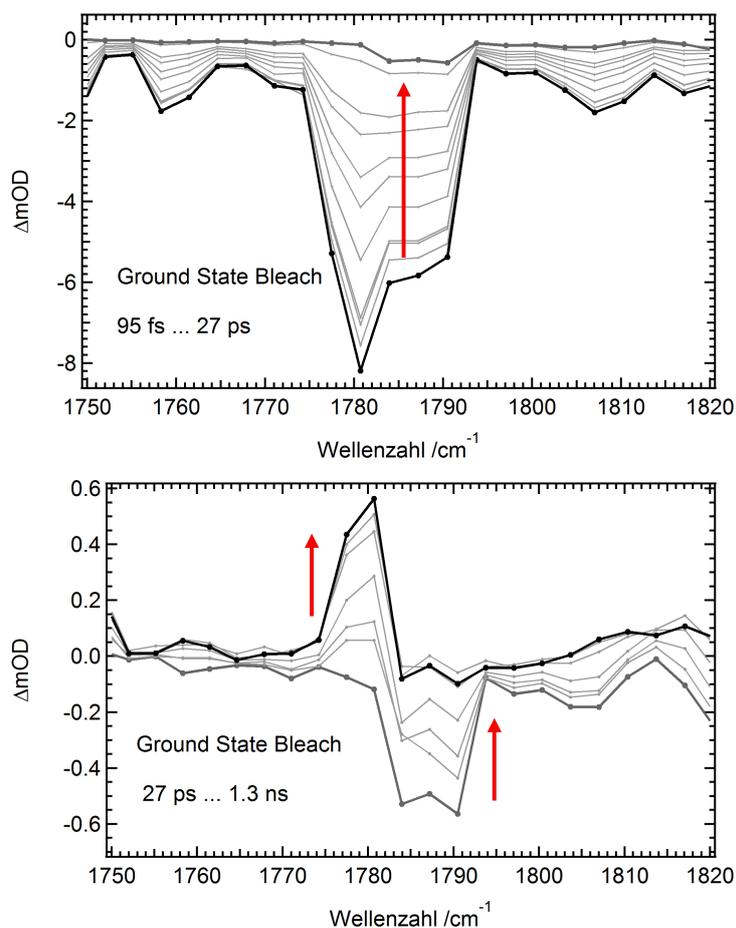


Abbildung 9.8: Zeitliche Entwicklung der Absorptionssignale im MIR-Bereich von 1750-1820 cm^{-1} bei Verzögerungszeiten von oben: 95 fs - 27 ps und unten: 27 ps - 1.3 ns relativ zum 300 nm Pump-Puls.

Absorption bei 1769 cm^{-1} aufweist (B3LYP, 6-311+g(d,p), Skalierfaktor: 0.981). Daher kann die Bande dem Triplett-Carben zugeordnet werden.

9.3.3.2 Bisketenbildung

Für die Aufklärung der Bildungszeit des Bisketens wurde ein MIR-Probe Bereich von $2040\text{-}2150 \text{ cm}^{-1}$ gewählt, da dort die literaturbekannten C=O Streckschwingungen des BK liegen. Anregung mit 300 nm lieferte die 2D-Map, die in Abbildung 9.9 gezeigt ist. Rote Signale stellen darin ein positives Signal dar.

Man erkennt deutlich, dass bei langen Verzögerungszeiten zwei positive Signale bei 2066 und 2126 cm^{-1} auftreten, die der symmetrischen und asymmetrischen C=O Streckschwingung des Bisketens entsprechen. Den Rechnungen zufolge liegen die Absorptionen bei 2065 und 2148 cm^{-1} (B3LYP, 6-311+g(d,p), Skalierfaktor: 0.981). Sehr interessant ist die Tatsache, dass sich die Absorption des sich bildenden BK mit

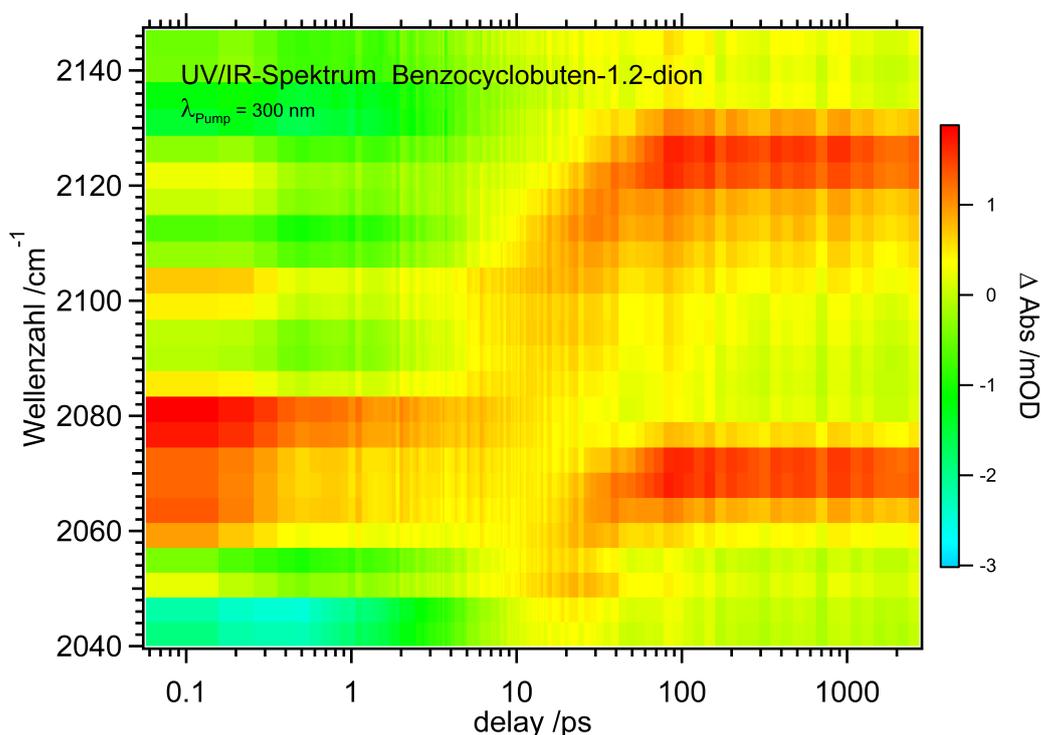


Abbildung 9.9: Eingefärbte 2D-Map des zeit- und frequenz-aufgelösten transienten MIR-Absorptionssignals von Benzocyclobuten-1,2-dion in Dichlormethan nach Anregung mit 300 nm im Probe-Bereich von 2040-2150 cm^{-1} . Bei langen Verzögerungszeiten sind zwei positive Signale zu erkennen, die der symmetrischen und asymmetrischen C=O-Streckschwingung des Bisketens zugeordnet werden können. Zudem ist bei sehr kurzen Verzögerungszeiten ein kurzlebiges Signal zu erkennen, das bei 2080 cm^{-1} absorbiert. Rote Datenpunkte stellen positive Signale dar.

der Zeit zu größeren Energien hin verschiebt. Übersichtlich ist dies in Abbildung 9.10 zu sehen.

Die beiden Banden bilden sich nach einer Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls von etwa 10 ps bei ca. 2051 und 2103 cm^{-1} aus und erfahren kontinuierlich bis zu einer Verzögerungszeit von 100 ps einen Shift auf 2068 bzw. 2126 cm^{-1} . Der Energiebetrag der Verschiebung beträgt 17 bzw. 23 cm^{-1} . Hintergrund dafür ist der Prozess des Vibrational Coolings, also des Energieübertrags vom schwingungsangeregten Bisketen an die Lösungsmittelmoleküle. Im Morse-Potential rücken mit steigender Schwingungsquantenzahl die Energieniveaus immer näher zusammen. Ein schwingungsangeregtes Molekül besitzt deshalb rotverschobene IR-Banden im Vergleich zum Schwingungsgrundzustand. Durch das Verfolgen der zeitlichen Absorption von IR-Photonen kann so eindrucksvoll der Prozess des Vibrational Cooling im Bisketen beobachtet werden.

Neben der Bildung des Bisketens und dem zugehörigen Vibrational Cooling Prozess

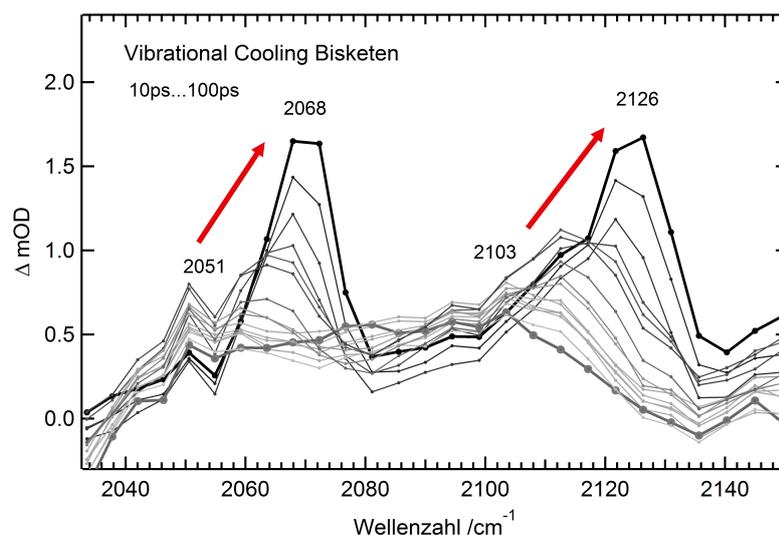


Abbildung 9.10: Zeitliche Verschiebung der Absorptionsbanden der symmetrischen und asymmetrischen C=O-Streckschwingung des Bisketens innerhalb der Zeitspanne von 10-100 ps nach Anregung mit einem 300 nm Puls aufgrund von Vibrational cooling.

ist im Bereich von 2081 cm^{-1} ein zusätzliches transientes Signal bei sehr kurzen Verzögerungszeiten zu erkennen, das sehr schnell abklingt. Das Signal ist direkt nach der Photoanregung mit 300 nm zu beobachten und verschwindet vollständig auf der Zeitskala des Experiments. Da das Signal unmittelbar nach der Anregung vorhanden ist, handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Absorption von IR-Photonen im angeregten Zustand des BCBD. In einem ersten ultraschnellen Prozess wird der $S_3(\pi\pi^*)$ -Zustand deaktiviert ($S_1 \leftarrow S_3$) und anschließend wird der S_1 entvölkert. Die zeitliche Analyse der Signale erfolgt in Abschnitt 9.3.5.

9.3.3.3 Bildung weiterer Spezies

Als dritter Probe-Bereich wurden MIR-Pulse von $1810\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$ eingesetzt. Die eingefärbte 2D-Map ist in Abbildung 9.11 dargestellt. Man erkennt eine Absorption bei 1830 cm^{-1} die positive Signale zeigt, also die Absorption einer neu entstehenden Spezies darstellt. Im Gegensatz zur oben gefundenen Absorption bei 1781 cm^{-1} wird die Spezies unmittelbar nach der Anregung gebildet. Das Signal fällt zu langen Verzögerungszeiten hin langsam ab. Den Rechnungen zufolge kann die Absorption dem Benzocyclopropanon zugeordnet werden, welches nach Rechnungen in DCM eine IR-Bande bei 1829 cm^{-1} aufweist und damit in sehr guter Übereinstimmung zum experimentellen Wert steht. Zusätzlich ist eine schwache positive Absorption bei 1858 cm^{-1} zu erkennen, die mit einer Zeitkonstante von wenigen ps ausgebildet wird und zu langen Verzögerungszeiten hin wieder abfällt. Den Rechnungen zufolge kann das Signal

dem Singulett-Oxacarben zugeordnet werden (Rechnung: 1849 cm^{-1}). Die Signale der beiden beobachteten Moleküle sind im transienten Infrarotspektrum bei einer Verzögerungszeit von 10 ps zu erkennen (vgl. Abbildung 9.12).

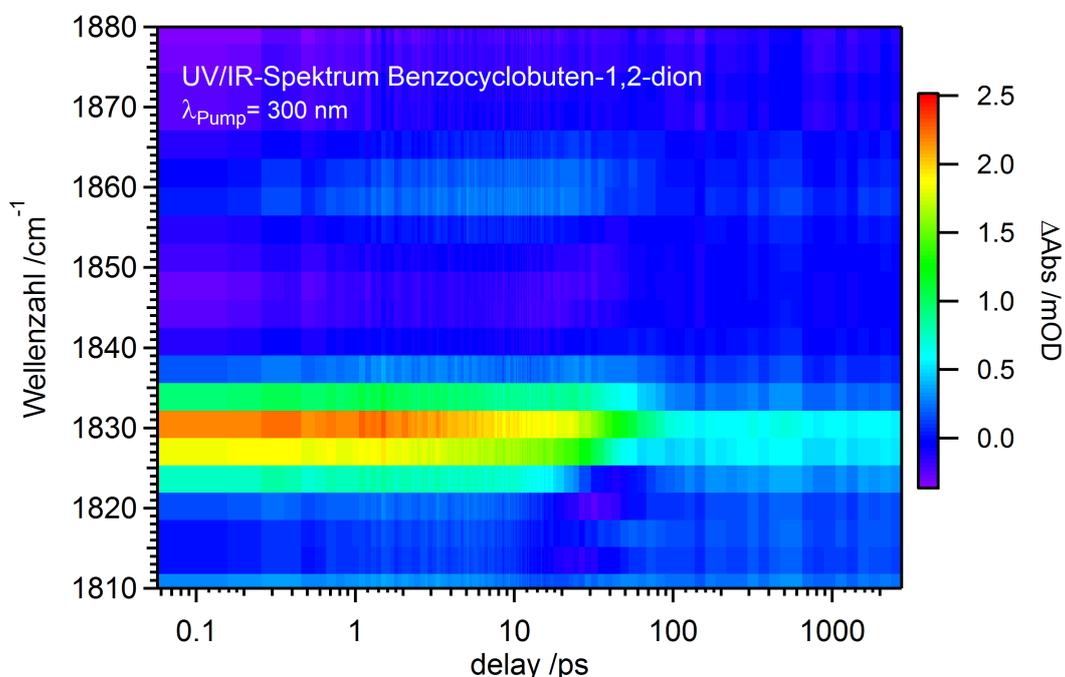


Abbildung 9.11: Eingefärbte 2D-Map des zeit- und frequenz-aufgelösten transienten MIR-Absorptionssignals von Benzocyclobuten-1,2-dion in Dichlormethan nach Anregung mit 300 nm im Probe-Bereich von $1810\text{-}1880\text{ cm}^{-1}$. Rote Datenpunkte stellen positive Signale dar.

9.3.4 UV/Vis-Experiment

Neben den transienten UV/IR- wurden auch UV/Vis-Experimente durchgeführt. Ein Vorteil liegt in der deutlich besseren zeitlichen Auflösung von weniger als 100 fs, so dass auch ultraschnelle Prozesse aufgelöst werden können. Allerdings sind diese weniger spezifisch als UV/IR-Spektren. Als Probe-Puls wurde der Bereich von 330-665 nm eingesetzt. Die erhaltene 2D-Map zeigt Abbildung 9.13.

Man erkennt eine GSB-Bande unterhalb von 450 nm (negative Signale) und eine relativ breite ESA-Bande (Excited State Absorption) um 550 nm (vgl. auch Abbildung 9.14). Die Erholung des GSB und das Abklingen der ESA geben Informationen über die Dynamik des angeregten Zustands von BCBd. Aufgrund der sehr guten zeitlichen Auflösung ist es mit den UV/Vis-Daten möglich auch die erste ultraschnelle Zeitkonstante zu bestimmen (vgl. Kapitel 9.3.5.1). Der GSB ist im Bereich von 330-370 nm schneller als im restlichen Bereich (370-450 nm). Dies könnte daran liegen, dass hier eine Überlagerung mit einer positiven Absorption stattfindet, die unterhalb von

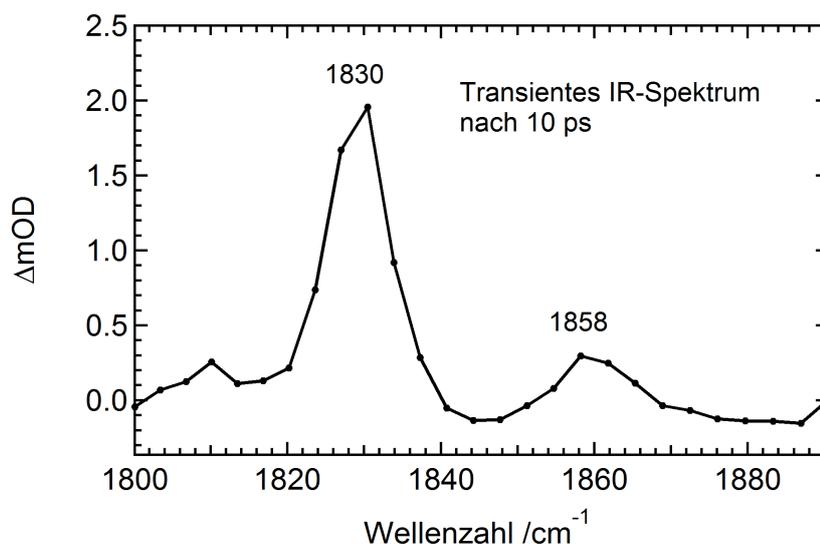


Abbildung 9.12: Transientes Infrarot-Spektrum von Benzocyclobuten-1,2-dion in Dichlormethan nach Anregung mit 300 nm im Probe-Bereich von 1800-1880 cm^{-1} bei einer Verzögerungszeit von 10 ps.

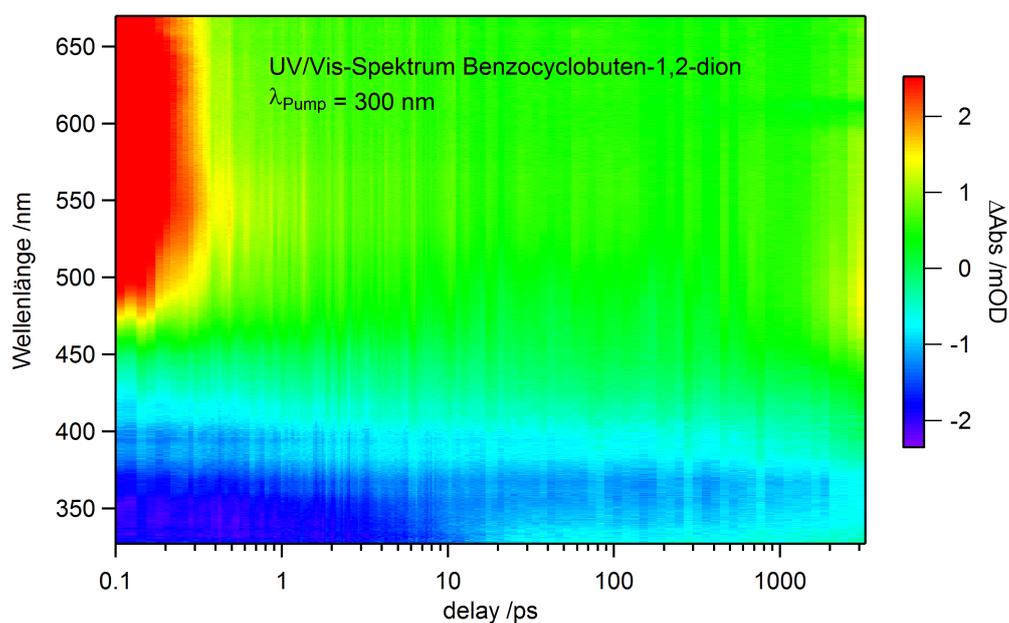


Abbildung 9.13: Eingefärbte 2D-Map des zeit- und frequenz-aufgelösten transienten UV/Vis-Absorptionssignals von Benzocyclobuten-1,2-dion in Dichlormethan nach Anregung mit 300 nm im Probe-Bereich von 330-665 nm. Blaue Datenpunkte stellen negative, rote Datenpunkte positive Signale dar.

330 nm ein Maximum besitzt. Ein möglicher Kandidat wäre das Triplett-Oxacarbon, welches nach Rechnungen bei 300 nm eine Bande besitzt. Für lange Verzögerungszeiten ist die positive Absorption einer neu gebildeten Spezies zu erkennen, deren

maximale Absorption bei ca. 480 nm liegt und nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

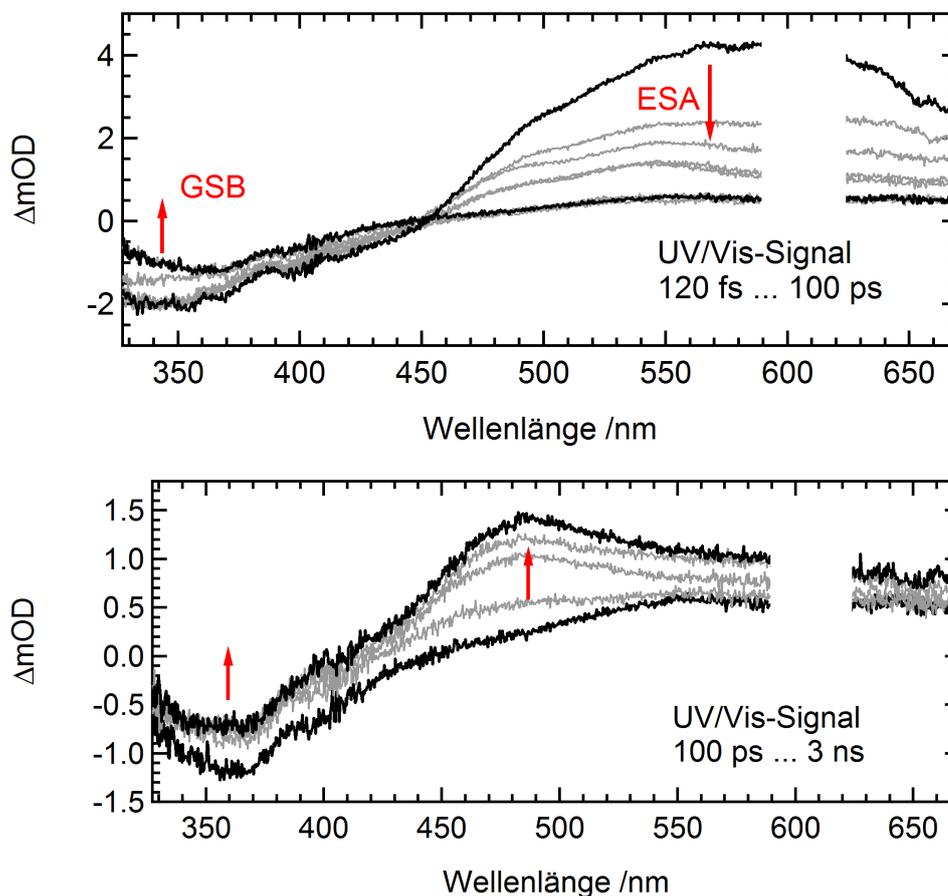


Abbildung 9.14: Zeitliche Entwicklung der Absorptionssignale im UV/Vis-Bereich von 330-365 nm bei Verzögerungszeiten von oben: 120 fs-100 ps und unten: 100 ps-3.0 ns relativ zum 300 nm Pump-Puls.

9.3.5 Analyse der experimentellen Daten

Die experimentellen Daten bringen neben dem GSB verschiedene transiente Signale neu entstehender Spezies hervor. Abbildung 9.15 stellt die einzelnen Signale übersichtlich dar. In grau ist die intensive GSB-Bande des Benzocyclobuten-1,2-dions zu erkennen. In rot sind die beiden C=O-Streckschwingungen des durch Ringöffnung gebildeten Bisketens dargestellt. Ein weiteres intensives Signal ist bei 1830 cm^{-1} zu sehen, welches unmittelbar nach Anregung mit 300 nm gebildet wird. Es kann den Rechnungen zufolge dem Benzocyclopropanon zugeordnet werden, das durch Abspaltung von CO entsteht. Die Infrarotaktivität des gebildeten CO ist aufgrund des geringen Dipolmomentes sehr gering. Daher kann dieses Molekül nicht im Spektrum

beobachtet werden. Darüber hinaus zeigen sich zwei schwächere Peaks bei 1781 und 1858 cm^{-1} . Die Bande bei 1781 cm^{-1} (blau) entsteht erst bei langen Verzögerungszeiten und kann dem Triplett-Oxacarbon zugeordnet werden (Rechnung: 1769 cm^{-1}). Analog ist eine Zuordnung der Bande bei 1858 cm^{-1} zum Singulett-Oxacarbon möglich (Rechnung: 1849 cm^{-1}). Dieses Signal wird langsam gebildet, und fällt danach wieder ab.

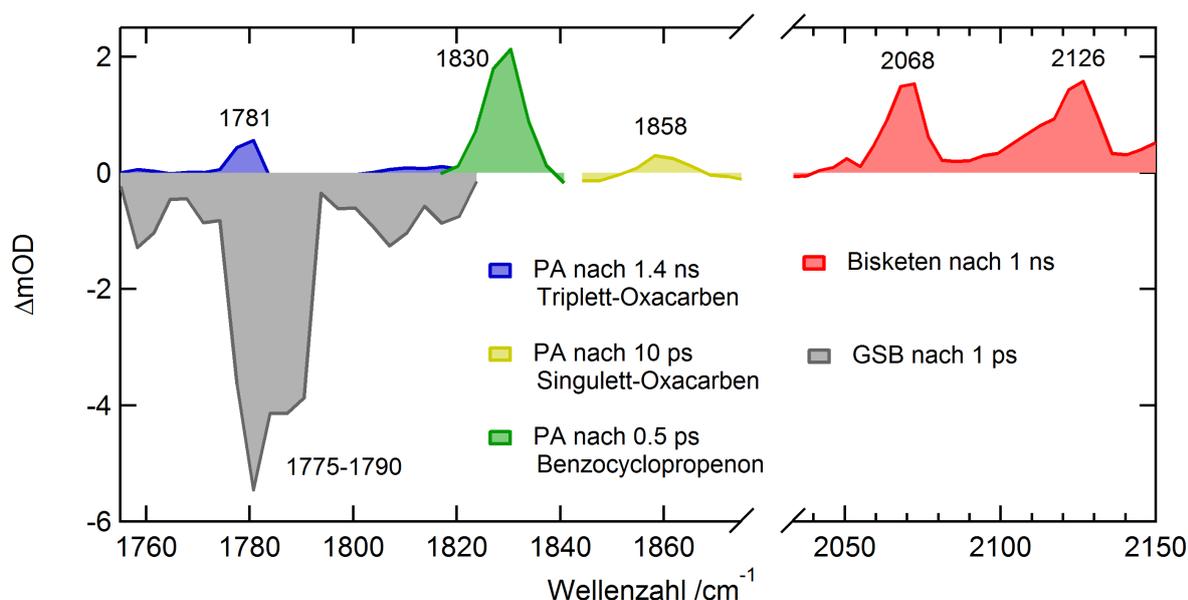


Abbildung 9.15: Übersicht der einzelnen IR-Signale aus den transienten Spektren. In grau ist der GSB bei 1770-1790 cm^{-1} zu erkennen, das rote Spektrum, aufgenommen bei langen Verzögerungszeiten, zeigt die C=O-Streckschwingungen des gebildeten Bisketens. Zusätzlich sind drei weitere positive Signale zu erkennen, die durch den Vergleich mit Rechnungen zugeordnet wurden (PA: Positive Absorption).

Um Informationen über die Kinetiken und die Reaktionsfolge der ablaufenden Reaktionen zu erhalten wurden die Daten sowohl global gefittet als auch die einzelnen Signale getrennt voneinander untersucht.

9.3.5.1 Globale Analyse

Um aus den 2D-Karten Informationen über die enthaltenen Ratenkonstanten zu ermitteln, wurden diese mit einer globalen Fitanalyse mit dem Programm Glotaran angefitet.^[384] Dafür wurden die drei getrennt aufgenommenen UV/IR-Maps aneinandergelagt. Die Daten können mit einem Fit im sequentiellen Modell, der drei Zeitkonstanten enthält, beschrieben werden. Zusätzlich ist eine erste im fs-Bereich liegende Deaktivierung zu beobachten, die unterhalb der Auflösung des Setups liegt, mit $\tau_1 < 400$ fs angegeben werden kann und nicht im Fit berücksichtigt werden muss. Die

erste durch den Fit bestimmte Zeitkonstante liegt bei $\tau_2 = 4.18$ ps, die zweite bei $\tau_3 = 36.7$ ps. Eine weitere stellt den langsamen Zerfall mit $\tau_4 = 6.31$ ns dar. In Abbildung 9.16 sind die drei durch den Fit bestimmten Zeitkonstanten dargestellt.

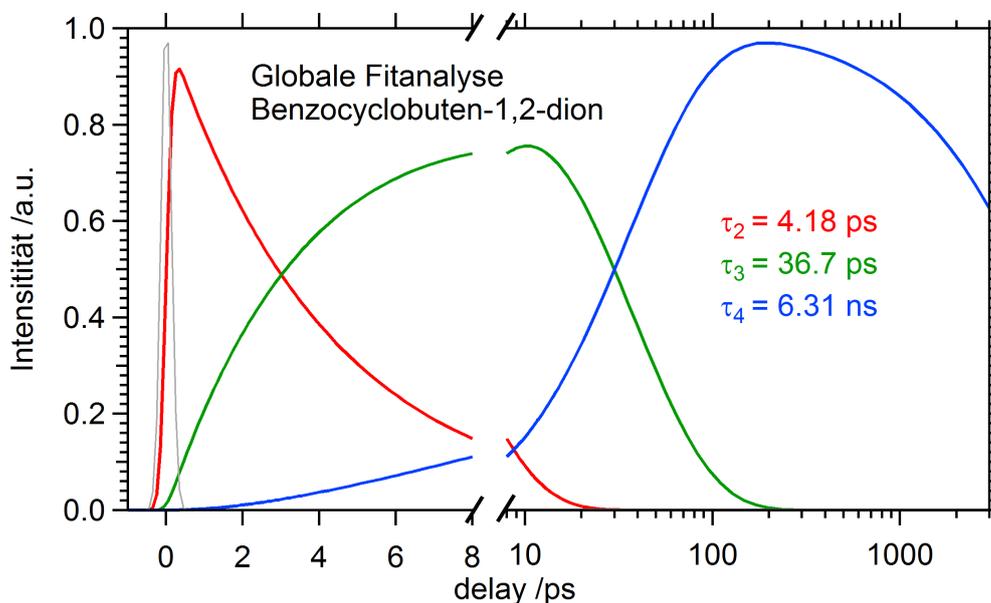


Abbildung 9.16: Durch globale Analyse erhaltene zeitabhängige Signale zur Beschreibung der drei aufgenommen transienten UV/IR-Spektren. Der Fit (sequentielles Modell) liefert Zeitkonstanten von $\tau_2 = 4.18$ ps, $\tau_3 = 36.7$ ps und $\tau_4 = 6.31$ ns. Zusätzlich ist den Daten eine erste, sehr kurze Deaktivierung zu entnehmen, die mit $\tau_1 < 400$ fs angegeben werden kann und im Fit nicht berücksichtigt werden muss.

Die erste ultraschnelle Deaktivierung (< 400 fs) entspricht der Deaktivierung des durch die 300 nm Pulse angeregten S_3 -Zustands von BCBD. Ebenso beschreibt es die Bildung des Benzocyclopropenons, das bei 1830 cm^{-1} absorbiert. Die Zeitkonstante von $\tau_2 = 4.18$ ps beschreibt die Bildung des Bisketens und des Triplett-Oxacarbens, das bei 1781 cm^{-1} absorbiert. Das Vibrational Cooling wird durch $\tau_3 = 36.7$ ps angefitet. Die Zeitkonstante im ns-Bereich ($\tau_4 = 6.31$ ns) liegt deutlich oberhalb einer mit dem Setup maximal bestimmbaren Zeit und sollte daher mit >4 ns angegeben werden. Sie beschreibt den langsamen Zerfall der einzelnen Signale.

Exemplarisch sind in Abbildung 9.17 die erhaltenen Fits für die Bande des Triplett-Oxacarbens bei 1781 cm^{-1} , des Benzocyclopropenons bei 1830 cm^{-1} und die des Bisketens bei 2126 cm^{-1} gezeigt. Die Fits (schwarz) stellen die experimentellen Daten (grau) jeweils gut dar. Für die Bande des Grundzustandsbleichens bei 1780 cm^{-1} ist ein starkes negatives Signal zu erkennen, das sich langsam erholt und bei langen Verzögerungszeiten positive Absorption des neu gebildeten Triplett-Oxacarbens zeigt. Die mittlere Decaykurve zeigt den zeitlichen Verlauf der Bande des Benzocyclopropenons bei 1830 cm^{-1} , die sich unmittelbar nach der Anregung bildet (positives

Signal) und langsam abfällt. Die Bande des Bisketens bei 2126 cm^{-1} zeigt bei sehr kurzen Verzögerungszeiten ein Artefakt und bildet sich durch die Zeitkonstante von $\tau_2 = 4.18\text{ ps}$ und dem Vibrational Cooling ($\tau_3 = 36.7\text{ ps}$) zu langen Verzögerungszeiten hin aus.

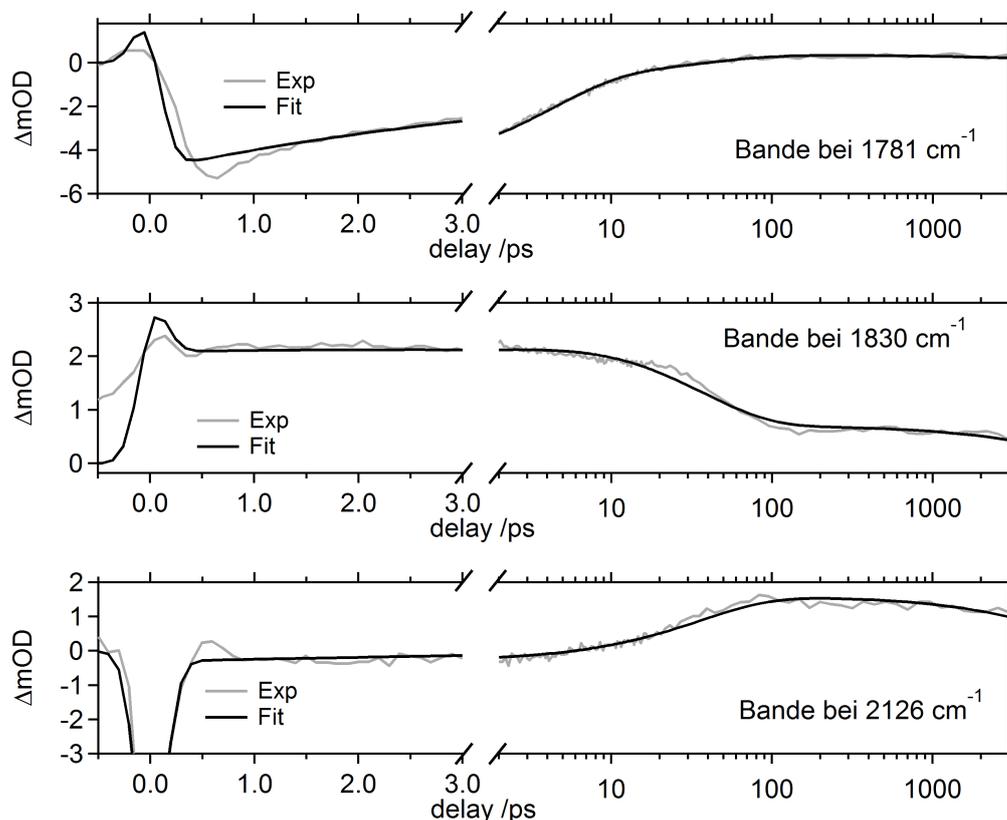


Abbildung 9.17: Drei exemplarische Fits, erhaltenen aus der globalen Analyse aller transienten UV/IR-Spektren, auf Basis eines sequentiellen Modells mit drei Zeitkonstanten. Oben: Grundzustandsbleichen der Bande bei 1781 cm^{-1} , Mitte: Bande des Benzocyclopropenons bei 1830 cm^{-1} , Unten: Bande des Bisketens bei 2126 cm^{-1} .

Der globale Fit liefert Zeitkonstanten, die in der gesamten Map enthalten sind, kann aber keine Informationen über die Bildungs- und Decayzeitkonstanten der einzelnen Spezies liefern. Daher wurde das zeitliche Verhalten der einzelnen MIR-Signale ebenfalls getrennt voneinander untersucht (siehe Kapitel 9.3.5.2).

Die transienten UV/Vis-Daten können ebenfalls mit einem sequentiellen Modell, welches vier Zeitkonstanten enthält, beschrieben werden. Die Zeitkonstanten betragen $\tau_1 = 280\text{ fs}$, $\tau_2 = 5.2\text{ ps}$, $\tau_3 = 16.8\text{ ps}$ und $\tau_4 > 4\text{ ns}$. Die erste Zeitkonstante beschreibt die innere Umwandlung $S_1 \leftarrow S_3$, τ_2 die Deaktivierung des populierten S_1 -Zustands. Die 16.8 ps entsprechen der Bildungskonstante des Triplett-Oxacarbens. Die ermittelten Zeitkonstanten stimmen sehr gut mit denen überein, die durch die

zeitliche Analyse einzelner Signale der transienten UV/IR-Experimente erhalten wurden. Diese wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

9.3.5.2 Zielanalyse

Hierfür wurden die Peaks der durch Rechnungen identifizierten Produkte sowie der Peak der GSB-Bande getrennt voneinander untersucht. Betrachtet wurden dabei Signale ab 1 ps, da die Auflösung des Setups zur Beschreibung des Prozesses im fs-Bereich nicht ausreicht. Für das Grundzustandsbleichen bei 1791 cm^{-1} konnte die Erholung des Signals mit den Zeitkonstanten von 4.7 und 15.3 ps angefitet werden (vgl. Abbildung 9.18). Nahezu identische Zeitkonstante ergibt das Signal bei 1781 cm^{-1} . Diese können wie folgt interpretiert werden. $\tau_{GSB} = 5\text{ ps}$ beschreibt die Lebensdauer des S_1 -Zustands von BCBD. Mit einer Zeitkonstante von ca. 17 ps wird das Triplett-Oxacarben gebildet, das bei 1781 cm^{-1} absorbiert. Das zeitliche Signal des Singulett-Oxacarbens bei 1858 cm^{-1} ist sehr schwach. Dennoch kann eine erste Bildungskonstante von wenigen Pikosekunden und eine anschließende Deaktivierung mit 14 ps gefunden werden, die gut mit der Zeitkonstante der Triplett-Carben-Bildung übereinstimmt. Die Bildungszeit entspricht ebenfalls der Deaktivierung des S_1 -Zustands des BCBD, so dass man folgendes schließen kann: Nach Deaktivierung des S_3 in den S_1 -Zustand innerhalb von wenigen Femtosekunden wird das Singulett-Oxacarben gebildet, worauf mit einer Zeitkonstante von ca. 17 ps ein ISC zum Triplett-Oxacarben erfolgt. Die Bande des Benzocyclopropenons (BCP) bei 1830 cm^{-1} entsteht unmittelbar nach der Photoanregung des BCBD und deaktiviert mit zwei Zeitkonstanten (6.1 und 32 ps). Womöglich wird BCP im angeregten Zustand gebildet, dessen Schwingungsbanden sich nur geringfügig vom Grundzustand unterscheiden. Anschließend deaktiviert dieser Zustand biexponentiell.

Im Bereich der symmetrischen und asymmetrischen C=O-Streckschwingung des Bisketens tritt das Signal bei 2081 cm^{-1} schon bei sehr kurzen Verzögerungszeiten auf und deaktiviert mit einer Zeitkonstante von ca. 5 ps (vgl. Abbildung 9.19 oben). Dies ist in Einklang mit der bereits bestimmten Lebensdauer des S_1 -Zustands von BCBD, weshalb diese Bande einer IR-Absorption im angeregten Zustand des BCBD zugeordnet werden kann. Die Abnahme dieses Signals ist mit der Ausbildung der zuerst breiten und strukturlosen Bisketen-Schwingungen verknüpft, die ein Vibrational Cooling erfahren. Die Bildung des Bisketens kann mit ca. 4 ps beschrieben werden, was wiederum der Lebensdauer des S_1 -Zustands von BCBD entspricht (vgl. Abbildung 9.19 Mitte). Die Blauverschiebung der Banden des Bisketens erfolgt mit einer Zeitkonstante von ca. 22 ps und kann dem VC zugeordnet werden (vgl. Abbildung 9.19 unten).

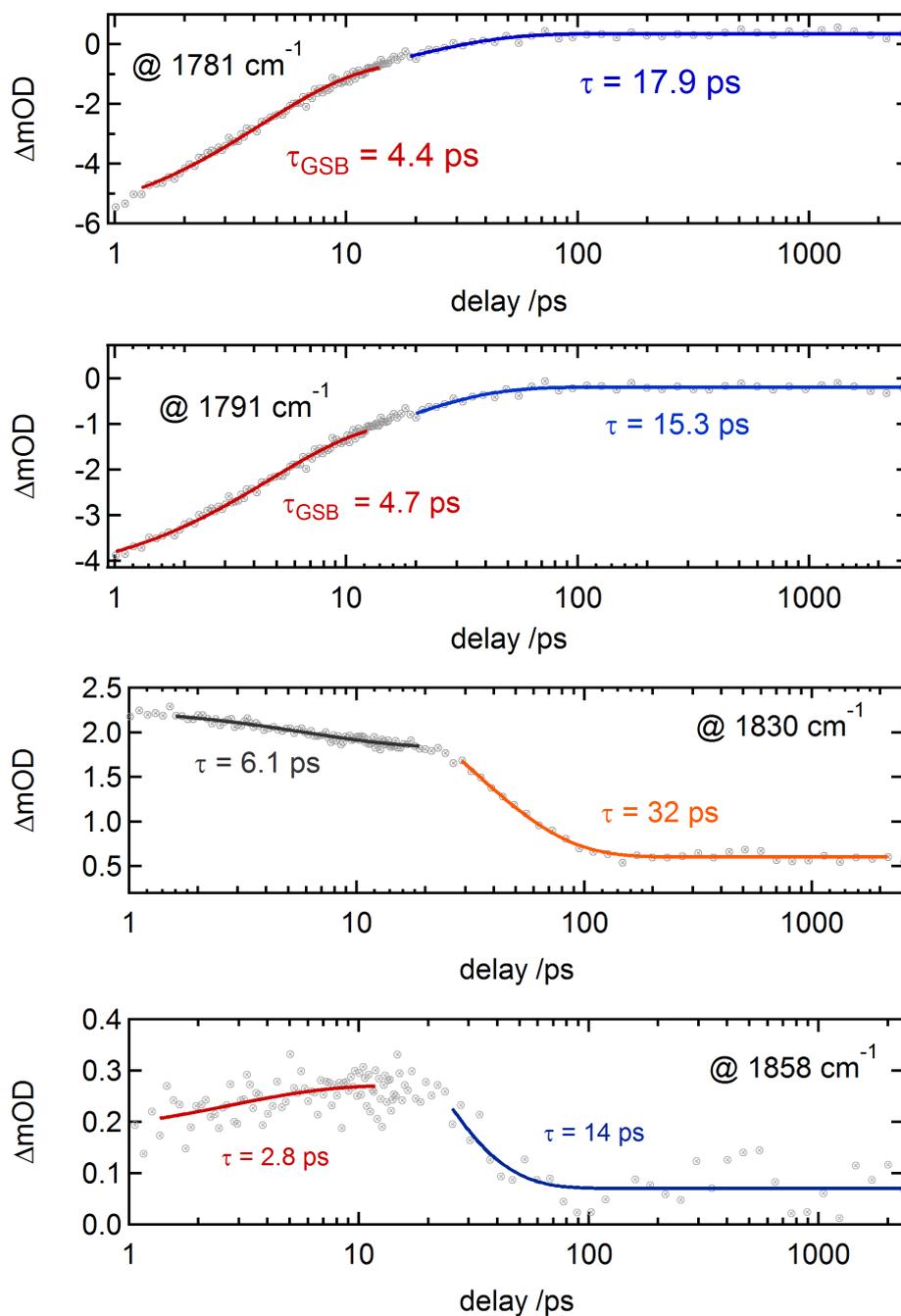


Abbildung 9.18: Zeitliches Verhalten ausgewählter infrarotaktiver Signale im Bereich von 1780-1860 cm^{-1} . Neben den experimentellen Daten (Kreise) sind die durch exponentielle Fits erhaltenen Zeitkonstanten gezeigt.

9.4 Zusammenfassung und Diskussion

Gemeinsam mit Dr. Xiaonan Ma vom Arbeitskreis Prof. Brixner und Michael Wenzel vom Arbeitskreis Prof. Mitrić konnte durch die Kombination von Experiment und

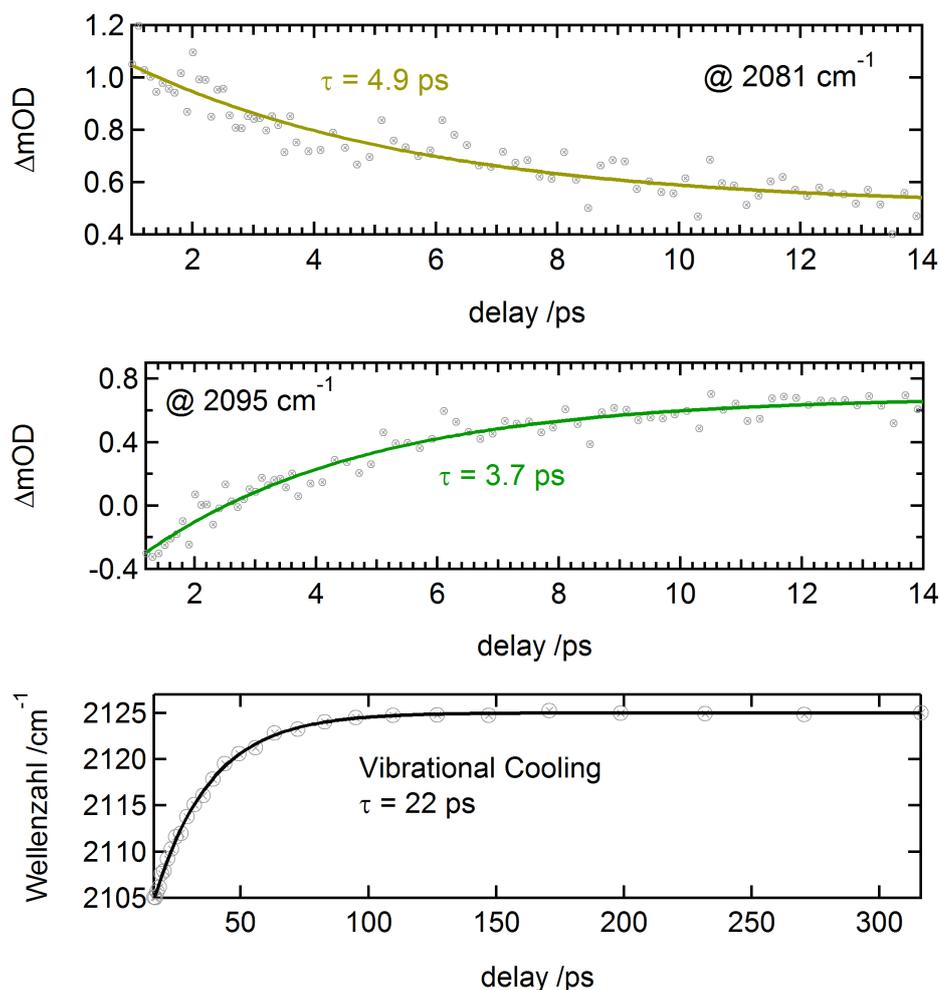


Abbildung 9.19: Zeitliches Verhalten ausgewählter infrarotaktiver Signale im Bereich von 2080-2095 cm^{-1} . Ebenso ist der Prozess des Vibrational Cooling der sich ausbildenden Bande bei 2126 cm^{-1} dargestellt. Neben den experimentellen Daten (Kreise) sind die durch exponentielle Fits erhaltenen Zeitkonstanten gezeigt.

Theorie ein stimmiges Bild der Photoreaktionen von Benzocyclobuten-1,2-dion nach Anregung mit 300 nm entwickelt werden. Innerhalb von $\tau = 280$ fs wird zunächst der S_1 -Zustand durch IC bevölkert (vgl. Abbildung 9.20). Mit der selben Zeitkonstante bildet sich das Benzocyclopropenon durch Abspaltung eines CO Moleküls. Das BCP deaktiviert weiter mit Zeitkonstanten von 6 und 32 ps zu unbekanntem Produkten.

Mit einer Zeitkonstante von ~ 5 ps werden parallel das Singulett-Oxocarben und das Bisketen gebildet, wie es auch in der Literatur vorgeschlagen wurde.^[368] Das Carben geht mit einer Zeitkonstante von 17 ps ein ISC zum Triplett-Oxocarben ein, welches auf einer Zeitskala > 4 ns deaktiviert. Das schwingungsangeregte Bisketen, welches an den charakteristischen Carbonylschwingungen bei 2068 und 2126 cm^{-1} identifiziert werden kann, zeigt eine Blauverschiebung der beiden Schwingungsbanden.

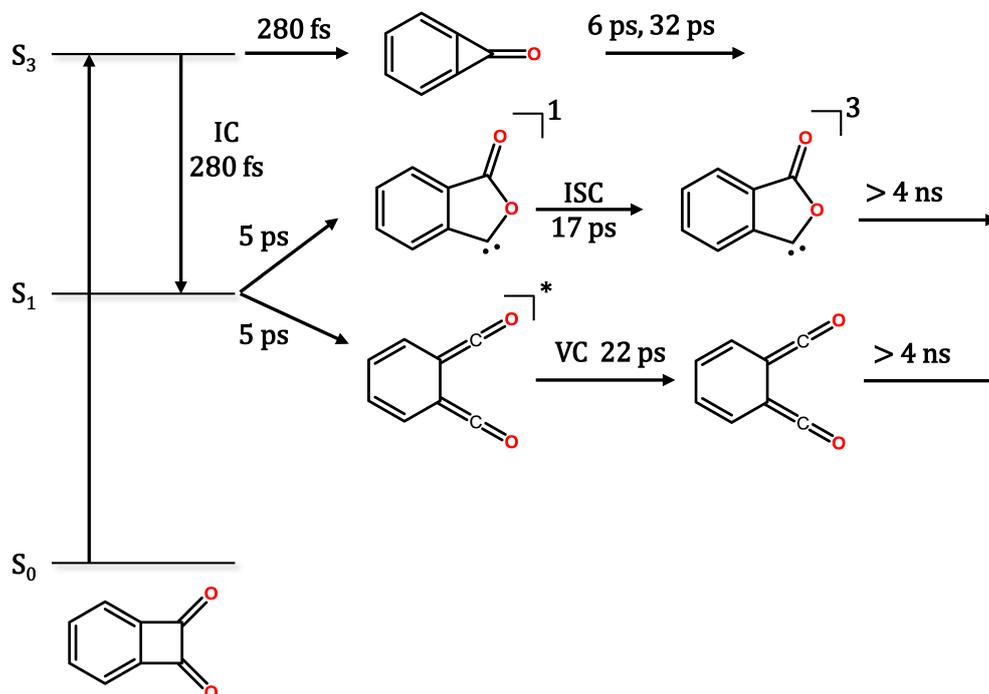


Abbildung 9.20: Modell zur Beschreibung der photophysikalischen Deaktivierungsprozesse und photochemischen Reaktionen von Benzocyclobuten-1,2-dion nach Anregung mit 300 nm.

Dieser Prozess des Vibrational Cooling läuft mit einer Zeitskala von 22 ps ab. Die UV/Vis-Experimente bringen eine neue Spezies hervor, die ein Absorptionsmaximum bei ca. 480 nm hat. Das Produkt könnte aus dem Triplett-Oxacarben gebildet werden ($\tau > 4$ ns). Ein Kandidat für das neu gebildete Produkt wäre das Carbendimer, wobei dieses aufgrund der hohen Verdünnung des Vorläufermoleküls BCBD nicht gebildet werden sollten.

Die transienten UV/IR- und UV/Vis-Experimente mit ultraschneller Auflösung konnten erstmals die Ringöffnungsreaktion des BCBD nach Photoanregung in Echtzeit auflösen. Durch Rechnungen konnten verschiedene Photoprodukte identifiziert werden und ein Modell zur Beschreibung der photophysikalischen Deaktivierungsprozesse und photochemischen Reaktionen des BCBD entwickelt werden.

10 Kapitel 10

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erfolgreich eine neue Gasphasen-Apparatur für Photoelektronen-Imaging-Experimente simuliert, aufgebaut und in Verbindung mit einem ps-Lasersystem in Betrieb genommen. Die Funktionstüchtigkeit der Apparatur wurde durch erste Experimente, inklusive der Aufnahme von Photoelektronenimages, bestätigt. Die Apparatur stellt für die Zukunft ein großes Potential dar, um detaillierte Einblicke in photophysikalische Deaktivierungsprozesse isolierter Moleküle zu erlangen. Die kompakte Bauweise erlaubt eine nachträgliche Erweiterung für Photolyse- oder Laserablationsexperimente.

Neben dem Aufbau der Apparatur stand die Aufklärung der Dynamik angeregter Zustände von aromatischen Heterocyclen und Pyrenen im Fokus dieser Arbeit. Die untersuchten Moleküle wurden durch Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation in einem Molekularstrahlexperiment sowohl zeit-, als auch frequenz aufgelöst untersucht. In Ergänzung wurden Rechnungen durchgeführt, die größtenteils durch die Arbeitsgruppen von Prof. Mitrić und Prof. Engels erfolgten.

Als Teil einer ausführlichen Studie über Naphthalin-haltige Carbonyle wurde das 1,8-Naphthalimid untersucht. Der Ursprung in den S_1 $^1A_1(\pi\pi^*)$ -Zustand wurde bei 30082 cm^{-1} gefunden. Zusätzlich konnten einige vibronische Banden des angeregten Zustands spektral aufgelöst und größtenteils totalsymmetrischen Moden zugeordnet werden. Die Lebensdauer der einzelnen Banden beträgt ca. 15 ps und ist damit unabhängig von der Anregungsenergie innerhalb des S_1 -Zustands. Zusätzlich wurde ein konstanter Offset zu langen Verzögerungszeiten hin beobachtet, der auf die Population eines Triplett-Zustands zurückgeführt werden kann. Mit Hilfe von nichtadiabatischen Dynamik Simulationen konnte die Deaktivierung wie folgt aufgeklärt werden. Zunächst findet eine El-Sayed erlaubtes Intersystem Crossing (ISC) $T_4(n\pi^*) \leftarrow S_1(\pi\pi^*)$ mit einer Zeitkonstante von ca. 15 ps statt, gefolgt von sehr schneller Innerer Umwandlung (IC) innerhalb der Triplett-Umgebung $T_1(\pi\pi^*) \leftarrow T_4(n\pi^*)$.

Neben den aromatischen Carbonylverbindungen wurde ein N-Heterocyclisches Car-

ben, das 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolin-2-yliden, in der Gasphase untersucht. Das Molekül zeigt eine unstrukturierte Absorptionsbande beginnend bei ca. 39000 cm^{-1} . Der S_1 -Zustand des Carbens zerfällt bei der Anregung mit 254.8 nm mit einer Zeitkonstante von ca. 130 ps , die bei einer höheren Anregungsenergie von 240 nm nur noch 47 ps beträgt. Die beobachtete Zeitkonstante kann auf ein El-Sayed erlaubtes ISC $T_3(\pi\pi_C^*) \leftarrow S_1(n\pi_C^*)$ zurückgeführt werden, dem sich eine schnelle IC in den T_1 anschließt. Die Abhängigkeit der Lebensdauer kann durch die größere Zustandsdichte bei energetisch höherer Anregung erklärt werden. Ein zusätzlicher, langlebiger Offset stellt die Ionisation aus dem T_1 dar, der auf der Zeitskala des Experiments nicht weiter deaktiviert. Während der Durchführung der Experimente wurde eine neue Spezies mit der Masse $m/z = 196$ gefunden, die durch Infrarot-Spektroskopie, Rechnungen und Vergleich mit Benzimidazolon, dem Oxidationsprodukt 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolon zugeordnet werden konnte. Die Entdeckung ist erstaunlich, da es in früheren Experimenten nicht als Reaktionsprodukt des Carbens mit Sauerstoff oder Wasser beobachtet wurde. Das Harnstoffderivat zeigt ein sehr strukturiertes REMPI Spektrum, dessen S_1 -Ursprung bei 36951 cm^{-1} gefunden wurde. Die Lebensdauer der angeregten Zustände hängt sehr stark von der Überschussenergie innerhalb des S_1 -Zustands ab. Am Ursprung ist die Lebensdauer deutlich größer als 3 ns , sinkt jedoch bei $+2030\text{ cm}^{-1}$ auf 620 ps und auf bis zu 30 ps bei $+4708\text{ cm}^{-1}$ ab. Die schnelle Abnahme der Lebensdauer zeigt den Zugang zu einem schnellen Deaktivierungsprozess, der mit großer Wahrscheinlichkeit einer Inneren Umwandlung in den Grundzustand zugeschrieben werden kann.

In einer kombinierten theoretischen und experimentellen Studie konnte das Pyrendimer in der Gasphase untersucht werden. Das Pyrendimer zeigt eine breite Absorptionsbande um 340 nm , die gut durch die Rechnungen beschrieben wird. Durch zeitaufgelöste Scans konnte im Pyrendimer eine erste schnelle Deaktivierung mit einer Zeitkonstante von 6 ps beobachtet werden, die auf die Excimerbildung zurückgeführt werden kann und durch Schwingungsenergieumverteilung erfolgt. Die Simulationen in der Gasphase unterstützen die experimentellen Befunde. Sie bringen zwei Kanäle der Excimerbildung hervor. Der erste verläuft mit einer sehr schnellen Zeitkonstante, wobei ein lokales Energieminimum nahe der Franck-Condon Region erreicht wird. Der zweite verläuft entlang einer Schwingung mit großen Amplituden, bei der die Monomere aus der im Grundzustand energetisch günstigsten parallelverschobenen in eine gestackte Geometrie übergehen. Die Schwingung wird auf einer Zeitskala von 5 ps gedämpft und steht damit in sehr guter Übereinstimmung zu der experimentell gefundenen Zeitkonstante von 6 ps .

Zudem wurde das 2-Hydroxypyren spektroskopisch untersucht. Der Ursprung in den S_1 -Zustand liegt bei 26587 cm^{-1} , der in den S_2 -Zustand bei 30939 cm^{-1} . Letzterer deaktiviert unterhalb der Zeitauflösung des Experiments durch IC in den langlebigen

S_1 , der im Rahmen der Experimente keine Deaktivierung zeigt. Das 2-Hydroxypyren-dimer zeigt zwei breite Absorptionsbanden bei 26355 cm^{-1} und 27683 cm^{-1} . Nach Anregung der beiden Banden ist eine schnelle Deaktivierung mit einer Zeitkonstante von 4 ps zu beobachten, die wahrscheinlich auf IC zurückzuführen ist und der ein langlebiger Offset folgt.

In Analogie zum 1,8-Naphthalimid wurde das *N*-Methyl-phthalimid in der Gasphase untersucht. Erstmals konnte die vibronische Struktur des $S_5(\pi\pi^*)$ Zustands aufgelöst werden. Der Ursprung wurde bei 42983 cm^{-1} beobachtet. Das Spektrum lässt durch die Ähnlichkeit zu einem Grundzustands-Ramanspektrum und der Tatsache, dass der Null-Null-Übergang am intensivsten ist darauf schließen, dass sich die Geometrie beim Übergang nur geringfügig ändert. Zeitaufgelöste Experimente zeigen lediglich einen gaussförmigen Verlauf und weisen auf einen Deaktivierungsprozess unterhalb der zeitlichen Auflösung des ps-Setups hin, obwohl das Absorptionsverhalten Zeitkonstanten im ps-Bereich erwarten lässt. Im Bereich des $S_3(\pi\pi^*)$ -Zustands konnte aufgrund der geringen Oszillatorstärke nur eine unstrukturierte Bande bei ca. 293 nm beobachtet werden.

Für das Xanthon konnte der $S_2(\pi\pi^*)$ -Zustand spektral und erstmals auch zeitaufgelöst in der Gasphase untersucht werden. Der Ursprung wurde bei 30722 cm^{-1} gefunden. Die vibronische Struktur konnte mittels TD-DFT Rechnungen totalsymmetrischen Schwingungen zugeordnet werden. Die zeitaufgelösten Experimente zeigen, dass die Deaktivierung in der Gasphase über zwei Stufen verläuft, bevor ein langlebiger Zustand bevölkert wird. Letzterer besteht auch noch nach mehreren ns und deaktiviert damit nicht auf der Zeitskala des Experiments. Aufgrund der literaturbekannten langen Phosphoreszenzlebensdauer von Xanthon kann der langlebige Offset der Bevölkering des T_1 -Zustands zugeschrieben werden. Die erste ermittelte Zeitkonstante liegt unterhalb der Auflösung des ps-Setups. Die zweite Zeitkonstante beträgt, unabhängig von der Anregungswellenlänge ca. 20 ps. Trotz Literaturrechnungen können die Ergebnisse nicht eindeutig einem der beiden Literaturmodelle zugeordnet werden. Prinzipiell ist es möglich, dass zunächst ein sehr schnelles ISC in die Triplett-Umgebung und anschließend eine langsamere IC erfolgt. Andererseits kann es auch zuerst zu einer IC $S_1 \leftarrow S_2$ kommen und danach zu einem ISC in den T_1 -Zustand. Photoelektronen-Imaging Experimente mit der im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebauten Apparatur können entscheidende Hinweise zur endgültigen Aufklärung der Dynamik geben.

Für das dem Xanthon strukturell ähnliche Molekül Chromon konnte der $S_2(\pi\pi^*)$ -Zustand in einem REMPI Spektrum aufgelöst werden. Der Ursprung in diesen Zustand wurde bei 33864 cm^{-1} gefunden. Die relative energetische Lage der beobachteten vibronischen Zustände ähnelt dabei sehr der des entsprechenden Zustands im Xanthon. Zeitaufgelöste Messungen zeigen einen gaussförmigen Verlauf, der auf eine

Deaktivierung unterhalb der Auflösung des Experiments hinweist.

Für das Benzocyclobuten-1,2-dion konnte durch transiente UV/IR- und UV/Vis-Experimente in Dichlormethan die Ringöffnungsreaktion erstmals in Echtzeit verfolgt werden. Durch Kombination mit Rechnungen konnten verschiedene Photoprodukte identifiziert werden. Der erste Schritt nach der Anregung mit 300 nm ist die ultraschnelle Ausbildung eines durch CO-Verlust gebildeten Benzocyclopropenons. Die Zeitkonstante beträgt 280 fs, wobei parallel mit der gleichen Zeitkonstante eine Innere Umwandlung ($S_1 \leftarrow S_3$) stattfindet. Ausgehend vom S_1 -Zustand wird ein Bisketen mit einer Zeitkonstante von 5 ps gebildet. Das schwingungsangeregte Bisketen erfährt anschließend ein Vibrational Cooling (22 ps) bevor es langsam deaktiviert (>4 ns). Parallel zur Ringöffnungsreaktion wird ein Singulett-Oxacarben gebildet (5 ps), das anschließend ein ISC zum Triplett-Oxacarben (18 ps) durchläuft.

11

Kapitel 11

Summary

In the presented work a new gas phase apparatus for photoelectron imaging experiments was successfully simulated, constructed and together with a ps laser system put into operation. The functional efficiency was tested by first experiments, a first photoelectron image was recorded. The apparatus has a big potential to get additional insights into the photophysical properties of isolated molecules in the future. The compact design allows to expand the setup for photolysis or laser ablation experiments.

Besides the building of the new apparatus, the focus of this work was set to elucidate the excited state dynamics of selected aromatic heterocycles and pyrenes. The examined molecules were investigated by frequency- and time-resolved resonance enhanced multi photon ionisation spectroscopy using a molecular beam experiment. In addition, calculations were performed, mostly by members of the groups of Prof. Mitić and Prof. Engels from the university of Würzburg.

As part of a detailed study on naphthalene-containing carbonyl compounds, the molecule 1,8-naphthalimide was investigated. The origin of the S_1 $^1A_1(\pi\pi^*)$ state was found at 30082 cm^{-1} . Moreover, several vibronic bands could be resolved and were mostly assigned to totally symmetric modes. The lifetime of the individual vibronic bands was found to be around 15 ps and is not dependent on the excitation energy. In addition, a constant and long-lived offset resulting from population of a triplet state was found. With the aid of nonadiabatic dynamics simulations the deactivation could be elucidated as follows. Initially an El-Sayed allowed intersystem crossing $T_4(n\pi^*) \leftarrow S_1(\pi\pi^*)$ occurs in which the time constant is around 15 ps. This is followed by an ultrafast internal conversion in the triplet manifold ($T_1(\pi\pi^*) \leftarrow T_4(n\pi^*)$).

In addition to the aromatic carbonyl compounds, the N-heterocyclic carbene 1,3-di-*tert*-butyl-imidazolin-2-ylidene was investigated in the gas phase. It shows a broad and structureless absorption starting around 39000 cm^{-1} . The S_1 state deactivates at 254.8 nm excitation with a time constant of around 130 ps, which is only 47 ps at

240 nm excitation. The observed time constant is assigned to an El-Sayed allowed ISC $T_3(\pi\pi_C^*) \leftarrow S_1(n\pi_C^*)$ followed by fast IC to the T_1 . The dependence of the lifetime is explained by a higher density of states at higher excitation energies. A long-lived offset is assigned to ionisation out of the T_1 , which does not deactivate on the timescale of the experiment. While performing the experiments a new species at $m/z = 196$ was found. Based on infrared spectroscopy, calculations and the comparison to benzimidazolone it was assigned to the oxidation product 1,3-Di-*tert*-butyl-imidazolone. The finding of this species is surprising, because in previous studies it was not found as a product in reactions of the carbene with oxygen or water. The urea derivative shows a well-resolved REMPI spectrum and the origin of its S_1 state is located at 36951 cm^{-1} . The lifetime of the excited state is strongly dependent on the excess energy. At the origin the lifetime is longer than 3 ns, but drops to 620 ps at $+2030\text{ cm}^{-1}$ and further to 30 ps at $+4708\text{ cm}^{-1}$. This drastic drop indicates the access to a very fast deactivation process, that is most likely assigned to internal conversion back to the ground state.

In a combined theoretical and experimental study the pyrene dimer was investigated. The dimer shows a broad absorption around 340 nm, which is well described by the calculations. Time-resolved scans show a fast deactivation (6 ps), which is assigned to the excimer formation process. The decay is due to internal vibrational energy redistribution based on a rearrangement from a parallel displaced to a stacked dimer. The simulations in the gas phase support the experimental findings. They show two excimer formation channels. One proceeds ultrafast to a local minimum near the Franck-Condon region. The other one proceeds along a degree of freedom at which the dimer changes its geometry from a parallel displaced configuration, which is energetically favoured in the ground state, to a stacked geometry. The vibration is damped on a timescale of 5 ps and is therefore concomitant with the experimentally found time constant of 6 ps.

Furthermore, the 2-hydroxypyrene was investigated. The origin of the S_1 is located at 26587 cm^{-1} and the origin of the S_2 at 30939 cm^{-1} . The latter deactivates on a time scale shorter than the temporal resolution of the setup via IC to the S_1 , which only shows a long-lived offset in time-resolved experiments. The 2-hydroxypyrene dimer shows two broad absorption bands at 26355 cm^{-1} and 27683 cm^{-1} . Excitation of the two bands gives a fast deactivation (4 ps), presumably internal conversion, before an offset is visible.

Analogous to the 1,8-Naphthalimide the *N*-methyl-phthalimide was also investigated in the gas phase. For the first time the vibronic structure of the $S_5(\pi\pi^*)$ state could be resolved. The origin was found at 42983 cm^{-1} . The spectrum is very similar to a ground-state Raman spectrum and furthermore the zero-zero transition is the most intense band. For this reason the geometry should not change significantly during the excitation. Time-resolved experiments only show a gaussian-like curve and indicate a

deactivation faster than the time resolution of the setup, although, by reason of the spectrum, time-constants in the ps-regime were expected.

For xanthone the $S_2(\pi\pi^*)$ state was spectrally and for the first time in the gas phase also temporally resolved. The origin was found at 30722 cm^{-1} . The vibronic structure was assigned to totally symmetric modes based on TD-DFT calculations. Time-resolved experiments show a two-step deactivation process and a long-lived offset. The offset is still present after nanoseconds and is assigned to the population of the T_1 state in accordance with the literature-known phosphorescence. The first time constant found in the experiment is shorter than the time resolution of the setup. The second time constant is, independent of the excitation energy, around 20 ps. Despite the comparison to literature calculations the results could not be assigned to one of the models described in the literature. It is possible that ultrafast ISC into the triplet manifold is the first step of the deactivation followed by occurrence of slow internal conversion to the T_1 . On the other hand IC ($S_1 \leftarrow S_2$) could be the first step that is followed by ISC. Photoelectron imaging experiments with the newly constructed gas phase apparatus might provide significant details to identify the excited state dynamics.

For chromone, a molecule that is very similar to xanthone, the $S_2(\pi\pi^*)$ state was spectrally resolved in a REMPI experiment. The origin was found at 33864 cm^{-1} . The relative energetic positions of the observed vibronic bands is very similar to those in xanthone. Time-resolved experiments show a gaussian-like curve that indicates a deactivation shorter than the time resolution of the setup.

Transient UV/IR- and UV/Vis-experiments revealed the ring-opening of benzocyclobutene-1,2-dione in dichloromethane in real time for the first time. With the aid of calculations several photoproducts were identified. The first step after excitation with a 300 nm pulse is the formation of benzocyclopropanone, which occurs through the loss of CO. The time constant was found to be 280 fs. With the same time constant, IC ($S_1 \leftarrow S_3$) is observed. After IC a vibrationally hot bisketene is formed (5 ps), which shows vibrational cooling (22 ps) and further deactivates very slow (>4 ns). Parallel to the ring-opening reaction, a singulett-oxacarbene is formed (5 ps), which passes through ISC to the triplet manifold (18 ps).

Literaturverzeichnis

- [1] H.-C. Schmitt, M. Flock, E. Welz, B. Engels, H. Schneider, U. Radius, I. Fischer, Electronic Structure and Excited-State Dynamics of an Arduengo-Type Carbene and its Imidazolone Oxidation Product, *Chemistry A European Journal*, **23**(13), (2017), 3084–3090.
- [2] T. Gerbich, H.-C. Schmitt, I. Fischer, R. Mitric, J. Petersen, Dynamics of Isolated 1,8-Naphthalimide and N-Methyl-1,8-naphthalimide: An Experimental and Computational Study, *The Journal of Physical Chemistry A*, **120**(13), (2016), 2089–2095.
- [3] T. Gerbich, H.-C. Schmitt, I. Fischer, J. Petersen, J. Albert, R. Mitric, Time-Resolved Study of 1,8-Naphthalic Anhydride and 1,4,5,8-Naphthalene-tetracarboxylic Dianhydride, *The Journal of Physical Chemistry A*, **119**(23), (2015), 6006–6016.
- [4] P. Constantinidis, H.-C. Schmitt, I. Fischer, B. Yan, A. M. Rijs, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from bimolecular reactions of phenyl radicals at high temperatures, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**(43), (2015), 29064–29071.
- [5] J. Böhnke, H. Braunschweig, P. Constantinidis, T. Dellermann, W. C. Ewing, I. Fischer, K. Hammond, F. Hupp, J. Mies, H.-C. Schmitt, A. Vargas, Experimental Assessment of the Strengths of B-B Triple Bonds, *Journal of the American Chemical Society*, **137**(5), (2015), 1766–1769.
- [6] S. Bhunia, S. Forster, N. Vyas, H.-C. Schmitt, A. K. Ojha, Direct visual evidence of end-on adsorption geometry of pyridine on silver surface investigated by surface enhanced Raman scattering and density functional theory calculations, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **151**, (2015), 888–894.
- [7] F. Schönfeld, R. Wirthensohn, H.-C. Schmitt, P. Constantinidis, I. Fischer, K. Müller-Buschbaum, Tuning of the dimensional linkage from the complex to the framework by thermal conversion in the system Fe/Cl/piperazine, *Dalton Transactions*, **43**(41), (2014), 15398–15406.

- [8] J. Auerswald, B. Engels, I. Fischer, T. Gerbich, J. Herterich, A. Krueger, M. Lang, H.-C. Schmitt, C. Schon, C. Walter, The electronic structure of pyracene: a spectroscopic and computational study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**(21), (2013), 8151–8161.
- [9] G. D. Scholes, T. Mirkovic, D. B. Turner, F. Fassioli, A. Buchleitner, Solar light harvesting by energy transfer: from ecology to coherence, *Energy & Environmental Science*, **5**(11), (2012), 9374–9393.
- [10] G. R. Fleming, G. S. Schlau-Cohen, K. Amarnath, J. Zaks, Design principles of photosynthetic light-harvesting, *Faraday Discussions*, **155**(0), (2012), 27–41.
- [11] B. F. Milne, Y. Toker, A. Rubio, S. B. Nielsen, Unraveling the Intrinsic Color of Chlorophyll, *Angewandte Chemie International Edition*, **54**(7), (2015), 2170–2173.
- [12] M. A. Green, Photovoltaic principles, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **14**(1), (2002), 11–17.
- [13] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen, Auswertungstabellen zur Energiebilanz der Bundesrepublik Deutschland 1990 bis 2015, Stand 07/2016, aufgerufen am 03.04.2017 unter: <http://www.umweltbundesamt.de/daten/energiebereitstellung-verbrauch/stromverbrauch>.
- [14] J. A. Davies, L. E. Whalley, K. L. Reid, Probing the origins of vibrational mode specificity in intramolecular dynamics through picosecond time-resolved photoelectron imaging studies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**(7), (2017), 5051–5062.
- [15] T. Förster, K. Kasper, Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **59**(10), (1955), 976–980.
- [16] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2 - Experimentelle Techniken, Kap. 4: Laserspektroskopie in Molekularstrahlen*, S. 141 ff., 6. Auflage (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013).
- [17] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie, Kap. 9.3.8: Spektroskopie von Molekülen in Überschallstrahlen*, S. 359 ff., 2. Auflage (Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Wiesbaden, 1995).
- [18] A. Kantrowitz, J. Grey, A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical, *Review of Scientific Instruments*, **22**(5), (1951), 328–332.

- [19] G. B. Kistiakowsky, W. P. Slichter, A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part II. Experimental, *Review of Scientific Instruments*, **22**(5), (1951), 333–337.
- [20] R. E. Smalley, L. Wharton, D. H. Levy, Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets, *Accounts of Chemical Research*, **10**(4), (1977), 139–145.
- [21] A. M. Ellis, M. Feher, T. G. Wright, *Electronic and Photoelectron Spectroscopy - Fundamentals and Case Studies, Kap. 8.2: Supersonic Jets, S.68 ff.* (Cambridge University Press, New York, 2005).
- [22] I. V. Hertel, W. Radloff, Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters, *Reports on Progress in Physics*, **69**(6), (2006), 1897.
- [23] J. Giegerich, *Velocity-Map-Imaging Studien an reaktiven Intermediaten: Fulvenallen, C₃H₂ Isomere und Alkylradikale*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg 2015.
- [24] B. Whitaker (Herausgeber), *Imaging in Molecular Dynamics - Technology and Applications* (Cambridge University Press, 2003).
- [25] A. Stolow, A. E. Bragg, D. M. Neumark, Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy, *Chemical Reviews*, **104**(4), (2004), 1719–1758.
- [26] K. Levenberg, A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, *Quarterly of Applied Mathematics*, **2**(2), (1944), 164–168.
- [27] D. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **11**(2), (1963), 431–441.
- [28] J. M. Köhler, *Dynamik der angeregten Zustände Bor-haltiger pi-Systeme und Donor-substituierter Truxenone*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg 2011.
- [29] T. Gerbich, *Pikosekunden-zeitaufgelöste Deaktivierungsprozesse in isolierten Molekülen: Fluorenol, NDCA, Me-NI und NTCDA*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg 2015.
- [30] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle - Eine Einführung, Kap. 5.6: Elektronische Prozesse in vielatomigen Molekülen, S. 218 ff., 2. Auflage* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1992).

- [31] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds - From Concepts to Practice (Postgraduate Chemistry Series), Kap. 2.1: Photophysical processes, S. 25 ff.*, 1. Auflage (John Wiley & Sons Ltd., United Kingdom, 2009).
- [32] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, Kap. 1: Spectroscopy in the Visible and UV regions, S.1 ff.* (VCH Publishers, Inc., 1995).
- [33] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, Kap. 5: Photophysical Processes, S. 243 ff.* (VCH Publishers, Inc., 1995).
- [34] G. B. Kistiakowsky, C. S. Parmenter, Effects of Pressure on Fluorescence and Intersystem Crossing in Benzene Vapor, *The Journal of Chemical Physics*, **42**(8), (1965), 2942–2948.
- [35] J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation - An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy, Kap. 9.6: Radiationless Transitions, S. 285 ff.*, 2. Auflage (MIT Press, Cambridge, 1986).
- [36] E. S. Yeung, C. B. Moore, Predissociation model for formaldehyde, *The Journal of Chemical Physics*, **60**(5), (1974), 2139–2147.
- [37] K. L. Reid, Picosecond time-resolved photoelectron spectroscopy as a means of gaining insight into mechanisms of intramolecular vibrational energy redistribution in excited states, *International Reviews in Physical Chemistry*, **27**(4), (2008), 607–628.
- [38] A. Callegari, T. R. Rizzo, State-to-state unimolecular reaction dynamics of highly vibrationally excited molecules, *Chemical Society Reviews*, **30**(4), (2001), 214–225.
- [39] T. Uzer, W. H. Miller, Theories of intramolecular vibrational energy transfer, *Physics Reports*, **199**(2), (1991), 73–146.
- [40] T. Baer, W. H. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics - Theory and Experiments, Kap. 4: State Preparation and Intramolecular Vibrational Energy Redistribution, S. 67 ff.* (Oxford University Press, Inc., 1996).
- [41] D. Boyall, K. L. Reid, Modern studies of intramolecular vibrational energy redistribution, *Chemical Society Reviews*, **26**(3), (1997), 223–232.
- [42] C. V. Shank, E. P. Ippen, O. Teschke, Sub-picosecond relaxation of large organic molecules in solution, *Chemical Physics Letters*, **45**(2), (1977), 291–294.

- [43] J. P. Maier, A. Seilmeier, A. Laubereau, W. Kaiser, Ultrashort vibrational population lifetime of large polyatomic molecules in the vapor phase, *Chemical Physics Letters*, **46**(3), (1977), 527–530.
- [44] A. J. Taylor, D. J. Erskine, C. L. Tang, Femtosecond vibrational relaxation of large organic molecules, *Chemical Physics Letters*, **103**(5), (1984), 430–435.
- [45] J. C. Owrum, D. Raftery, R. M. Hochstrasser, Vibrational Relaxation Dynamics in Solutions, *Annual Review of Physical Chemistry*, **45**(1), (1994), 519–555.
- [46] P. Carbonniere, C. Pouchan, R. Improta, Intramolecular vibrational redistribution in the non-radiative excited state decay of uracil in the gas phase: an ab initio molecular dynamics study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**(17), (2015), 11615–11626.
- [47] E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, Ultrafast Vibrational Dynamics of Hydrogen Bonds in the Condensed Phase, *Chemical Reviews*, **104**(4), (2004), 1887–1914.
- [48] T. Elsaesser, W. Kaiser, Vibrational and Vibronic Relaxation of Large Polyatomic Molecules in Liquids, *Annual Review of Physical Chemistry*, **42**(1), (1991), 83–107.
- [49] E. T. Nibbering, H. Fidder, E. Pines, ULTRAFAST CHEMISTRY: Using Time-Resolved Vibrational Spectroscopy for Interrogation of Structural Dynamics, *Annual Review of Physical Chemistry*, **56**(1), (2005), 337–367.
- [50] Y. Zhang, J. Chen, B. Kohler, Hydrogen Bond Donors Accelerate Vibrational Cooling of Hot Purine Derivatives in Heavy Water, *The Journal of Physical Chemistry A*, **117**(31), (2013), 6771–6780.
- [51] W. Siebrand, Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. I. Calculation of Franck-Condon Factors, *The Journal of Chemical Physics*, **46**(2), (1967), 440–447.
- [52] W. Siebrand, Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. II. Triplet-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons, *The Journal of Chemical Physics*, **47**(7), (1967), 2411–2422.
- [53] W. Siebrand, D. F. Williams, Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. III. Anharmonicity, Isotope Effects, and Singlet-to-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons, *The Journal of Chemical Physics*, **49**(4), (1968), 1860–1871.
- [54] R. Englman, J. Jortner, The energy gap law for radiationless transitions in large molecules, *Molecular Physics*, **18**(2), (1970), 145–164.

- [55] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry, Kap. 6: Photophysical Radiationless Transitions* (University Science Books, Sausalito, California, 1991).
- [56] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction* (University Science Books, Sausalito, California, 2009).
- [57] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules, Kap. 4: Potential Energy Surfaces: Barriers, Minima, and Funnelns*, S. 179 ff. (VCH Publishers, Inc., 1995).
- [58] W. Domcke, D. R. Yarkony, Role of Conical Intersections in Molecular Spectroscopy and Photoinduced Chemical Dynamics, *Annual Review of Physical Chemistry*, **63**(1), (2012), 325–352.
- [59] J. von Neumann, E. P. Wigner, Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen, in *The Collected Works of Eugene Paul Wigner: Part A: The Scientific Papers* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993), S. 294–297.
- [60] E. Teller, The Crossing of Potential Surfaces., *The Journal of Physical Chemistry*, **41**(1), (1937), 109–116.
- [61] T. Baer, W. H. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics - Theory and Experiments, Kap. 10: The Dissociation of Small and Large Clusters*, S. 369 ff. (Oxford University Press, Inc., 1996).
- [62] J. R. Hetzler, M. P. Casassa, D. S. King, Product energy correlations in the dissociation of overtone excited nitric oxide dimer, *The Journal of Physical Chemistry*, **95**(21), (1991), 8086–8095.
- [63] H. Krause, B. Ernstberger, H. J. Neusser, Decay Kinetics and Binding Energies of Benzene Clusters, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **96**(9), (1992), 1183–1187.
- [64] E. W. Becker, K. Bier, W. Henkes, Strahlen aus kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum, *Zeitschrift für Physik*, **146**(3), (1956), 333–338.
- [65] M. R. Topp, Dynamics and structure of aromatic molecular van der Waals complexes, *International Reviews in Physical Chemistry*, **12**(1), (1993), 149–204.
- [66] O. F. Hagena, W. Obert, Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas, *The Journal of Chemical Physics*, **56**(5), (1972), 1793–1802.

- [67] M. Schmitt, U. Henrichs, H. Müller, K. Kleinermanns, Intermolecular vibrations of the phenol dimer revealed by spectral hole burning and dispersed fluorescence spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics*, **103**(23), (1995), 9918–9928.
- [68] J. Purnell, S. Wei, S. A. Buzza, A. W. Castleman, Formation of protonated ammonia clusters probed by a femtosecond laser, *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(48), (1993), 12530–12534.
- [69] S. Tsuzuki, A. Fujii, Nature and physical origin of CH π interaction: significant difference from conventional hydrogen bonds, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**(19), (2008), 2584–2594.
- [70] K. S. Kim, P. Tarakeshwar, J. Y. Lee, Molecular Clusters of π -Systems: Theoretical Studies of Structures, Spectra, and Origin of Interaction Energies, *Chemical Reviews*, **100**(11), (2000), 4145–4186.
- [71] R. Podeszwa, K. Szalewicz, Physical origins of interactions in dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**(19), (2008), 2735–2746.
- [72] M. A. Slifkin, Charge Transfer and Excimer Formation, *Nature*, **200**(4908), (1963), 766–767.
- [73] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)* (Elsevier Inc., San Diego, 2011).
- [74] H. Saigusa, E. C. Lim, Excimer Formation in van der Waals Dimers and Clusters of Aromatic Molecules, *Accounts of Chemical Research*, **29**(4), (1996), 171–178.
- [75] W. T. Yip, D. H. Levy, Excimer/Exciplex Formation in van der Waals Dimers of Aromatic Molecules, *The Journal of Physical Chemistry*, **100**(28), (1996), 11539–11545.
- [76] R. B. Cundall, D. A. Robinson, Primary photophysical processes in benzene. Part 1.-Singlet state studies, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **68**(0), (1972), 1133–1144.
- [77] K. Diri, A. I. Krylov, Electronic States of the Benzene Dimer: A Simple Case of Complexity, *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**(1), (2012), 653–662.
- [78] M. Kolaski, C. R. Arunkumar, K. S. Kim, Aromatic Excimers: Ab Initio and TD-DFT Study, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **9**(1), (2013), 847–856.

- [79] M. Miyazaki, M. Fujii, Real time observation of the excimer formation dynamics of a gas phase benzene dimer by picosecond pump-probe spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**(39), (2015), 25989–25997.
- [80] H. Saigusa, M. Itoh, Dimer-excimer transformation of fluorene in a supersonic expansion, *The Journal of Physical Chemistry*, **89**(25), (1985), 5486–5488.
- [81] C. J. Schon, *Photodissoziation von Uracil*, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg 2007.
- [82] C. Utsunomiya, T. Kobayashi, S. Nagakura, Photoelectron Angular Distribution Measurements for Some Pyridines, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **51**(12), (1978), 3482–3484.
- [83] I. Yamazaki, K. Sushida, H. Baba, Vapor-phase fluorescence emissions of pyridine and its methyl derivatives: Excitation-energy dependence of nonradiative electronic relaxation, *The Journal of Chemical Physics*, **71**(1), (1979), 381–387.
- [84] Z.-L. Cai, J. R. Reimers, The Low-Lying Excited States of Pyridine, *The Journal of Physical Chemistry A*, **104**(36), (2000), 8389–8408.
- [85] I. Yamazaki, T. Muraio, K. Yoshihara, M. Fujita, K. Sushida, H. Baba, Picosecond fluorescence decays from vibrational levels in the $S_1(n,\pi^*)$ state of pyridine vapor, *Chemical Physics Letters*, **92**(4), (1982), 421 – 424.
- [86] T. G. Dietz, M. A. Duncan, M. G. Liverman, R. E. Smalley, Resonance enhanced two-photon ionization studies in a supersonic molecular beam: Bromobenzene and iodobenzene, *The Journal of Chemical Physics*, **73**(10), (1980), 4816–4821.
- [87] J. Hager, M. A. Smith, S. C. Wallace, Autoionizing Rydberg structure observed in the vibrationally selective, two-color, threshold photoionization spectrum of jet-cooled aniline, *The Journal of Chemical Physics*, **83**(9), (1985), 4820–4822.
- [88] W. E. Sinclair, D. W. Pratt, Structure and vibrational dynamics of aniline and aniline-Ar from high resolution electronic spectroscopy in the gas phase, *The Journal of Chemical Physics*, **105**(18), (1996), 7942–7956.
- [89] J. C. D. Brand, D. R. Williams, T. J. Cook, Vibrational analysis of the first ultra-violet band system of aniline, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **20**(4), (1966), 359 – 380.
- [90] T. Gerbich, J. Herterich, J. Köhler, I. Fischer, Time-Domain Study of the S_3 State of 9-Fluorenone, *The Journal of Physical Chemistry A*, **118**(8), (2014), 1397–1402.

- [91] S. Banerjee, E. B. Veale, C. M. Phelan, S. A. Murphy, G. M. Tocci, L. J. Gillespie, D. O. Frimannsson, J. M. Kelly, T. Gunnlaugsson, Recent advances in the development of 1,8-naphthalimide based DNA targeting binders, anticancer and fluorescent cellular imaging agents, *Chemical Society Reviews*, **42**, (2013), 1601–1618.
- [92] X. Chen, C. Xu, T. Wang, C. Zhou, J. Du, Z. Wang, H. Xu, T. Xie, G. Bi, J. Jiang, X. Zhang, J. N. Demas, C. O. Trindle, Y. Luo, G. Zhang, Versatile Room-Temperature-Phosphorescent Materials Prepared from N-Substituted Naphthalimides: Emission Enhancement and Chemical Conjugation, *Angewandte Chemie*, **128**(34), (2016), 10026–10030.
- [93] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson, C. Adachi, 1,8-Naphthalimides in Phosphorescent Organic LEDs: The Interplay between Dopant, Exciplex, and Host Emission, *Journal of the American Chemical Society*, **124**(33), (2002), 9945–9954.
- [94] I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov, S. Guittonneau, Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays, *Journal of Materials and Chemistry*, **10**, (2000), 1291–1296.
- [95] S. Haremsa, *Naphthalimide Dyes and Pigments* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000).
- [96] X. Qian, Z. Zhu, K. Chen, Q. Yin, G. Zhu, Photoelectric sensitizing effects of 1,8-naphthalimides and 7h-benzimidazo[2,1-a]benz[d,e]isoquinolin-7-ones derivatives on ZnO, *Materials Chemistry and Physics*, **23**(3), (1989), 335 – 339.
- [97] Z. Li, Q. Yang, R. Chang, G. Ma, M. Chen, W. Zhang, N-Heteroaryl-1,8-naphthalimide fluorescent sensor for water: Molecular design, synthesis and properties, *Dyes and Pigments*, **88**(3), (2011), 307–314.
- [98] N. I. Georgiev, V. B. Bojinov, P. S. Nikolov, The design, synthesis and photophysical properties of two novel 1,8-naphthalimide fluorescent pH sensors based on PET and ICT, *Dyes and Pigments*, **88**(3), (2011), 350 – 357.
- [99] G. H. Aryal, C. H. Battle, T. A. Grusenmeyer, M. Zhu, J. Jayawickramarajah, A naphthalimide derived fluorescent sensor for solid-phase screening of cucurbit[7]uril-guest interactions, *Chemical Communications*, **52**, (2016), 2307–2310.
- [100] M. Brana, A. Ramos, Naphthalimides as Anticancer Agents: Synthesis and Biological Activity, *Current Medicinal Chemistry - Anti-Cancer Agents*, **1**(3), (2001), 237–255.

- [101] D. Rideout, R. Schinazi, C. D. Pauza, K. Lovelace, L.-C. Chiang, T. Calogero-poulou, M. McCarthy, J. H. Elder, Derivatives of 4-amino-3,6-disulfonato-1,8-naphthalimide inhibit reverse transcriptase and suppress human and feline immunodeficiency virus expression in cultured cells, *Journal of Cellular Biochemistry*, **51**(4), (1993), 446–457.
- [102] J. Zhang, F. Dumur, P. Xiao, B. Graff, D. Bardelang, D. Gigmes, J. P. Fouas-sier, J. Lalevée, Structure Design of Naphthalimide Derivatives: Toward Versa-tile Photoinitiators for Near-UV/Visible LEDs, 3D Printing, and Water-Soluble Photoinitiating Systems, *Macromolecules*, **48**(7), (2015), 2054–2063.
- [103] T. C. Chanh, D. E. Lewis, M. M. Judy, F. Sogandares-Bernal, G. R. Micha-lek, R. E. Utecht, H. Skiles, S.-C. Chang, J. L. Matthews, Inhibition of retrovirus-induced syncytium formation by photoproducts of a brominated 1,8-naphthalimide compound, *Antiviral Research*, **25**(2), (1994), 133 – 146.
- [104] C. Bailly, M. Braña, M. J. Waring, Sequence-Selective Intercalation of Antitu-mour Bis-Naphthalimides into DNA, *European Journal of Biochemistry*, **240**(1), (1996), 195–208.
- [105] A. Pardo, J. Poyato, E. Martin, Photophysical properties of 1,8-naphthalimide derivatives, *Journal of Photochemistry*, **36**(3), (1987), 323 – 329.
- [106] A. Samanta, G. Saroja, Steady state and time-resolved studies on the redox behaviour of 1,8-naphthalimide in the excited state, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **84**(1), (1994), 19 – 26.
- [107] A. Samanta, B. Ramachandram, G. Saroja, An investigation of the triplet state properties of 1,8-naphthalimide: a laser flash photolysis study, *Journal of Pho-tochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **101**(1), (1996), 29 – 32.
- [108] V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demeter, T. Berces, Spec-troscopic properties of aromatic dicarboximides. Part1.-N-H and N-methyl-substituted naphthalimides, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transac-tions*, **90**, (1994), 411–421.
- [109] M. S. Alexiou, V. Tychopoulos, S. Ghorbanian, J. H. P. Tyman, R. G. Brown, P. I. Brittain, The UV-visible absorption and fluorescence of some substituted 1,8-naphthalimides and naphthalic anhydrides, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1990), 837–842.
- [110] A. Bigotto, V. Galasso, G. Distefano, A. Modelli, Photoelectron and electronic spectra of acenaphthenequinone, naphthalic anhydride, and naphthalimide, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1979), 1502–1506.

- [111] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. Scalmani, M. J. Frisch, I. Ciofini, C. Adamo, Fluorescence of 1,8-naphthalimide: A PCM-TD-DFT investigation, *Chemical Physics Letters*, **448**(1-3), (2007), 3 – 6.
- [112] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. Scalmani, I. Ciofini, C. Peltier, C. Adamo, Absorption and emission spectra of 1,8-naphthalimide fluorophores: A PCM-TD-DFT investigation, *Chemical Physics*, **372**(1-3), (2010), 61 – 66.
- [113] J. Gan, K. Chen, C.-P. Chang, H. Tian, Luminescent properties and photo-induced electron transfer of naphthalimides with piperazine substituent, *Dyes and Pigments*, **57**(1), (2003), 21–28.
- [114] G. Chen, L. Wang, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Photophysical properties of a naphthalimide derivative encapsulated within Si-MCM-41, Ce-MCM-41 and Al-MCM-41, *Dyes and Pigments*, **81**(2), (2009), 119–123.
- [115] Q. Qi, Y. Ha, Y. Sun, Structural and solvent effects on the spectroscopic properties of 1, 8-naphthalimide derivatives: A density functional study, *International Journal of Quantum Chemistry*, **111**(10), (2011), 2234–2241.
- [116] A. Manna, S. Chakravorti, Charge Transfer in 1,8-Naphthalimide: A Combined Theoretical and Experimental Approach, *Photochemistry and Photobiology*, **86**(1), (2010), 47–54.
- [117] E. Maltseva, S. Amirjalayer, W. J. Buma, Vibrationally-resolved spectroscopic studies of electronically excited states of 1,8-naphthalic anhydride and 1,8-naphthalimide: a delicate interplay between one $\pi\pi^*$ and two $n\pi^*$ states, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**(8), (2017), 5861–5869.
- [118] J. C. Tully, Molecular dynamics with electronic transitions, *The Journal of Chemical Physics*, **93**(2), (1990), 1061–1071.
- [119] M. Scholten, *Semiempirische Verfahren mit Orthogonalisierungskorrekturen: Die OM3Methode*, Dissertation, Universität Düsseldorf 2003.
- [120] A. Koslowski, M. E. Beck, W. Thiel, Implementation of a general multireference configuration interaction procedure with analytic gradients in a semiempirical context using the graphical unitary group approach, *Journal of Computational Chemistry*, **24**(6), (2003), 714–726.
- [121] W. Thiel, MNDO Programm; Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim, Deutschland 2007.
- [122] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of

- physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *The Journal of Chemical Physics*, **76**(1), (1982), 637–649.
- [123] H.-J. Werner, P. J. Knowles, A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence, *The Journal of Chemical Physics*, **82**(11), (1985), 5053–5063.
- [124] H. Werner, P. J. Knowles, An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method, *The Journal of Chemical Physics*, **89**(9), (1988), 5803–5814.
- [125] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizhia, F. R. Manby, M. Schütz, MOLPRO, Version 2012.1, a Package of Ab Initio Programs; Cardiff University, Cardiff, U.K. 2012.
- [126] A. J. Arduengo III, R. Kraczyk, Auf der Suche nach stabilen Carbenen, *Chemie in unserer Zeit*, **32**, (1998), 6–14.
- [127] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, A stable crystalline carbene, *Journal of the American Chemical Society*, **113**(1), (1991), 361–363.
- [128] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, Heterocyclische Carbene - Synthese und Koordinationschemie, *Angewandte Chemie*, **120**, (2008), 3166–3216.
- [129] H.-W. Wanzlick, E. Schikora, Ein neuer Zugang zur Carben-Chemie, *Angewandte Chemie*, **72**(14), (1960), 494–494.
- [130] W. Kirmse, Die Anfänge der N-heterocyclischen Carbene, *Angewandte Chemie*, **122**, (2010), 8980–8983.
- [131] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, Tetraaminoethylenes. The Question of Dissociation, *Journal of the American Chemical Society*, **86**(12), (1964), 2518–2519.
- [132] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, Das "Wanzlick-Gleichgewicht", *Angewandte Chemie*, **112**, (2000), 4200–4202.
- [133] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, Nachweis des Gleichgewichts zwischen einem N-heterocyclischen Carben und seinem Dimer in Lösung, *Angewandte Chemie*, **112**(3), (2000), 551–554.
- [134] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, Direkt-Synthese eines Quecksilbersalz-Carben-Komplexes, *Angewandte Chemie*, **80**(4), (1968), 154–154.

- [135] K. Öfele, 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylyden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex, *Journal of Organometallic Chemistry*, **12**(3), (1968), 42–43.
- [136] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, An Air Stable Carbene and Mixed Carbene Dimers, *Journal of the American Chemical Society*, **119**(52), (1997), 12742–12749.
- [137] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, An overview of N-heterocyclic carbenes, *Nature*, **510**(7506), (2014), 485–496.
- [138] S. Würtemberger-Pietsch, U. Radius, T. B. Marder, 25 years of N-heterocyclic carbenes: activation of both main-group element-element bonds and NHCs themselves, *Dalton Transactions*, **45**(14), (2016), 5880–5895.
- [139] R. J. Baker, R. D. Farley, C. Jones, M. Kloth, D. M. Murphy, Synthesis and characterisation of the first carbene and diazabutadiene-indium(ii) complexes, *Chemical Communications*, (11), (2002), 1196–1197.
- [140] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, A Stable Silicon(0) Compound with a Si=Si Double Bond, *Science*, **321**(5892), (2008), 1069.
- [141] Y. Wang, G. H. Robinson, Unique homonuclear multiple bonding in main group compounds, *Chemical Communications*, (35), (2009), 5201–5213.
- [142] D. Martin, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, Stable singlet carbenes as mimics for transition metal centers, *Chemical Science*, **2**(3), (2011), 389–399.
- [143] Y. Wang, G. H. Robinson, Carbene Stabilization of Highly Reactive Main-Group Molecules, *Inorganic Chemistry*, **50**(24), (2011), 12326–12337.
- [144] Y. Wang, G. H. Robinson, Carbene-stabilized main group diatomic allotropes, *Dalton Transactions*, **41**(2), (2012), 337–345.
- [145] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, Ambient-Temperature Isolation of a Compound with a Boron-Boron Triple Bond, *Science*, **336**(6087), (2012), 1420.
- [146] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, Beyond Conventional N-Heterocyclic Carbenes: Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization, *Chemical Reviews*, **109**(8), (2009), 3445–3478.

- [147] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, Complexes with Poly(N-heterocyclic carbene) Ligands: Structural Features and Catalytic Applications, *Chemical Reviews*, **109**(8), (2009), 3677–3707.
- [148] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis, *Chemical Reviews*, **109**(8), (2009), 3612–3676.
- [149] G. C. Fortman, S. P. Nolan, N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union, *Chemical Society Reviews*, **40**(10), (2011), 5151–5169.
- [150] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes, *Chemical Reviews*, **107**(12), (2007), 5606–5655.
- [151] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, N-Heterocyclic Carbenes as Organocatalysts, *Angewandte Chemie International Edition*, **46**(17), (2007), 2988–3000.
- [152] R. H. Grubbs, Olefin metathesis, *Tetrahedron Prize 2003 - Olefin Metathesis: A Powerful and Versatile Instrument for Organic Synthesis*, **60**(34), (2004), 7117–7140.
- [153] R. H. Grubbs, Olefinmetathesekatalysatoren zur Synthese von Molekülen und Materialien (Nobel-Vortrag), *Angewandte Chemie*, **118**, (2006), 3845–3850.
- [154] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, Bonding capabilities of imidazol-2-ylidene ligands in group-10 transition-metal chemistry, *Theory and Computing in Contemporary Coordination Chemistry*, **253**(5-6), (2009), 678–686.
- [155] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, D. A. Dixon, R. L. Harlow, W. T. Klooster, T. F. Koetzle, Electron Distribution in a Stable Carbene, *Journal of the American Chemical Society*, **116**(15), (1994), 6812–6822.
- [156] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, On the Question of Stability, Conjugation, and Aromaticity in Imidazol-2-ylidenes and Their Silicon Analogs, *Journal of the American Chemical Society*, **118**(8), (1996), 2023–2038.
- [157] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, Stable carbenes as strong bases, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (12), (1995), 1267–1268.
- [158] T. Dröge, F. Glorius, Das Maß aller Ringe - N-heterocyclische Carbene, *Angewandte Chemie*, **122**(39), (2010), 7094–7107.
- [159] A. J. Arduengo, H. Bock, H. Chen, M. Denk, D. A. Dixon, J. C. Green, W. A. Herrmann, N. L. Jones, M. Wagner, R. West, Photoelectron Spectroscopy of a Carbene/Silylene/Germylene Series, *Journal of the American Chemical Society*, **116**(15), (1994), 6641–6649.

- [160] H. M. Muchall, N. H. Werstiuk, B. Choudhury, A search for an inexpensive calculational method for the reliable prediction of the first adiabatic and vertical ionization potentials of carbenes. Photoelectron spectra of two stable carbenes, *Canadian Journal of Chemistry*, **76**(2), (1998), 221–227.
- [161] B. Kovac, I. Ljubic, A. Kivimaki, M. Coreno, I. Novak, The study of the electronic structure of some N-heterocyclic carbenes (NHCs) by variable energy photoelectron spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**(16), (2015), 10656–10667.
- [162] J. F. Lehmann, S. G. Urquhart, L. E. Ennis, A. P. Hitchcock, K. Hatano, S. Gupta, M. K. Denk, Core Excitation Spectroscopy of Stable Cyclic Diamino-carbenes, -silylenes, and -germylenes, *Organometallics*, **18**(10), (1999), 1862–1872.
- [163] P. Hemberger, A. Bodi, T. Gerber, M. Würtemberger, U. Radius, Unimolecular Reaction Mechanism of an Imidazolin-2-ylidene: An iPEPICO Study on the Complex Dissociation of an Arduengo-Type Carbene, *Chemistry A European Journal*, **19**(22), (2013), 7090–7099.
- [164] P. Hemberger, A. Bodi, J. H. J. Berthel, U. Radius, Intramolecular C-N Bond Activation and Ring-Expansion Reactions of N-Heterocyclic Carbenes, *Chemistry A European Journal*, **21**(4), (2015), 1434–1438.
- [165] D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, ^{13}C NMR Spectroscopy of Arduengo-type Carbenes and Their Derivatives, *Chemical Reviews*, **109**(8), (2009), 3385–3407.
- [166] G. A. Blake, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, Tuning the Electronic Properties of Carbenes: A Systematic Comparison of Neighboring Amino versus Amido Groups, *Organometallics*, **31**(8), (2012), 3373–3378.
- [167] L. A. Leites, S. S. Bukalov, R. R. Aysin, A. V. Piskunov, M. G. Chegerev, V. K. Cherkasov, A. V. Zabula, R. West, Aromaticity of an Unsaturated N-Heterocyclic Stannylene $(\text{HCRN})_2\text{Sn}^{II}$ As Studied by Optical Spectra and Quantum Chemistry. Comparison in the Series $(\text{HCRN})_2\text{E}^{II}$, E = C, Si, Ge, Sn (R = t-Bu or Dip), *Organometallics*, **34**(11), (2015), 2278–2286.
- [168] M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. L. Pye, P. Terreros, Carbene complexes. Part 18. Synthetic routes to electron-rich olefin-derived monocarbenerhodium(I) neutral and cationic complexes and their chemical and physical properties, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), (1984), 2355–2364.

- [169] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, The first metal complexes of bis(diisopropylamino)carbene: synthesis, structure and ligand properties, *Journal of Organometallic Chemistry*, **649**(2), (2002), 219–224.
- [170] P. Bazinet, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, Constructing a Stable Carbene with a Novel Topology and Electronic Framework, *Journal of the American Chemical Society*, **125**(44), (2003), 13314–13315.
- [171] W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, N-Heterocyclic Carbenes: Synthesis, Structures, and Electronic Ligand Properties, *Organometallics*, **25**(10), (2006), 2437–2448.
- [172] L. A. Leites, G. I. Magdanurov, S. S. Bukalov, S. P. Nolan, N. M. Scott, R. West, Vibrational and electronic spectra and the electronic structure of an unsaturated Arduengo-type carbene, *Mendeleev Communications*, **17**(2), (2007), 92–94.
- [173] A. Füstner, M. Alcarazo, H. Krause, C. W. Lehmann, Effective Modulation of the Donor Properties of N-Heterocyclic Carbene Ligands by Through-Space Communication within a Planar Chiral Scaffold, *Journal of the American Chemical Society*, **129**(42), (2007), 12676–12677.
- [174] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, N-Heterocyclic Carbene-Transition Metal Complexes: Spectroscopic and Crystallographic Analyses of π -Back-bonding Interactions, *Organometallics*, **26**(24), (2007), 6042–6049.
- [175] Y.-J. Kim, A. Streitwieser, Basicity of a Stable Carbene, 1,3-Di-tert-butylimidazol-2-ylidene, in THF, *Journal of the American Chemical Society*, **124**(20), (2002), 5757–5761.
- [176] D. A. Dixon, A. J. Arduengo, Electronic structure of a stable nucleophilic carbene, *The Journal of Physical Chemistry*, **95**(11), (1991), 4180–4182.
- [177] M. Z. Kassaei, M. Ghambarian, F. A. Shakib, M. R. Momeni, From acyclic dialkylcarbene to the unsaturated cyclic heteroatom substituted ones: a survey of stability, *Journal of Physical Organic Chemistry*, **24**(5), (2011), 351–359.
- [178] J. C. Bernhammer, G. Frison, H. V. Huynh, Electronic Structure Trends in N-Heterocyclic Carbenes (NHCs) with Varying Number of Nitrogen Atoms and NHC-Transition-Metal Bond Properties, *Chemistry A European Journal*, **19**(38), (2013), 12892–12905.
- [179] N. Gavrilov, S. Salzmann, C. M. Marian, Deactivation via ring opening: A quantum chemical study of the excited states of furan and comparison to thiophene, *Chemical Physics*, **349**(1-3), (2008), 269–277.

- [180] M. K. Denk, J. M. Rodezno, S. Gupta, A. J. Lough, Synthesis and reactivity of subvalent compounds: Part 11. Oxidation, hydrogenation and hydrolysis of stable diamino carbenes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **617-618**, (2001), 242–253.
- [181] A. Abu-Rayyan, Q. Abu-Salem, N. Kuhn, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, G. Henkel, Zur Hydrolyse von 2,3-Dihydro-1,3-di-tert-butyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden. Die Kristallstruktur von 1,3-Di-tert-butyl-4,5-dimethylimidazoliumhydrogencarbonat, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **634**(5), (2008), 823–824.
- [182] O. Hollóczki, P. Terleczyk, D. Szieberth, G. Mourgas, D. Gudat, L. Nyulászi, Hydrolysis of Imidazole-2-ylidenes, *Journal of the American Chemical Society*, **133**(4), (2011), 780–789.
- [183] E. Theuergarten, T. Bannenberg, M. D. Walter, D. Holschumacher, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, Computational and experimental investigations of CO₂ and N₂O fixation by sterically demanding N-heterocyclic carbenes (NHC) and NHC/borane FLP systems, *Dalton Transactions*, **43**(4), (2014), 1651–1662.
- [184] H. Song, Y. Kim, J. Park, K. Kim, E. Lee, Activation of Small Molecules at N-Heterocyclic Carbene Centers, *Synlett*, **27**(04), (2016), 477–485.
- [185] J. Herterich, S. Zeißner, I. Fischer, Gas-phase-IR and Solid-State Raman Investigation of Paracyclophanes, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **227**(1), (2013), 23–34.
- [186] M. Sarobe, L. W. Jenneskens, R. G. B. Steggink, T. Visser, Origin of Pyrene under High Temperature Conditions in the Gas Phase. The Pivotal Role of Phenanthrene, *The Journal of Organic Chemistry*, **64**(11), (1999), 3861–3866.
- [187] C. A. Schuetz, M. Frenklach, Nucleation of soot: Molecular dynamics simulations of pyrene dimerization, *Proceedings of the Combustion Institute*, **29**(2), (2002), 2307–2314.
- [188] H.-B. Zhang, X. You, H. Wang, C. K. Law, Dimerization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soot Nucleation, *The Journal of Physical Chemistry*, **118**(8), (2014), 1287–1292.
- [189] H. I. Abdel-Shafy, M. S. M. Mansour, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, *Egyptian Journal of Petroleum*, **25**(1), (2016), 107–123.

- [190] K.-H. Kim, S. A. Jahan, E. Kabir, R. J. C. Brown, A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects, *Environmental International*, **60**, (2013), 71–80.
- [191] L. E. Smith, M. F. Denissenko, W. P. Bennett, H. Li, S. Amin, M.-s. Tang, G. P. Pfeifer, Targeting of Lung Cancer Mutational Hotspots by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Journal of the National Cancer Institute*, **92**(10), (2000), 803.
- [192] J. Zhang, F. Han, W. Kong, Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy of Pyrene, *The Journal of Physical Chemistry A*, **114**(42), (2010), 11117–11124.
- [193] E. Kriek, M. Rojas, K. Alexandrov, H. Bartsch, Polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in humans: relevance as biomarkers for exposure and cancer risk, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, **400**(1-2), (1998), 215–231.
- [194] R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity* (Cambridge University Press, 1991).
- [195] M. Wartel, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, X. Mercier, Pyrene Measurements in Sooting Low Pressure Methane Flames by Jet-Cooled Laser-Induced Fluorescence, *The Journal of Physical Chemistry*, **115**(49), (2011), 14153–14162.
- [196] J. E. Anthony, The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors, *Angewandte Chemie International Edition*, **47**(3), (2008), 452–483.
- [197] H. C. Hesse, C. Schaffer, C. Hundschell, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, B. Nickel, L. Schmidt-Mende, Large polycyclic aromatic hydrocarbons for application in donor-acceptor photovoltaics, *Physica Status Solidi A*, **209**(4), (2012), 785–789.
- [198] P. Somerharju, Pyrene-labeled lipids as tools in membrane biophysics and cell biology, *Chemistry and Physics of Lipids*, **116**(1-2), (2002), 57–74.
- [199] G. Bains, A. B. Patel, V. Narayanaswami, Pyrene: A Probe to Study Protein Conformation and Conformational Changes, *Molecules*, **16**(9), (2011), 7909–7935.
- [200] J. Yguerabide, E. Talavera, J. M. Alvarez, M. Afkir, Pyrene-Labeled DNA Probes for Homogeneous Detection of Complementary DNA Sequences: Poly(C) Model System, *Analytical Biochemistry*, **241**(2), (1996), 238–247.
- [201] K. Tanaka, A. Okamoto, Design of a pyrene-containing fluorescence probe for labeling of RNA poly(A) tracts, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **16**(1), (2008), 400–404.

- [202] E. M. Talavera, M. Afkir, R. Salto, A. M. Vargas, J. M. Alvarez-Pez, Fluorescence-labelled DNA probes to detect complementary sequences in homogeneous media, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **59**(1-3), (2000), 9–14.
- [203] S. K. Kim, J. H. Bok, R. A. Bartsch, J. Y. Lee, J. S. Kim, A Fluoride-Selective PCT Chemosensor Based on Formation of a Static Pyrene Excimer, *Organic Letters*, **7**(22), (2005), 4839–4842.
- [204] C. Reichardt, Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chemical Reviews*, **94**(8), (1994), 2319–2358.
- [205] A. Fermi, P. Ceroni, M. Roy, M. Gingras, G. Bergamini, Synthesis, Characterization, and Metal Ion Coordination of a Multichromophoric Highly Luminescent Polysulfurated Pyrene, *Chemistry A European Journal*, **20**(34), (2014), 10661–10668.
- [206] G. Zaragoza-Galán, J. Ortíz-Palacios, B. X. Valderrama, A. A. Camacho-Dávila, D. Chávez-Flores, V. H. Ramos-Sánchez, E. Rivera, Pyrene-Fullerene C₆₀ Dyads as Light-Harvesting Antennas, *Molecules*, **19**(1), (2014), 352–366.
- [207] Y. Niko, H. Moritomo, H. Sugihara, Y. Suzuki, J. Kawamata, G.-i. Konishi, A novel pyrene-based two-photon active fluorescent dye efficiently excited and emitting in the 'tissue optical window (650-1100 nm)', *Journal of Materials and Chemistry B*, **3**(2), (2015), 184–190.
- [208] J. M. Lim, P. Kim, M.-C. Yoon, J. Sung, V. Dehm, Z. Chen, F. Würthner, D. Kim, Exciton delocalization and dynamics in helical π -stacks of self-assembled perylene bisimides, *Chemical Science*, **4**(1), (2013), 388–397.
- [209] H. Marciniak, X.-Q. Li, F. Würthner, S. Lochbrunner, One-Dimensional Exciton Diffusion in Perylene Bisimide Aggregates, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(5), (2011), 648–654.
- [210] T. Ye, R. Singh, H.-J. Butt, G. Floudas, P. E. Keivanidis, Effect of Local and Global Structural Order on the Performance of Perylene Diimide Excimeric Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**(22), (2013), 11844–11857.
- [211] Z. Chen, V. Stepanenko, V. Dehm, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, J. Seibt, P. Marquetand, V. Engel, F. Würthner, Photoluminescence and Conductivity of Self-Assembled π - π Stacks of Perylene Bisimide Dyes, *Chemistry A European Journal*, **13**(2), (2007), 436–449.

- [212] I. A. Howard, F. Laquai, P. E. Keivanidis, R. H. Friend, N. C. Greenham, Perylene Tetracarboxydiimide as an Electron Acceptor in Organic Solar Cells: A Study of Charge Generation and Recombination, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**(50), (2009), 21225–21232.
- [213] M. B. Smith, J. Michl, Recent Advances in Singlet Fission, *Annual Review of Physical Chemistry*, **64**(1), (2013), 361–386.
- [214] C. M. Mauck, P. E. Hartnett, E. A. Margulies, L. Ma, C. E. Miller, G. C. Schatz, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, Singlet Fission via an Excimer-Like Intermediate in 3,6-Bis(thiophen-2-yl)diketopyrrolopyrrole Derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, **138**(36), (2016), 11749–11761.
- [215] D. Beljonne, H. Yamagata, J. L. Brédas, F. C. Spano, Y. Olivier, Charge-Transfer Excitations Steer the Davydov Splitting and Mediate Singlet Exciton Fission in Pentacene, *Physical Review Letters*, **110**(22), (2013), 226402.
- [216] B. J. Walker, A. J. Musser, D. Beljonne, R. H. Friend, Singlet exciton fission in solution, *Nature Chemistry*, **5**(12), (2013), 1019–1024.
- [217] S. W. Eaton, L. E. Shoer, S. D. Karlen, S. M. Dyar, E. A. Margulies, B. S. Veldkamp, C. Ramanan, D. A. Hartzler, S. Savikhin, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, Singlet Exciton Fission in Polycrystalline Thin Films of a Slip-Stacked Perylenediimide, *Journal of the American Chemical Society*, **135**(39), (2013), 14701–14712.
- [218] A. K. Le, J. A. Bender, S. T. Roberts, Slow Singlet Fission Observed in a Polycrystalline Perylenediimide Thin Film, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**(23), (2016), 4922–4928.
- [219] E. A. Margulies, J. L. Logsdon, C. E. Miller, L. Ma, E. Simonoff, R. M. Young, G. C. Schatz, M. R. Wasielewski, Direct Observation of a Charge-Transfer State Preceding High-Yield Singlet Fission in Terrylenediimide Thin Films, *Journal of the American Chemical Society*, **139**(2), (2017), 663–671.
- [220] N. A. Borisevich, L. B. Vodovatov, G. G. D'yachenko, V. A. Petukhov, M. A. Semyonov, Fluorescence of free pyrene molecules cooled in a supersonic jet, *Journal of Applied Spectroscopy*, **62**(3), (1995), 482–488.
- [221] E. A. Mangle, M. R. Topp, Excited-state dynamics of jet-cooled pyrene and some molecular complexes, *The Journal of Physical Chemistry*, **90**(5), (1986), 802–807.

- [222] M. Dierksen, S. Grimme, Density functional calculations of the vibronic structure of electronic absorption spectra, *The Journal of Chemical Physics*, **120**(8), (2004), 3544–3554.
- [223] M. Baba, M. Saitoh, Y. Kowaka, K. Taguma, K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, Y. Ohshima, Y.-C. Hsu, S. H. Lin, Vibrational and rotational structure and excited-state dynamics of pyrene, *The Journal of Chemical Physics*, **131**(22), (2009), 224318.
- [224] J. Tanaka, The Electronic Spectra of Pyrene, Chrysene, Azulene, Coronene and Tetracene Crystals, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **38**(1), (1965), 86–102.
- [225] Y. Bito, N. Shida, T. Toru, Ab initio MRSD-CI calculations of the ground and the two lowest-lying excited states of pyrene, *Chemical Physics Letters*, **328**(3), (2000), 310–315.
- [226] G. Rouillé, S. Krasnokutski, F. Huisken, T. Henning, O. Sukhorukov, A. Staiacu, Ultraviolet spectroscopy of pyrene in a supersonic jet and in liquid helium droplets, *The Journal of Chemical Physics*, **120**(13), (2004), 6028–6034.
- [227] M. A. Slifkin, A. O. Al-Chalabi, The absorption spectrum of the first excited singlet state of pyrene obtained by modulation excitation spectrophotometry, *Chemical Physics*, **18**(2), (1973), 176–177.
- [228] N. Ohta, H. Baba, G. Marconi, Vibronic coupling and intramolecular dynamics of pyrene as revealed by the $S_0 \rightarrow S_2$ excitation spectrum in a supersonic jet, *Chemical Physics Letters*, **133**(3), (1987), 222–229.
- [229] Y. Kowaka, N. Nakayama, T. Ishimoto, U. Nagashima, T. Yamanaka, N. Ozawa, M. Baba, Internal conversion in the state S_1 $^1B_{3u}$ state of pyrene, *Chemical Physics*, **400**, (2012), 178–184.
- [230] A. Nautiyal, P. B. Bisht, Steady state and time-resolved studies of pyrene in solution and in single microcrystals, *Journal of Luminescence*, **130**(10), (2010), 1829–1833.
- [231] H. Baba, A. Nakajima, M. Aoi, K. Chihara, Fluorescence from the Second Excited Singlet State and Radiationless Processes in Pyrene Vapor, *The Journal of Chemical Physics*, **55**(5), (1971), 2433–2438.
- [232] P. Foggi, L. Pettini, I. Santa, R. Righini, S. Califano, Transient absorption and vibrational relaxation dynamics of the lowest excited singlet state of pyrene in solution, *The Journal of Physical Chemistry*, **99**(19), (1995), 7439–7445.

- [233] F. V. R. Neuwahl, P. Foggi, Direct Observation of S_2 - S_1 Internal Conversion in Pyrene by Femtosecond Transient Absorption, *Laser Chemistry*, **19**(1-4), (1999), 375–379.
- [234] Y. Numata, T. Nirasawa, I. Suzuka, Excited states of pyrene excimer observed by photodissociation spectroscopy in a supersonic jet, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **209**(1), (2010), 27–31.
- [235] Y. Numata, Y. Suzuki, I. Suzuka, Anomalous fluorescence from the second excited singlet state upon excitation to the S_4 state of pyrene in a supersonic jet, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **237**, (2012), 49–52.
- [236] A. Thöny, M. J. Rossi, Gas-phase UV spectroscopy of anthracene, xanthone, pyrene, 1-bromopyrene and 1,2,4-trichlorobenzene at elevated temperatures, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **104**(1), (1997), 25 – 33.
- [237] Y. Nakato, N. Yamamoto, H. Tsubomura, Absorption spectrum of pyrene in the excited singlet state measured by the flash method, *Chemical Physics*, **2**(1), (1968), 57–58.
- [238] N. Krebs, I. Pugliesi, J. Hauer, E. Riedle, Two-dimensional Fourier transform spectroscopy in the ultraviolet with sub-20 fs pump pulses and 250-720 nm supercontinuum probe, *New Journal of Physics*, **15**(8), (2013), 085016.
- [239] D. S. Karpovich, G. J. Blanchard, Relating the polarity-dependent fluorescence response of pyrene to vibronic coupling. Achieving a fundamental understanding of the py polarity scale, *The Journal of Physical Chemistry*, **99**(12), (1995), 3951–3958.
- [240] S. Shirai, S. Iwata, T. Tani, S. Inagaki, Ab Initio Studies of Aromatic Excimers Using Multiconfiguration Quasi-Degenerate Perturbation Theory, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(26), (2011), 7687–7699.
- [241] C. Gonzalez, E. C. Lim, Evaluation of the Hartree-Fock Dispersion (HFD) Model as a Practical Tool for Probing Intermolecular Potentials of Small Aromatic Clusters: Comparison of the HFD and MP2 Intermolecular Potentials, *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**(47), (2003), 10105–10110.
- [242] S. Grimme, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *Journal of Computational Chemistry*, **25**(12), (2004), 1463–1473.

- [243] M. Tafipolsky, B. Engels, Accurate Intermolecular Potentials with Physically Grounded Electrostatics, *Journal of Chemical Theory and Computation*, **7**(6), (2011), 1791–1803.
- [244] B. Stevens, E. Hutton, Radiative Life-time of the Pyrene Dimer and the Possible Role of Excited Dimers in Energy Transfer Processes, *Nature*, **186**(4730), (1960), 1045–1046.
- [245] I. B. Berlman, Pyrene Dimers, *Nature*, **191**(4788), (1961), 594–595.
- [246] I. Yamazaki, N. Tamai, T. Yamazaki, Picosecond fluorescence spectroscopy on excimer formation and excitation energy transfer of pyrene in Langmuir-Blodgett monolayer films, *The Journal of Physical Chemistry*, **91**(13), (1987), 3572–3577.
- [247] R. Seyfang, E. Betz, H. Port, W. Schrof, H. C. Wolf, Picosecond study on excimer formation in pyrene single crystals, *Journal of Luminescence*, **34**(1), (1985), 57–62.
- [248] R. Seyfang, H. Port, P. Fischer, H. C. Wolf, Picosecond study on excimer formation in pyrene crystals, *Journal of Luminescence*, **51**(4), (1992), 197–208.
- [249] F. M. Winnik, Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media, *Chemical Reviews*, **93**(2), (1993), 587–614.
- [250] T. Costa, J. Sérgio Seixas de Melo, C. S. Castro, S. Gago, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, Picosecond Dynamics of Dimer Formation in a Pyrene Labeled Polymer, *The Journal of Physical Chemistry B*, **114**(39), (2010), 12439–12447.
- [251] K. A. W. Y. Cheng, N. P. Schepp, F. L. Cozens, Ultrafast Dynamics of Pyrene Excimer Formation in Y Zeolites, *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**(35), (2004), 7132–7134.
- [252] H. Saigusa, E. C. Lim, Picosecond photodissociation study of the excimer formation in van der Waals dimers of aromatic molecules, *Chemical Physics Letters*, **336**(1-2), (2001), 65–70.
- [253] J. B. Birks, Excimers, *Reports on Progress in Physics*, **38**(8), (1975), 903.
- [254] R. Andriessen, M. Ameloot, N. Boens, F. C. De Schryver, Non a priori analysis of fluorescence decay surfaces of excited-state processes. 3. Intermolecular excimer formation of pyrene quenched by iodomethane, *The Journal of Physical Chemistry*, **96**(1), (1992), 314–326.

- [255] N. A. Borisevich, L. B. Vodovatov, G. G. Dyachenko, V. A. Petukhov, M. A. Semenov, Spectroscopy of Pyrene Clusters Formed in a Supersonic Jet, *Laser Physics*, **7**(2), (1997), 400–402.
- [256] J. Hoche, Nichtadiabatische Dynamik der Exzimerbildung, Masterarbeit 2016.
- [257] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories, *The Journal of Chemical Physics*, **98**(2), (1993), 1372–1377.
- [258] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *The Journal of Chemical Physics*, **132**(15), (2010), 154104.
- [259] TURBOMOLE V6.2 2010, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [260] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole, *Chemical Physics Letters*, **162**(3), (1989), 165–169.
- [261] R. Huenerbein, S. Grimme, Time-dependent density functional study of excimers and exciplexes of organic molecules, *Chemical Physics*, **343**(2-3), (2008), 362–371.
- [262] C. Joblin, L. Dontot, G.-A. Garcia, F. Spiegelman, M. Rapacioli, L. Nahon, P. Parneix, T. Pino, P. Bréchnignac, Size effect in the ionization energy of PAH clusters, <https://arxiv.org/abs/1704.05683>, 2017, *ArXiv e-prints*.
- [263] C. Joblin, Persönliche Mitteilung bislang unpublizierter Daten 2014.
- [264] A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. I. Mkhaliid, M.-H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder, Synthesis of 2- and 2,7-Functionalized Pyrene Derivatives: An Application of Selective C-H Borylation, *Chemistry A European Journal*, **18**(16), (2012), 5022–5035.
- [265] A. G. Crawford, A. D. Dwyer, Z. Liu, A. Steffen, A. Beeby, L.-O. Pålsson, D. J. Tozer, T. B. Marder, Experimental and Theoretical Studies of the Photophysical Properties of 2- and 2,7-Functionalized Pyrene Derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, **133**(34), (2011), 13349–13362.
- [266] Y. Qiao, J. Zhang, W. Xu, D. Zhu, Novel 2,7-substituted pyrene derivatives: syntheses, solid-state structures, and properties, *Tetrahedron*, **67**(19), (2011), 3395–3405.

- [267] S.-S. Li, K.-J. Jiang, C.-C. Yu, J.-H. Huang, L.-M. Yang, Y.-L. Song, A 2,7-pyrene-based dye for solar cell application, *New Journal of Chemistry*, **38**(9), (2014), 4404–4408.
- [268] Y. Gong, X. Zhan, Q. Li, Z. Li, Progress of pyrene-based organic semiconductor in organic field effect transistors, *Science China Chemistry*, **59**(12), (2016), 1623–1631.
- [269] L. Ji, R. M. Edkins, A. Lorbach, I. Krummenacher, C. Brückner, A. Eichhorn, H. Braunschweig, B. Engels, P. J. Low, T. B. Marder, Electron Delocalization in Reduced Forms of 2-(BMes₂)pyrene and 2,7-Bis(BMes₂)pyrene, *Journal of the American Chemical Society*, **137**(21), (2015), 6750–6753.
- [270] K. Fuke, K. Kaya, Electronic absorption spectra of phenol dimer and toluene-cyanobenzene complex as studied by mass-selected MPI-nozzle beam method, *Chemical Physics Letters*, **91**(4), (1982), 311–314.
- [271] K. Fuke, H. Yoshiuchi, K. Kaya, Y. Achiba, K. Sato, K. Kimura, Multiphoton ionization photoelectron spectroscopy and two-color multiphoton ionization threshold spectroscopy on the hydrogen bonded phenol and 7-azaindole in a supersonic jet, *Chemical Physics Letters*, **108**(2), (1984), 179–184.
- [272] L. L. Connell, S. M. Ohline, P. W. Joireman, T. C. Corcoran, P. M. Felker, Rotational coherence spectroscopy and structure of phenol dimer, *The Journal of Chemical Physics*, **96**(4), (1992), 2585–2593.
- [273] O. Dopfer, G. Lembach, T. G. Wright, K. Müller-Dethlefs, The phenol dimer: Zero-kinetic-energy photoelectron and two-color resonance-enhanced multiphoton ionization spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics*, **98**(3), (1993), 1933–1943.
- [274] T. Ebata, M. Kayano, S. Sato, N. Mikami, Picosecond IR-UV Pump-Probe Spectroscopy. IVR of OH Stretching Vibration of Phenol and Phenol Dimer, *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**(38), (2001), 8623–8628.
- [275] A. Weichert, C. Riehn, B. Brutschy, High-Resolution Rotational Coherence Spectroscopy of the Phenol Dimer, *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**(23), (2001), 5679–5691.
- [276] P. Hobza, C. Riehn, A. Weichert, B. Brutschy, Structure and binding energy of the phenol dimer: correlated ab initio calculations compared with results from rotational coherence spectroscopy, *Chemical Physics*, **283**(1-2), (2002), 331–339.

- [277] M. Schmitt, M. Böhm, C. Ratzner, D. Krügler, K. Kleinermanns, I. Kalkman, G. Berden, W. L. Meerts, Determining the Intermolecular Structure in the S_0 and S_1 States of the Phenol Dimer by Rotationally Resolved Electronic Spectroscopy, *ChemPhysChem*, **7**(6), (2006), 1241–1249.
- [278] R. Brause, M. Santa, M. Schmitt, K. Kleinermanns, Determination of the Geometry Change of the Phenol Dimer upon Electronic Excitation, *ChemPhysChem*, **8**(9), (2007), 1394–1401.
- [279] N. A. Seifert, A. L. Steber, J. L. Neill, C. Perez, D. P. Zaleski, B. H. Pate, A. Lesarri, The interplay of hydrogen bonding and dispersion in phenol dimer and trimer: structures from broadband rotational spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**(27), (2013), 11468–11477.
- [280] P. Jurecka, J. Spöner, J. Cerný, P. Hobza, Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**(17), (2006), 1985–1993.
- [281] A. Sur, P. M. Johnson, Radiationless transitions in gas phase phenol and the effects of hydrogen bonding, *The Journal of Chemical Physics*, **84**(3), (1986), 1206–1209.
- [282] K. Ohashi, Y. Inokuchi, N. Nishi, Photodissociation spectroscopy of phenol dimer ion. Lack of resonance interaction between the aromatic rings, *Chemical Physics*, **257**(1), (1996), 137–142.
- [283] X. Li, X. Fang, Z. Yu, G. Sheng, M. Wu, J. Fu, H. Chen, Direct analysis of urinary 1-hydroxypyrene using extractive electrospray ionization ion trap tandem mass spectrometry, *Analytical Methods*, **5**(11), (2013), 2816–2821.
- [284] Y. Li, J. Wan, X. Xu, Theoretical study of the vertical excited states of benzene, pyrimidine, and pyrazine by the symmetry adapted cluster–Configuration interaction method, *Journal of Computational Chemistry*, **28**(10), (2007), 1658–1667.
- [285] U. C. Yoon, P. S. Mariano, The Synthetic Potential of Phthalimide SET Photochemistry, *Accounts of Chemical Research*, **34**(7), (2001), 523–533.
- [286] U. C. Yoon, S. W. Oh, J. H. Lee, J. H. Park, K. T. Kang, P. S. Mariano, Applications of Phthalimide Photochemistry to Macrocyclic Polyether, Polythioether, and Polyamide Synthesis, *The Journal of Organic Chemistry*, **66**(3), (2001), 939–943.

- [287] F. Dierschke, J. Jacob, K. Müllen, A hybrid polymer of polyaniline and phthalimide dyes, *Synthetic Metals*, **156**(5-6), (2006), 433–443.
- [288] J.-H. Choi, J.-M. Jeon, M.-H. Kim, A. D. Towns, C. Yoon, Novel azo dyes derived from phthalimide. Part 1: Synthesis and spectroscopic properties, *Coloration Technology*, **124**(2), (2008), 92–99.
- [289] J.-h. Choi, J.-y. Choi, H.-y. Lee, A. D. Towns, C. Yoon, Novel azo dyes derived from phthalimide. Part 2: Dyeing properties and colour fastness on polyester fibres, *Coloration Technology*, **124**(6), (2008), 364–369.
- [290] J. Y. Lee, S. M. Lee, K. W. Song, D. K. Moon, Synthesis and photovoltaic property of polymer semiconductor with phthalimide derivative as a promising electron withdrawing material, *European Polymer Journal*, **48**(3), (2012), 532 – 540.
- [291] A. G. Griesbeck, H. Mauder, Photochemie von N-Phthaloyl- α -aminosäureestern: Ein neuer Zugang zu β,γ -ungesättigten α -Aminosäuren und Dihydrobenzazepindionen, *Angewandte Chemie*, **104**(1), (1992), 97–99.
- [292] Y. Kanaoka, Photoreactions of cyclic imides. Examples of synthetic organic photochemistry, *Accounts of Chemical Research*, **11**(11), (1978), 407–413.
- [293] K. Okada, K. Okamoto, M. Oda, A new and practical method of decarboxylation: photosensitized decarboxylation of N-acyloxyphthalimides via electron-transfer mechanism, *Journal of the American Chemical Society*, **110**(26), (1988), 8736–8738.
- [294] H. Hayashi, S. Nagakura, Y. Kubo, K. Maruyama, Mechanistic studies of photochemical reactions of N-ethylphthalimide with olefins, *Chemical Physics Letters*, **72**(2), (1980), 291 – 294.
- [295] F. C. Almeida, V. G. Toscano, O. dos Santos, M. J. Politi, M. G. Neumann, P. B. Fo, Solvent-induced changes in the photophysical properties of N-alkylphthalimides II. Temperature and acidity effects, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **58**(3), (1991), 289 – 294.
- [296] D. E. Breen, R. A. Keller, Intramolecular energy transfer between triplet states of weakly interacting chromophores. I. Compounds in which the chromophores are separated by a series of methylene groups, *Journal of the American Chemical Society*, **90**(8), (1968), 1935–1940.
- [297] P. Filho, V. Toscano, M. Politi, Solvent-induced changes in the photophysical properties of N-alkylphthalimides, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **43**(1), (1988), 51 – 58.

- [298] J. D. Coyle, A. Harriman, G. L. Newport, Reversible photorearrangement of N-substituted phthalimides: a flash photolysis study, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1979), 799–802.
- [299] J. Gawronski, F. Kazmierczak, K. Gawronska, U. Rychlewska, B. Nordén, A. Holmén, Excited States of the Phthalimide Chromophore and Their Exciton Couplings: A Tool for Stereochemical Assignments, *Journal of the American Chemical Society*, **120**(46), (1998), 12083–12091.
- [300] G. Distefano, D. Jones, F. P. Colonna, A. Bigotto, V. Galasso, G. C. Pappalardo, G. Scarlata, Evidence from the ultraviolet photoelectron and X-ray photoelectron spectra of phthalimide, quinolinimide, and their N-methyl derivatives regarding the prevailing tautomeric form of quinolinimide, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (1978), 441–444.
- [301] N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *Journal of Computational Chemistry*, **29**(5), (2008), 839–845.
- [302] D. Michalska, R. Wysokinski, The prediction of Raman spectra of platinum(II) anticancer drugs by density functional theory, *Chemical Physics Letters*, **403**, (2005), 211–217.
- [303] J. Köhler, P. Hemberger, I. Fischer, G. Piani, L. Poisson, Ultrafast Dynamics of Isolated Fluorenone, *The Journal of Physical Chemistry A*, **115**(50), (2011), 14249–14253.
- [304] K. Iijima, T. Misu, S. Ohnishi, S. Onuma, The molecular structure of xanthone as studied by gas-phase electron diffraction, *Journal of Molecular Structure*, **213**, (1989), 263 – 269.
- [305] S. Onuma, K. Iijima, I. Oonishi, Structure of xanthone, *Acta Crystallographica Section C*, **46**(9), (1990), 1725–1727.
- [306] J. J. Cavaleri, K. Prater, R. M. Bowman, An investigation of the solvent dependence on the ultrafast intersystem crossing kinetics of xanthone, *Chemical Physics Letters*, **259**(5), (1996), 495 – 502.
- [307] L. F. Steiner, S. A. Summerland, Xanthone as an Ovicide and Larvicide for the Codling Moth, *Journal of Economic Entomology*, **36**(3), (1943), 435–439.
- [308] C. Ito, M. Itoigawa, H. Furukawa, K. S. Rao, F. Enjo, P. Bu, J. Takayasu, H. Tokuda, H. Nishino, Xanthonones as inhibitors of Epstein-Barr virus activation, *Cancer Letters*, **132**(1-2), (1998), 113–117.

- [309] H.-A. Jung, B.-N. Su, W. J. Keller, R. G. Mehta, A. D. Kinghorn, Antioxidant Xanthenes from the Pericarp of *Garcinia mangostana* (Mangosteen), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **54**(6), (2006), 2077–2082.
- [310] T. Sriyatep, I. Siridechakorn, W. Maneerat, A. Pansanit, T. Ritthiwigrom, R. J. Andersen, S. Laphookhieo, Bioactive Prenylated Xanthenes from the Young Fruits and Flowers of *Garcinia cowa*, *Journal of Natural Products*, **78**(2), (2015), 265–271.
- [311] T. Shan, Q. Ma, K. Guo, J. Liu, W. Li, F. Wang, E. Wu, Xanthenes from Mangosteen Extracts as Natural Chemopreventive Agents: Potential Anticancer Drugs, *Current Molecular Medicine*, **11**(8), (2011), 666–667.
- [312] C. Ito, M. Itoigawa, Y. Mishina, V. C. Filho, T. Mukainaka, H. Tokuda, H. Nishino, H. Furukawa, Chemical Constituents of *Calophyllum brasiliensis*: Structure Elucidation of Seven New Xanthenes and Their Cancer Chemopreventive Activity, *Journal of Natural Products*, **65**(3), (2002), 267–272.
- [313] C. Ito, M. Itoigawa, T. Takakura, N. Ruangrungsi, F. Enjo, H. Tokuda, H. Nishino, H. Furukawa, Chemical Constituents of *Garcinia fusca*: Structure Elucidation of Eight New Xanthenes and Their Cancer Chemopreventive Activity, *Journal of Natural Products*, **66**(2), (2003), 200–205.
- [314] A. Ojida, H. Nonaka, Y. Miyahara, S.-i. Tamaru, K. Sada, I. Hamachi, Bis(Dpa-ZnII) Appended Xanthone: Excitation Ratiometric Chemosensor for Phosphate Anions, *Angewandte Chemie*, **118**(33), (2006), 5644–5647.
- [315] C. H. Evans, N. Prud'homme, M. King, J. Scaiano, Calibration of the triplet-triplet absorption of xanthone as a microenvironment sensor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **121**(2), (1999), 105–110.
- [316] N. Mohtat, F. L. Cozens, J. C. Scaiano, Multistage Exit of Excited Xanthone from Micelles, *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**(39), (1998), 7557–7562.
- [317] D. Wöll, J. Smirnova, W. Pfeleiderer, U. E. Steiner, Hocheffiziente photolabile Schutzgruppen mit intramolekularem Energietransfer, *Angewandte Chemie*, **118**(18), (2006), 3042–3045.
- [318] D. Wöll, S. Laimgruber, M. Galetskaya, J. Smirnova, W. Pfeleiderer, B. Heinz, P. Gilch, U. E. Steiner, On the Mechanism of Intramolecular Sensitization of Photocleavage of the 2-(2-Nitrophenyl)propoxycarbonyl (NPPOC) Protecting Group, *Journal of the American Chemical Society*, **129**(40), (2007), 12148–12158.

- [319] J. C. Scaiano, Solvent effects in the photochemistry of xanthone, *Journal of the American Chemical Society*, **102**(26), (1980), 7747–7753.
- [320] H. J. Griesser, R. Bramley, Xanthone. I. optical detection of an extremely large sublevel splitting the lowest triplet state, *Chemical Physics*, **67**(3), (1982), 361–371.
- [321] H. J. Griesser, R. Bramley, Xanthone. II. Vibronic coupling analysis from high resolution phosphorescence spectra, *Chemical Physics*, **67**(3), (1982), 373–389.
- [322] M. Koyanagi, T. Terada, K. Nakashima, Interstate couplings in the triplet manifold of 9-xanthone, *The Journal of Chemical Physics*, **89**(12), (1988), 7349–7353.
- [323] D. McMorro, M. I. Wyche, P. T. Chou, M. Kasha, On the Dual Phosphorescence of Xanthone and Chromone in Glassy Hydrocarbon Hosts, *Photochemistry and Photobiology*, **91**(3), (2015), 576–585.
- [324] C. Ley, F. Morlet-Savary, J. Fouassier, P. Jacques, The spectral shape dependence of xanthone triplet-triplet absorption on solvent polarity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **137**(2-3), (2000), 87 – 92.
- [325] R. E. Connors, W. R. Christian, Origin of the unusual triplet-state properties of xanthenes, *The Journal of Physical Chemistry*, **86**(9), (1982), 1524–1528.
- [326] H. J. Pownall, J. R. Huber, Absorption and emission spectra of aromatic ketones and their medium dependence. Excited states of xanthone, *Journal of the American Chemical Society*, **93**(24), (1971), 6429–6436.
- [327] R. M. Hochstrasser, A. C. Nelson, A study of energy transfer between electronically excited states using a picosecond laser pulse, *Optics Communications*, **18**(3), (1976), 361–366.
- [328] D. E. Damschen, C. D. Merritt, D. L. Perry, G. W. Scott, L. D. Talley, Intersystem crossing kinetics of aromatic ketones in the condensed phase, *The Journal of Physical Chemistry*, **82**(21), (1978), 2268–2272.
- [329] B. I. Greene, R. M. Hochstrasser, R. B. Weisman, Picosecond transient spectroscopy of molecules in solution, *The Journal of Chemical Physics*, **70**(3), (1979), 1247–1259.
- [330] H. Satzger, B. Schmidt, C. Root, W. Zinth, B. Fierz, F. Krieger, T. Kiefhaber, P. Gilch, Ultrafast Quenching of the Xanthone Triplet by Energy Transfer: New Insight into the Intersystem Crossing Kinetics, *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**(46), (2004), 10072–10079.

- [331] B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth, P. Gilch, On the unusual fluorescence properties of xanthone in water, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, (2006), 3432–3439.
- [332] B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth, P. Gilch, *Slow Fluorescence and Fast Intersystem Crossing — The Xanthone Anomaly* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007), S. 513–515.
- [333] M. Baba, T. Kamei, M. Kiritani, S. Yamauchi, N. Hirota, A phosphorescence study of jet-cooled xanthone, *Chemical Physics Letters*, **185**(3), (1991), 354 – 358.
- [334] Y. Ohshima, T. Fujii, T. Fujita, D. Inaba, M. Baba, S_1 $^1A_2(n\pi^*)$ and S_2 $^1A_1(\pi\pi^*)$ States of Jet-Cooled Xanthone, *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**(42), (2003), 8851–8855.
- [335] K. Bartl, A. Funk, M. Gerhards, Structure of Isolated Xanthone in the T_1 State Obtained via Combined UV/IR Spectroscopy, *ChemPhysChem*, **10**(11), (2009), 1882–1886.
- [336] L. Buschhaus, K. Kleinermanns, Step-Scan FTIR spectroscopy and quantum chemical calculations of xanthone in the triplet state, *Chemical Physics Letters*, **613**, (2014), 70 – 73.
- [337] T. Itoh, $S_1(n,\pi^*)$, 1A_2 fluorescence and $T_1(n,\pi^*)$, 3A_2 phosphorescence spectra of xanthone vapor, *Chemical Physics Letters*, **599**, (2014), 12 – 14.
- [338] V. Rai-Constapel, M. Etinski, C. M. Marian, Photophysics of Xanthone: A Quantum Chemical Perusal, *The Journal of Physical Chemistry A*, **117**(19), (2013), 3935–3944.
- [339] V. Ravi Kumar, F. Ariese, S. Umapathy, Triplet excited electronic state switching induced by hydrogen bonding: A transient absorption spectroscopy and time-dependent DFT study, *The Journal of Chemical Physics*, **144**(11), 114301.
- [340] V. K. Potapov, V. V. Sorokin, Photoionization and ion-molecule reactions in quinones and alcohols, *High Energy Chemistry*, **5**, (1971), 435.
- [341] P. Arends, P. Helboe, J. Møller, Mass spectrometry of xanthenes-I: The electron-impact-induced fragmentation of xanthone, monohydroxy- and monomethoxyxanthenes, *Organic Mass Spectrometry*, **7**(6), (1973), 667–681.
- [342] T. Itoh, Excited-state levels and relaxation processes of chromone and 6-fluorochromone vapors, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **214**(1), (2010), 10 – 15.

- [343] R. Polly, P. R. Taylor, Calculations of the Absorption Spectrum of Chromone, *The Journal of Physical Chemistry A*, **103**(49), (1999), 10343–10347.
- [344] J. B. Gallivan, Spectroscopic studies on some chromones, *Canadian Journal of Chemistry*, **48**(24), (1970), 3928–3936.
- [345] J. B. Gallivan, J. S. Brinen, Solvent reordering of low lying triplet states in some aromatic carbonyls, *Chemical Physics Letters*, **10**(4), (1971), 455–459.
- [346] J. B. Gallivan, Solvent Effects on the Phosphorescent State of Some Aromatic Carbonyls, *Canadian Journal of Chemistry*, **50**(22), (1972), 3601–3606.
- [347] J. W. Hanifin, E. Cohen, Photoaddition reactions of chromone, *Journal of the American Chemical Society*, **91**(16), (1969), 4494–4499.
- [348] R. S. Becker, S. Chakravorti, C. A. Gartner, M. de Graca Miguel, Photosensitizers: comprehensive photophysics/photochemistry and theory of coumarins, chromones, their homologues and thione analogues, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **89**(7), (1993), 1007–1019.
- [349] K. Hamanoue, T. Nakayama, T. Miyake, H. Teranishi, Intersystem crossing and lowest triplet states of 4-chromanone, chromone, and flavone, *Chemistry Letters*, **10**(1), (1981), 39–42.
- [350] J. P. Huke, I. H. Hillier, The electronic structure of chromones, studied by low-energy photoelectron spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (8), (1985), 1191–1194.
- [351] Y. Yamada, S. Yamauchi, N. Hirota, Optical Studies on the Lowest Triplet State of Chromone, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **55**(7), (1982), 2046–2050.
- [352] R. Stoermer, B. Kahlert, Ueber das 1- und 2-Brom-cumaron, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **35**(2), (1902), 1633–1640.
- [353] W. E. Bachmann, H. T. Clarke, The Mechanism of the Wurtz-Fittig Reaction, *Journal of the American Chemical Society*, **49**(8), (1927), 2089–2098.
- [354] H. Heaney, The Benzyne and Related Intermediates., *Chemical Reviews*, **62**(2), (1962), 81–97.
- [355] H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, One Century of Aryne Chemistry, *Angewandte Chemie International Edition*, **42**(5), (2003), 502–528.
- [356] C. Wentrup, The Benzyne Story, *Australien Journal of Chemistry*, **63**(7), (2010), 979–986.

- [357] M. P. Cava, D. R. Napier, R. J. Pohl, Condensed Cyclobutane Aromatic Compounds. XXVI. Benzocyclobutadienoquinone: Synthesis and Simple Transformations, *Journal of the American Chemical Society*, **85**(14), (1963), 2076–2080.
- [358] F. B. Mallory, J. D. Roberts, Small-Ring Compounds. XXX. Reactions of Phenylcyclobutadienoquinone with Methanol^{1,2}, *Journal of the American Chemical Society*, **83**(2), (1961), 393–397.
- [359] A. T. Blomquist, E. A. LaLancette, Diphenylcyclobutadienoquinone. Synthesis and Structure^{1,2}, *Journal of the American Chemical Society*, **83**(6), (1961), 1387–1391.
- [360] N. Obata, T. Takizawa, Direct observation of conjugated bis-ketene and ketene-ketenimine intermediates in the photolysis of diphenylcyclobutenedione derivatives, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, (11), (1971), 587–588.
- [361] A. D. Allen, P. A. Moore, S. Missiha, T. T. Tidwell, Amination of Bis(trimethylsilyl)-1,2-bisketene to Ketenyl Amides, Succinamides, and Polyamides: Preparative and Kinetic Studies, *The Journal of Organic Chemistry*, **64**(13), (1999), 4690–4696.
- [362] A. D. Allen, J. Godoy, N. Fu, M. Nagy, S. Spadaro, T. T. Tidwell, S. Vukovic, Spiro-Aziridine and Bislactam Formation from Bisketene-Imine Cycloadditions, *Journal of the American Chemical Society*, **130**(8), (2008), 2386–2387.
- [363] K. Piech, T. Bally, A. D. Allen, T. T. Tidwell, The Bisketene Radical Cation and Its Formation by Oxidative Ring-Opening of Cyclobutenedione, *The Journal of Organic Chemistry*, **78**(7), (2013), 2908–2913.
- [364] J. G. G. Simon, N. Münzel, A. Schweig, Matrix isolation photochemistry: photoequilibrium between transient o-benzyne, carbon monoxide and transient cyclopentadienylideneketene in an argon matrix, *Chemical Physics Letters*, **170**(2), (1990), 187–192.
- [365] T. Mosandl, C. Wentrup, Characterization of the bisketene photoisomer of benzocyclobutenedione, *The Journal of Organic Chemistry*, **58**(3), (1993), 747–749.
- [366] H. A. Staab, J. Ipaktschi, Photochemische reaktionen des benzocyclobuten-1.2-dions, *Tetrahedron Letters*, **7**(6), (1966), 583–589.
- [367] H. A. Staab, J. Ipaktschi, Photochemische Reaktionen des Benzocyclobutendions-(1.2), *Chemische Berichte*, **101**(4), (1968), 1457–1472.

- [368] D. R. Boate, L. J. Johnston, P. C. Kwong, E. Lee-Ruff, J. C. Scaiano, First measurements of absolute rate constants for oxacarbene intermediates produced in the photochemistry of benzocyclobutenedione, *Journal of the American Chemical Society*, **112**(24), (1990), 8858–8863.
- [369] A. D. Allen, J. D. Colomvakos, I. Egle, J. Luszytk, M. A. McAllister, T. T. Tidwell, B. D. Wagner, D.-c. Zhao, Kinetic and Theoretical Studies of Ring Closure of Unstabilized Bisketenes to Cyclobutenediones, *Journal of the American Chemical Society*, **117**(28), (1995), 7552–7553.
- [370] R. F. C. Brown, R. K. Solly, The photodimerisation of benzocyclobutenedione, *Tetrahedron Letters*, **7**(2), (1966), 169–174.
- [371] M. Parac, S. Grimme, Comparison of Multireference Møller-Plesset Theory and Time-Dependent Methods for the Calculation of Vertical Excitation Energies of Molecules, *The Journal of Physical Chemistry A*, **106**(29), (2002), 6844–6850.
- [372] M. van Faassen, P. L. de Boeij, Excitation energies for a benchmark set of molecules obtained within time-dependent current-density functional theory using the Vignale-Kohn functional, *The Journal of Chemical Physics*, **120**(18), (2004), 8353–8363.
- [373] O. L. Chapman, C. L. McIntosh, L. L. Barber, Primary photochemistry of cyclobutenediones and benzocyclobutenediones, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, (19), (1971), 1162–1163.
- [374] S. Oishi, J. Ozaki, Photochemistry of Benzocyclobutene-1,2-dione Studied by Laser Flash Photolysis with UV/VIS and IR Detection, *Chemistry Letters*, **27**(10), (1998), 1071–1071.
- [375] A. D. Allen, J. D. Colomvakos, F. Diederich, I. Egle, X. Hao, R. Liu, J. Luszytk, J. Ma, M. A. McAllister, Y. Rubin, K. Sung, T. T. Tidwell, B. D. Wagner, Generation of 1,2-Bisketenes from Cyclobutene-1,2-diones by Flash Photolysis and Ring Closure Kinetics, *Journal of the American Chemical Society*, **119**(50), (1997), 12125–12130.
- [376] T. Bally, J. Michalak, Photochemistry and radiation chemistry of benzocyclobutenone: formation of an o-quinoid ketene and its radical cation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **69**(2), (1992), 185–190.
- [377] J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, Photochemistry of 1,2,3-Indanetrione, *Photochemistry and Photobiology*, **54**(1), (1991), 17–21.

- [378] W. Adam, W. S. Patterson, High-Intensity Laser-Jet Photochemistry: Formation of Benzocyclobutenedione from 1,2,3-Indantrione via Transient Targeting, *The Journal of Organic Chemistry*, **60**(24), (1995), 7769–7773.
- [379] B. D. Wagner, B. R. Arnold, G. S. Brown, J. Lusztyk, Spectroscopy and Absolute Reactivity of Ketenes in Acetonitrile Studied by Laser Flash Photolysis with Time-Resolved Infrared Detection, *Journal of the American Chemical Society*, **120**(8), (1998), 1827–1834.
- [380] N. Fu, A. D. Allen, S. Kobayashi, T. T. Tidwell, S. Vukovic, T. Matsuoka, M. Mishima, Structural Effects on Interconversion of Oxygen-Substituted Bisketenes and Cyclobutenediones, *The Journal of Organic Chemistry*, **73**(5), (2008), 1768–1773.
- [381] G. Cerioni, R. Janoschek, Z. Rappoport, T. T. Tidwell, Cyclobutene-1,2-diones. A Theoretical and Spectroscopic Study, *The Journal of Organic Chemistry*, **61**(18), (1996), 6212–6217.
- [382] J. Torres-Alacan, Photolysis of a Benzyne Precursor Studied by Time-Resolved FTIR Spectroscopy, *The Journal of Organic Chemistry*, **81**(3), (2016), 1151–1156.
- [383] P. B. Rudolf, *Uncovering photoinduced chemical reaction pathways in the liquid phase with ultrafast vibrational spectroscopy*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg 2014.
- [384] J. J. Snellenburg, S. Laptinok, R. Seger, K. M. Mullen, I. H. M. van Stokkum, Glotaran: A Java-Based Graphical User Interface for the R Package TIMP, *Journal of Statistical Software; Vol 1, Issue 3 (2012)*.

Danksagung

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit wäre ohne die tatkräftige Unterstützung einiger Personen nicht möglich gewesen. Daher möchte ich mich bei allen bedanken, die mir während meiner Promotionszeit hilfreich zur Seite gestanden haben.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Ingo Fischer* für die weit über ein normales Maß gehende und immer äußerst angenehme Betreuung danken. Vielen Dank für das abwechslungsreiche Thema, das Vertrauen eine neue Apparatur eigenständig planen und aufbauen zu dürfen und die vielen Eindrücke, die ich während meiner Promotion mitnehmen durfte. Die Forschungsaufenthalte in Paris und Nijmegen sowie die zahlreichen Tagungsbesuche waren eine tolle Erfahrung. Vielen Dank, Ingo!

Ein großer Dank geht an die beiden Doktoren *Jörg-Viktor Herterich* und *Thiemo Gerbich*, die entscheidende Vorarbeit für das Gelingen dieser Arbeit mit der Inbetriebnahme des Lasersystems geleistet haben. Die überaus freundschaftliche Atmosphäre im Büro, im Labor und an außeruniversitären Schauplätzen waren eine wichtige Grundlage für die erfolgreiche Laborarbeit.

Dem ChemCup-Sieger 2016 mit all seinen Mitarbeitern gebührt ein großes, sportliches Dankeschön! Dem Glubberer *Marco Flock* danke ich für die wichtigen Beiträge während seiner Masterarbeit und die hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen bis tief in der Nacht. Das mit dem Kickern kriegen wir auch noch hin! *Anja Röder* und *Florian Hirsch* danke ich für die schöne Zeit in Paris und die helfenden Diskussionen rund um verschiedenste Themen dieser Arbeit. Ein großer Dank geht an *Philipp Constantinidis*, mit dem ich eine super Messzeit in Nijmegen hatte, auch wenn das Auto leider dortbleiben musste. Dem Imker-, Spezi- und Kinderriegelkönig *Engelbert Reusch* gebührt ein großes Dankeschön für sämtliche Diskussionen, seinen Humor und seine immer hilfsbereite Art. Das Einparken zeige ich dir bei Gelegenheit! Vielen Dank auch an *Kai Pachner* und *Prof. Dr. Animesh Ojha*, den wohl erfolgreichsten indischen Fußballer. Vielen Dank auch an die ehemaligen Mitarbeiter *Dr. Jens Giegerich*, *Dr. Fabian Holzmeier*, *Dr. Melanie Lang*, *Dr. Michael Steinbauer* und *Dr. Kathrin Fischer* für die stets freundschaftliche und hilfsbereite Atmosphäre.

Ein großes Dankeschön an *Dr. Jens Petersen*, *Joscha Hoche*, *Michael Wenzel*, *Dr. Merle Röhr* und *Prof. Dr. Roland Mitrić* für die Durchführung der aufwändigen Rechnungen und Simulationen zum Naphthalimid, Benzocyclobuten-1,2-dion und den Py-

renen. Durch deren Beiträge und die wichtigen Diskussionen wurde das Verständnis über die Deaktivierungsprozesse entscheidend gelenkt.

Vielen Dank an *Dr. Xiaonan Ma* und *Prof. Dr. Tobias Brixner* für die Durchführung der transienten Experimente und die Hilfestellung bei der Auswertung.

Ein großer Dank auch an *Eileen Welz* und *Prof. Dr. Bernd Engels* für die Rechnungen am NHC. Zusammen mit *Ursula Rüppel* und Eileen hat es mir immer sehr viel Freude bereitet Aktivitäten rund um das GRK2112 zu organisieren, die dank deren offenen und freundschaftlichen Art nie wie Zusatzarbeit wirkten.

Vielen Dank auch an *Heidi Schneider* und *Prof. Dr. Udo Radius* für die großzügige Bereitstellung des Carbens und die wichtigen Beiträge zur Publikation. Ebenso möchte ich *Prof. Dr. Todd Marder* für die Probe des 2-Hydroxypyrens danken.

Vielen Dank auch an *Sabine Stahl* und *Prof. Dr. Tobias Hertel* für die Möglichkeit das UV/Vis-Spektrometer zu benutzen.

Dr. Christoph Mann und *Simon Draeger* gebührt ein großes Dankeschön für zahlreiche intensive Abende und die schönen Stunden während der Betreuung des Demopraktikums.

Vielen Dank an *Dr. Roland Colditz* für die zahlreichen Mensabesuche mit tagesaktuellen Diskussionen.

Vielen Dank auch an das Dekanat-Team *Dr. Andreas Oechsner*, *Jacqueline Mehler*, *Dr. Peter Fischer* und *Ute Link* für die überaus freundschaftliche Aufnahme und Möglichkeit weiterhin an der Fakultät arbeiten zu dürfen.

Ein besonderer Dank geht an die Elektronik- und Feinmechanikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie: *Reiner Eck*, *Wolfgang Liebler*, *Peter Lang*, *Katharina Schreckling* und *Ralf Kohrmann*. Ohne sie wäre der Aufbau der neuen Apparatur nicht möglich gewesen wäre. Vielen Dank für das Beantworten zahlreicher Fragen, die tatkräftige Unterstützung beim Aufbau und der Planung der Gasphasen-Apparatur und die immer freundschaftliche Atmosphäre.

Vielen Dank an die Praktikanten *Jens Sorg*, *Jessica Brand*, *Alexander Schulz*, *Lea Wittman* und *Martina Raschig* für ihre tatkräftige Unterstützung im Labor.

Ebenso möchte ich dem *Fonds der Chemischen Industrie* im Verband der Chemischen Industrie e.V. danken, der mich während meiner Zulassungsarbeit und meiner Promotion mit Stipendien finanziell sehr unterstützt hat. Der FCI ermöglichte mir unter anderem die Teilnahme an der Nobelpreisträgertagung 2015, die das wissenschaftliche Highlight meiner Promotionszeit war und mir immer in prägender Erinnerung bleiben wird.

Ein besonders großer Dank geht auch an *die Alte Clique* und den *Stammtisch3W*, ohne die ich die Zeit außerhalb des Labors nicht derart hätte genießen können. Speziell möchte ich *André Scheuring* dafür danken, dass er es schafft nur durch seine Anwesenheit gute Laune zu schaffen und immer ein offenes Ohr hat. Vielen Dank!

Der größte Dank geht an meine Familie, besonders meine Eltern, meine Schwester und speziell meine Freundin Daniela, die mich während meiner Promotion unterstützt haben wo sie nur konnten, mir viel Verständnis entgegengebracht haben und immer für mich da sind. Herzlichen Dank!