

PIKOSEKUNDEN-ZEITAUFGELÖSTE
DEAKTIVIERUNGSPROZESSE IN
ISOLIERTEN MOLEKÜLEN -
FLUORENON, NDCA, ME-NI UND
NTCDA



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG
DES NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES DER
JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Vorgelegt von
Thiemo M. P. Gerbich
geboren in Lollar

Würzburg, Juli 2015

Eingereicht am:

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:

2. Gutachter:

der Dissertation

1. Prüfer:

2. Prüfer:

3. Prüfer:

des öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

“We absolutely must leave room for doubt or there is no progress and there is no learning. There is no learning without having to pose a question. And a question requires doubt.”

Richard P. Feynman

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Molekularstrahl-Technik	5
2.2	REMPI-Spektroskopie	7
2.2.1	Methodik	8
2.2.2	Zeitaufgelöste REMPI-Spektroskopie	9
2.3	Strahlungslose Deaktivierung	10
2.3.1	Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge	10
2.3.2	Schwingungsrelaxation	12
2.3.3	Schwingungsumverteilung (IVR)	13
2.3.4	Innere Umwandlung (IC)	14
2.3.5	Intersystem Crossing (ISC)	16
2.3.6	Konische Durchschneidung (CI)	19
3	Experimenteller Aufbau	21
3.1	Lasersystem für Gasphasen-Messungen	21
3.1.1	Pikosekunden-Laser	21
3.1.2	Harmonische Einheit	25
3.1.3	Optisch parametrischer Generator (OPG)	27
3.2	Gasphasen-Apparatur	33
3.2.1	Erzeugung der gepulsten Molekularstrahlen	34
3.2.2	Time-of-Flight Ionen-Detektor	36
3.2.3	Frequenz-Verdreifachung in Xenon mit ns-Laser	37
3.2.4	Synchronisation der Systeme	37
3.3	Ansteuerung und <i>LabVIEW</i> -Programme	39
3.3.1	Steuerung der Verzögerungsstrecke	39

3.3.2	Auslesen des Oszilloskops	40
3.3.3	Aufnahme von Wellenlängen-Spektren	41
3.3.4	Aufnahme von Delay-Scans	41
3.3.5	Datenauswertung	44
3.4	Messaufbau für transiente Absorptionsspektroskopie (TA)	45
3.4.1	UV-Vis-Absorptionsspektrometer	46
3.4.2	Femtosekunden-Lasersystem und TA-Messaufbau	46
4	9-Fluorenon	49
4.1	Einleitung	49
4.2	Bisherige Ergebnisse und theoretische Berechnungen	51
4.3	Gasphasen-Messungen	55
4.3.1	Messparameter	55
4.3.2	Massenspektrum	56
4.3.3	REMPI-Spektrum	57
4.3.4	Zeitaufgelöste Messungen in der Gasphase	60
4.4	Transiente Absorptionsspektroskopie	62
4.5	Diskussion	70
4.6	Zusammenfassung	73
5	Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (NDCA)	75
5.1	Einleitung	75
5.2	Rechnungen zur Lage der elektronischen Zustände	77
5.3	Gasphasen-Messungen	78
5.3.1	Messparameter	79
5.3.2	Massenspektrum	80
5.3.3	REMPI-Spektrum	81
5.3.4	Zeitaufgelöste Messungen	84
5.4	Transiente Absorptionsspektroskopie	88
5.5	Rechnungen und Simulation der Moleküldynamik	94
5.6	Diskussion	99
5.7	Zusammenfassung	104
6	N-Methyl-1,8-Naphthalimid (Me-NI)	107
6.1	Einleitung	107

6.2	Synthese von N-Methyl-1,8-Naphthalimid	108
6.3	Rechnungen zur Lage der elektronischen Zustände	109
6.4	Gasphasen-Messungen	111
6.4.1	Messparameter	111
6.4.2	Massenspektrum	112
6.4.3	REMPI-Spektrum	113
6.4.4	Zeitaufgelöste Messungen	115
6.5	Rechnungen und Simulationen zur Moleküldynamik	117
6.6	Diskussion und Zusammenfassung	121
7	1,4,5,8-Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid (NTCDA)	125
7.1	Einleitung	125
7.2	Rechnungen zur Lage der elektronischen Zustände	126
7.3	Gasphasen-Messungen	128
7.3.1	Messparameter	128
7.3.2	NTCDA Massenspektrum	129
7.3.3	REMPI-Spektrum	131
7.3.4	Zeitaufgelöste Messungen	132
7.4	Transiente Absorptionsspektroskopie	135
7.5	Diskussion und Zusammenfassung	139
8	Zusammenfassung	143
9	Summary	147
	Literaturverzeichnis	151
	Publikationen	171
	Danksagung	173
	Erklärung	175

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
ACS	<i>American Chemical Society</i>
Ar	Argon
B3LYP	Becke (3 Parameter) Lee, Yang, Parr
BBO	Beta-Barium Borat
BNC	Bayonet Neill Concelman, Koaxialstecker
CH	Cyclohexan
CI	<i>conical intersection</i> , konische Durchschneidung
CMOS	<i>complementary metal-oxide-semiconductor</i>
DFT	<i>density functional theory</i> , Dichtefunktionaltheorie
EGL	<i>energy gap law</i> , Gesetz der Energielücke
ESH	<i>extended second harmonic</i>
FCI	Franck-Condon-Überlappungsintegral
FDHM	<i>full duration half maximum</i>
FR	Faraday-Rotator
FSH	<i>first second harmonic</i>
FWHM	<i>full width half maximum</i>
GTP	Glan-Thompson-Prisma
IRF	<i>instrument response function</i> , Instrumentenfunktion
IC	<i>internal conversion</i> , innere Umwandlung
ISC	Intersystem Crossing
IVR	<i>internal vibrational energy redistribution</i> , Schwingungsumverteilung
KD*P	Kalium Dideuterium Phosphat
LV	Leistungsverstärker
MCP	<i>micro channel plate</i>
Me-NI	N-Methyl-1,8-Naphthalimid

MLFL	<i>mode-locked fiber laser</i> , modengekoppelter Faserlaser
MO	Masteroszillator
MOPA	<i>master oscillator power amplifier</i>
Nd:YLF	Neodym-dotiertes Yttrium-Lithiumfluorid
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat
NDCA	Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid
NTCDA	1,4,5,8-Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid
oLED	<i>organic light emitting diode</i> , organische Leuchtdiode
OPA	<i>optical parametric amplifier</i> , optisch parametrischer Verstärker
OPG	optisch parametrischer Generator
OPO	optisch parametrischer Oszillator
OPV	organische Photovoltaik
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCM	<i>polarizable continuum model</i>
PBP	Pellin-Broca-Prisma
PTCDA	3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure-dianhydrid
PZ	Pockels-Zelle
REMPI	<i>Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization</i>
RV	regenerativer Verstärker
SHG	<i>second harmonic generator</i> , Frequenz-Verdopplungs-Einheit
SHV	Safe High Voltage, Koaxialstecker
SSH	<i>second second harmonic</i>
TA	transiente Absorptionsspektroskopie
THG	<i>third harmonic generation</i>
TD-DFT	<i>time dependent density functional theory</i> , zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
Ti:Saphir	Titan-dotierter Saphir, Festkörper-Laser
TOF	Time-of-Flight
UV	ultravioletter Spektralbereich
VI	<i>virtual instrument</i> , LabVIEW-Programm
Vis	<i>visible</i> , sichtbarer Spektralbereich
ZOBS	<i>zero order bright state</i>
ZODS	<i>zero order dark state</i>

1 Einleitung

Die organische Halbleitertechnik findet verbreitete Anwendung in der Entwicklung hocheffizienter Displays und moderner Beleuchtungslösungen und bietet durch kostengünstige und flexible Herstellungsmethoden eine Reihe an weiteren vielversprechenden Einsatzmöglichkeiten.[1, 2] Auch die organische Photovoltaik (OPV) eröffnet inzwischen durch das Erreichen eines Wirkungsgrades von über 10 % [3–5] ein großes Potential zur Energieversorgung z.B. von mobilen Geräten oder auch zur Integration in Gebäudefassaden.[6] Doch trotz der bisherigen Erfolge sind grundlegende physikalische Prozesse im Bereich der verwendeten organischen Moleküle noch nicht vollständig verstanden.[7] Für eine genaue Beschreibung des Energietransfers innerhalb der organischen Halbleiter ist eine Untersuchung der möglichen Deaktivierungsprozesse in isolierten Molekülen ebenso notwendig wie Studien über den Elektronentransfer innerhalb einzelner oder zwischen benachbarten Molekülen. Als Modellsysteme für intramolekulare Übergänge sind isolierte Systeme von spezieller Bedeutung und eignen sich besonders als Maßstab für computergestützte Simulationen.[8]

Diese Vorgehensweise wird auch in den Materialwissenschaften anerkannt, denn die fundamentalen Prozesse der isolierten Bausteine sowie deren Wechselwirkungen untereinander sind für das Verständnis der dünnen Polymerschichten von essentieller Bedeutung.[9]

Die Synthese von anwendungsbezogenen Heterocyclen befindet sich zudem in einem fortgeschrittenen Stadium, sodass theoretisch ein unerschöpflicher Baukasten von organischen oder metallorganischen Molekülen zur Verfügung steht. Doch bei welchen Verbindungen lohnt eine anfangs oft aufwendige Synthese, wenn vorher nicht bekannt ist, ob sie den gewünschten Anforderungen entsprechen? Noch klingt es utopisch, doch prinzipiell ist es denkbar, dass schon bald numerische Simulationen eine ideale Molekülstruktur für organische Halbleiter vorhersagen können.[10]

Die fortschreitende Entwicklung von rechenintensiven Simulationen der Moleküldynamik trägt eindrucksvoll zum Verständnis von Energie- und Elektronentransfer sowie von den verschiedenen Deaktivierungsprozessen in organischen Molekülen bei. Insbesondere in Bereichen, in denen das System aufgrund von Entartungen nicht mehr durch die einfache Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben werden kann, liefern computergestützte Modelle einen gezielten Einblick in die Moleküldynamik. Zur weiteren Optimierung bedarf es jedoch Experimente mit geeigneten Molekülen in möglichst ungestörtem Zustand, zu denen die in dieser Arbeit präsentierten Gasphasen-Messungen einen Beitrag leisten.

Für die organische Elektronik sind besonders Moleküle mit ausgedehnten π -Elektronensystemen von Interesse.[11] Diese zeigen neben einer Absorption im UV-Vis-Bereich auch besonders hohe Elektronen-Beweglichkeiten und können so für einen effektiven Ladungstransport genutzt werden.[12]

Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt auf der Untersuchung der Dynamik von elektronisch angeregten Zuständen von polyzyklischen aromatischen Molekülen mit Keto- und Carbonylgruppen. Diese Heterocyclen werden zum Teil bereits in der Dünnschicht-Elektronik verwendet oder können als Modellsystem für eine strahlungslose Deaktivierung dienen. Eine Besonderheit der hier untersuchten Moleküle besteht darin, dass nach elektronischer Anregung mehrere strahlungslose Deaktivierungspfade zu Verfügung stehen. Durch tief liegende $n\pi^*$ -Zustände kommt es speziell zu einem Wettbewerb zwischen innerer Umwandlung und Intersystem Crossing, der hier durch Pikosekundenzeitaufgelöste Messungen charakterisiert wird.

Zu Beginn der Arbeit werden neben der Molekularstrahl-Technik sowie der REMPI-Spektroskopie vor allem die Grundlagen der möglichen strahlungslosen Deaktivierungsprozesse vorgestellt, die für ein umfassendes Verständnis von grundlegender Bedeutung sind. Im Experimententeil wird ausführlich auf die Funktionsweise des neu eingerichteten Pikosekunden-Lasersystems eingegangen. Zudem wird ein Überblick über die zur Ansteuerung entwickelte Software gegeben und kurz die verwendete Gasphasen-Apparatur beschrieben.

Der Hauptteil der Arbeit beginnt mit einer Studie über das Molekül 9-Fluorenon, welches sich im dritten angeregten elektronischen Zustand durch ein außergewöhnlich strukturiertes Spektrum auszeichnet. Die mehrstufige

Zerfallsdynamik dieses Zustands wird anhand von zeitaufgelösten Messungen in der Gasphase und in Flüssigphase-Experimenten untersucht und mit theoretischen Berechnungen verglichen.

Eine sehr interessante Dynamik ist bei isoliertem Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (NDCA) vorzufinden. Zeitaufgelöste Messungen zeigen, dass die Deaktivierung durch Erreichen einer Energiebarriere deutlich beschleunigt wird. Unter Berücksichtigung von Flüssigphasen-Messungen und aufwendigen Simulationen der elektronischen Populationsdynamik wird der Einfluss von Intersystem Crossing und einer konischen Durchschneidung diskutiert.

An diese Experimente knüpfen auch die weiteren Studien über die verwandten Moleküle N-Methyl-1,8-Naphthalimid (Me-NI) und 1,4,5,8-Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid (NTCDA) an, welche in den nachfolgenden Kapiteln behandelt werden.

In einer Zusammenfassung werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit genannt und ein kurzes Resümee über die gewonnenen Erkenntnisse gezogen.

2 Grundlagen

2.1 Molekularstrahl-Technik

Eine hervorragende Methode zur Untersuchung von isolierten Molekülen in der Gasphase ist die Molekularstrahl-Technik. Dabei strömen Gasteilchen mit einer Überschall-Expansion in ein Hochvakuum und erfahren eine starke Abkühlung der Rotations- und Schwingungszustände. Der Molekularstrahl ist gerichtet und weist eine schmale Geschwindigkeitsverteilung auf. Nach einer kurzen Flugstrecke bewegen sich die Teilchen im Zentrum des Molekularstrahls mit gleicher Translationsenergie und Ausbreitungsrichtung, sodass keine Stöße mehr stattfinden. Mit senkrecht zur Flugrichtung eingestrahltm Licht können auf diese Weise Messungen an kalten und isolierten Molekülen durchgeführt werden.[13]

Neben dem Vorteil der stoßfreien Bedingungen wird durch einen kollimierten Strahl die Doppler-Verbreiterung der Absorptionslinien deutlich herabgesenkt.[14] Ein zentraler Punkt stellt jedoch die effektive Abkühlung der Moleküle durch die adiabatische Expansion ins Vakuum dar. Insbesondere die Translationstemperaturen werden dabei stark reduziert und können Werte von unter 1 K annehmen.[15]

Die Stärke der adiabatischen Abkühlung kann aus der Beziehung

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

ermittelt werden,[16] wobei T_0 , P_0 und ρ_0 die Temperatur, der Druck und die Teilchendichte im Reservoir darstellen und T , P und ρ die gleichen Größen im Molekularstrahl bezeichnen. Die dimensionslose Größe $\gamma = (C_v + R)/C_v$ ist allein von der Wärmekapazität abhängig und kann Werte zwischen 1.0 für sehr große Moleküle und 1.67 für einatomige Gase annehmen. Für Edelgase ist die

adiabatische Abkühlung entsprechend gut und nimmt mit zunehmender Größe der Moleküle stark ab.

Die Machzahl M ist dabei von dem Trägergas und den geometrischen Abmessungen des Ventils abhängig und ergibt sich für ein einatomiges Gas zu

$$M = A(X/D)^{\gamma-1}, \quad (2.2)$$

wobei X die zurückgelegte Strecke ausgehend vom Ventil angibt und D den Düsendurchmesser bezeichnet. Die Konstante A hängt von der Wärmekapazität ab und ergibt sich für einatomige Gase zu 3.26.[16]

Die Machzahl wächst demnach mit zunehmendem Abstand vom Ventil an und nimmt besonders für kleine Düsendurchmesser große Werte an. Dieser Effekt ist nicht durch besonders hohe Fluggeschwindigkeiten des Molekularstrahls zu erklären, sondern durch die stark abnehmende Temperatur bedingt. Die Schallgeschwindigkeit c_S innerhalb eines Gases wird durch die Beziehung

$$c_S = \sqrt{\gamma RT} \quad (2.3)$$

beschrieben und somit hauptsächlich durch die Temperatur vorgegeben.[17] Während sich die Translationsgeschwindigkeit v_{\parallel} im Molekularstrahl kaum ändert, sinkt die Schallgeschwindigkeit c_S deutlich, was zu einem Anstieg der Machzahl $M = v_{\parallel}/c_S$ führt.

Allerdings ist ein grenzenloses Anwachsen der Machzahl nicht möglich, da eine weitere Abkühlung mit geringer werdender Teilchendichte und Stoßrate ab einem gewissen Punkt nicht länger möglich ist. Die maximale erreichbare Machzahl kann daher ebenfalls durch äußere Parameter bestimmt werden. Für Argon ergibt sich ein Grenzwert von:[16]

$$M_{Max} = 133(P_0 D)^{0.4} \quad (2.4)$$

Gleichung 2.4 kann zusammen mit Gleichung 2.1 verwendet werden, um die bestmögliche Abkühlung von Argon im Molekularstrahl zu berechnen. Für ein Düsendurchmesser von $D = 1.0$ mm und einem Argon-Hintergrunddruck von $P_0 = 1.2$ atm ergibt sich $T/T_0 = 9.24 \times 10^{-4}$.

Eine sehr gute Abkühlung durch die Molekularstrahl-Technik wird vor allem

bei einatomigen Gasen erreicht, da diese keine Schwingungs- oder Rotationszustände besitzen. Doch auch große Moleküle (wie z.B. Naphthalin) können bei starker Verdünnung in einem Trägergas durch die Überschall-Expansion gekühlt werden, da sie bei Stößen mit den kalten Atomen einen Großteil ihrer Energie abgeben können. Während für die Translationstemperatur in guter Näherung die Werte des umgebenden Gases gelten, hängt die Abkühlung der Schwingungs- und Rotationszustände von zusätzlichen Bedingungen ab.[15]

Die Energie der Rotationszustände kann durch Stöße mit einem schweren Trägergas wie Argon sehr effektiv abgegeben werden, sodass auch hier Temperaturen von wenigen Kelvin erreicht werden können.[18] Die Abkühlung von Schwingungszuständen ist hingegen für große Moleküle schwieriger und hängt stark von der Dichte im Molekularstrahl und von der Schwingungsenergie der unteren Niveaus ab. Erfahrungsgemäß werden für große Moleküle daher lediglich Schwingungstemperaturen von ≤ 80 K erreicht.[14, 19] Diese Abkühlung genügt aber in der Regel, um das Molekül vollständig in den niedrigsten Schwingungszustand zu versetzen. So konnte selbst von großen Molekülen wie Tetracen ($C_{18}H_{12}$) eine gut aufgelöste Schwingungsstruktur beobachtet werden.[20]

Die bisherigen Annahmen gelten für einen kontinuierlichen Molekularstrahl, der über ein Ventil adiabatisch ins Vakuum expandiert. Durch Verwendung von einem Pulsventil kann die effektive Gasdichte im Molekularstrahl um zwei bis drei Größenordnungen erhöht werden.[15] Zudem können bei gleicher Pumpleistung wesentlich kleinere Drücke erreicht werden, sodass eine effektive adiabatische Expansion stattfindet. Auf diese Weise können sogar Rotations-Temperaturen im mK-Bereich realisiert werden.[21, 22]

2.2 REMPI-Spektroskopie

Durch Lichtanregung im UV-Vis-Bereich ist es möglich, die elektronischen Zustände eines Moleküls zusammen mit seinen Schwingungs- und Rotationsniveaus zu untersuchen. Bei Gasphasen-Messungen stellt sich die REMPI-Spektroskopie (engl.: *Resonance Enhanced MultiPhoton Ionization*) als praktikable Methode heraus, da sie in Verbindung mit einem Flugzeit-Massenspektrometer eine massenselektive Untersuchung der Moleküle ermöglicht.[23, 24]

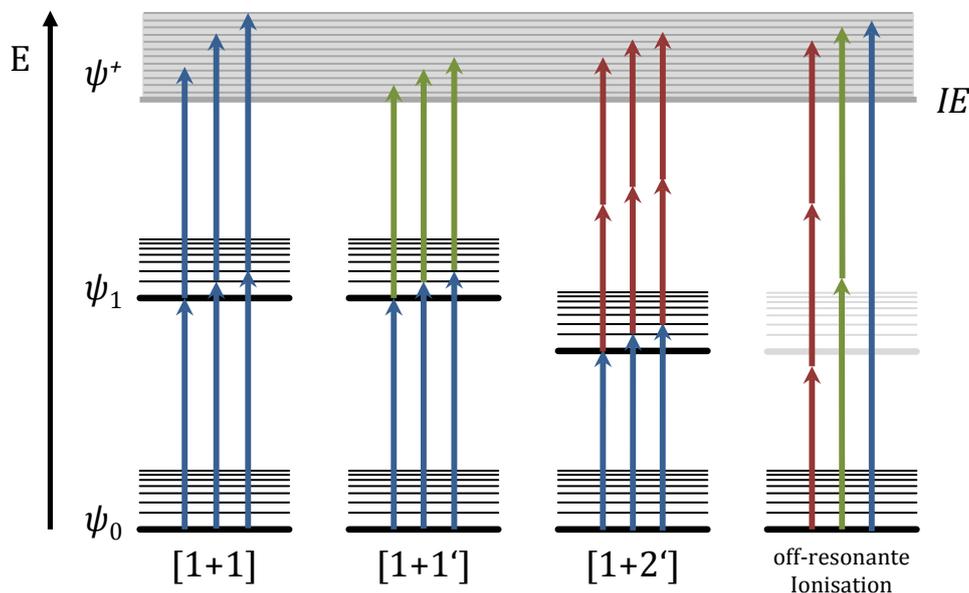


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von verschiedenen REMPI-Prozessen über Schwingungsbanden eines elektronisch angeregten Zustands. Zudem sind rechts mögliche Ionisationsprozesse ohne Beteiligung von resonanten Zuständen gezeigt.

2.2.1 Methodik

Bei der REMPI-Spektroskopie wird die Ionisation des Moleküls durch eine zwei-stufige Lichtabsorption hervorgerufen. Im ersten Schritt wird mit m Photonen ein resonanter Zwischenzustand angeregt, der anschließend mit n Photonen ionisiert wird. Der gesamte Ionisationsprozess wird als $[n+m]$ REMPI bezeichnet. Neben der Anzahl der beteiligten Photonen wird zudem angegeben, ob es sich um Photonen mit gleicher Frequenz (Einfarben-REMPI) oder mit unterschiedlicher Frequenz (Zweifarben-REMPI) handelt. Letztere werden auch als $[n+m']$ REMPI bezeichnet und sind besonders für zeitaufgelöste Messungen interessant.[25]

In Abbildung 2.1 sind mehrere mögliche REMPI-Prozesse in einem Energiediagramm dargestellt. Ausgehend vom Grundzustand ψ_0 wird möglichst mit einem

einzelnen Photon ein Schwingungs- oder Rotationsniveau des Zwischenzustand ψ_1 angeregt, wobei die Resonanzbedingung $\Delta E = h\nu$ erfüllt werden muss. Die Ionisation kann meist mit ein bis zwei weiteren Photonen derselben oder einer anderen Frequenz erfolgen. Um eine weitere Anregung aus dem Grundzustand zu vermeiden, wird in der Regel eine nicht-resonante Frequenz für die Ionisation gewählt. Zwar kann es auch durch nicht-resonante Prozesse zu einer Ionisation der Moleküle kommen (vgl. Abb. 2.1), doch besitzen diese Prozesse eine wesentlich geringere Wahrscheinlichkeit als vergleichbare REMPI-Prozesse.

Um eine ausreichend hohe Photonendichte zu erzeugen, werden hauptsächlich gepulste Lasersysteme für die REMPI-Spektroskopie verwendet. Die Wahrscheinlichkeit W für einen resonanten Mehrphotonenprozess hängt demnach stark von der Pulsenergie P des Lasers ab und kann durch die Gleichung

$$W(P) = \gamma \cdot P^k \quad (2.5)$$

beschrieben werden.[26] Dabei gibt k die Ordnung des Mehrphotonenprozesses an, während γ einen Proportionalitätsfaktor darstellt, welcher unter anderem vom Absorptionsquerschnitt abhängt.

Die überschüssige Energie bei der Ionisation kann in die Translationsbewegung des frei werdenden Elektrons überführt werden, sodass für den zweiten (Mehr-) Photonenprozesses die Resonanzbedingung eine untergeordnete Rolle spielt.

2.2.2 Zeitaufgelöste REMPI-Spektroskopie

Die REMPI-Spektroskopie bietet sich besonders für zeitaufgelöste Messungen an, da die Methode generell auf dem Anrege-Abfrage-Prinzip beruht. Die Lebensdauer der im ersten Schritt angeregten Zwischenzustände kann durch Verzögerung des Ionisationsschritts mit einem zweiten Laserpuls ermittelt werden. Dazu werden die Abfragepulse über eine motorgesteuerte Verzögerungsstrecke geleitet und somit die Flugstrecke gegenüber den Anregepulsen schrittweise verändert. Erreicht der Abfragepuls die angeregten Moleküle nach einer Verzögerungszeit Δt , können nur noch diejenigen Moleküle ionisiert werden, welche sich noch in dem Zwischenzustand ψ_1 befinden. Das Ionensignal nimmt daher mit zunehmenden Verzögerungszeiten ab. Selbst bei großer Verzögerung des Ab-

fragepulses von $\Delta t = 10$ ns ändert sich der Aufenthaltsort der angeregten Moleküle in der Gasphase bzw. im Molekularstrahl lediglich um wenige Mikrometer, sodass ein Verlassen des typischerweise 0.1-1.0 mm großen Ionisationsbereichs bei geringer Fokussierung vernachlässigt werden kann.

Hingegen sind durch Verwendung von hochpräzisen Schrittmotoren zeitliche Auflösungen im Femtosekunden-Bereich realisierbar, wodurch eine experimentelle Beobachtung von schnellen oder ultra-schnellen Zerfallszeiten kein Problem darstellt.

2.3 Strahlungslose Deaktivierung

Neben den bekannten elektronischen Übergängen mit Beteiligung von elektromagnetischer Strahlung, wie Absorption, Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, gibt es auch eine Reihe von physikalischen Übergängen, die nach Anregung des Moleküls strahlungslos stattfinden. Darunter fallen innere Umwandlung (engl.: *internal conversion*, IC), Intersystem Crossing (ISC, selten auch Interkombination genannt) und Übergänge als Folge von konischen Durchschneidungen (engl.: *conical intersection*, CI). Darüber hinaus spielen bei vielen dieser Übergänge Schwingungsrelaxation (engl.: *vibrational relaxation*) oder auch Schwingungsumverteilung (engl.: *internal vibrational energy redistribution*, IVR) eine wichtige Rolle.

2.3.1 Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge

Die Wahrscheinlichkeit für eine strahlungslose Deaktivierung ist besonders groß, wenn sich die Potentialflächen des Anfangs- und Endzustands sehr nahe kommen. Die sonst oft gültige Annahme von unabhängigen Gleichungen für Kern- und Elektronenbewegung der Born-Oppenheimer-Näherung [27] verbietet eine strahlungslose Deaktivierung und kann für einen strahlungslosen Übergang nicht ohne Weiteres angewendet werden. Da für größere Moleküle als das Wasserstoffmolekül-Ion (H_2^+) keine analytischen Lösungen der Schrödinger-Gleichung bekannt sind, ist eine Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Molekülschwingungen und Elektronen durch die zeitabhängige Störungstheorie sinnvoll.[28]

Durch Ansetzen eines zeitabhängigen Störungsterms mit $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ ergibt sich für die allgemeine Rate eines strahlungslosen Übergangs der Ausdruck [29]

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle^2 \rho_f(E), \quad (2.6)$$

der auch als *Fermis Goldene Regel* bezeichnet wird.[30] Der Faktor $\rho_f(E)$ beschreibt dabei die Zustandsdichte des Endzustands bei der Energie, die von dem Anfangszustand vorgegeben wird. Die Übergangsrate $k_{i \rightarrow f}$ ist entsprechend dann hoch, wenn eine ausreichend hohe Dichte $\rho_f(E)$ von Schwingungszuständen im Endzustand existiert (vgl. Abb. 2.2). Anfangs- und Endzustand werden weiterhin in dem Bild der Born-Oppenheimer-Näherung behandelt und daher auch als adiabatische Zustände bezeichnet. Die nicht-adiabatische Störung wird allein durch den Operator \hat{H}' ausgedrückt.

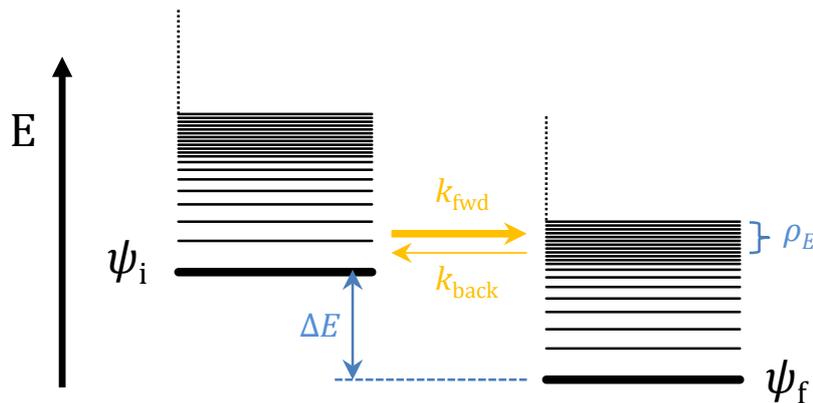


Abbildung 2.2: Energieschema eines strahlungslosen Übergangs von einem elektronisch angeregten Zustand ψ_i in einen um ΔE tiefer liegenden Zustand ψ_f .

Wie in dem Schema in Abbildung 2.2 angedeutet, ist nach Gleichung 2.6 ein Übergang (k_{fwd}) in tiefer liegende elektronische Zustände bevorzugt. Ein theoretisch möglicher Rücktransfer (k_{back}) findet praktisch nicht statt, da die Zustandsdichte im Anfangszustand meist sehr klein ist, während die Schwingungsenergie innerhalb des Endzustands durch Schwingungsrelaxation oder IVR irreversibel umverteilt wird.

Auch wenn die Trennung von Kern- und Elektronenbewegung durch die Störung eigentlich nicht mehr möglich ist, werden bei schwachen Störungen die Wellenfunktionen $|\psi\rangle$ häufig weiterhin in die Eigenfunktionen der Schwingungsbewegung $|\chi\rangle$ und die elektronische Wellenfunktionen $|\phi\rangle$ unterteilt. Für den Fall einer schwachen Störung kann daher für den Störungsterm näherungsweise

$$\langle \psi_f | \hat{H}' | \psi_i \rangle \approx \beta^{IC/ISC} \underbrace{\langle \chi_f | \chi_i \rangle}_{FCI} \quad (2.7)$$

geschrieben werden,[28] wobei $\beta^{IC/ISC}$ den elektronischen Störungsterm für einen IC- oder ISC-Prozess und FCI das Franck-Condon-Überlappungsintegral bezeichnet.

Zusammenfassend ist die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Übergang von den Matrixelementen des Störoperators (z.B. nicht-adiabatische Kopplung oder Spin-Bahn-Kopplung), dem Überlappungsintegral der Schwingungsbewegung und der Zustandsdichte des Endzustands abhängig. Auch wenn eine starke Kopplung zwischen zwei elektronischen Zuständen vorliegt, beeinflussen also noch weitere Faktoren, welche vor allem von der Größe der Energielücke ΔE vorgegeben werden, die effektive Übergangsrate.

2.3.2 Schwingungsrelaxation

Unter Schwingungsrelaxation wird die strahlungslose Deaktivierung von angeregten Schwingungszuständen in Zusammenhang mit intermolekularen Stoßprozessen verstanden. Die Relaxation der Schwingungsenergie erfolgt somit in Form von thermischen Kollisionen mit der Umgebung und wird primär bei Flüssigphasen-Experimenten, aber auch bei Abkühlung im Molekularstrahl beobachtet. In Abhängigkeit von der Stoßrate, der Größe der Moleküle und der Höhe der angeregten Schwingungsenergie beträgt die Relaxationszeit typischerweise 10^{-12} - 10^{-10} s.[31] Daraufhin befinden sich die Schwingungsniveaus des Moleküls in einer Boltzmann-Verteilung, die vom thermischen Gleichgewicht der Umgebung vorgegeben wird.[28] Entsprechend kann für die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Schwingungszustands die Beziehung

$$\frac{N}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E_{vib}}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

verwendet werden. Eine vollständige Schwingungsrelaxation ist demnach für gewöhnliche Valenzschwingungen (-C-H, -C=C, -C=O, usw.) bereits bei Raumtemperatur gut erfüllt. Die bei großen π -konjugierten Molekülen auftretenden niederenergetischen Schwingungen können aufgrund der geringen Schwingungsenergie ($\Delta E_{vib} < 500 \text{ cm}^{-1}$) bei 300 K nicht vollständig relaxieren. Um alle niederenergetischen Schwingungsmoden mit hoher Wahrscheinlichkeit im Grundzustand vorzufinden, sind Temperaturen von 30-50 K nötig.

2.3.3 Schwingungsumverteilung (IVR)

Neben der Abgabe von Schwingungsenergie durch Wechselwirkung mit der Umgebung ist nach Schwingungsanregung von einem mehratomigen Molekül eine energetische Umverteilung innerhalb des Moleküls möglich. Dieser Prozess wird allgemein als Schwingungsumverteilung (engl.: *Internal vibrational energy redistribution*, IVR) bezeichnet und kann sowohl im Frequenzbereich (schmalbandige Laser und kalte Moleküle) als auch im Zeitbereich (fs- oder ps-Laserpulse) experimentell beobachtet werden.[32, 33]

Zur Beschreibung von unabhängigen Normalmoden werden kleine Schwingungsamplituden in einem harmonischen Potential vorausgesetzt. Zur vollständigen Charakterisierung von Molekülschwingungen müssen jedoch besonders bei höheren Schwingungszuständen die Kopplungen zwischen verschiedenen Normalmoden berücksichtigt werden, die durch das anharmonische Potential oder auch die Corioliskraft hervorgerufen werden.[32]

Optisch aktive Zustände sind meist auf einfache Schwingungsbewegungen des Moleküls zurückzuführen, bei denen eine Kopplung noch keine Rolle spielt. Diese Zustände mit hoher Oszillatorstärke werden oft *zero order bright states* (ZOBS) genannt, während Zustände mit deutlich geringerer Oszillatorstärke als *zero order dark states* (ZODS), also dunkle Zustände bezeichnet werden. Die ZOBS und ZODS sind Eigenzustände eines Systems, indem die anharmonische Kopplung vernachlässigt wird. Die Eigenzustände des gesamten Moleküls können jedoch durch Linearkombination der ZOBS und ZODS ausgedrückt werden.[34]

Zur Beschreibung der Übergangsrates zwischen einem angeregten ZOBS ϕ_s und benachbarten dunklen Schwingungsmoden ϕ_l wird auf *Fermis Goldene Re-*

gel zurückgegriffen. Somit kann für die IVR-Übergangsrates die Beziehung

$$k_{IVR} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle \phi_l | \hat{V} | \phi_s \rangle^2 \rho_l(E) \quad (2.9)$$

geschrieben werden.[35] Dabei ist \hat{V} der Störoperator der anharmonischen Kopplung und $\rho_l(E)$ die Zustandsdichte der benachbarten Schwingungsmoden. Für ausreichend große Zustandsdichten ($\rho_l(E) \geq 10\text{-}100 \text{ /cm}^{-1}$) wird die Schwingungsenergie irreversibel im Molekül verteilt, während bei zwei einzelnen gekoppelten Schwingungsmoden auch Oszillationen beobachtet werden können (Quantenbeats).[36]

Das Kopplungsmatrixelement ist in der Regel groß für eng benachbarte *zero order states* und klein zwischen einem *zero order state* und den übrigen Eigenzuständen höherer Ordnung, welche praktisch ein Kontinuum an Rotations- und Schwingungszuständen ausbilden.

Die typische Zeitskala für IVR von großen Molekülen bewegt sich im Bereich von 0.1–10 ps und ist damit langsam im Vergleich zu den Schwingungsperioden des Moleküls, aber schnell im Vergleich zu optischen Übergängen.[37–39] Im einzelnen hängt die Übergangsrates aber natürlich stark von der Zustandsdichte ab, sodass bei Anregung von tiefliegenden Schwingungszuständen eine Umverteilung deutlich langsamer als 10 ps sein kann. In elektronisch angeregten Zuständen werden jedoch prinzipiell etwas schnellere IVR-Rates beobachtet als im Grundzustand.[40] In diesen Fällen kann eine Schwingungsumverteilung allerdings nur dann separat betrachtet werden, wenn sie nicht auf der Zeitskala von möglichen elektronischen Übergängen stattfindet.

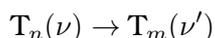
2.3.4 Innere Umwandlung (IC)

Nach einer elektronischen Anregung kann ein Molekül strahlungslos per innerer Umwandlung¹ in einen tieferen elektronischen Zustand mit gleicher Spin-Multiplizität übergehen. In der Regel erfolgt der Übergang zwischen zwei isoenergetischen Schwingungszuständen ohne Abgabe von Energie. Ein IC-

¹Im Deutschen wird zwischen innerer Umwandlung und innerer Konversion unterschieden, wobei erstere den hier behandelten elektronischen Übergang bezeichnet und letztere eine kernphysikalische Zerfallsart beschreibt. Im Englischen werden beide Prozesse als *internal conversion* bezeichnet, was mitunter zu Verwechslungen führt.[41]

Prozess kann aber auch durch Stoßprozesse begünstigt werden und wird daher in einigen Lehrbüchern in Kombination mit Schwingungsrelaxation betrachtet.[42]

Typische IC-Prozesse sind entsprechend Übergänge innerhalb der Singulett- oder Triplett-Umgebung und können folgendermaßen formuliert werden:



Dabei bezeichnen n und m mit $n > m \geq 0$ unterschiedliche elektronische Zustände und ν und ν' die zwei dazugehörigen isoenergetischen Schwingungszustände.

Die innere Umwandlung kann mit *Fermis Goldener Regel* beschrieben werden, wobei der Störoperator hier die Kernbewegungen im Molekül beschreibt, welche sich auf die elektronischen Wellenfunktionen auswirken.[28] Die IC-Übergangsraten sind meist sehr hoch ($k_{IC} = 10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$),[43] da die Potentialflächen der elektronischen Zustände meist nur einige 100 meV auseinanderliegen. Anders verhält es sich bei einem $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang, bei dem in aromatischen Systemen oft ein Energieunterschied von 3-5 eV überwunden werden muss und ein IC-Prozess um einen Faktor $10^6 - 10^7$ langsamer sein kann.[44] Als Folge setzen zur Deaktivierung des S_1 -Zustands häufig konkurrierende Prozesse wie Fluoreszenz oder auch Intersystem Crossing ein.

Für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) existieren viele experimentelle Studien über die Übergangsraten von strahlungslosen IC-Prozessen, sodass es anhand der Ergebnisse möglich war, eine empirische Gesetzmäßigkeit festzustellen. Diese kann durch das sogenannte Gesetz der Energielücke (engl.: *energy gap law*, EGL) als

$$k_{IC}(S_n \rightarrow S_m) = 10^{13} \exp[-\alpha \Delta E(S_n - S_m)] \quad (2.10)$$

geschrieben werden.[45, 46] Der exponentielle Faktor α nimmt für PAKs einen Wert von etwa 4.85 eV^{-1} an.

Das empirische EGL konnte im Nachhinein auch durch theoretische Arbeiten bestätigt werden.[47-49] Übereinstimmende Modelle basieren darauf, dass

die Umwandlung von elektronischer Energie in Schwingungsenergie bei großen Molekülen von den möglichen Schwingungsmoden im Endzustand abhängt. Aufgrund des schlechten Franck-Condon-Faktors zwischen dem Ausgangszustand $\psi_i(\chi = \chi_0)$ und dem Endzustand $\psi_f(\chi = \chi_n)$ für hohe Quantenzahlen n , nimmt die Wahrscheinlichkeit für größere Energieunterschiede ΔE exponentiell ab. Dies kann so verstanden werden, dass der elektronische Endzustand die elektronische Überschussenergie als Schwingungsenergie selbst mit den hochenergetischen C-H-Streckschwingungen ($\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$) nicht mehr aufnehmen kann.

Entsprechend sind die niedrigen Übergangsraten für strahlungslose $S_1 \rightarrow S_0$ Übergänge per innere Umwandlung auch im Einklang mit der *Goldenen Regel*. Die exponentielle Abhängigkeit des EGLs ergibt sich in den Rechnungen allerdings nur für Energieunterschiede, die im Vergleich zu den verfügbaren C-H-Moden, welche hauptsächlich für die Aufnahme von Schwingungsenergie geeignet sind, ausreichend groß sind.[49]

2.3.5 Intersystem Crossing (ISC)

Elektronische Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen werden als Intersystem Crossing bezeichnet. Ein solcher Prozess ist mit einem Wechsel der Spin-Multiplizität verbunden und besitzt deutlich kleinere Übergangsraten als vergleichbare IC-Übergänge. Die Wahrscheinlichkeit für einen in der Born-Oppenheimer-Näherung verbotenen ISC-Übergang ist besonders von einer starken Spin-Bahn-Kopplung zwischen Anfangs- und Endzustand abhängig.

Für den Störungsterm in der *Goldenen Regel* gilt hier in guter Näherung $\beta^{ISC} \approx \langle \psi_f | \hat{H}_{SO} | \psi_i \rangle$ mit dem Spin-Bahn-Operator $\hat{H}_{SO} = \xi \cdot \hat{l} \cdot \hat{s}$ (s. Gl. 2.6 und 2.7). Die Stärke der Kopplung wird durch das Produkt von Bahndrehimpuls \hat{l} und Spin \hat{s} angegeben, während der Faktor ξ vor allem stark von der Kernladungszahl Z ($\xi \propto Z^4$) bestimmt wird. Demnach ist eine hohe Spin-Bahn-Kopplung besonders bei schweren Atomen bzw. Molekülen mit integrierten Schweratomen zu erwarten.

Analog zu den elektronischen Übergängen mit konstanter Multiplizität hängen die Übergangsraten für ISC aber ebenfalls von dem Franck-Condon-Faktor und der Zustandsdichte der Schwingungsmoden im Endzustand ab.

Der Wechsel der Spin-Multiplizität muss zur Einhaltung der Drehimpulserhaltung durch eine Änderung des Bahndrehimpulses kompensiert werden. Dies ist besonders dann gut möglich, wenn die beteiligten Orbitale des Anfangs- und Endzustands stark unterschiedlich orientiert sind. Ein gutes Beispiel stellt hier die Carbonyl-Gruppe dar, wo die Molekülorbitale der C=O-Bindung senkrecht auf den nichtbindenden p-Orbitalen des freien Elektronenpaars stehen.

Aus diesen Überlegungen leiten sich die El-Sayed-Regeln ab, die zwischen verschiedenen ISC-Übergängen mit Beteiligung von π -Orbitalen und n -Orbitalen unterscheiden.[50] Im Einklang mit Formulierungen bei anderen Auswahlregeln wird bei ISC-Prozessen der Form



von erlaubten Übergängen und bei ISC-Prozessen der Form



von verbotenen Übergängen gesprochen, wobei die Bezeichnungen durch den Unterschied von mehreren Größenordnungen in den beobachteten Übergangsraten k_{ISC} motiviert sind.

Zusammenfassend ist für die ISC-Übergangsraten das Matrixelement der Spin-Bahn-Kopplung, die Zustandsdichte im elektronischen Endzustand und das Franck-Condon-Überlappungsintegral von Bedeutung, wobei auch hier die beiden letzten Punkte stark von dem Energieunterschied zwischen elektronischem Anfangs- und Endzustand abhängen. Zudem ist ein ISC-Übergang bevorzugt, wenn die angeregten Singulett- und Triplett-Zustände eine sehr ähnliche Molekülsymmetrie aufweisen.[42]

Für ISC-Prozesse besteht neben einem direkten Übergang in einen tiefer liegenden Zustand besonders bei $S_1 \rightarrow T_1$ Übergängen die Möglichkeit einer Deaktivierung über einen Zwischenzustand (engl.: *intermediate state*, ψ_{is}), der sogar leicht über dem Schwingungsgrundzustand des Anfangszustand liegen kann.

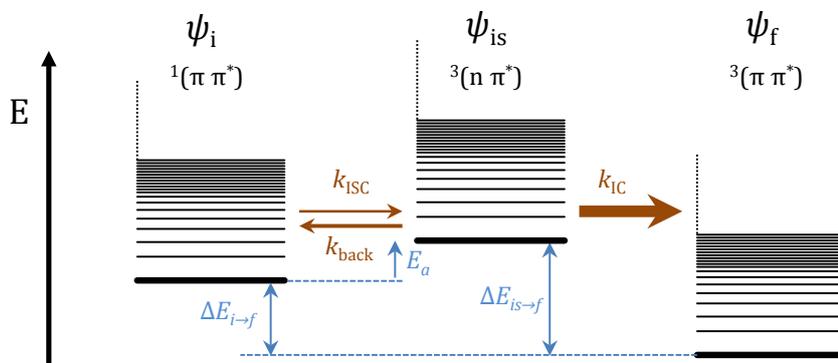


Abbildung 2.3: Energieschema eines ISC-Übergangs über einen Zwischenzustand ψ_{is} . In dem vereinfachten Bild wird gezeigt, dass zunächst eine Energiebarriere E_a überwunden werden muss, um den Zwischenzustand ψ_{is} zu erreichen. Da die Übergangsrate k_{ic} deutlich größer ist als die Rate für den Rücktransfer k_{back} , kann eine Relaxation in den Endzustand erfolgen.

In diesen Fällen ist für den Übergang eine Aktivierungsenergie nötig und für die Übergangsrate kann eine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, die häufig durch eine einfache Arrhenius-Gleichung beschrieben wird:

$$k_{ISC} \approx k_{ISC}^0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.13)$$

Darin bezeichnet E_a die Aktivierungsenergie, die zum Überwinden der Barriere zum Zwischenzustand nötig ist. Für einige Anthracen-Derivate konnte eine entsprechende ISC-Rate mit einer Aktivierungsenergie von $E_a \approx 4-5$ kcal/mol und $k_{ISC}^0 \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ gefunden werden.[40] Das Prinzip einer Deaktivierung über eine Energiebarriere ist in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt.

Für ISC-Prozesse kann ebenso wie für innere Umwandlung das EGL eine Rolle spielen. Allerdings kommt dieses hauptsächlich bei großen Energieunterschieden zur Geltung, wodurch eine Beschreibung nach dem EGL vor allem bei $T_1 \rightarrow S_0$ Übergängen sinnvoll ist.

2.3.6 Konische Durchschneidung (CI)

Neben strahlungslosen Übergängen, die aufgrund einer schwachen Störung der adiabatischen Zustände initiiert werden, wurden insbesondere bei organischen Molekülen einige Fälle beobachtet, bei denen die *Goldene Regel* nicht mehr im Einklang mit den beobachteten Übergangsraten steht. Dieses Phänomen konnte mit Unterstützung von theoretischen Studien auf eine konische Durchschneidung (CI) zurückgeführt werden, die an den Schnittpunkten zwischen zwei Potentialflächen entsteht.

Bereits im Jahre 1969 wurden von Edward Teller die folgenden Beobachtungen zu konischen Durchschneidungen gemacht: [51–53]

- *In einem mehratomigen Molekül scheidet die Regel des verbotenen Übergangs, die streng für zweiatomige Moleküle gültig ist, und die zwei elektronischen Zustände dürfen sich an einer konischen Durchschneidung kreuzen, selbst wenn sie die gleiche Symmetrie haben.*
- *Strahlungsloser Zerfall von dem höheren in den unteren schneidenden Zustand erfolgt innerhalb einiger weniger Schwingungsperioden, wenn das System in die Umgebung einer solchen Durchschneidung gelangt.*

Diese Aussagen besitzen auch heute noch Gültigkeit, auch wenn inzwischen die Ansicht verbreitet ist, dass bereits die Dauer von einer Schwingungsperiode ausreichen kann, um den angeregten elektronischen Zustand über eine konische Durchschneidung zu deaktivieren.[51] Ausgehend von einem Berührungspunkt von zwei Potentialflächen wird häufig davon gesprochen, dass sich das Molekül entlang eines nicht-adiabatischen Zustands durch einen *Photochemischen Trichter* bewegt.

Der Ansatz der Störungstheorie erster Ordnung mit einer als Kontinuum beschreibbarer Zustandsdichte ρ_E genügt nicht mehr, um die Prozesse am Kreuzungspunkt zweier Potentialflächen zu erklären. Es wird vielmehr davon gesprochen, dass die Born-Oppenheimer-Näherung unter der starken Kopplung praktisch völlig zusammenbricht. Adiabatische Betrachtung der Wellenfunktionen und das Bild von getrennten elektronischen Zuständen mit zugehörigen Schwingungsmoden sind demnach nicht mehr realistisch.

Als ein Beispiel kann hier das Molekül Azulen angeführt werden, bei dem trotz eines Energieunterschieds von 1.79 eV [54] ein $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang mit hoher Übergangsrate von 10^{12} s^{-1} beobachtet wird.[28] Im Rahmen des Gesetzes der Energielücke kann diese schnelle Deaktivierung nicht erklärt werden, doch zeigten computergestützte Simulationen das Auftreten einer konischen Durchschneidung, die über eine geringe Energiebarriere erreicht werden kann.[55] In anderen Fällen ist die Deaktivierung über eine konische Durchschneidung sogar deutlich schneller, sodass für die Beobachtung des Prozesses eine Zeitauflösung im Femtosekunden-Bereich benötigt wird.

Die Deaktivierung in den elektronischen Grundzustand über eine konische Durchschneidung führt aufgrund der damit verbundenen hohen Rotations- und Schwingungsanregung oftmals zu einer Dissoziation des Moleküls. Somit handelt es sich bei einer CI häufig um einen Übergangszustand einer chemischen Reaktion, die durch Lichtanregung gezielt angestoßen werden kann.

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Lasersystem für Gasphasen-Messungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Pikosekunden-Lasersystem der Firma *Ekspla* in Betrieb genommen. Das System verfügt über einen ps-Laser, der mit einer Repetitionsrate von 10 Hz ps-Pulse mit einer Wellenlänge von 1053 nm erzeugt. Des Weiteren ist eine harmonische Einheit enthalten, in der die zweite und dritte Harmonische generiert und zusammen mit der Fundamentalen über verschiedene Ausgänge zur Verfügung gestellt wird. Der Hauptteil der dritten Harmonischen (7.4 mJ) wird verwendet, um in einem optisch parametrischen Generator (engl.: *optical parametric generator*, OPG) ps-Laserpulse mit variabler Wellenlänge im Bereich von 210 nm bis 2300 nm zu erzeugen.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Elemente im Detail beschrieben. Die Kalibrierung des ps-Systems sowie die Charakterisierung der Pulsbreiten und Pulsenergien wurden bereits in der Dissertation von Jörg Herterich beschrieben, auf die an dieser Stelle verwiesen wird.[41]

3.1.1 Pikosekunden-Laser

Das Lasermedium des Pikosekunden-Lasers (*Ekspla*, PL3143) ist ein Neodym-dotierter Yttrium-Lithiumfluorid-Kristall (Nd:YLF) und dient sowohl im Resonator als auch bei den nachträglichen Verstärkerstufen zur Herstellung einer Besetzungsinversion. Im normalen Messbetrieb erzeugt der Laser im 10 Hz-Takt Lichtpulse mit einer Pulsenergie von 20-25 mJ (max. 40 mJ) sowie einer Pulsdauer von (10 ± 2) ps.

Der Laser ist in einer Masteroszillator-Leistungsverstärker-Struktur (engl.: *master oscillator power amplifier*, MOPA) angeordnet und besteht im Wesentlichen aus einem Masteroszillator (MO), einem regenerativen Verstärker (RV) und

einem Leistungsverstärker (LV). Der prinzipielle Aufbau sowie die Anordnung der einzelnen Bauteile des ps-Lasers sind in Abbildung 3.1 skizziert.

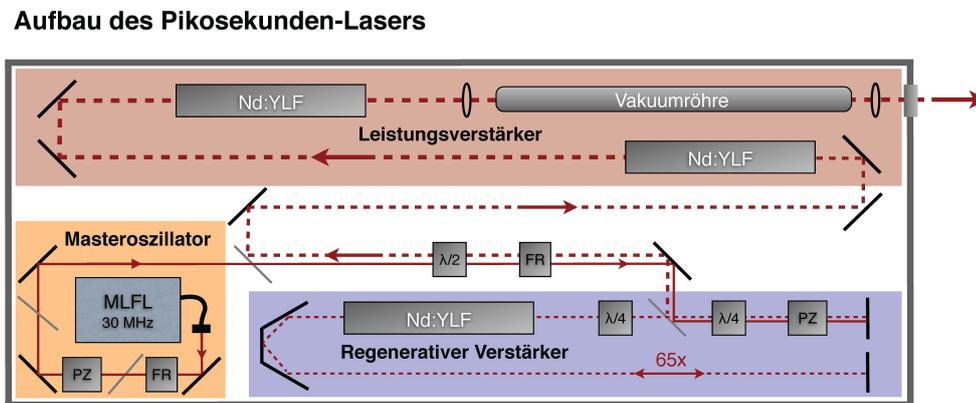


Abbildung 3.1: Vereinfachter schematischer Aufbau des ps-Lasers. Dargestellt ist der Strahlenverlauf der Laserpulse des MLFL (durchgezogene rote Linie), der vom Masteroszillator in den regenerativen Verstärker übergeht. Dort wird ein einzelner Puls eingekoppelt und durchläuft etwa 65 mal die Resonatorstrecke. Die verstärkten ps-Pulse (gestrichelte rote Linie) gehen danach in den Leistungsverstärker über, wo sie weiter verstärkt werden. Zur Optimierung des Strahlenprofils werden die ps-Pulse abschließend in eine Vakuurröhre fokussiert. PZ: Pockels-Zelle; FR: Faraday-Rotator

Masteroszillator (MO)

Als Pulsquelle des Masteroszillators wird in diesem System ein modengekoppelter Faserlaser (engl.: *mode-locked fiber laser*, MLFL) verwendet, der mit geringer Leistung (< 10 nJ) kohärente Laserpulse mit einer Pulsdauer von < 100 ps und mit minimaler Strahldivergenz emittiert. Die Laserpulse werden mit einer Repetitionsrate von 30 MHz und mit einer zentralen Wellenlänge von 1053 nm aus einem Lichtleiter ausgekoppelt. Ein Faraday-Isolator¹ schützt den Faserlaser

¹Ein Faraday-Isolator fungiert als optische Diode, die nur Licht in eine Richtung passieren lässt. Der Aufbau erfolgt über einen Faraday-Rotator (FR) und einen Polarisationsfilter. Dabei wird der Faraday-Effekt ausgenutzt, bei dem ein transparentes Medium durch ein äußeres Magnet-

vor Rückreflexen. Für eine optimale einheitliche Polarisierung und eine stabile Repetitionsrate passieren die Pulse anschließend eine mit 30 MHz betriebene Pockels-Zelle² sowie einen Polarisationsfilter; Störimpulse des MO werden auf diese Weise aus dem Strahlengang herausgefiltert. Die resultierenden Pulse haben eine sehr hohe Stabilität, was für die weitere Verstärkung essentiell ist.

Regenerativer Verstärker (RV)

Die aus dem MO stammenden Pulse gelangen über ein $\lambda/2$ -Plättchen und einen Faraday-Rotator (FR) in den regenerativen Verstärker. Hier werden einzelne Pulse eingekoppelt und erfahren bei mehrfachem Umlauf im optischen Resonator eine große Verstärkung durch den Blitzlampen-gepumpten Nd:YLF-Stab. Zugleich werden die Pulse durch aktive Modenkopplung einer Pockels-Zelle weiter verkürzt.

Liegt keine Spannung an der Pockels-Zelle an, verlassen die MO-Pulse nach zweimaligem Passieren des $\lambda/4$ -Plättchens und der PZ den RV über den Dünnschicht-Polarisationsfilter ($\Delta\phi = 2\pi$), über den sie eingekoppelt wurden (vgl. Abb. 3.1). Bei angelegter Spannung V_π an der PZ ergibt sich nach Definition eine Phasenverschiebung von

$$\Delta\phi(V_\pi) = \frac{2\pi L_{PZ}}{\lambda} n(V_\pi) = \pi, \quad (3.1)$$

wobei L_{PZ} die Länge und $n(V_\pi)$ der Brechungsindex der PZ ist.[58] Da sich die Phasenverschiebung unter Berücksichtigung von $\lambda/4$ -Plättchen und Resonator-Spiegel insgesamt auf $\Delta\phi = 4\pi$ summiert, gelangt auch unter diesen Bedingungen keiner der polarisierten Lichtpulse in den Resonator. Für eine Einkopplung wird die PZ so getriggert, dass sie umschaltet, wenn sich gerade ein MO-Puls zwischen PZ und Resonator-Spiegel befindet. Dabei wird mit einem schnellen Schaltvorgang von ≈ 0.3 ns eine Hochspannung von $V_\pi \approx 6$ kV an

feld optisch aktiv wird. Für den Rotationswinkel gilt $\beta = V B L$, wodurch die Polarisation des Lichts in Abhängigkeit von der Materialkonstante V , der Magnetfeldstärke B und der Länge L des Mediums gedreht wird.[56]

²Durch den elektro-optischen Effekt (Pockels-Effekt) kann durch eine äußere Spannung der Brechungsindex eines doppelbrechenden Kristalls verändert werden, wodurch es möglich ist, die Polarisationssebene des propagierenden Lichts zu drehen. Da die Anpassung im Kristall im sub-Nanosekunden-Bereich erfolgt, kann durch Veränderung der äußeren Spannung ein sehr schnelles optisches Schalten realisiert werden.[57]

die PZ angelegt und durch die Änderung der Polarisation ein Lichtpuls in den Resonator überführt. Der Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen beträgt mehr als 30 ns, sodass sich stets nur ein Lichtpuls auf dieser Strecke befinden kann. Der eingekoppelte Puls durchläuft daraufhin die ca. 1,5 m lange Resonatorstrecke 63 bis 65 Mal. Durch hochreflektive Spiegel sowie einen Retroreflektor werden die Verluste dabei gering gehalten, während im gepumpten Nd:YLF-Stab bei jedem Durchgang stimulierte Emission stattfindet. Durch sinusförmige Modulation der Spannung an der PZ mit der Resonator-Frequenz

$$\nu_R = \frac{c}{4L} \approx 50 \text{ MHz} \quad (3.2)$$

um die angelegte Hochspannung V_π wird zudem eine aktive Modenkopplung betrieben und eine sukzessive Verkürzung der Pulsdauer auf etwa 10 ps erreicht.[58] Durch Einstellen der Blitzlampen-Spannung sowie durch leichtes Verdrehen des $\lambda/4$ -Plättchens vor der PZ können die Gewinne und Verluste im optischen Resonator angepasst werden.

Nach etwa 65 Umläufen ist die maximale Verstärkung im Resonator erreicht und der ps-Puls wird mit einer Pulsenergie von $\approx 750 \mu\text{J}$ durch die PZ ausgekoppelt.

Leistungsverstärker (LV)

Die Pikosekunden-Pulse aus dem RV besitzen eine Repetitionsrate von 10 Hz und werden über einen Faraday-Rotator und einen Dünnschicht-Polarisator in den Leistungsverstärker überführt (vgl. Abb. 3.1). Dort wird eine Energie von bis zu 40 mJ/Puls realisiert und die Strahlqualität optimiert. Die Pulse durchlaufen nacheinander zwei single-pass-Verstärker, welche aus weiteren Blitzlampengepumpten Nd:YLF-Stäben bestehen. Die optische Verstärkung wird hier wieder durch stimulierte Emission der Neodym-Atome erreicht, die in dem besetzungsinvertierten Energie-Niveau eine lange Lebensdauer von über 200 μs besitzen.

Vor jedem der beiden Verstärker werden die Pulse mit Sammellinsen fokussiert und durch feine Lochblenden im Brennpunkt die Strahlenprofile sowie die Fokussierbarkeit verbessert (nicht gezeigt in Abb. 3.1). Nach dem ersten Single-pass-Verstärker besitzen die ps-Pulse eine Energie von $\approx 2.5 \text{ mJ}$ und werden im nächsten gepumpten Nd:YLF-Stab weiter auf eine Laserleistung von 20-

25 mJ/Puls verstärkt (Normalbetrieb). Durch Erhöhen der Spannungen an den Blitzlampen ist eine maximale Ausgangsleistung von 40 mJ/Puls möglich, die für den Betrieb des optisch parametrischen Oszillators allerdings nicht benötigt wird und somit lediglich zu einer schnelleren Degradation der LV-Blitzlampen führt.

Um ein gutes Strahlenprofil mit geringer Divergenz zu erzeugen, werden die Laserpulse abschließend in eine Vakuumröhre fokussiert und erst einen Meter hinter dem Strahlenausgang des Lasers optimal abgebildet. Der Strahl ist horizontal polarisiert und besitzt einen Strahlendurchmesser von 8 mm.

Die Ausgangsleistung des ps-Lasers kann durch manuelle Einstellung einer zeitlichen Verzögerung zwischen RV und LV im Bereich von 3 mJ (1 %) und 25 mJ (100 %) eingestellt werden. Durch den Versatz nimmt die Verstärkung im LV ab, da die Besetzungsinversion der Neodym-Atome schwächer wird. Auf diese Weise kann eine Einstellung der Pulsenergie erfolgen, ohne dabei optische Parameter oder die Strahlqualität zu verändern.

3.1.2 Harmonische Einheit

In einer harmonischen Einheit werden durch Frequenz-Verdopplung und Frequenz-Mischung aus der fundamentalen Wellenlänge mit 1053 nm die zweite und dritte Harmonische (527 nm und 351 nm) generiert. Für die Nutzung des OPGs wird allein die dritte Harmonische mit 351 nm mit hoher Pulsenergie (7-8 mJ) benötigt, entsprechend ist die harmonische Einheit so konfiguriert, dass die Frequenz-Verdreifachung mit einer hohen Effizienz von 30-40 % stattfinden kann. Der Aufbau der harmonischen Einheit ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

Für die nichtlineare Frequenzkonversion werden hier KD*P-Kristalle (Kaliumdideuteriumphosphat, KD_2PO_4) verwendet, die eine hohe Zerstörschwelle besitzen und zudem eine hohe Transmission von UV-Licht aufweisen. Für eine hohe Stabilität befinden sich die Kristalle in geschlossenen und elektrisch beheizbaren Kristall-Öfen und werden so permanent bei einer konstanten Temperatur von 40 °C gehalten. Eine direkte Verdreifachung der Frequenz in einem nichtlinearen Kristall ist zwar prinzipiell möglich,[59, 60] bedarf jedoch einer sehr aufwendigen Justage und führt lediglich zu geringer Effizienz.[61] Stattdessen wird hier auf eine Kaskaden-Anordnung mit Frequenz-Verdopplung und an-

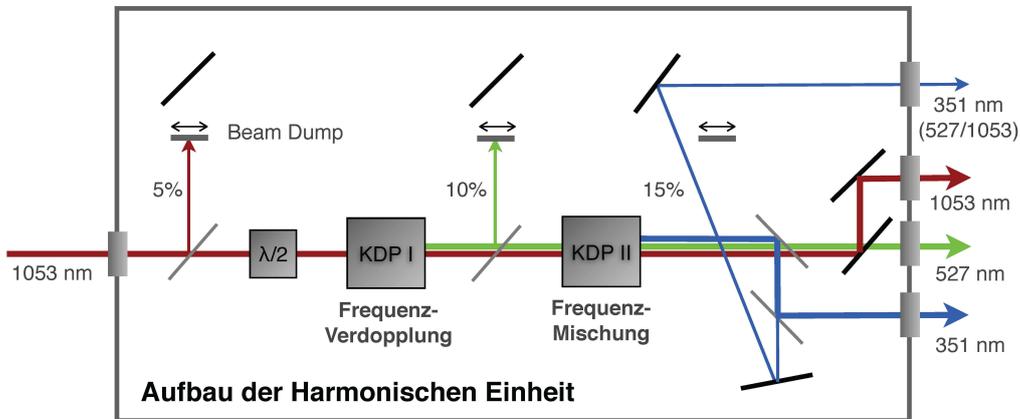


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Strahlenverlaufs in der harmonischen Einheit.

schließender Frequenz-Mischung zurückgegriffen.

Für die Erzeugung der zweiten Harmonischen wird neben der Energieerhaltung ($\omega_2 = 2\omega_1$) auch eine feste Phasenbeziehung bei Durchgang durch den Kristall vorausgesetzt. Die Bedingung der Phasenanpassung führt zu der Beziehung:[62]

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 = \frac{2\omega_1}{c}(n_2 - n_1) \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.3)$$

In doppelbrechenden Kristallen wird das Licht in zwei Teilstrahlen mit zueinander senkrechter Polarisation aufgespalten, da sich die Brechungsindices für verschiedene Ausbreitungsrichtungen und Polarisationen unterscheiden. Je nach Ausrichtung der optischen Achse ergibt sich ein Brechungsindex für den ordentlichen Strahl n_o und für den außerordentlichen Strahl n_{ao} . Durch Ausnutzen der Doppelbrechung im KD*P-Kristall kann somit obige Bedingung mit

$$n_{ao}(526.5 \text{ nm}, \theta) = n_o(1053 \text{ nm}) = 1.493524 \quad (3.4)$$

erfüllt werden, wenn ein Phasenanpassungs-Winkel von $\theta = 36.6^\circ$ eingestellt ist.[63] Die zweite Harmonische wird dabei mit einer horizontalen Polarisation (h) generiert, während ein großer Anteil der 1053 nm mit vertikaler Polarisation (v) vom Kristall transmittiert wird. Beide Wellenlängen werden im nächs-

ten Schritt für die Frequenz-Mischung benötigt, wobei in diesem Fall eine Phasen Anpassung mit drei beteiligten Wellenvektoren gemäß

$$\Delta k = k_3 - k_2 - k_1 = \frac{\omega_1}{c}(3n_3 - 2n_2 - n_1) \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.5)$$

vorausgesetzt wird. Aufgrund der unterschiedlichen Polarisierungen der einfallenden Pulse ergibt sich die Bedingung für die Brechungsindices zu:

$$\frac{3n_{ao}(351 \text{ nm}, \theta) - n_{ao}(1053 \text{ nm}, \theta)}{2} = n_o(526.5 \text{ nm}) = 1.507823 \quad (3.6)$$

Diese Gleichung wird im zweiten KD*P-Kristall mit $\theta = 60.3^\circ$ in guter Näherung erfüllt.³[63]

Die dritte Harmonische wird folglich mit vertikaler Polarisierung generiert und erreicht Pulsenergien von 8.5 mJ. Für die Einkopplung in den OPG wird der Hauptteil der 351 nm (85 %) über einen Strahlteiler von der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen getrennt. Die Fundamentale und zweite Harmonische werden ebenfalls aufgetrennt und über separate Ports ausgegeben. Nach der Frequenz-Mischung weisen sie noch eine Pulsenergie von 6-8 mJ (1053 nm) bzw. 1-2 mJ (527 nm) auf und stehen als mögliche Anrege- oder Abfragepulse zur Verfügung.

Über einen zusätzlichen Port kann je nach Position der Strahlblocker (engl.: *Beam Dumps*) ein Anteil der Fundamentalen, der zweiten oder dritten Harmonischen ausgegeben werden (vgl. Abb. 3.2). Für die meisten Experimente werden etwa 15 % der dritten Harmonischen (1 mJ/Puls) über diesen Port geleitet und als Abfragepuls für die Gasphasen-Experimente verwendet.

3.1.3 Optisch parametrischer Generator (OPG)

Der Hauptteil der dritten Harmonischen (351 nm, 7-8 mJ/Puls) wird verwendet, um in dem optisch parametrischen Generator (OPG) ps-Laserpulse im Bereich von 210 nm bis 2300 nm zu erzeugen. Der OPG besteht im Wesentlichen aus einem optisch parametrischen Oszillator (OPO) und einem optisch parame-

³Der KD*P-Kristall ist typischerweise auf 1064 nm optimiert und mit einem Phasen Anpassungswinkel von $\theta = 59.3^\circ$ geschnitten. In der harmonischen Einheit muss der Kristall für die Frequenz-Mischung entsprechend um 1.0° verkippt werden.

3 Experimenteller Aufbau

trischen Verstärker (engl.: *optical parametric amplifier*, OPA), über welche die Signal- und Idler-Wellenlängen generiert bzw. verstärkt werden. Zusätzlich ist eine SHG-Einheit (engl.: *second harmonic generator*) vorhanden, die für eine Frequenz-Verdopplung der Signal- bzw. Idler-Laserpulse verwendet wird. In Abbildung 3.3 ist der Strahlengang im OPG sowie die Anordnung der wichtigsten Bauteile dargestellt.

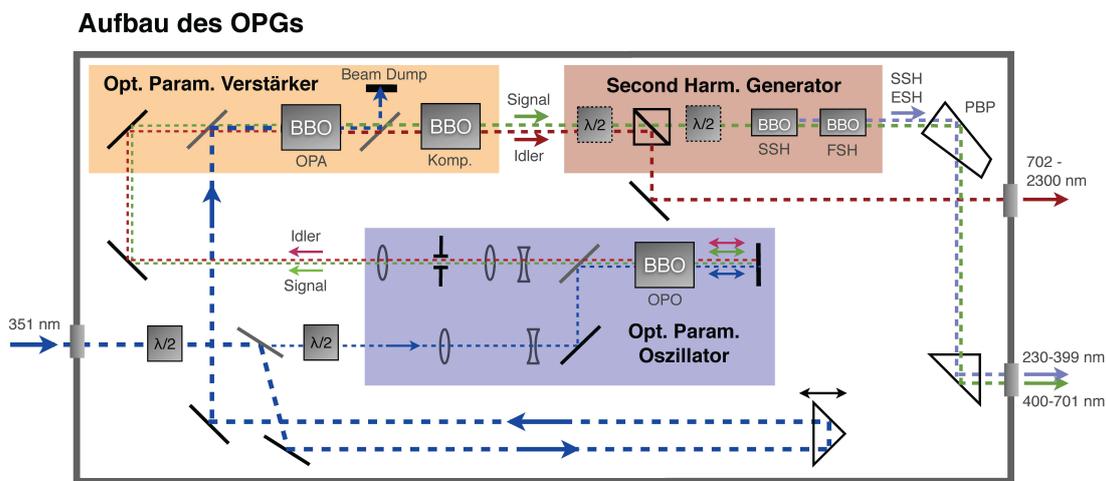


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des optisch parametrischen Generators. Eine ausführliche Beschreibung kann dem Abschnitt 3.1.3 entnommen werden.

Optisch parametrischer Oszillator (OPO)

Die einfallende dritte Harmonische wird durch Passieren einer $\lambda/2$ -Wellenplatte und eines Polarisators in zwei Teile aufgespalten, wobei der größte Teil mit horizontaler Polarisierung über eine motorisierte Verzögerungsstrecke geleitet wird. Der geringere Anteil ($\approx 10\%$) transmittiert den Polarisator und wird durch eine weitere $\lambda/2$ -Wellenplatte wieder auf eine vertikale Polarisation eingestellt. Vor dem Erreichen des OPO-Kristalls werden die Pulse durch ein 100/-50-Teleskop gebündelt.

Typischerweise besitzt ein OPO neben einem geeigneten nichtlinearen Kris-

tall einen Resonator, der dafür sorgt, dass die erzeugten Pulse mehrfach durch den Kristall laufen und somit sukzessiv verstärkt werden. Da die generierten Pulse in diesem Fall aber nachträglich durch den OPA verstärkt werden, ist die Funktion des OPOs allein auf die Erzeugung von sogenannten Seed-Pulsen⁴ beschränkt. Für diesen Zweck genügt ein zweimaliges Durchlaufen des verwendeten BBO-Kristalls (Bariumborat, BaB_2O_4), was durch den 0° -Spiegel hinter dem OPO erreicht wird. Dieser 0° -Spiegel reflektiert sowohl die Pump-Pulse mit 351 nm als auch die erzeugten Seed-Pulse im sichtbaren Spektralbereich.

Die spontane Erzeugung eines Frequenzen-Paares ω_{signal} und ω_{idler} aus einer eingestrahlten Frequenz ω_{pump} kann nachvollzogen werden, wenn berücksichtigt wird, dass prinzipiell alle Frequenzen durch Wärmestrahlung (Phononen) oder auch durch Grundrauschen (Vakuumfluktuationen) mit sehr geringer Intensität im Kristall vorhanden sind. Durch die starken Felder des eingestrahlten Laserpulses können unter Berücksichtigung der Energie- und Impulserhaltung diejenigen Frequenzen verstärkt werden, für welche die Bedingung der Phasenanpassung ($\mathbf{k}_{\text{pump}} = \mathbf{k}_{\text{signal}} + \mathbf{k}_{\text{idler}}$) erfüllt ist. Folglich entscheidet die Orientierung des Kristalls (Phasenanpassungs-Winkel θ) darüber, welches Frequenz-Paar einen Energie-Übertrag durch die Pump-Pulse erfährt. Die Linienbreite und Divergenz der erzeugten Pulse ist gegenüber den Pump-Pulsen leicht erhöht, da die Bedingung der Phasenanpassung immer für mehrere benachbarte Frequenz-Paare erfüllt wird.

Für die parametrische Erzeugung von Lichtpulsen in dem doppelbrechenden Kristall (hier BBO mit $n_{ao} > n_o$) ergibt sich die Bedingung der Phasenanpassung (Typ II) zu:[64]

$$\frac{n_{ao}(\lambda_{\text{pump}}, \theta_{OPO})}{\lambda_{\text{pump}}} = \frac{n_o(\lambda_{\text{signal}})}{\lambda_{\text{signal}}} + \frac{n_{ao}(\lambda_{\text{idler}})}{\lambda_{\text{idler}}} \quad (3.7)$$

Dabei bezeichnet n_o den Brechungsindex für ordentlich-polarisierte Pulse und n_{ao} den Brechungsindex für außerordentlich-polarisierter Pulse in Bezug auf die optische Achse des Kristalls. Der Winkel θ_{OPO} gibt die Verdrehung des Kristalls um eine Rotationsachse an, welche senkrecht zu der optischen Achse steht. Die Größen ω_{pump} , ω_{signal} und ω_{idler} bezeichnen die Frequenzen der Pump-Pulse

⁴Licht dieser Wellenlänge dient als *Keimzelle* für die spätere Verstärkung.

sowie der daraus erzeugten Signal- und Idler-Pulse.

Durch Einstellung des Winkels θ kann der effektive Brechungsindex $n_{ao}(\theta)$ entsprechend der Beziehung

$$n_{ao}(\theta) = \frac{n_{ao}n_o}{\sqrt{n_o^2 \sin^2(\theta) + n_{ao}^2 \cos^2(\theta)}} \quad (3.8)$$

eingestellt werden.[65] Für $\theta = 0^\circ$ ergibt sich $n_{ao}(0) = n_o$ während für $\theta = 90^\circ$ $n_{ao}(90) = n_{ao}$ gilt. Für die Erzeugung von unterschiedlichen Signal-Pulsen im Bereich von 400 - 700 nm sind im optisch parametrischen Oszillator θ_{OPO} -Winkel von 25° bis 50° einzustellen.[63] Da die Brechungsindices n_{ao} und n_o auch von der Temperatur abhängen, reagiert die Phasenanpassung sehr empfindlich auf Änderung der Raumtemperatur. Um Schwankungen zu vermeiden, befindet sich der OPO in einem Kristall-Ofen, der konstant auf 41°C eingestellt ist.

Nach dem zweiten Durchgang durch den Kristall sind die Pulse etwas kürzer und schmalbandiger, weil dabei die Phasenanpassungs-Funktion nur noch für einen kleineren Teil der Pump- und Seed-Pulse erfüllt wird.

Die generierten Seed-Pulse mit 400 - 700 nm werden von dem Strahlteiler transmittiert und in einem weiteren Teleskop aufgeweitet, wobei an der Strahl-taille eine Lochblende für eine schmalere Bandbreite der Pulse sorgt.

Optisch parametrischer Verstärker (OPA)

Die erzeugten Seed-Pulse aus dem OPO werden in dem optisch parametrischen Verstärker mit der dritten Harmonischen des ps-Lasers verstärkt. Dazu werden die horizontal polarisierten Pulse mit 351 nm, die über die variable Verzögerungsstrecke geleitet wurden, mit einem 200/-100-Teleskop zunächst gebündelt und erreichen zeitgleich mit den Seed-Pulsen den Strahlteiler vor dem OPA-Kristall. Die Phasenbeziehung wird für jede beliebige Wellenlänge über den Schrittmotor der Verzögerungsstrecke optimal eingestellt. Die beiden Pulse müssen zudem kollinear übereinander liegen, um eine maximale Verstärkung zu erhalten.

Im OPA-Kristall (BBO) wird ähnlich wie bei der Erzeugung der Seed-Pulse im OPO über den Winkel θ die Bedingung der Phasenanpassung eingestellt. Der

Unterschied besteht darin, dass im OPA die Seed-Pulse zusätzlich vorgeben, welches Frequenz-Paar aus Signal und Idler durch die an dieser Stelle intensiven Pump-Pulse verstärkt wird. Aufgrund der gleichen Polarisierung von Pump- und Seed-Pulsen gilt hier eine leicht abgewandelte Phasenanpassung:

$$\frac{n_{ao}(\lambda_{\text{pump}}, \theta_{OPA})}{\lambda_{\text{pump}}} = \frac{n_{ao}(\lambda_{\text{signal}})}{\lambda_{\text{signal}}} + \frac{n_o(\lambda_{\text{idler}})}{\lambda_{\text{idler}}} \quad (3.9)$$

Der Winkel θ_{OPA} unterscheidet sich daher trotz gleicher Signal- und Idler-Wellenlängen von dem Winkel θ_{OPO} in Gleichung 3.7.

Im Anschluss werden die Pump-Pulse mit einem Strahlteiler und einem Beam-Dump aus dem Strahlengang herausgefiltert.

Die Signal- und Idler-Pulse durchlaufen danach einen Kompensator, der ebenfalls aus einem BBO-Kristall besteht und in einem Kristall-Ofen auf konstante Temperatur gehalten wird. Um den leicht unterschiedlichen Strahlengang von Idler und Signal auszugleichen, wird der Kompensator etwa um den Winkel $-\theta_{OPA}$ verdreht. Dadurch soll vermieden werden, dass durch die Veränderung der Wellenlänge im späteren Experiment der Strahlengang neu eingestellt werden muss. Hintergrund ist das räumliche Auseinanderdriften der Pulse mit unterschiedlichen Wellenlängen im Kristall (engl.: *spatial walk-off*). Zur Feinjustage der Strahlengänge kann der Winkel des Kompensator-Kristalls unabhängig von der Einstellung des OPAs verändert werden.

Die erzeugten Signal- und Idler-Pulse besitzen eine Pulsdauer von $FDHM = 3-4$ ps (engl.: *full duration half maximum*, FDHM) und erreichen Pulsenergien von bis zu $1200 \mu\text{J}$ (Signal, 450 nm) bzw. bis zu $500 \mu\text{J}$ (Idler, 860 nm). Die Linienbreite variiert je nach Wellenlänge im Bereich $\Delta\bar{\nu} = 14-27 \text{ cm}^{-1}$ für die Signal-Pulse und $\Delta\bar{\nu} = 9-12 \text{ cm}^{-1}$ für die Idler-Pulse.[41]

Frequenz-Verdopplungs-Einheit (SHG)

In der im OPG implementierten Frequenz-Verdopplungs-Einheit (engl.: *second harmonic generation*, SHG) können durch Frequenz-Verdopplung der passenden Signal- oder Idler-Wellenlängen ps-Pulse von 210 nm bis 399 nm erzeugt werden. Dieser Wellenlängenbereich kann nicht direkt im OPO oder OPA mit Pump-Pulsen von 351 nm erzeugt werden und muss daher durch einen zusätz-

lichen nichtlinearen Prozess erfolgen.

Ein Glan-Thompson-Prisma (GTP) dient dazu, die Signal- und Idler-Pulse voneinander zu trennen. Die Pulse mit horizontaler Polarisierung können mit hoher Transmissions-Rate in die SHG-Einheit gelangen, während die Pulse mit vertikaler Polarisierung per Totalreflexion auf einen anderen Strahlengang abgelenkt werden. Je nach Position der automatisch verfahrbaren $\lambda/2$ -Wellenplatten gelangen entweder die Signal- oder die Idler-Pulse in die SHG-Einheit.

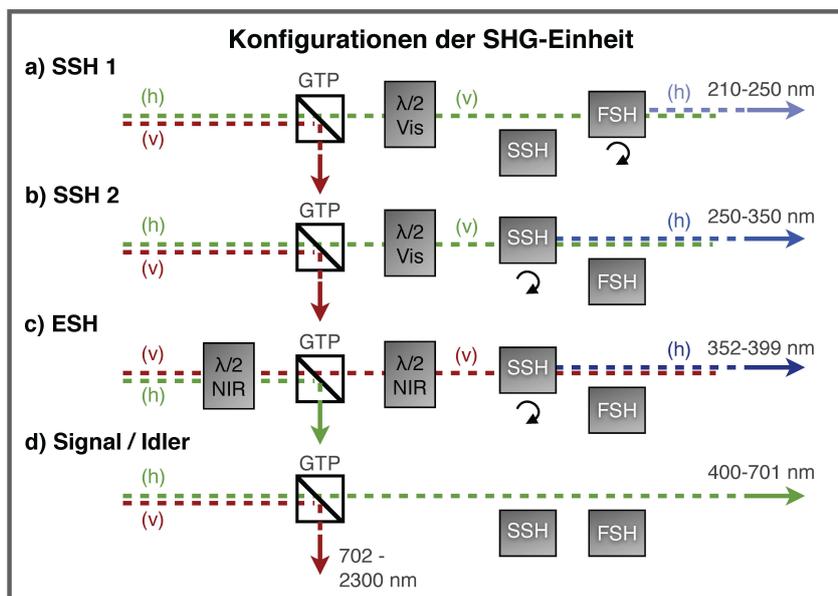


Abbildung 3.4: Schema der unterschiedlichen Konfigurationen für die Frequenz-Verdopplungs-Einheit des optisch parametrischen Generators. In Abhängigkeit der eingestellten Wellenlänge wird der Strahlengang angepasst. Die jeweilige Polarisierung der Pulse ist in Klammern mit angegeben.

In der harmonischen Einheit wird über eine Phasenanpassungs-Bedingung (Typ I) in einem doppelbrechenden Kristall eine Frequenz-Verdopplung hervorgerufen. Zu diesem Zweck stehen in der SHG-Einheit zwei BBO-Kristalle mit unterschiedlichen Schnittwinkeln zur Verfügung, da für die Abdeckung des gesamten Wellenlängen-Bereichs (210-399 nm) sehr unterschiedliche Phasenanpassungs-Winkel nötig sind. Insgesamt können, wie in Abbildung 3.4 gezeigt,

vier Konfigurationen unterschieden werden:

- a) Für die Generation von kurzen UV-Wellenlängen mit 210-250 nm werden die Signal-Pulse im FSH-Kristall (engl.: *first second harmonic*) verdoppelt ($\theta_{FSH} = 52-76^\circ$);
- b) für 250-350 nm erfolgt die Verdopplung der Signal-Pulse im SSH-Kristall (engl.: *second second harmonic*, $\theta_{SSH} = 33-52^\circ$);
- c) der ESH-Bereich (engl.: *extended second harmonic*) von 352-399 nm wird durch Verdopplung der Idler-Pulse im SSH-Kristall erzeugt ($\theta_{SSH} = 29-33^\circ$);
- d) weder Signal- noch Idler-Pulse treffen auf einen der BBO-Kristalle und können so direkt genutzt werden.

Der SSH- und der FSH-Kristall befinden sich nicht in speziellen Kristall-Öfen sondern werden lediglich durch ein zusätzliches Metallgehäuse vor Staubablagerungen geschützt. Entsprechend ist besonders die Frequenz-Verdopplung im OPG stark von Temperaturschwankungen innerhalb des Laserlabors betroffen.

Die erzeugten ps-Pulse sowie die Signal-Pulse treffen hinter der SHG-Einheit auf ein Pellin-Broca-Prisma (PBP), das für eine wellenlängenabhängige Aufspaltung der Strahlengänge sorgt. Die Position des Prismas ist motorgesteuert und kann, wie auch die Kristallwinkel, für jede Wellenlänge angepasst werden, um einen einheitlichen Strahlengang der OPG-Pulse zu erhalten.

Die Pulsenergie der durch Frequenz-Verdopplung generierten Pulse liegt bei optimalen Bedingungen zwischen 40 μJ und 200 μJ . Die Pulsdauer ist durch die Verdopplung gegenüber den Signal- und Idler-Pulsen noch etwas verkürzt und kann mit $\text{FDHM} \approx 3 \text{ ps}$ angegeben werden.[66]

3.2 Gasphasen-Apparatur

Die in Kombination mit dem ps-System verwendete Gasphasen-Apparatur besteht im Wesentlichen aus zwei Vakuumkammern, die über ein Gate miteinander verbunden sind. In der Vorkammer, an die der Flansch mit der Feststoffquelle angebracht werden kann, wird der gepulste Molekularstrahl erzeugt. In der Hauptkammer werden die Moleküle mit den ps-Laserpulsen ionisiert und anschließend mit einem TOF-Massendetektor aufgezeichnet. Der schematische

3 Experimenteller Aufbau

Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Funktionsweise der einzelnen Segmente wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

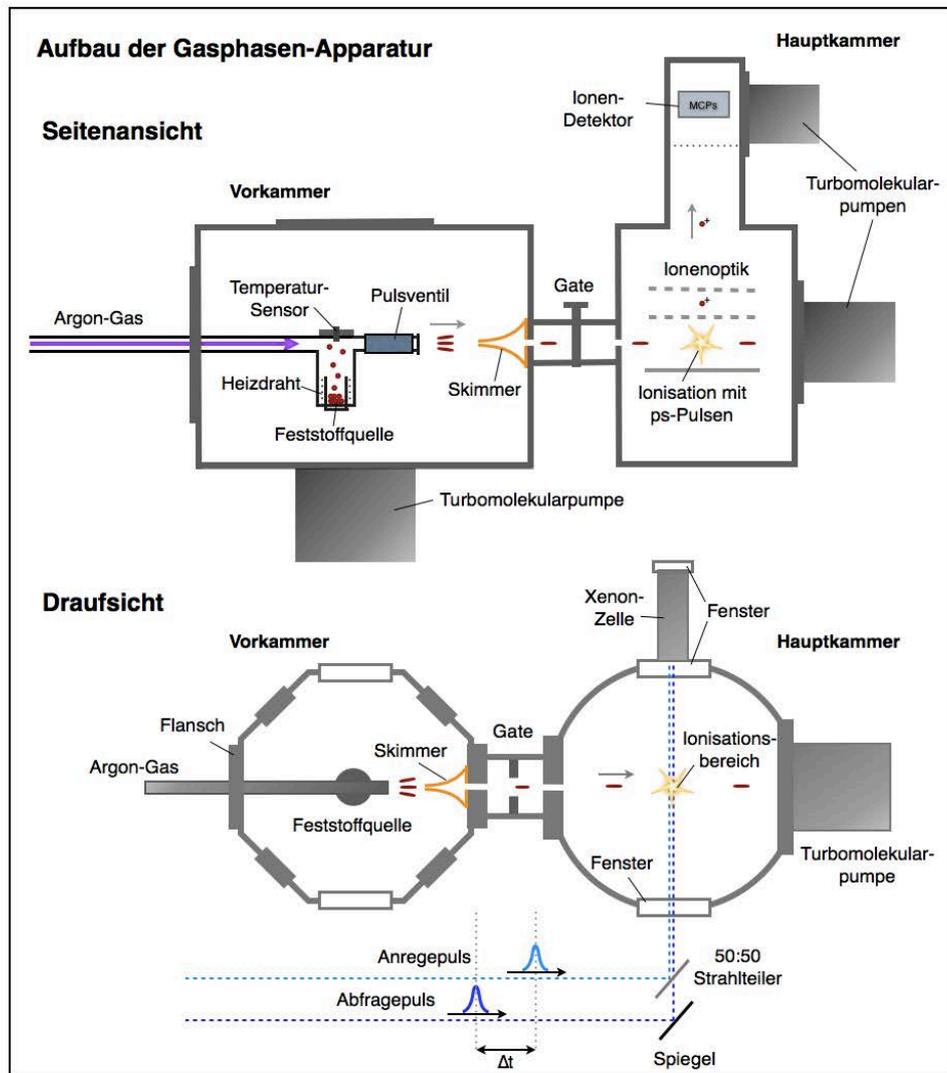


Abbildung 3.5: Skizze der Gasphasen-Apparatur

3.2.1 Erzeugung der gepulsten Molekularstrahlen

Für die Untersuchung von größeren Heterocyclen in der Gasphase wurde in dieser Arbeit eine gepulste Molekularstrahlquelle verwendet. Die als Pulver vor-

liegenden Moleküle wurden für diesen Zweck in ein Probengefäß der Feststoffquelle gegeben und durch Aufheizen in die Gasphase überführt. Typischerweise genügte es dabei, Temperaturen im Bereich des jeweiligen Schmelzpunkts der Moleküle T_M zu erreichen, da so ein ausreichender Partialdruck der Polymere entstehen konnte, die Probe aber nicht zu schnell aufgebraucht wurde. Mit einem regelbaren Netzgerät konnte der Strom durch den Heizdraht der Feststoffquelle eingestellt werden. Die resultierende Temperatur wurde mit Hilfe eines an der Quelle angebrachten Thermoelements abgelesen. Eine detailreiche Skizze der Feststoffquelle ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

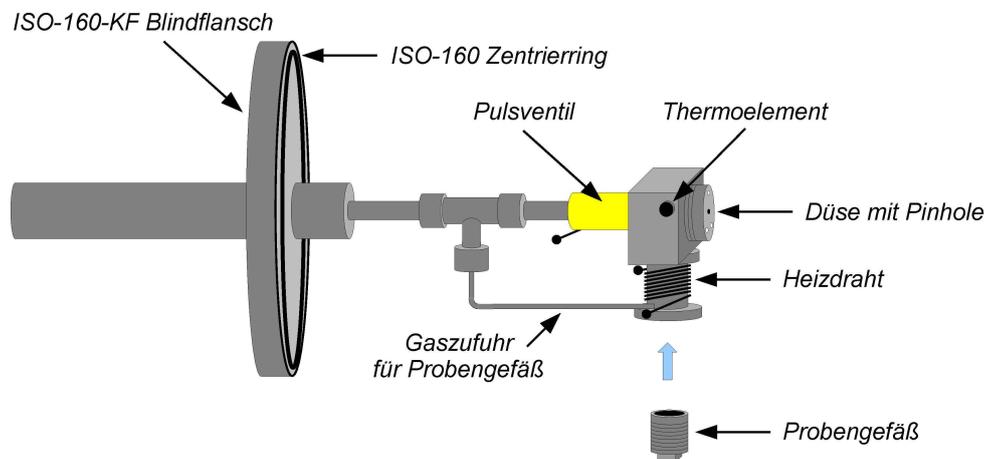


Abbildung 3.6: Detaillierter Aufbau der Feststoffquelle, welche zur Erzeugung der gepulsten Molekularstrahlen verwendet wurde. Die Skizze stammt von Jörg Herterich.[41]

Die Flanschposition kann während des Messbetriebs mit vier Flügelschrauben optimiert werden, um den Molekularstrahl mittig auf die Skimmeröffnung zu lenken. Die Anschlüsse für Pulsventil, Heizdraht und Temperatursensor sind über die am Flansch angebrachten BNC- bzw. SHV-Vakuumdurchführungen von außen erreichbar. Die sogenannte Faceplate gibt die Düsenöffnung vor und kann ähnlich wie das Probengefäß an die Feststoffquelle geschraubt werden. Für eine optimale Abdichtung werden sämtliche Gewinde vor dem Zusammenschrauben mit dünnem Teflonband umwickelt.

Um eine gute Abkühlung zu gewährleisten, wurden die Moleküle zusammen mit einem inerten Trägergas (Argon) über ein Pulsventil in das Hochvakuum der Vorkammer expandiert. Eine extra Gaszufuhr für das Probengefäß sorgt dafür, dass die Probenmoleküle gut vom Trägergas aufgenommen werden. Ist das Pulsventil geschlossen, wird ein Stößel (Poppet) durch eine Feder von innen gegen die Faceplate gedrückt und hindert das Trägergas an der Expansion. Durch einen kurzen magnetischen Impuls schlägt der Stößel nach hinten und lässt eine geringe Gasmenge über die Düsenöffnung entweichen.

Ein Skimmer sorgt dafür, dass Moleküle mit größerer Translationsenergie senkrecht zur Ausbreitungsrichtung abgeschnitten werden und nicht in die Hauptkammer gelangen. Durch die spitz zulaufende Form werden Verwirbelungen an der Öffnung, die den Molekularstrahl beeinträchtigen könnten, vermieden.

Durch die verwendeten Turbomolekularpumpen werden im Messbetrieb in der Vorkammer Drücke von 10^{-5} - 10^{-4} mbar und in der Hauptkammer von 10^{-7} - 10^{-6} mbar erreicht. Das Pulsventil sendet dabei im 10 Hz-Takt Molekularpulse mit einer Dauer von 200-300 μ s aus. Diese werden im Ionisationsbereich der Hauptkammer von den ps-Pulsen angeregt bzw. ionisiert (vgl. Abb. 3.5).

3.2.2 Time-of-Flight Ionen-Detektor

Der Ionisationsbereich liegt im Zentrum der Ionenoptik, sodass möglichst viele der ionisierten Moleküle zum Detektor beschleunigt werden. Zur Beschleunigung der Ionen wurde eine *Wiley-McLaren*-Anordnung verwendet, welche aus einem Repeller, einem Extractor sowie zwei Ground-Gittern besteht.[67] Dabei sind die Ionen elektrischen Feldern von 360 V/cm und 820 V/cm ausgesetzt.[68]

Nach der Beschleunigung auf den ersten 2-3 cm bewegen sich die Ionen auf einer Flugstrecke von etwa 0.5 m mit konstanter Geschwindigkeit, bis sie den MCP-Detektor (engl.: *microchannel plate*, MCP) erreichen. Der Detektor verfügt über zwei MCPs, die sich in einer Chevron-Anordnung befinden und einen effektiven Durchmesser von 40 mm besitzen.[68] Im Messbetrieb werden üblicherweise Spannungen von -2.7 bis -3.0 kV an den Detektor angelegt.

Die Massenkalisierung erfolgt durch einfache Bewegungsgleichungen und

kann durch Identifizierung von zwei bekannten Massensignalen (z.B: Monomer und Dimer des Moleküls) durchgeführt werden.

3.2.3 Frequenz-Verdreifachung in Xenon mit ns-Laser

Durch starke Fokussierung von ns-Pulsen eines ND:YAG-Festkörperlasers in eine Xenon-Gaszelle war es möglich, über eine Frequenz-Verdreifachung Laserpulse im Vakuum-UV-Bereich zu erzeugen. Die Atome des Edelgases bilden kein festes Gitter, wie in einem nicht-linearen Kristall, sorgen aber aufgrund der Rotationssymmetrie der einzelnen Atome für ein Inversionszentrum. Dieses führt dazu, dass bei der Entwicklung der Polarisation besonders die ungeraden Ordnungen verstärkt werden und sich somit die dritte Harmonische oder auch höhere Harmonische generieren lassen.[69]

Elektronen in der Nähe des Kerns wechselwirken mit den starken elektromagnetischen Felder und werden so weit ausgelenkt, dass sich der Einfluss der Anharmonizität bemerkbar macht.[69] Auf diese Weise entstehen aus drei Photonen mit der Frequenz ω_1 ein hochenergetisches Photon mit der Frequenz $\omega_3 = 3\omega_1$. Durch in der Nähe liegende Resonanzlinien von Xenon wird eine ausreichende Konversionseffizienz für die Erzeugung der dritten Harmonischen erreicht.[70, 71]

Die Bedingung der Phasenanpassung kann über den Gasdruck eingestellt werden, wodurch eine Anpassung der Brechungsindices erfolgt.[72]

In der verwendeten Gaszelle wurden mit einer Anregungswellenlänge von 354.7 nm gute Bedingungen bei einem Xe-Druck von 3-5 Torr erzielt. Die ns-Pulse des ND:YAG-Festkörperlasers wurden dabei mit einer Brennweite von 100 mm in die Zelle fokussiert. Zwischen Gaszelle und Hauptkammer kam eine Magnesiumfluorid-Linse zum Einsatz, um eine hohe Transmission der Pulse mit 118 nm zu gewährleisten.

3.2.4 Synchronisation der Systeme

Durch Verwendung eines digitalen Delay-Generators (*Stanford Research Systems*, DG535) werden ps-Lasersystem, Pulsventil, Oszilloskop und Ionen-Detektor zeitlich synchronisiert. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten, dem System einen 10 Hz-Takt vorzugeben, da der ps-Laser über einen Trigger- und

einen Pretrigger-Ausgang verfügt, welche sich beide als Eingangssignal für den Delay-Generator eignen. Bei Verwendung des Trigger-Ausgangs erhält der Delay-Generator stets ein Signal, wenn ein ps-Puls den Laser verlässt. Für einen Abgleich von Molekularstrahl und Laserpuls muss in diesem Fall eine längere Verzögerungszeit von $\Delta t \approx 99$ ms für Pulsventil und Detektor gewählt werden, da der Molekularstrahl etwa eine Millisekunde benötigt, um den Ionisationsbereich zu erreichen. Der Molekularstrahl wird dann vom nächsten Laserpuls getroffen, was aufgrund des geringen Jitters sowie der langen Pulsdauer problemlos funktioniert.

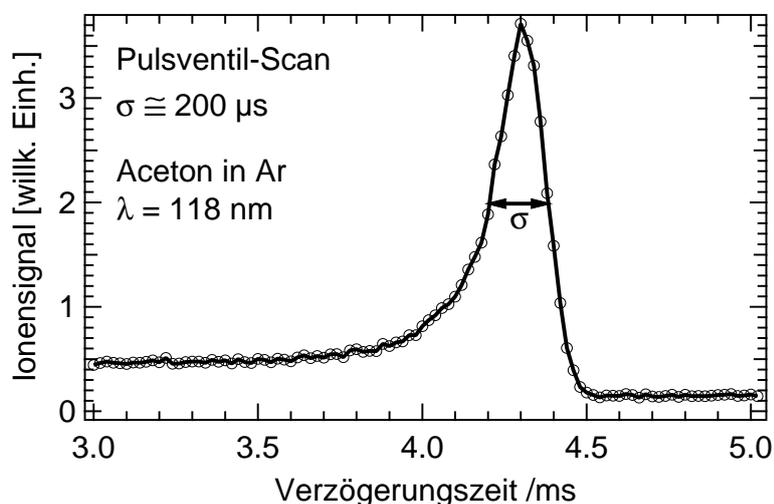


Abbildung 3.7: Zeitlicher Abgleich von Molekularstrahl und Laserpulsen durch Verzögerung des Pulsventils.

Durch unterschiedliche Abstände zwischen Feststoffquelle und Skimmer oder durch Änderung der Fluggeschwindigkeit des Molekularstrahls, welche von Proben temperatur und Ar-Hintergrunddruck abhängt, kann sich die optimale Verzögerungszeit des Pulsventils verschieben. Daher ist es in einigen Fällen nötig, den Pretrigger zu verwenden, da der Delay-Generator bei 10 Hz auf Verzögerungszeiten <100 ms beschränkt ist. Das Signal des Pretriggers wird einige Millisekunden früher erzeugt, sodass für das Pulsventil Verzögerungszeiten von $\Delta t \approx 0.2$ ms gewählt werden können. Der Abgleich erfolgt in dem Fall mit dem zum Triggersignal passenden Laserpuls.

Das Oszilloskop und der Ionen-Detektor werden ebenfalls über den Delay-Generator angesteuert und erhalten ein Triggersignal etwa zu dem Zeitpunkt, wenn ein ps-Puls den Nd:YLF-Laser verlässt.

In Abbildung 3.7 ist ein typischer Pulsventil-Scan gezeigt, der zum zeitlichen Abgleich durchgeführt wird. Die Breite des Molekularstrahls beträgt je nach Qualität des Strahls zwischen 200 und 300 μs . Zur Auswahl von besonders kalten Molekülen wird die Verzögerungszeit des Pulsventils so eingestellt, dass sie leicht nach dem Maximum des Ionensignals liegt. So werden Moleküle untersucht, die sich im vorderen Teil des gepulsten Molekularstrahls befinden und durch die adiabatische Expansion ins Vakuum sehr effektiv gekühlt werden.[73]

Neben der Verwendung des ps-Lasersystems ist es ebenso möglich, eine Synchronisation mit weiteren Lasersystemen zu realisieren, wenn diese ebenfalls im 10 Hz-Takt betrieben werden können. So wurden beispielsweise ns-Pulse eines Farbstoff-Lasers mit dem ps-System kombiniert, um Lebensdauern von mehreren Nanosekunden aufzunehmen.[74] Die zeitliche Verzögerung zwischen den Pulsen wurde dabei mit dem Delay-Generator automatisch durchgeführt.

3.3 Ansteuerung und LabVIEW-Programme

Zum Aufbau des ps-Lasersystems gehörte auch die Entwicklung geeigneter Steuerungs-Software, die zur Aufnahme von sämtlichen Daten benötigt wurde. Die hier vorgestellten Programme basieren auf *LabVIEW 2009* und wurden im Rahmen dieser Arbeit erstellt und weiterentwickelt.

3.3.1 Steuerung der Verzögerungsstrecke

Ein essentieller Bestandteil zur Aufnahme der Moleküldynamik ist die motorisierte Verzögerungsstrecke, welche den Abfragepuls quasi stufenlos um bis zu 10 ns gegenüber dem Anregepuls verzögern kann. Eine Steuereinheit (*Aerotech, Soloist CP*) kann über *LabVIEW* angesprochen werden und ermöglicht eine präzise Bewegung des verfahrbaren Retroreflektors.

Grundlage für viele Messungen ist eine exakte Überlagerung von Anrege- und Abfragepuls, was die genaue Position der Verzögerungsstrecke voraussetzt. Das einfache Programm *Delayline Ansteuerung* (siehe Abb. 3.8) ermöglicht eine be-

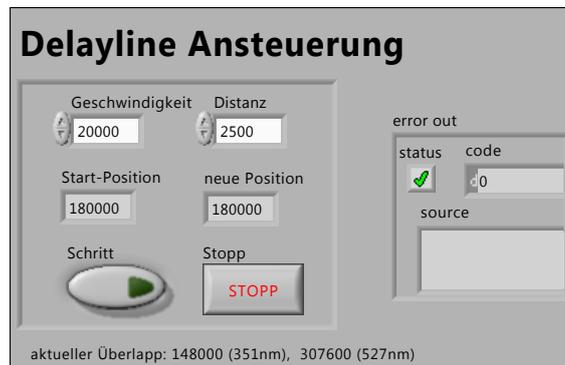


Abbildung 3.8: Labview-Programm zur Bedienung der motorisierten Verzögerungsstrecke.

liebige Bewegung des Retroreflektors und speichert die letzte Position, sodass keine erneute Suche des zeitlichen Puls-Überlapps (z.B. nach abgebrochenen Messungen) nötig ist. Zudem ist eine Sicherung implementiert, die ein Anstoßen an das vordere oder hintere Ende der Verzögerungsstrecke frühzeitig erkennt und die Bewegung mit ausreichend Abstand beendet, ohne dabei die Kalibrierung zu verlieren. Bei unerwarteten Störungen (z.B. Stromausfall) kann die Verzögerungsstrecke mit dem Programm *Reset Motorsteuerung* neu kalibriert werden.

Das Programm *Delayline Ansteuerung* kann alleinstehend verwendet werden, dient aber auch in weiterer *LabVIEW*-Software als Sub-VI, was eine ständige Kontrolle der Verzögerungsstrecke ermöglicht.

3.3.2 Auslesen des Oszilloskops

Das Signal des Ionendetektors wird zur Datenaufnahme über ein digitales Oszilloskop (*LeCroy*, Waverunner 6100) ausgelesen. Die Ansteuerung des Oszilloskops erfolgt über das einfache *LabVIEW*-Programm *Oszi mitteln 2.0*, das folgende Funktionen ausführt:

- Kalibrierung der Achsen
- Aufnahme des gemittelten Ionensignals
- Auslesen von Offsets und Maxima

- Integration des gemittelten Ionensignals
- Ausgabe des TOF-Spektrums und wichtiger Kenndaten

Dieses Sub-VI wird von den komplexeren Programmen verwendet, um sämtliche Daten des Ionendetektors aufzuzeichnen. Essentiell ist dabei eine effektive Verarbeitung der Daten, um bei zeitgleicher Aufnahme weiterer Messdaten, wie Druck oder Pulsenergie, eine gute Synchronisation zu ermöglichen.

Bei Problemen mit dem Auslesen des Oszilloskops (Fehler 85) hilft es in der Regel, das *LeCroy* eigene Programm *Default Instrument Setup* auszuführen.

3.3.3 Aufnahme von Wellenlängen-Spektren

Für die Aufnahme von REMPI-Spektren wurde das Programm *Wellenlängen Scan* entwickelt, das die Kommunikation mit dem ps-Lasersystem übernimmt und so schrittweise die ausgegebene Wellenlänge des OPGs durchstimmt und das resultierende Ionensignal am Oszilloskop ausliest. Die Programm-Oberfläche ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

Die Schrittweite der Wellenlängenänderung und die Anzahl der gemittelten Spektren kann frei gewählt werden. Zudem kann die vom Powermeter ermittelte Pulsenergie und der Druck in der Hauptkammer mit aufgezeichnet werden. In den drei Graphen werden das jeweils aktuelle TOF-Signal, der Verlauf des maximalen Ionensignals und wahlweise der Verlauf der Druck- oder Pulsenergie-Messung angezeigt. Alle Messwerte werden tabellarisch in eine .txt-Datei gespeichert, um einen schnellen Zugriff auf die Messung zu gewährleisten. Zusätzlich werden aber auch für jede Wellenlänge die TOF-Signale separat gespeichert, was eine detaillierte Auswertung von unterschiedlichen Massen-Signalen ermöglicht (s. Datenauswertung 3.3.5).

Gelegentlich kann es vorkommen, dass die Verbindung zum ps-Laser nicht hergestellt werden kann. In diesen Fällen ist es nötig in dem von *Ekspla* erstellten Sub-VI *RCconnect* die Datei REMOTECONTROL.dll neu auszuwählen.

3.3.4 Aufnahme von Delay-Scans

Zur Aufnahme der Moleküldynamik können in dem Programm *Delay-Scan* die von Anrege- und Abfragepuls erzeugten Ionensignale bei unterschiedlichen Ver-

3 Experimenteller Aufbau

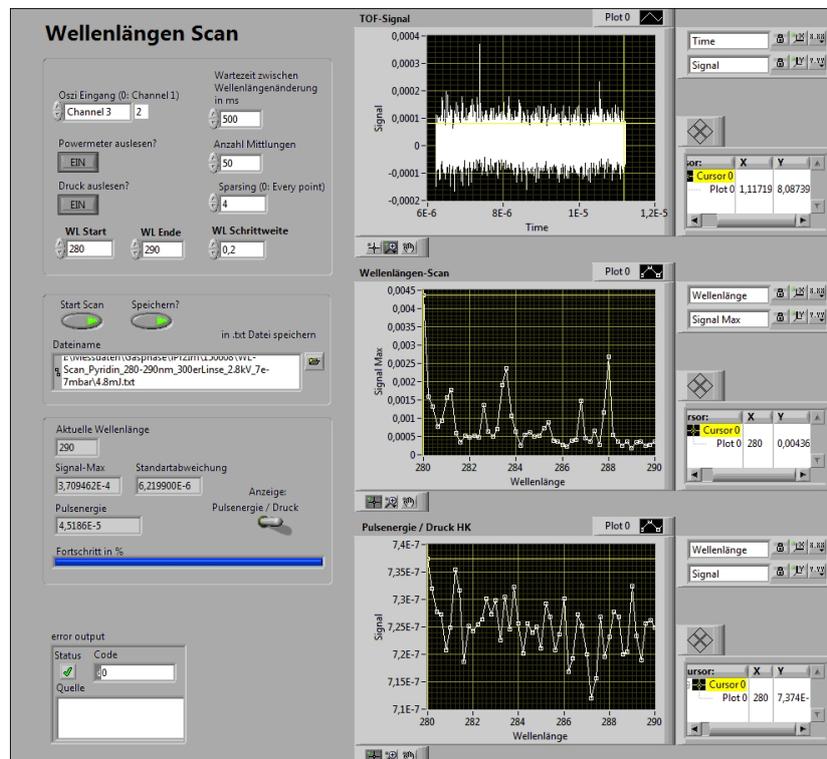


Abbildung 3.9: Labview-Programm zur Aufnahme eines REMPI-Spektrums.

zögerungszeiten abgefragt werden. Die Benutzeroberfläche ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Je nach Geschwindigkeit der Deaktivierung und Anzahl der Zeitkonstanten in der Moleküldynamik stehen unterschiedliche Scan-Typen zur Verfügung, um den relevanten Bereich des Delay-Scans mit hoher Genauigkeit abzutasten. Die Scan-Typen mit den entsprechenden Schrittweiten-Algorithmen werden im folgenden kurz vorgestellt:

a) Linearer Scan

Ein Scan mit konstanter Schrittweite x_s über den gesamten Messbereich.

$$x_i = x_s$$

b) Exponentieller Scan

Der Algorithmus beginnt mit kleinen Schrittweiten, welche mit einem ex-

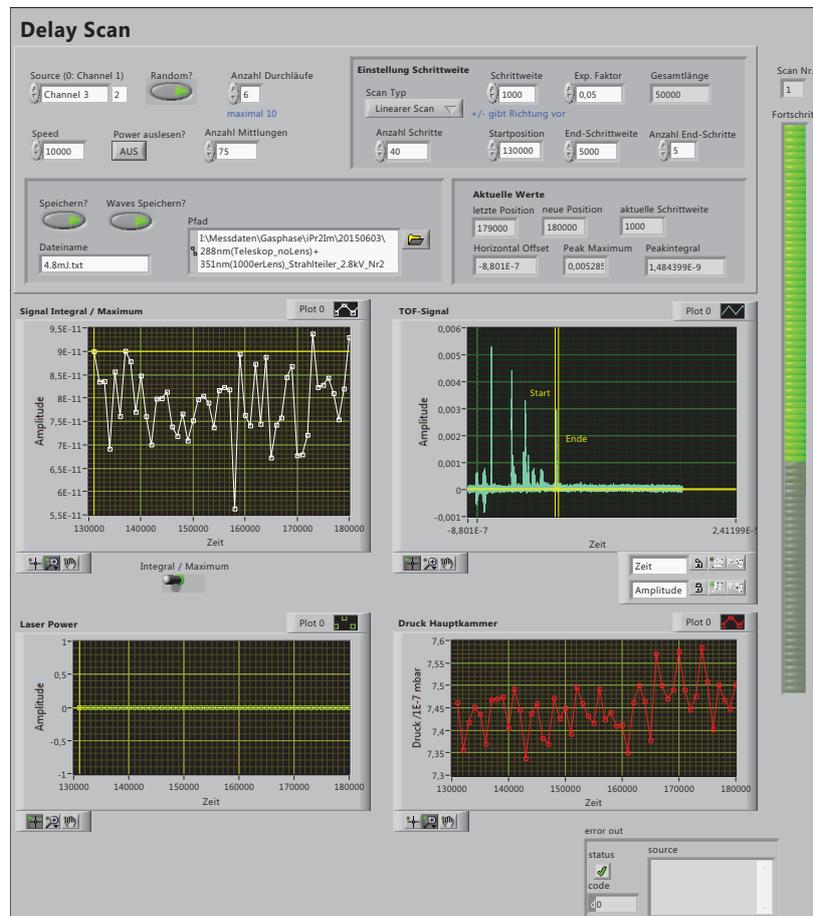


Abbildung 3.10: Labview-Programm zur Aufnahme eines Delay-Scans

ponentiellen Faktor a zunehmen.

$$x_i = x_s \cdot e^{(a \cdot i)}$$

c) Erweiterter exponentieller Scan

Ähnlich wie exponentieller Scan, nur können optional am Anfang des Scans eine Anzahl S von Schritten mit fester Schrittweite x_0 eingefügt werden.

$$x_i = \begin{cases} x_0, & \text{für } i < S \\ x_s \cdot e^{(a \cdot i)}, & \text{für } i \geq S \end{cases}$$

d) Gauß-ähnlicher Scan

Der Scan beginnt mit Schrittweiten, die sukzessiv kleiner werden, bis sie ein Minimum erreichen und anschließend in gleicher Weise wieder zunehmen. Auch hier können konstante Schrittweiten x_0 zu Beginn eingefügt werden.

$$x_i = \begin{cases} x_0, & \text{für } i < S \\ x_s \cdot \frac{1}{\cosh(a \cdot i)}, & \text{für } i \geq S \end{cases}$$

Für eine Auswahl der passenden Parameter steht das Sub-VI *Schrittweiten-Delayscan2* zur Verfügung, das die Gesamtlängen und etwaige Minima berechnet und den Verlauf der Schrittweiten graphisch darstellt. Auf diese Weise kann der Schrittweiten-Algorithmus des Delay-Scans sehr genau der aufzunehmenden Moleküldynamik angepasst werden.

Nach Vorgabe des Scan-Typs kann das Programm *Delay-Scan* bis zu zehn Durchläufe in Folge aufzeichnen, wobei sowohl eine geordnete als auch eine zufällige Reihenfolge zur Auswahl steht. Während der Messung ist es zudem möglich, mit zwei Cursors einen einzelnen Massenpeak aus dem TOF-Signal auszuwählen. Ein Delay-Scan-Graph zeigt das Maximum bzw. das Integral des markierten Bereichs, sodass die Dynamik einzelner Bereiche bereits während der Messung mitverfolgt werden kann.

Ähnlich wie bei dem Programm *Wellenlängen-Scan* kann auch hier zu jedem Messpunkt die Pulsenergie und der Druck in der Hauptkammer aufgezeichnet werden. Da es sich um sehr empfindliche Messungen handelt, wird der Verlauf von Druck und Pulsenergie stets mit angezeigt.

Gespeichert werden die Werte für den zuletzt eingestellten Bereich zusammen mit den Werten für Druck und Pulsenergie. Für eine nachträgliche Auswertung werden auch hier sämtliche TOF-Signale einzeln gespeichert.

3.3.5 Datenauswertung

Mit dem LabVIEW-Programm *Scan-Auswertung* können die aufgenommenen TOF-Signale von REMPI-Spektren oder Delay-Scans nachträglich ausgewertet werden. Das Umschalten zwischen REMPI-Spektren und Delay-Scans erfolgt mit einem einzelnen Schalter.

Typischerweise wird zur Auswertung eines einzelnen Massensignals das Integral über den entsprechenden Peak gebildet. Bei mehreren Scans werden die Integrationsgrenzen dabei konstant gelassen, um eine gute Vergleichbarkeit zu erhalten.

Zur Charakterisierung der gemittelten Delay-Scans wurde eine Fitfunktion verwendet, die von einem exponentiellen Abklingen der angeregten Zustände ausgeht. Zudem wurde die Instrumentenfunktion (IRF) einbezogen, welche vor allem durch die Pulsdauer der ps-Pulse vorgegeben wird. Für eine Deaktivierung mit n Zerfallsstufen kann zur Anpassung eine Summe aus mehreren monoexponentiellen Funktionen verwendet werden. Die verwendete Fitfunktion ergibt sich dann zu:[75]

$$f(t, \sigma, \tau) = A_0 + \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{2} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_i} + \frac{\sigma^2}{2\tau_i^2}\right) \cdot \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - \frac{\sigma^2}{\tau_i}}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right] \quad (3.10)$$

Die Amplituden A_0 und A_i geben die Stärke des Hintergrundsignals bzw. des Ionensignals der entsprechenden Zerfallsstufe mit der Lebensdauer τ_i an während 2σ die Breite der IRF beschreibt. Entspricht der zeitliche Überlapp der Pulse nicht exakt dem Nullpunkt, muss in Gleichung 3.10 die Zeit t durch $(t - t_0)$ ersetzt werden, wobei t_0 dem Zeitpunkt der Anregung entspricht.

Zur Berücksichtigung von zusätzlichen Artefakten am Pulsüberlapp (wie z.B. Mischprozesse $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_1$) wurde die Fitfunktion in Gleichung 3.10 gegebenenfalls um eine Gaußfunktion der Form $A \exp(\frac{-t^2}{2\sigma^2})$ erweitert.

Eine ausführliche Beschreibung zur Herleitung der Fitfunktion ist in der Dissertation von Juliane Köhler zu finden.[75]

3.4 Messaufbau für transiente Absorptionsspektroskopie (TA)

Die Flüssigphasen-Messungen in dieser Arbeit wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Lambert (Institut für Organische Chemie) durchgeführt. Der verwendete Messaufbau, bestehend aus einem UV-Vis-Absorptionsspektrometer sowie einem transienten Absorptionsspektrometer mit Femtosekunden-Zeitauflösung, soll hier kurz vorgestellt werden. Auf die Grundlagen der transienten Absorptionsspektroskopie wird hier nicht im Detail eingegangen. Ein guter Übersichts-

artikel zu dem Thema ist in Referenz [76] zu finden.

3.4.1 UV-Vis-Absorptionsspektrometer

Zur Aufnahme der Absorptionsspektren der gelösten Moleküle wurde das UV-Vis-Absorptionsspektrometer JASCO V-570 verwendet. Dazu wurden die Substanzen in spektroskopischen Lösungsmitteln (*Sigma-Aldrich*, ChromasolvPlus bzw. *Merck*, Uvasol) gelöst und in Quarz-Küvetten mit einer Stärke von 2 mm gefüllt. Schwer lösliche Substanzen wie NTCDA wurden für 20 min in ein Ultraschadbad gestellt und anschließend filtriert, um ungelöste Anteile in der Messlösung zu vermeiden. Restliches Wasser sowie Sauerstoff wurde vor den Messungen aus der Lösung entfernt, indem für 15-20 Minuten mit Argon gespült wurde. Als Referenz der UV-Vis-Absorptionsmessungen diene jeweils das reine Lösungsmittel.[77]

3.4.2 Femtosekunden-Lasersystem und TA-Messaufbau

Die Messungen der zeitaufgelösten transienten Absorptionsspektroskopie wurden ebenfalls in den 2 mm Quarz-Küvetten durchgeführt, wobei für eine gleichmäßige Durchmischung ein Mikro-Magnetprüher eingesetzt wurde. Für die TA-Messungen stand ein fs-Lasersystem der Firma *Newport/Spectra-Physics* zur Verfügung, das aus einem Ti:Saphir-Laser (Solstice) sowie einem durchstimmbaren OPG (Light Conversion Topas-C) besteht. Der Ti:Saphir-Laser erzeugt Laserpulse mit einer Pulsdauer von 100 fs und einer Repetitionsrate von 1 kHz. Die zentrale Wellenlänge liegt bei 800 nm und wird zu einem geringen Anteil von 1-3 μJ /Puls als Pump-Wellenlänge im OPA verwendet, um in einer Saphir-Platte ein Weißlicht-Kontinuum zu erzeugen. Das Weißlicht dient als Seed-Wellenlänge in einem OPA-Kristall, während der Hauptteil der fs-Pulse mit 800 nm (30-50 μJ /Puls) für die parametrische Verstärkung genutzt wird. In einem weiteren Kristall werden die generierten Signal-Pulse weiter verstärkt und besitzen anschließend eine Pulsenergie von bis zu 300 nJ sowie eine Pulsdauer von ca. 140 fs. In den TA-Messungen dienen die so erzeugten fs-Pulse als Anregungswellenlänge.[77]

Ein weiterer Anteil der Fundamentalen des Ti:Saphir-Lasers wird zur Erzeugung von Weißlicht-Pulsen verwendet. Dazu werden die Pulse mit 800 nm

auf einen sich bewegenden Calciumfluorid-Kristall fokussiert. Das resultierende Weißlicht-Spektrum reicht von 350 nm bis zu 800 nm und stellt die Abfragepulse in den TA-Messungen dar.

Zur Aufnahme der transienten Absorption verfügt das System über ein TA-Spektrometer (*Ultrafast Systems, Helios*) mit CMOS-Sensor (engl.: *complementary metal-oxide-semiconductor*), welches hinter der Proben-Küvette platziert ist. Ein rotierender Chopper blockiert jeden zweiten Anregepuls und ermöglicht so die Aufnahme des Absorptionssignals $I(\lambda, \tau)$ und des Hintergrundsignals $I_0(\lambda)$. Die Änderung der optischen Dichte errechnet sich daraus gemäß:[75]

$$\Delta OD = -\log[I(\lambda, \tau)/I_0(\lambda)] \quad (3.11)$$

Um die Dynamik der gelösten Moleküle aufzunehmen, wurden die Abfragepulse über eine motorisierte Verzögerungsstrecke geleitet, die für eine maximale Verzögerung von bis zu 8 ns eingesetzt werden kann.

Die Auswertung der TA-Daten erfolgte durch eine globale Anpassung der Spektren mit dem Programm Glotaran.[78] Dabei wurden neben den auftretenden Zeitkonstanten auch die Dispersion der Weißlicht-Pulse sowie die Instrumentenfunktion von ca. 200 fs berücksichtigt.

4 9-Fluoren

4.1 Einleitung

Als Einstieg in die Dynamik von Deaktivierungsprozessen in organischen Verbindungen wird in dieser Arbeit das Molekül 9-Fluoren behandelt, welches in Abbildung 4.1 skizziert ist. Die chemische Struktur unterscheidet sich im Wesentlichen durch die Keto-Gruppe von Fluoren, wobei durch den Sauerstoff ein freies Elektronenpaar hinzukommt. Aufgrund der hohen Symmetrie gehört das planare Fluoren der C_{2v} -Punktgruppe an. Die photochemischen und photo-physikalischen Eigenschaften von Fluoren sind aus mehreren Gründen interessant, die im Folgenden kurz aufgeführt werden.

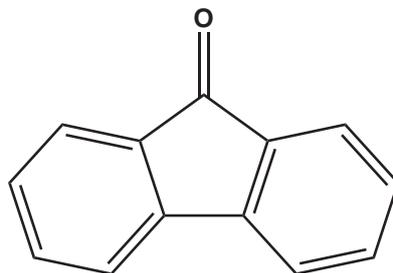


Abbildung 4.1: Chemische Struktur von 9-Fluoren

Nach elektronischer Anregung mit ps-Pulsen von 347 nm wechselt Fluoren in unpolarem Lösungsmittel per Intersystem Crossing (ISC) sehr effizient in den untersten Triplet-Zustand, während in polaren Lösungsmitteln ein ISC aufgrund von Verschiebungen der elektronischen Zustände nicht beobachtet wird.[79] Diese starke Abhängigkeit der Deaktivierung von der Polarität des Lösungsmittels macht Fluoren für eine Vielzahl von photochemischen Prozessen relevant.[80]

Des Weiteren hat sich die Photochemie von Fluoren als interessant für die

Optoelektronik herausgestellt. So degradiert Fluoren, das als Baustein in Polyfluorenen für organische Leuchtdioden (engl.: *organic light emitting diodes*, OLEDs) getestet wurde,[81–83] unter Einfluss von Sauerstoff zu 9-Fluorenon, was die Emissionseigenschaften der Polymere verändert.[84, 85] Dieser Effekt begrenzt die Farbstabilität und macht Polyfluoren für viele Anwendungen unattraktiv.[86, 87] Aber auch Anwendungen mit 9-Fluorenon selbst werden in den Materialwissenschaften untersucht. So wurden erst vor kurzem Studien über elektrochemische Farbstoff-Solarzellen veröffentlicht, in denen 9-Fluorenon als Photosensibilisator verwendet wurde.[88, 89]

Über die bereits genannten Punkte hinaus ist Fluorenon von Interesse, da es einen wichtigen Baustein für den in der physikalischen Chemie untersuchten Elektronen-Akzeptor Truxenon darstellt.[90] Donator-Akzeptor-Systeme mit Truxenon sind Bestandteil aktueller Forschung und könnten vor allem für Anwendungen in nichtlinearer Optik relevant werden.[91–93]

In der Literatur sind bereits seit einiger Zeit Daten über photophysikalische und -chemische Eigenschaften von 9-Fluorenon in Lösung zugänglich. [80, 94] Durch Anwendung von magnetischem Zirkulardichroismus konnte dabei das elektronische Spektrum zerlegt und Übergänge zugeordnet werden. Nach Anregung des S_1/S_2 -Zustands mit ps-Pulsen wurden für die Population des T_1 -Zustands Anstiegszeiten von 140 ps in Cyclohexan bis 12.5 ns in Aceton gefunden.[79] Zudem wurde die Dynamik der Wasserstoff-Bindungen von Fluorenon in verschiedenen Alkoholen mittels transientser Absorptionsspektroskopie (TA) im Bereich von 510-650 nm untersucht.[94] Die aktuelle Forschung beschäftigt sich mit einer großen Zahl von Fluorenon-Derivaten und deren Verhalten in unterschiedlichen Lösungsmitteln.[95, 96] Neben Messungen in Lösung existieren auch Studien über die elektronisch angeregten Zustände von 9-Fluorenon in Helium-gekühlten Alkan-Matrizen.[97] Dort werden zum Teil gut aufgelöste vibronische Absorptionsspektren über einen weiten Energiebereich gezeigt. Allerdings wird dabei auch ein starker Einfluss durch die Matrix beobachtet, wodurch eine detaillierte Zuordnung der Banden sehr schwierig ist.

Durch die vielen Studien hat sich gezeigt, dass ein Einblick in die intrinsischen Eigenschaften eines Moleküls in der kondensierten Phase nur bedingt möglich ist, insbesondere wenn die Photochemie stark von dem Lösungsmittel oder der Matrix beeinflusst wird. Um die experimentellen Eigenschaften direkt

mit theoretischen Rechnungen zu vergleichen, sind Gasphasen-Messungen wesentlich besser geeignet, da diese weitestgehend ungestört von äußeren Parametern sind.

Ziel dieser Arbeit war einerseits die Untersuchung der intrinsischen molekularen Dynamik von 9-Fluorenon unmittelbar nach der Anregung und andererseits eine Gegenüberstellung dieser Dynamik aus Gasphasen-Messungen mit der Dynamik des gelösten Moleküls bei ähnlichen Anregungswellenlängen. Zu isoliertem Fluorenon lassen sich kaum veröffentlichte Studien finden, doch wurde vor einigen Jahren der niedrigste elektronische Übergang mittels laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie bei einer Energie von 2.878 eV ermittelt.[98] Die mit ns-Pulsen aufgezeichnete Schwingungsstruktur deutet auf eine lange Lebensdauer des Zustands hin, doch liefert die Veröffentlichung keine detaillierten Informationen zur Dynamik des Zustands. Weitere Untersuchungen von 9-Fluorenon in der Gasphase wurden vor kurzem in der eigenen Arbeitsgruppe mit Femtosekunden-zeitaufgelöstem Photoelektronen-Imaging durchgeführt.[99] Dabei zeigte sich nach Anregung mit 267 nm eine mehrstufige Deaktivierung, die einer Abfolge von verschiedenen strahlungslosen Prozessen zugeordnet wurde. Die Auswertung der Dynamik erwies sich allerdings als kompliziert, da mit der verwendeten Wellenlänge hauptsächlich der hochenergetische S_6 -Zustand bevölkert wurde, welcher die größte Oszillatorstärke besitzt. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten ps-Lasersystem wurde nun der S_3 -Zustand von isoliertem Fluorenon mit zeitaufgelösten Messungen untersucht, um die Photophysik besser verstehen zu können. Eine Beobachtung des S_1 - oder S_2 -Zustands in einem REMPI-Prozess ist aufgrund der tiefliegenden Zustände in der Gasphase nur schwer möglich.

Über einen Großteil dieser Arbeit wurde bereits in der Veröffentlichung "*Time-Domain Study of the S_3 State of 9-Fluorenone*" berichtet, die im Dezember 2013 im *Journal of Physical Chemistry A* eingereicht wurde.[100]

4.2 Bisherige Ergebnisse und theoretische Berechnungen

Da bereits einige Informationen über die elektronische Struktur bekannt sind, werden die wichtigen Daten hier kurz zusammengefasst. Kobayashi und Nagakura zeigten bereits 1976, wie sich die Polarität des Lösungsmittels auf die Posi-

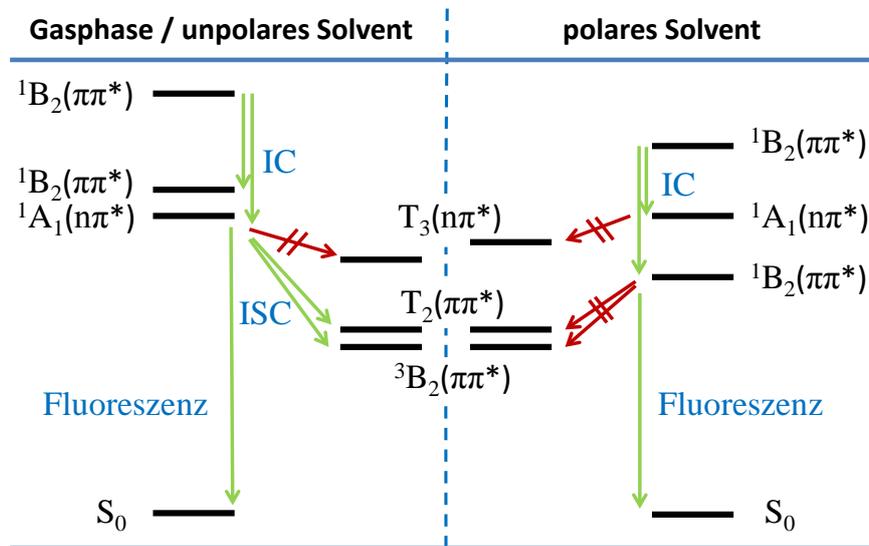


Abbildung 4.2: Tiefliegende elektronische Zustände von 9-Fluorenon mit möglichen Deaktivierungspfaden. Grüne Pfeile markieren mögliche Übergänge, während rote Pfeile nach den El-Sayed-Regeln verbotene Übergänge kennzeichnen.

tion der elektronischen Zustände von Fluorenon auswirkt.[79] Ein Energieschema für die niedrig liegenden elektronischen Singulett- und Triplett-Zustände in unterschiedlicher Umgebung ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Demzufolge ist in der Gasphase und in unpolaren Lösungsmitteln der niedrigste angeregte Singulett-Zustand (S_1) ein totalsymmetrischer 1A_1 -Zustand mit $n\pi^*$ -Charakter, während der nächst höhere Übergang (S_2) einem 1B_2 -Zustand mit $\pi\pi^*$ -Charakter zugeordnet wird, der nur leicht oberhalb des S_1 liegt. In polaren Lösungsmitteln werden die elektronischen Zustände von Fluorenon mit $\pi\pi^*$ -Charakter jedoch stark stabilisiert, sodass es zu einer abweichenden Anordnung in der elektronischen Struktur kommt. Der elektronische Übergang mit der niedrigsten Energie ist in diesem Fall ein $^1B_2(\pi\pi^*)$ -Zustand. Für isoliertes Fluorenon sind die in der Literatur angegebenen Positionen der elektronischen Singulett-Zustände aus TD-DFT-Rechnungen in Tabelle 4.1 zusammengefasst.[99] Zusätzlich wird dort die berechnete Energie des ersten Triplett-Zustands zu 2.22 eV bestimmt.

Tabelle 4.1: Vertikale Anregungsenergie der tiefliegenden elektronischen Zustände von isoliertem Fluorenon aus TD-DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G**). Die Daten stammen aus der Dissertation von Juliane Köhler.[99]

Übergang und Symmetrie	Anregungsenergie /eV	Oszillatorstärke
A 1A_1 ($n\pi^*$)	3.12	0.0000
B 1B_2 ($\pi\pi^*$)	3.19	0.0044
C 1B_2 ($\pi\pi^*$)	4.09	0.0170
D 1A_1 ($\pi\pi^*$)	4.53	0.0292
E 1A_2 ($n\pi^*$)	4.87	0.0000
F 1A_1 ($\pi\pi^*$)	5.08	0.8490

Für die Gasphase liegen die Anregungsenergien der unteren beiden Singulett-Zustände mit 3.1 - 3.2 eV TD-DFT-Rechnungen zufolge im nahen UV-Bereich.[75] Da diese beiden Zustände sehr eng zusammenliegen, können diese im Gasphasen-Spektrum nur schwer separat aufgelöst werden. Experimentelle Gasphasen-Messungen mit laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie ergaben erwartungsgemäß einen etwas geringeren Wert von 2.878 eV (430.8 nm) für den A $^1A_1 \rightarrow$ X 1A_1 -Übergang.[98] Aus Tabelle 4.1 sowie aus Abbildung 4.2 geht hervor, dass von den eng benachbarten Zuständen S₁ und S₂ bis zum nächst höheren Singulett-Zustand C 1B_2 ($\pi\pi^*$) (S₃) ein beachtlicher Energieunterschied von etwa 0.9 eV liegt. Die Oszillatorstärke für den S₃-Zustand ist im Vergleich zu den tieferen Zuständen um ein Vielfaches größer und der Abstand zum nächst höheren S₄ ist ausreichend groß, sodass eine ungestörte Anregung dieses Übergangs gut möglich ist.

Die TD-DFT-Rechnungen prognostizieren für den Übergang in den S₃-Zustand eine Energie von 4.09 eV (303 nm).[99] Absorptionsspektroskopische Messungen von 9-Fluorenon in verschiedenen Alkan-Matrizen zeigten hingegen vibronische Spektren mit ausgeprägten Ursprungsbanden bei 30 700 - 31 200 cm⁻¹ (\approx 3.84 eV / 322 nm) welche dem S₃-Zustand zugeordnet wurden.[97] Dabei ist jedoch ein Einfluss der Matrix-Umgebung sehr wahrscheinlich, sodass aus den Ergebnissen nicht auf den exakten S₃-Banden-Ursprung von ungestörtem Fluorenon in der Gasphase geschlossen werden kann.

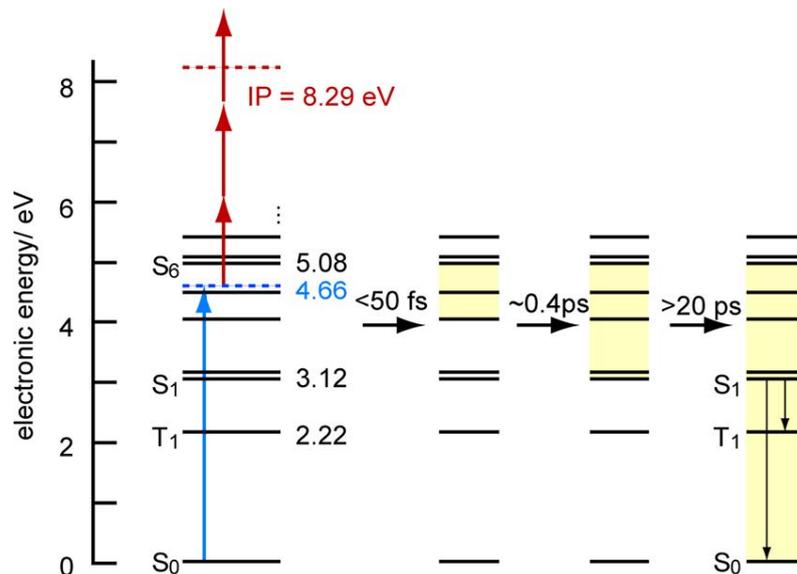


Abbildung 4.3: Deaktivierungsschema von isoliertem 9-Fluorenol nach fs-Anregung in den S_6 -Zustand. Die Abbildung ist der Veröffentlichung von Köhler et al. (2011) entnommen.[99] Copyright 2011 American Chemical Society

Eine Studie von fs-zeitaufgelöster Photoionisations- und Photoemissions-Spektroskopie über isoliertes Fluorenol ergab nach Anregung mit 266 nm einen mehrstufigen Deaktivierungsprozess mit drei globalen Zeitkonstanten $\tau_1 < 50 \text{ fs}$, $\tau_2 = 400 \text{ fs}$ und $\tau_3 > 20 \text{ ps}$. [99] Die Ergebnisse wurden mit Hilfe von berechneten elektronischen Zuständen folgendermaßen interpretiert: Die Anregung erfolgte in den S_6 -Zustand, der die höchste Oszillatorstärke aufweist. Aufgrund der hohen Zustandsdichte ist der S_6 jedoch stark mit benachbarten angeregten Singulettts gekoppelt, sodass die fs-Anregung ein Wellenpaket produziert. Durch eine Bewegung des Wellenpakets aus der Franck-Condon-Region heraus wird die sehr schnelle Zeitkonstante τ_1 erklärt. Die zweite Lebensdauer τ_2 wird als Relaxation innerhalb der Singulett-Umgebung in den niedrigsten angeregten Zustand S_1 interpretiert. Für die letzte Zeitkonstante τ_3 , die nur grob abgeschätzt werden konnte, wird im Vergleich mit Literaturdaten ein strahlungsloser Übergang in den ersten Triplett-Zustand angenommen. Da jedoch auch Fluoreszenz-Messungen in der Gasphase beobachtet wurden, [98] wird

auch eine direkte Relaxation in den S_0 -Zustand für möglich gehalten.[99] Das resultierende Deaktivierungsschema nach Anregung mit 266 nm ist in Abbildung 4.3 veranschaulicht.

4.3 Gasphasen-Messungen

Die Ionisierungsenergie von 9-Fluorenon in der Gasphase wurde durch Photoelektronen-Spektroskopie auf 8.29 eV bestimmt.[101] Gasphasen-Messungen über die genauen Positionen des dritten elektronischen Zustands sind nicht bekannt, aufgrund der UV-Vis-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln und den Ergebnissen aus TD-DFT-Rechnungen wird der Ursprung der S_3 -Bande aber zwischen 300 nm und 330 nm erwartet. Für eine Multiphotonen-Ionisation werden in diesem Wellenlängenbereich drei Photonen benötigt. Minimal höhere Photonenenergien ab 4.15 eV (299 nm) genügen jedoch für eine Ionisation mit zwei beteiligten Photonen.

4.3.1 Messparameter

Das für die Messungen verwendete 9-Fluorenon ($C_{13}H_8O$, 180.2 g/mol) wurde über Sigma-Aldrich bezogen und lag in einer Reinheit von 98 % vor. Das organische Molekül besitzt nach Literaturangaben einen Schmelzpunkt von $T_M = 80-83$ °C sowie einen Siedepunkt von $T_B = 342$ °C. Für die Gasphasen-Messungen

Tabelle 4.2: Übersicht der verwendeten Messparameter zu den REMPI-Messungen an isoliertem 9-Fluorenon

Vorkammer		Hauptkammer	
Probenheizung	125 °C	V_{Repeller}	2000 V
Skimmer-Abstand	20-30 mm	$V_{\text{Extractor}}$	1500 V
Skimmer-Öffnung \emptyset	1.0 mm	MCP-Spannung	-2.85 kV
Druck	$5-8 \times 10^{-5}$ mbar	Druck	6×10^{-7} mbar
Pulsventildüse \emptyset	1.0 mm	Anregepuls	30-50 μJ
Ar-Druck	1.2-1.3 bar	Abfragepuls	≈ 180 μJ
Delay Pulsventil	$T_0 + 99.2$ ms	Delay MCPs	$T_0 + 1.41$ ms

wurde Fluorenon innerhalb der Feststoffquelle auf etwa 125 °C aufgeheizt. Die Expansion der Moleküle ins Vakuum der Vorkammer erfolgte mit einem Argon-Hintergrunddruck von 1.2 - 1.3 bar über ein Ventil mit 1.0 mm Durchmesser. Weitere Messparameter der Gasphasen-Messung sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die dort angegebenen Pulsenergien für Anrege- und Abfragepuls beziehen sich auf Messungen kurz vor bzw. hinter der Hauptkammer.

4.3.2 Massenspektrum

Um an die bisherigen Messungen von Juliane Köhler anzuknüpfen und einen effektiven REMPI-Prozess zu gewährleisten, wurde in einem Vorexperiment zunächst ein Massenspektrum mit ps-Laserpulsen einer Wellenlänge von 265 nm aufgenommen. Wie in Abbildung 4.4 ersichtlich, konnte neben dem Fluorenon-Monomer bei 180 amu auch ein Dimer bei doppelter Masse identifiziert werden.

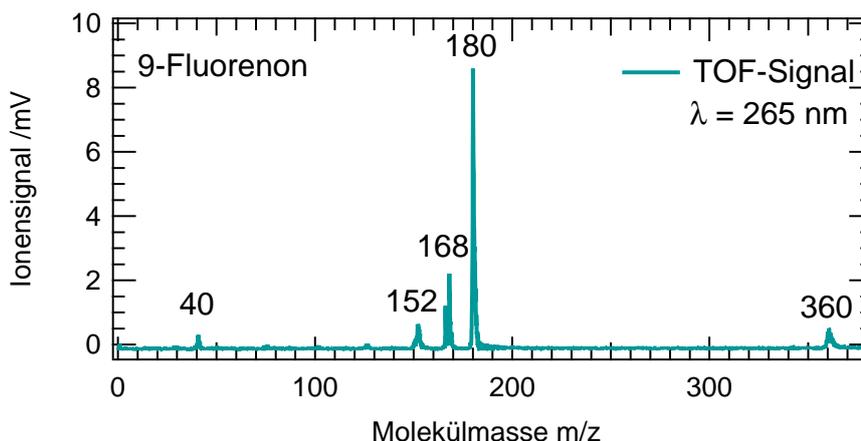


Abbildung 4.4: REMPI-Massenspektrum von isoliertem 9-Fluorenon bei einer Anregung von 265 nm.

Zudem taucht im TOF-Massenspektrum ein charakteristisches Fragment bei 152 amu auf, das auch in früheren Arbeiten beobachtet wurde und durch dissoziative Photoionisation unter Abgabe von CO entsteht.[99] Neben den drei genannten Massenpeaks, die dem 9-Fluorenon zuzuordnen sind, zeigt das Massenspektrum bei Anregung mit 265 nm auch eine Verunreinigung bei 167-

168 amu sowie ein kleines Signal bei etwa 40 amu, welches wahrscheinlich durch Ionisation von dem Trägergas Argon generiert wird.

4.3.3 REMPI-Spektrum

Durch die automatische Anpassung der Kristallwinkel im OPG des ps-Lasersystems war es möglich, die Anregungswellenlänge mit einer Schrittweite von 0.05 nm durchzustimmen und auf diese Weise ein REMPI-Spektrum von isoliertem 9-Fluorenon aufzunehmen. Das aufgelöste Spektrum ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

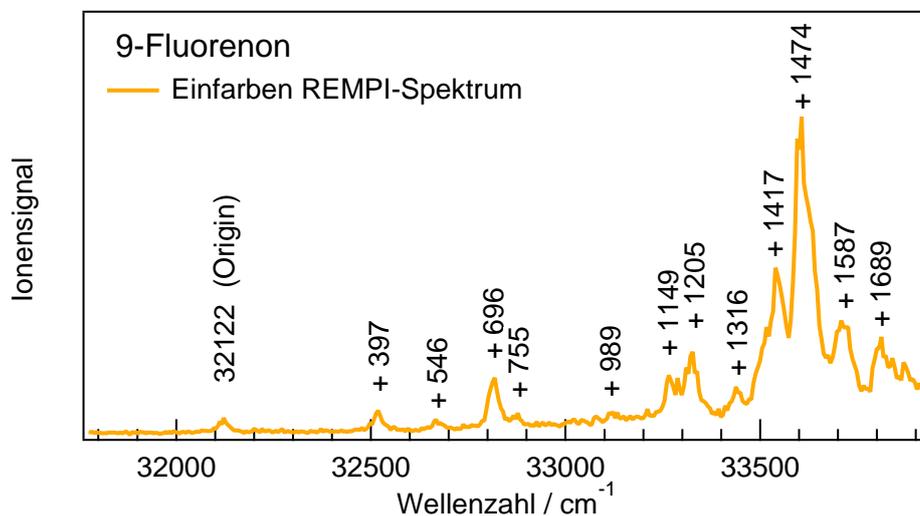


Abbildung 4.5: REMPI-Spektrum des S_3 -Zustands von isoliertem 9-Fluorenon mit einer Vielzahl von vibronischen Banden. Der Ursprung wird bei $32\,122\text{ cm}^{-1}$ beobachtet und dem $C\ ^1B_2 \leftarrow X\ ^1A_1$ -Übergang zugeordnet.

Trotz Anregung in höhere Singulett-Zustände konnte eine gut aufgelöste Bandenstruktur mit mehreren vibronischen Zuständen gemessen werden. Die erste Bande erscheint bei $32\,122\text{ cm}^{-1}$ (311.3 nm) und kann aufgrund späterer Betrachtungen dem Ursprung des $C\ ^1B_2 \leftarrow X\ ^1A_1$ -Übergangs zugeordnet werden. Für niedrigere Wellenzahlen wurde auch bei starker Fokussierung der Laserpulse keine weitere Bande beobachtet. Wie bereits erwähnt, ist für die Ionisati-

on von Fluorenon in einem Einfarben-REMPI unterhalb von etwa $32\,450\text{ cm}^{-1}$ (299 nm) ein Prozess mit drei Photonen nötig. Das bedeutet, dass für die ersten Banden ein [1+2] REMPI erwartet wird, bei dem die Ionisation mit zwei Photonen über eng benachbarte Rydberg-Zustände erfolgt. Da bei diesem Prozess die Erzeugung eines Kations nur bei ausreichender Photonendichte erreicht werden kann, ist das Ionensignal für die ersten Banden weniger intensiv.

Um eine Zuordnung des Spektrums machen zu können, wurden die Bandenpositionen mit früheren Absorptionsspektren von Fluorenon in unterschiedlichen Alkan-Matrizen bei 4.2 K verglichen.[97] Das Spektrum mit der besten Auflösung und einer Reihe von vibronischen Banden im Bereich von $30\,500$ bis $33\,000\text{ cm}^{-1}$ lieferte eine Messung in Pentan-Matrix. Die Ursprungsbande liegt dort bei $31\,174\text{ cm}^{-1}$ und fällt mit einem deutlichen Anstieg eines unstrukturierten Hintergrundsignals zusammen, wodurch sie eindeutig zu identifizieren ist.[97] Gegenüber der ersten sichtbaren Bande des Gasphasen-Spektrums in Abbildung 4.5 ist die 0-0-Bande des S_3 -Zustands in der Matrix um nahezu 1000 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dennoch zeigen die relativen Positionen der vibronischen Zustände eine sehr gute Übereinstimmung, so dass von einer Anregung in den gleichen elektronischen Zustand ausgegangen werden kann. Tabelle 4.3 liefert einen Vergleich der gemessenen vibronischen Banden mit den Literaturdaten bezogen auf die jeweilige Ursprungsbande.

Durch die gute Übereinstimmung der vibronischen Banden des REMPI-Spektrums mit den Literaturdaten von 9-Fluorenon wurde bestätigt, dass es sich um die gleiche elektronische Anregung handelt und dass die Bande bei $32\,122\text{ cm}^{-1}$ (3.98 eV) tatsächlich dem Ursprung des $S_3 \leftarrow S_0$ -Übergangs in der Gasphase entspricht. Als Konsequenz wurde dem S_3 -Absorptionsspektrum von Fluorenon in Pentan-Matrix eine signifikante Rotverschiebung von 948 cm^{-1} zugeschrieben, wodurch offenbar eine frühere Beobachtung der Banden in der Gasphase erschwert wurde. Die Messungen in Hexan- und Heptan-Matrix ergaben eine noch größere Rotverschiebung und ein weniger aufgelöstes Spektrum.

Wie bereits erwähnt, ergaben die DFT-Rechnungen eine vertikale Anregungsenergie von 4.09 eV sowie eine geringe Oszillatorstärke von $f = 0.017$ für den $C\ ^1B_2 \leftarrow X\ ^1A_1$ ($S_3 \leftarrow S_0$)-Übergang (s. Tab. 4.1). Der Vergleich zur ersten Bande der Gasphasen-Messungen zeigt mit $\Delta E = 0.11\text{ eV}$ nur eine geringe Abweichung und bekräftigt somit die oben gemachte Zuordnung.

Tabelle 4.3: Vergleich der Positionen der vibronischen Banden relativ zum Ursprung von Gasphasen-Messungen und Messungen in Pentan-Matrix.[97] Zusätzlich sind vergleichbare totalsymmetrische A_1 -Schwingungsbanden aus DFT-Rechnungen [102] und die ermittelten Zeitkonstanten τ_1 aus Gasphasen-Messungen mit aufgelistet.

gem. Banden in der Gas- phase /cm ⁻¹	Lit. Banden aus Pentan- Matrix /cm ⁻¹	A_1 Schwingungs- banden (Grund- zustand) /cm ⁻¹	gem. Lebens- dauer τ_1 (Gas phase) /ps
32 122	31 174	-	-
+397	+384	398	20
+546	+548	544	-
+696	+696	711	19
+755	+758	759	-
+989	+1000	1008	-
+1149	+1145	1150	34
+1205	-	1189	26
+1244	+1249	1272	-
+1316	+1314	1365	-
+1417	+1417	1434	22
+1474	+1473	1464	14
+1587	+1593	1593	36
+1689	-	1738	-

Die dritte Spalte in Tabelle 4.3 vergleicht die experimentell ermittelten vibronischen Banden mit totalsymmetrischen A_1 -Schwingungsbanden des Grundzustands aus DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31G*).[102] Auch hier liegt eine gute Übereinstimmung vor, was impliziert, dass der größte Teil der im REMPI-Spektrum gezeigten vibronischen Banden durch fundamentale Schwingungsmoden hervorgerufen wird. Dabei handelt es sich aufgrund der Struktur von 9-Fluorenon hauptsächlich um planare Biegeschwingungen. Die Ähnlichkeit mit den Wellenzahlen der Grundzustands-Schwingungsmoden zeigt darüber hinaus, dass die Kraftkonstanten nach Anregung in den S_3 -Zustand nahezu unverändert bleiben und die Molekülsymmetrie erhalten bleibt. Wie bereits Zwarich

und Bree anmerkten, muss eine eventuell auftretende vibronische Kopplung daher auch über A_1 -Moden erfolgen.[97]

4.3.4 Zeitaufgelöste Messungen in der Gasphase

Zur Untersuchung der Dynamik des S_3 -Zustands von Fluorenon wurde eine zeitaufgelöste Photoionisation in einem [1+2'] REMPI-Prozess durchgeführt. Für die Ionisation wurde die dritte Harmonische des Nd:YLF-Lasers mit 351 nm verwendet, die über die variable Verzögerungsstrecke geleitet wurde. Diese Wellenlänge ist für diesen Zweck gut geeignet, da die Photonenenergie gerade nicht zur Anregung des S_3 -Zustands ausreicht und somit trotz hoher Pulsenergie nur ein kleines Hintergrund-Ionensignal verursacht.¹ Für alle vibronischen Banden werden nach der Anregung zwei Photonen mit 351 nm benötigt, um 9-Fluorenon zu ionisieren. Dabei ist es zwar möglich, dass es zu ungewollten Resonanzen mit Zwischenzuständen kommt, dies beeinflusst allerdings nur die Signalstärke und zeigt keinen Effekt auf die ermittelten Zeitkonstanten.

Durch Variation der Verzögerungsstrecke konnte das zeitliche Verhalten einer Vielzahl der im REMPI-Spektrum beobachteten Banden aufgenommen werden. Exemplarisch sind in Abbildung 4.6 drei Delay-Scans mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen gezeigt. Die Messungen zeigen einen mehrstufigen Abfall des Ionensignals zusammen mit einem ausgeprägten gaußförmigen Anteil am zeitlichen Pulsüberlapp. Zur Anpassung der Daten wurde eine Fitfunktion mit zwei unabhängigen Zeitkonstanten verwendet. Die Breite der Instrumentenfunktion liegt mit $\sigma \approx \pm 4.9$ ps im erwarteten Bereich und ist durch die Pulsdauer des Lasersystems zu erklären. Da für die Ionisation von Fluorenon bei diesem Experiment mindestens drei Photonen benötigt werden, kann es am zeitlichen Überlapp der Pulse zu Mischprozessen kommen ($\lambda_{pump} + \lambda_{probe} + \lambda_{pump}$ oder auch $\lambda_{probe} + \lambda_{pump} + \lambda_{probe}$). Durch diese möglichen Mischprozesse sowie durch das starke elektromagnetische Feld entsteht am zeitlichen Nullpunkt ein zusätzliches gaußförmiges Ionensignal, das in der Auswertung zusammen mit der Instrumentenfunktion berücksichtigt wurde (vgl. Kap. 3.3.5).

¹Eine direkte Anregung des ($n\pi^*$) S_1 -Zustands ist optisch verboten, kann aber durch Kopplung mit dem ($\pi\pi^*$) S_2 -Zustand dennoch beobachtet werden.[98] Mit dem hier verwendeten ps-Lasersystem konnte vermutlich aufgrund der geringen Oszillatorstärke (vgl. Tab. 4.1) keiner der beiden Zustände beobachtet werden.

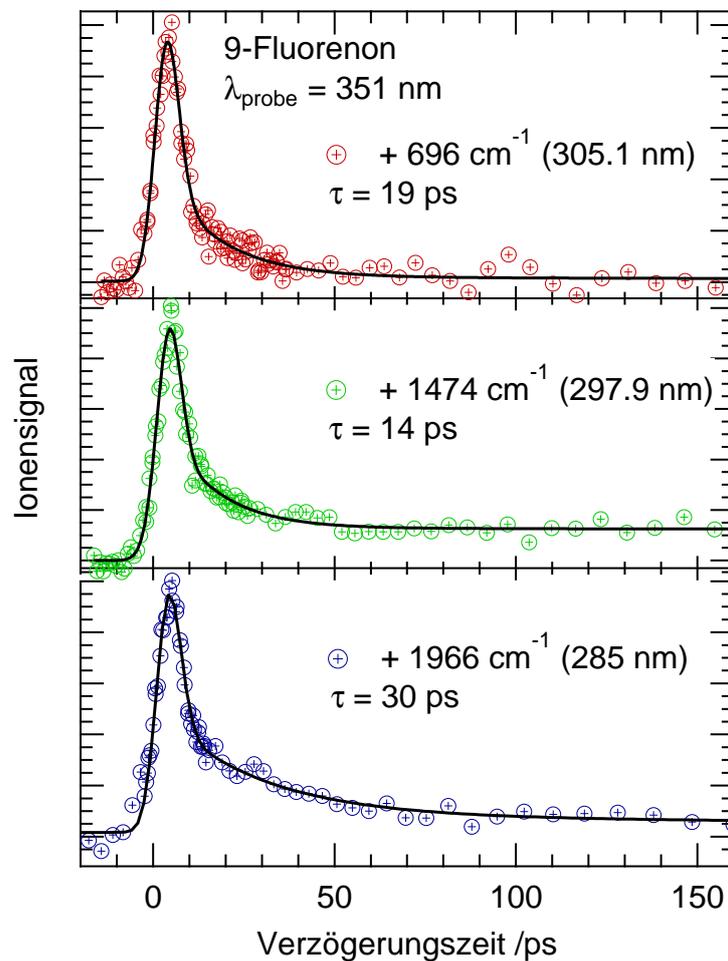


Abbildung 4.6: Ausgewählte Delay-Scans von 9-Fluorenon mit unterschiedlichen Anregungsenergien. Bei allen Messungen wurde eine bi-exponentielle Relaxation beobachtet.

Der erste erkennbare Abfall des Ionensignals hat im Vergleich zur Instrumentenfunktion eine deutlich geringere Amplitude, konnte aber gut durch die Fit-Funktion wiedergegeben werden. Die zugehörige Zeitkonstante τ_1 variiert für die unterschiedlichen Anregungsenergien zwischen 14 und 36 ps. Die ermittelten Zeitkonstanten für die verschiedenen Banden des S_3 -Zustands sind in Tabelle 4.3 mit aufgeführt.

Die Unsicherheit der Lebensdauer τ_1 wurde bei der Anpassung mit 15 - 20 % angegeben. Statistische Schwankungen haben demnach nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse und können die unterschiedlich großen Dynamikparameter nicht erklären. Es ist daher davon auszugehen, dass die Geschwindigkeit der Deaktivierung für die einzelnen vibronischen Banden leicht variiert. Ein eindeutiger Trend, wie etwa eine Abnahme der Lebensdauer bei zunehmender Anregungsenergie, ist hier jedoch nicht festzustellen. Doch bei der großen Energielücke zwischen dem S_3 -Zustand und den darunter liegenden Singulett-Zuständen führt eine höhere Schwingungsanregung und der damit verbundene Anstieg der Zustandsdichte ρ_E offenbar nicht zu einer messbaren Zunahme der Übergangsrate. Die unterschiedlichen Zeitkonstanten τ_1 sind hier vielmehr auf eine Variation der Franck-Condon-Faktoren zurückzuführen, die von den jeweiligen Ausgangs- und Endzuständen abhängen.

Die Lebensdauer τ_2 ist wesentlich größer als τ_1 und kann nur aufgrund eines langlebigen Offsets grob auf ≥ 500 ps abgeschätzt werden. Durch die Verzögerungsstrecke kann zwar ein Zeitversatz von mehr als 8 ns erreicht werden, wegen der geringen Amplitude des Offsets war eine entsprechende Messung jedoch nicht von ausreichender Genauigkeit, um bessere Aussagen über τ_2 zu treffen.

Unter Berücksichtigung des Energiediagramms für isoliertes 9-Fluorenon in Abbildung 4.2 kann der erste Dynamikparameter (τ_1) einem strahlungslosen $S_3 \rightarrow S_1/S_2$ -Übergang innerhalb der Singulett-Umgebung zugeordnet werden, was einer inneren Umwandlung (engl.: *internal conversion*, IC) entspricht. Die langlebige Zeitkonstante (τ_2) könnte aufgrund eines Intersystem Crossings zu dem tiefliegenden T_1 ($\pi\pi^*$)- oder T_2 ($\pi\pi^*$)-Zustand auftreten. Um besseres Verständnis der mehrstufigen Deaktivierung von Fluorenon zu erhalten, wird im nächsten Abschnitt die Moleküldynamik anhand von Flüssigphasen-Messungen untersucht.

4.4 Transiente Absorptionsspektroskopie

Um den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Dynamik des S_3 -Zustands von 9-Fluorenon zu erforschen, wurden die photophysikalischen Prozesse des Moleküls in Cyclohexan und in Acetonitril mittels transientser Absorptionsspektro-

skopie (TA) untersucht. Wie aus Abbildung 4.2 hervorgeht, wird für Fluorenon in polaren Lösungsmitteln aufgrund der Stabilisierung von angeregten ($n\pi^*$)-Zuständen eine andere Dynamik erwartet als in unpolaren Lösungsmitteln oder auch in der Gasphase. Hingegen sollte die Moleküldynamik für nichtstrahlende Übergänge in Cyclohexan und in der Gasphase prinzipiell ähnlich sein. Um die unter 4.3 präsentierten Ergebnisse aus Molekularstrahl-Messungen vergleichen zu können, wird zunächst auf die TA-Messungen von 9-Fluorenon in Cyclohexan eingegangen.

In der Literatur wurden zwar bereits TA-Daten von 9-Fluorenon in Cyclohexan veröffentlicht, dabei wurde jedoch eine Anregungswellenlänge von 355 nm verwendet, mit der lediglich die ersten beiden elektronischen Zustände S_1 und S_2 erreicht werden können.[94] Eine Studie zur Untersuchung der Dynamik des S_3 -Zustands wurde im Rahmen dieser Arbeit erstellt und mit der Dynamik der tiefer liegenden Zustände S_1 und S_2 verglichen.

Für die Messungen von Fluorenon in der Flüssigphase wurden etwa 10 mg Fluorenon in hochreines Cyclohexan bzw. Acetonitril (*Merck*, Uvasol) gegeben und durch leichtes Schütteln vollständig gelöst. Anschließend wurde die Lösung gefiltert und für etwa 20 min mit Stickstoff gespült, um Rückstände von Wasser in der Lösung zu vermeiden. Die resultierenden UV-Vis-Absorptionsspektren von Fluorenon in Cyclohexan und Acetonitril sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Die Spektren zeigen zwischen 330 nm und 440 nm eine breite, unstrukturierte Absorptionsbande mit geringer Intensität, die mit einer Anregung der niederenergetischen Zustände S_1 und S_2 verbunden ist und auch in anderen Lösungsmitteln beobachtet wurde.[75, 103] Das Maximum der Bande liegt hier bei etwa 380 nm (3.26 eV), was gut mit den berechneten Energien der ersten beiden elektronischen Übergänge übereinstimmt (vgl. Tab. 4.1). Unterhalb von 330 nm sind besonders in Cyclohexan einige scharfe Banden von Fluorenon zu erkennen, die mit Übergängen in den S_3 - und S_4 -Zustand assoziiert werden können. Kuboyama et al. zeigten aufgrund von charakteristischen Verschiebungen der Absorptionsbanden in unterschiedlichen Lösungsmitteln, dass die vibronischen Banden um 310 nm und im Bereich von 290 nm verschiedenen elektronischen Zuständen zuzuordnen sind.[103] Im Einklang mit den berechneten Energien der elektronischen Übergänge wird entsprechend die vibronische Struktur zwischen 300 nm und 325 nm dem S_3 -Zustand zugeordnet. Für die TA-Messungen

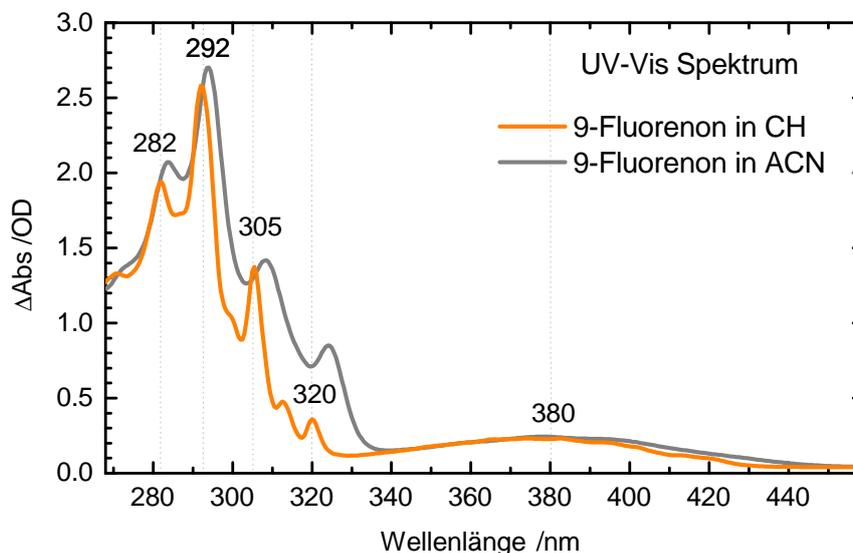


Abbildung 4.7: UV-Vis-Absorptionsspektren von 9-Fluorenon gemessen in Cyclohexan und Acetonitril.

wurde daher zur Anregung des dritten Singulett-Zustands eine Wellenlänge von 305 nm ausgewählt. In weiteren TA-Messungen wurden zum Vergleich mit einer Anregungswellenlänge von 400 nm die Zustände S_1 und S_2 bevölkert sowie mit 285 nm eine Besetzung von höheren Zuständen erzeugt.

In Abbildung 4.8 sind die transienten Karten von Fluorenon in Cyclohexan bei einer Anregung von 305 nm und 400 nm aufgetragen. In dem Spektrum mit 305 nm Anregungswellenlänge ist gut zu sehen, dass besonders im Bereich von 420 nm bis 525 nm eine transiente Absorption stattfindet, bei der es zu einer Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen kommt. Während das breite TA-Signal bei 500 nm nach einigen 100 ps deutlich zurückgeht, wird bei etwa 425 nm eine langlebige Bande beobachtet, die bis zum Erreichen der maximalen Verzögerungsstrecke konstant bleibt.

In der TA-Karte mit 400 nm Anregung (Abb. 4.8b) ist unmittelbar nach Eintreffen der Pump-Wellenlänge die transiente Absorption bei 500 nm maximal und fällt in den folgenden 300 ps gleichmäßig ab, bis ein konstantes Level erreicht ist. Zwischen 400 nm und 450 nm ist erneut eine langlebige Bande zu

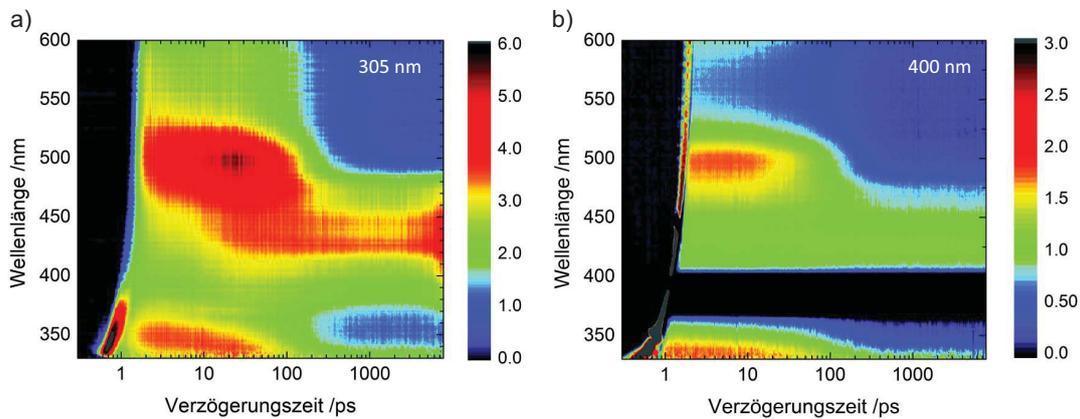


Abbildung 4.8: Transiente Karten von 9-Fluorenon in Cyclohexan nach Anregung mit 305 nm und 400 nm. Bei letzterer ist die transiente Absorption im Bereich von 400 nm durch die Anregung gestört, sodass nur ein schwarzer Balken sichtbar ist. Die Farbskalen zeigen die transiente Absorption in mOD.

erkennen, die auch nach 7,5 ns noch ein konstantes TA-Signal erzeugt. Die Intensität des gesamten transienten Spektrums ist aufgrund der schwächeren Absorption bei 400 nm deutlich geringer als bei 305 nm, wodurch sich die Farbskalen etwas unterscheiden. Um detaillierter auf die unterschiedliche Dynamik einzugehen, wurden mehrere transiente Spektren von den Messungen mit 305 nm und 400 nm bei ausgewählten Verzögerungszeiten in Abbildung 4.9 aufgetragen.

Wie auch in den transienten Karten ersichtlich, liegt der zeitliche Pulsüberlapp abhängig von der Dispersion des Weißlicht-Pulses bei einer Verzögerungszeit von etwa 1 ps. Entsprechend sind in Abbildung 4.9 die ersten transienten Spektren bei $\Delta t = 2$ ps (rote Kurve) gezeigt, um die Störung durch die Instrumentenfunktion und kohärente Artefakte auszublenden. Die Referenzspektren, bei denen der Abfragepuls vor dem Anregungspuls eintrifft, sind durch schwarze Linien bzw. mit $\Delta t < 0$ ps gekennzeichnet und zeigen kein TA-Signal.

Bei einer Anregung mit 400 nm sind direkt nach dem Überlapp zwei Absorptionsbanden bei 500 nm und 610 nm zu erkennen (rote Kurve in Abb. 4.9b). Das gesamte Spektrum bleibt in den ersten 10 ps nahezu unverändert und fällt erst

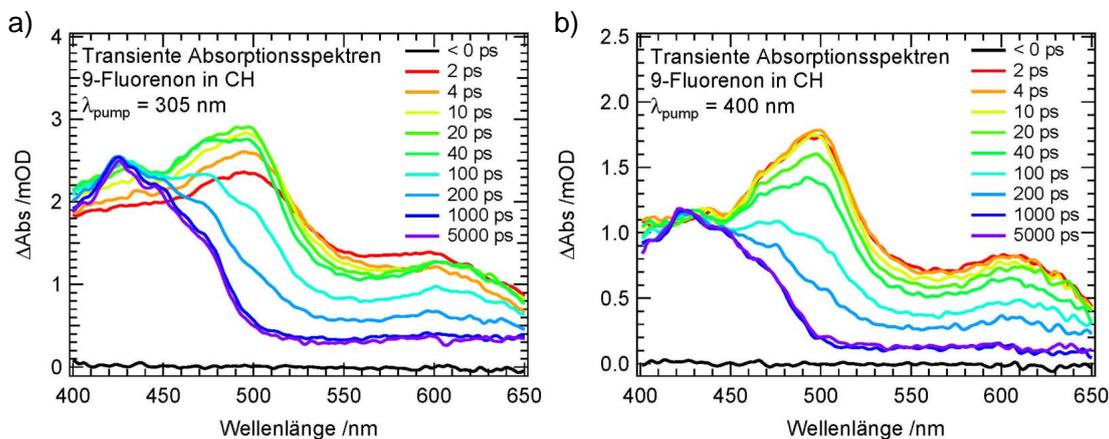


Abbildung 4.9: Ausgewählte transiente Absorptionsspektren von Fluorenon in Cyclohexan mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten bei Anregung von 305 nm (a) und 400 nm (b).

auf einer Zeitskala von 100 ps merklich ab. Die vorherige Bandenstruktur geht gleichzeitig zurück und es bildet sich eine breite Bande bei 420 nm heraus. Ab etwa 1000 ps sind die Absorptionsbanden bei 500 nm und 610 nm nicht mehr zu erkennen und die Bande bei 420 nm behält ihre Struktur bei (dunkelblaue und violette Kurve). Das TA-Signal am Maximum der langlebigen Absorptionsbande bleibt über die gesamte Messung von über 7 ns unverändert und wird daher mit einer Lebensdauer im hohen ns- oder sogar μs -Bereich assoziiert. Folglich kann diese Bande einer $T_x \leftarrow T_1$ -Absorption zugeordnet werden, was auch mit Ergebnissen aus vorherigen Studien übereinstimmt.[79] Der Bevölkerung dieses langlebigen Triplett-Zustands T_1 muss zwangsläufig ein Intersystem Crossing aus dem ursprünglich angeregten S_1/S_2 -Zustand vorausgehen. Der in der TA-Messung beobachtete Abfall der Banden bei 500 nm und 610 nm mit einer Lebensdauer auf der 100 ps-Skala ist somit höchstwahrscheinlich mit diesem ISC-Prozess verbunden.

Da für 9-Fluorenon in unpolaren Lösungsmitteln der erste angeregte Singulett-Zustand ein $n\pi^*$ -Zustand ist (vgl. Abb. 4.2), kann nach den El-Sayed-Regeln ein effizienter Übergang in den tieferliegenden $\pi\pi^*$ - T_1 -Zustand erfolgen. Die Beobachtung eines ISC-Prozesses bei den TA-Messungen von Fluorenon in unpolaren Lösungsmitteln entspricht also den Erwartungen.

Für die Anregung mit 305 nm in Abbildung 4.9a wurden zur besseren Vergleichbarkeit die TA-Spektren mit den gleichen Verzögerungszeiten ausgewählt, die auch bei der Anregung mit 400 nm verwendet wurden. Die Unterschiede in den Messungen werden auf diese Weise gut hervorgehoben. Unmittelbar nach der Anregung mit 305 nm erscheint ein TA-Spektrum mit einer breiten Bande bei 505 nm. Innerhalb der ersten 20 ps steigt das TA-Signal zwischen 400 nm und 520 nm eindeutig an, während es im Bereich von 550 nm leicht an Intensität verliert. Nach dieser Verschiebung bilden sich bei etwa $\Delta t = 20$ ps die beiden Maxima bei 500 nm und 610 nm heraus, die bereits aus der TA-Messung mit der Anregungswellenlänge von 400 nm bekannt sind. Die darauf folgende Dynamik ist identisch mit den Beobachtungen bei der Messung mit 400 nm Anregung. Die zusätzliche ps-Zeitkonstante, die mit der Verschiebung und einem Anstieg des TA-Signals verbunden ist, wird daher einem IC-Prozess vom angeregten S_3 -Zustand in den S_1/S_2 -Zustand zugeordnet.

Bei einer weiteren TA-Messung mit einer Anregungswellenlänge von 285 nm konnte für Fluoren in Cyclohexan qualitativ das gleiche zeitliche Verhalten wie bei der Anregung mit 305 nm beobachtet werden. Die Größenordnung der Lebensdauer für die innere Umwandlung (IC) von Fluoren in Cyclohexan ist damit im Einklang mit den Ergebnissen aus den Gasphasen-Messungen, bei denen Zeitkonstanten im Bereich von 10 - 40 ps gefunden wurden.

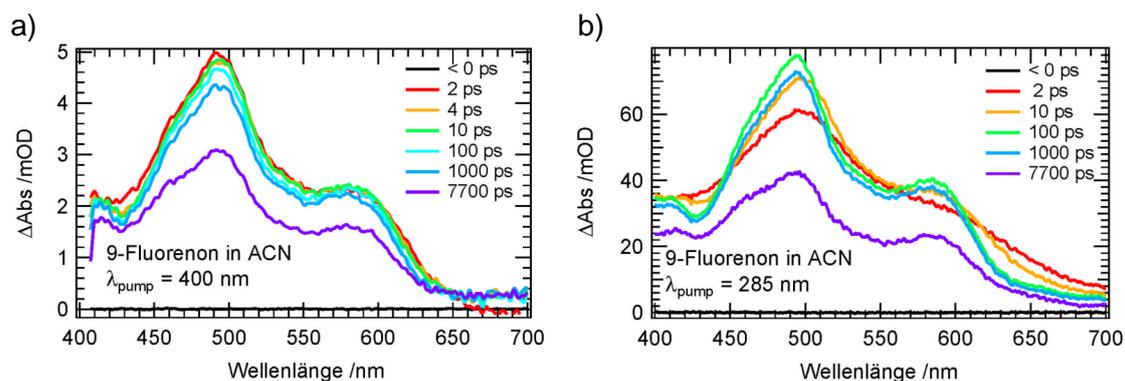


Abbildung 4.10: Transiente Absorptionsspektren von Fluoren in Acetonitril mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten bei Anregung von 400 nm (a) und 285 nm (b).

Für 9-Fluorenon in polaren Lösungsmitteln wurde in der Literatur bereits mittels TA-Messungen gezeigt, dass ein ISC-Prozess aufgrund von Stabilisierung der $n\pi^*$ -Zustände nicht beobachtet werden kann.[104] So wurde auch hier für Fluorenon in Acetonitril bei einer Anregung mit 400 nm lediglich ein langlebiger TA-Signal mit leicht blau-verschobenen Absorptionsbanden bei 490 nm und 580 nm gefunden, welches monoexponentiell auf der ns-Zeitskala abfällt und vermutlich auf Fluoreszenz zurückzuführen ist. Einige ausgewählte transiente Spektren von 9-Fluorenon in Acetonitril bei Anregungen mit 400 nm sind in Abbildung 4.10a aufgetragen.

Wie zuvor bei Verwendung von Cyclohexan ist auch bei dem polaren Lösungsmittel eine ausgeprägte Bandenstruktur unmittelbar nach der Anregung zu beobachten. Da eine Deaktivierung hier jedoch nicht über einen ISC-Prozess möglich ist, lässt sich erst ab einer Verzögerungszeit von 1000 ps eine signifikante Veränderung im TA-Spektrum feststellen. Bei einer Anregung des S_3 -Zustands mit $\lambda_{pump} = 285$ nm ist aber auch hier eine Veränderung in der Dynamik zu erkennen.

In Abbildung 4.10b kann erneut in den ersten 10-20 ps ein Anstieg der Maxi-

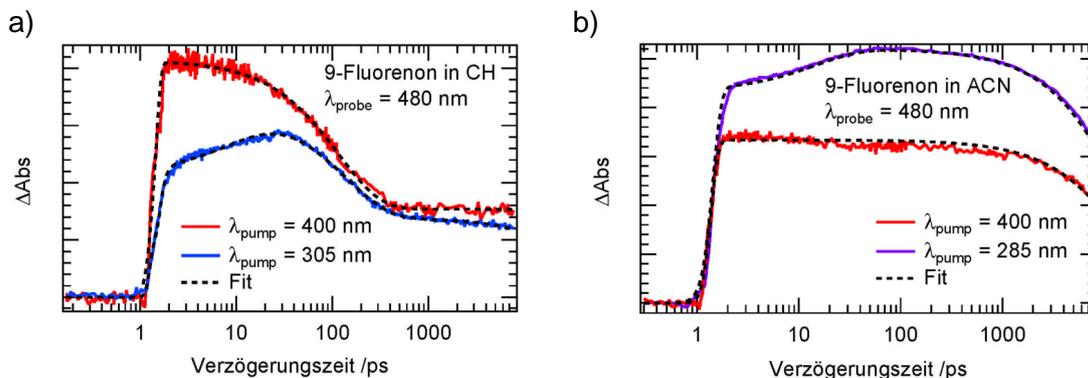


Abbildung 4.11: Temporäre Profile von 9-Fluorenon in a) Cyclohexan und b) Acetonitril bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen zur Anregung des S_1/S_2 -Zustands (rote Kurven) und des S_3 -Zustands (blaue Kurven). Für die Profile wurde eine Abfrage-Wellenlänge von 480 nm ausgewählt. Für eine übersichtliche Darstellung wurde eine logarithmische Zeitachse verwendet.

ma bei 490 nm und 580 nm beobachtet werden, während hingegen im Bereich von 430 nm, 550 nm und 640 nm das TA-Signal leicht abnimmt. Im weiteren Verlauf gleicht die Dynamik wieder der Messung mit 400 nm Anregung. Somit wird auch für Fluorenon in polarem Lösungsmittel bei Anregung in einen höheren Singulett-Zustand eine zusätzliche ps-Lebensdauer beobachtet, die auf einen IC-Prozess in den S_1/S_2 -Zustand zurückzuführen ist.

Um das Auftreten der zusätzlichen Zeitkonstante in der Dynamik bei einer Anregung in den S_3 -Zustand zu verdeutlichen und das zeitliche Verhalten zu analysieren, sind in Abbildung 4.11 die temporären Profile mit $\lambda_{pump} = 400$ nm und $\lambda_{pump} = 305$ nm (bzw. $\lambda_{pump} = 285$ nm für Fluorenon in ACN) bei einer Abfragemwellenlänge von $\lambda_{probe} = 480$ nm übereinander gelegt. Dabei wird deutlich, dass zum Anpassen der TA-Messung mit Cyclohexan bei einer Anregung mit 400 nm zwei Zeitkonstanten zur Beschreibung des Signals ausreichen, während für die Anregung mit 305 nm eine weitere Zeitkonstante mit $\tau_1 = 10.6$ ps benötigt wird (vgl. Abb. 4.11a). Bei der TA-Messung mit dem polaren Lösungsmittel Acetonitril genügt bei direkter Anregung des S_1/S_2 -Zustands sogar eine Zeitkonstante von etwa 18 ns für die Anpassungsfunktion. Wird hier mit 285 nm der S_3 -Zustand bevölkert, ist eine zweite Zeitkonstante mit 16 ps notwendig, um den Anstieg des TA-Signals wiederzugeben (vgl. Abb. 4.11b).

Für die quantitative Auswertung der TA-Messungen mit einer globalen Anpassung wurden die verschiedenen Datensätze mit Hilfe des Programms *Glo-*

Tabelle 4.4: Ergebnisse der TA-Messungen von 9-Fluorenon in Cyclohexan und Acetonitril mit verschiedenen Anregungswellenlängen. Die Zeitkonstanten stammen aus einer globalen Anpassung der gesamten Spektren.

Solvent / Anregung /nm	Lebensdauer τ_1 /ps	Lebensdauer τ_2 /ps	Lebensdauer τ_3 /ns
Gasphase / 304.7	18.6	> 500	-
CH / 400	-	154	> 30
CH / 305	10.6	143	> 30
CH / 285	8.0	120	> 30
ACN / 400	-	-	18
ACN / 285	16.1	-	15

taran analysiert.[78] Eine Übersicht der resultierenden Zeitkonstanten der TA-Messungen aus der globalen Anpassung liefert Tabelle 4.4.

Zusätzlich wurden die Zeitkonstanten bei einer Anregung mit $32\,818\text{ cm}^{-1}$ (304.7 nm) aus den zeitaufgelösten REMPI-Messungen in der Gasphase mit in die Tabelle aufgenommen. Diese Bande befindet sich im Bereich der Anregungswellenlänge von 305 nm und kann gut mit der S_3 -Anregung der Messungen in Lösung verglichen werden.

4.5 Diskussion

Die oben gezeigten Ergebnisse geben einen Einblick in die Struktur und die Dynamik des dritten angeregten Singulett-Zustands von 9-Fluorenon. In der Gasphase wurde ein strukturiertes REMPI-Spektrum beobachtet, das dem S_3 -Zustand zugeordnet werden konnte und eine ps-Dynamik aufweist. Die ermittelten Zeitkonstanten aus transientser Absorptionsspektroskopie von Fluorenon in Cyclohexan und Acetonitril bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen zeigen ein übereinstimmendes Verhalten der Dynamik. Sämtliche Ergebnisse sind in den Tabellen 4.3 und 4.4 zusammengefasst.

Wird bei isoliertem Fluorenon der S_3 -Zustand bevölkert, ist eine zweistufige Deaktivierung mit einer kurzen Zeitkonstante im zweistelligen ps-Bereich und einer deutlich längeren Zeitkonstante von mindestens 0.5 ns zu beobachten. In unpolaren Lösungsmitteln ergibt sich bei gleicher Anregung ebenfalls eine kurze ps-Zeitkonstante $\tau_1 = 10.6\text{ ps}$ gefolgt von einer Lebensdauer $\tau_2 = 143\text{ ps}$, die einem ISC-Übergang zum T_1 -Zustand zugeordnet wird. Bei Verwendung des polaren Solvents Acetonitril wird ebenfalls eine schnelle Zeitkonstante mit $\tau_1 = 16.1\text{ ps}$ gefunden, allerdings taucht in den Messungen keine vergleichbare zweite Lebensdauer τ_2 auf. Bei allen TA-Messungen von Fluorenon in Lösungsmitteln wurden zudem langlebige Absorptionsbanden mit Lebensdauern von 15 ns und 18 ns für Acetonitril und $\tau_3 > 30\text{ ns}$ für Cyclohexan beobachtet. Auf Grundlage der Gasphasen-Messungen können wegen des schwachen Ionensignals nach einigen 100 ps keine Aussagen über eine dritte Zeitkonstante gemacht werden.

Für die einzelnen vibronischen Banden ergaben die Messungen von Fluorenon im Molekularstrahl unterschiedliche Lebensdauern in der Größenordnung

von 10 - 40 ps, wobei kein eindeutiger Trend der Zeitkonstanten in Abhängigkeit der Anregungsenergie festzustellen ist. Der Vergleich der TA-Messungen mit 305 nm und 285 nm in Lösung zeigt hingegen erwartungsgemäß eine schnellere Relaxation bei größeren Anregungsenergien (vgl. Tab. 4.4).

Eine strahlungslose Deaktivierung des S_3 -Zustands über einen IC-Prozess in den tieferliegenden S_1/S_2 -Zustand sollte nahezu unabhängig von der Umgebung des Moleküls sein, was für die Lebensdauer τ_1 aus Messungen in der Gasphase und in unpolarem Lösungsmittel zutrifft. Auch die Polarität des Lösungsmittels hat nur einen geringen Einfluss auf diese Deaktivierung, wie die TA-Messungen in Acetonitril (τ_1) dokumentieren.

Eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel zeigt sich allerdings in der nachfolgenden zweiten Deaktivierung, beschrieben durch τ_2 , die in Übereinstimmung mit der Literatur durch einen ISC-Übergang erklärt wird.[80] So geht in Cyclohexan der angeregte $^1A_1 S_1$ -Zustand mit einer Zeitkonstante von 120 -154 ps per ISC in den $^3B_2 T_1$ -Zustand über. In den Delay-Scans von isoliertem Fluorennon wird ein etwas langsamerer ISC-Prozess mit einer Lebensdauer von mindestens $\tau_2 = 500$ ps beobachtet. Prinzipiell sollte auch bei einem Intersystem Crossing die Umgebung des Moleküls keinen großen Einfluss auf die Dynamikparameter haben, dennoch kommt es hier zu signifikanten Abweichungen zwischen den Messungen in Cyclohexan und in der Gasphase. Dies kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen muss berücksichtigt werden, dass Fluorennon in gelöster Form einen Großteil der durch Lichtanregung erzeugten Überschussenergie per Schwingungsrelaxation an das Lösungsmittel abgibt. Somit findet innerhalb der elektronischen Zustände eine schnelle Abkühlung zu einem niedrigen Schwingungszustand statt. Die etwas größere Übergangsrate des ISC-Prozesses in Lösung gegenüber den isolierten Molekülen wird jedoch wahrscheinlich durch eine leichte Verschiebung der elektronischen Zustände hervorgerufen. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass in der Gasphase nach der inneren Umwandlung aus dem S_3 -Zustand ein großer Anteil an Schwingungsenergie im Molekül vorhanden ist. In diesem Zustand ist die Überlagerung von Schwingungszuständen des S_1 - und S_2 -Zustands besonders stark, so dass eine Unterscheidung der beiden elektronischen Zustände nur schwer möglich ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass beide Zustände gleichermaßen besetzt sind und das Molekül sowohl $n\pi^*$ - als auch

$\pi\pi^*$ -Charakter besitzt. Da ein effektiver ISC in den T_1 -Zustand nur von einem $n\pi^*$ -Zustand aus erfolgen kann, ist eine geringere Übergangsrate in der Gasphase nachvollziehbar.

Bei Fluorenon in Acetonitril ist, wie bereits erwähnt, kein ISC möglich, da der unterste Singulett-Zustand $\pi\pi^*$ -Charakter besitzt. Für die globale Anpassung der TA-Daten wird daher keine Lebensdauer τ_2 benötigt. Stattdessen ist bekannt, dass für 9-Fluorenon in polaren Lösungsmitteln eine Deaktivierung des S_1 -Zustands mit Lebensdauern von 17.5 ns über Fluoreszenz erfolgt.[105, 106] Die in TA-Messungen ermittelten Lebensdauern τ_3 mit 15 - 18 ns stimmen mit den Literaturdaten hervorragend überein.

Nach erfolgreicher Zuordnung des REMPI-Spektrums von isoliertem Fluorenon zum dritten angeregten Singulett-Zustand, sowie nach Abgleichen der Zeitkonstanten τ_1 mit TA-Messungen, konnte gezeigt werden, dass der S_3 -Zustand mit Lebensdauern von 10 - 40 ps bemerkenswert langlebig ist. Wird im Vergleich die Dynamik des S_6 -Zustands von Fluorenon in der Gasphase betrachtet, sind dort deutlich kürzere IC-Übergangszeiten mit $\tau = 0.4$ ps zu finden.[99] Der Unterschied der Zeitkonstanten für die innere Umwandlung von bis zu zwei Größenordnungen bedarf einer physikalischen Erklärung unter Berücksichtigung der elektronischen Zustände im Energiediagramm.

Als ein empirisches Gesetz zur Beschreibung der Übergangsraten von strahlungslosen Deaktivierungsprozessen wie auch von innerer Umwandlung wird häufig das Gesetz der Energielücke (engl.: *energy gap law*, EGL)

$$k_{IC} = k_0 \cdot e^{-\alpha\Delta E} \quad (4.1)$$

herangezogen (vgl. Kapitel 2.3.4). Darin ist k_{IC} die Übergangsrate für innere Umwandlung, k_0 und α molekulspezifische Parameter und ΔE die Energielücke zwischen dem elektronischen Ausgangs- und Endzustand. Durch die exponentielle Abhängigkeit der Übergangsrate k_{IC} von ΔE werden vor allem die kleineren Franck-Condon-Faktoren für die strahlungslosen Prozesse bei größeren Abständen der Energieniveaus berücksichtigt. Für isoliertes 9-Fluorenon beträgt der Energieabstand zwischen dem Schwingungsgrundzustand des S_1 - und des S_3 -Zustands auf Grundlage von Gasphasen-Messungen 1.105 eV, und auch zwischen dem S_2 - und dem S_3 -Zustand liegen DFT-Rechnungen zufolge

beachtliche 0.9 eV (vgl. Abb. 4.2 und 4.3). Für den S_6 -Zustand hingegen beträgt der Abstand zu den nächst tiefer liegenden Singulett-Zuständen lediglich 0.21 eV.[75]

Für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) werden typischerweise die Parameter $k_0 \approx 10^{13}$ und $\alpha \approx 4.85 \frac{1}{\text{eV}}$ angesetzt.[28] Die Lebensdauer des S_3 -Zustands von Fluorenon kann so mit Gleichung 4.1 auf 10-20 ps abgeschätzt werden, wohingegen sich für den S_6 -Zustand eine Zeitkonstante von ≈ 0.3 ps ergibt. Somit kann anhand des EGLs und des Energieunterschieds zwischen dem S_3 -Zustand und den Zuständen S_1 und S_2 die relativ lange IC-Zeitkonstante von mehreren 10 ps gut erklärt werden.

In der Literatur kann bei Azulen, das ein Isomer von Naphthalin darstellt, ein vergleichbarer Zusammenhang zwischen der Energielücke und der Moleküldynamik festgestellt werden. So beträgt der Energieabstand zwischen dem ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand dort 1.7 eV,[107] was einen noch größeren Wert beschreibt als der Abstand zwischen dem S_2 - und S_3 -Zustand bei Fluorenon. Als Konsequenz erfolgt die Deaktivierung des S_2 - in den S_1 -Zustand von Azulen in Cyclohexan auf der Nanosekunden-Zeitskala.[108] Dass diese lange Übergangszeit für die innere Umwandlung nicht allein auf molekülspezifische Parameter zurückzuführen ist, zeigt die Deaktivierung des S_1 -Zustands von Azulen in den Grundzustand, welche einer weiteren Studie zufolge ebenfalls strahlungslos und mit einer Zeitkonstante von nur $\tau \approx 1.7$ ps stattfindet.[109] Das Gesetz der Energielücke für die Dynamik von strahlungslosen Übergängen hat sich somit bereits durch mehrere Experimente als Richtwert erwiesen. Die langen Lebensdauern des S_3 -Zustands von Fluorenon können somit durch den großen Energieabstand zu den darunter liegenden Singulett-Zuständen erklärt werden.

4.6 Zusammenfassung

Das Ziel der Gasphasen-Messungen von Fluorenon in dieser Arbeit war es, die Ergebnisse aus Femtosekunden-zeitaufgelöstem Photoelektronen-Imaging zu ergänzen, die nach Anregung des S_6 -Zustands eine komplizierte mehrstufige Deaktivierung zeigten.[99] Mit dem durchstimmbaren OPG des ps-Systems konnten gezielt die photophysikalischen Prozesse des S_3 -Zustands von isolier-

tem Fluorenon untersucht und ein strukturiertes REMPI-Spektrum aufgezeichnet werden. Dieses wurde mit Literatur-Spektren aus Matrix-Messungen des S_3 -Zustands verglichen und zeigt trotz einer Verschiebung von etwa 1000 cm^{-1} eine gute Übereinstimmung der vibronischen Banden. Zeitaufgelöste Messungen der einzelnen Banden ergaben eine zweistufige Deaktivierung mit einer kurzen Lebensdauer von 10 - 40 ps, die den IC-Prozess zu dem S_1/S_2 -Zustand beschreibt, sowie einem signifikanten Offset, für den eine Lebensdauer von mindestens 500 ps ermittelt und ein ISC zum T_1 -Zustand zugeordnet wurde.

Die Ergebnisse aus TA-Messungen von Fluorenon in Cyclohexan und Acetonitril stehen im Einklang mit der Dynamik aus den Gasphasen-Experimenten. Durch Anregung des S_3 -Zustands konnte eine zusätzliche Zeitkonstante von 8 - 16 ps beobachtet werden, welche die innere Umwandlung zum S_1 -Zustand dokumentiert und offenbar nur geringfügig von der Molekül-Umgebung abhängt. Die zweite Zeitkonstante in unpolaren Lösungsmitteln mit Werten von 120 - 154 ps stimmt mit Literaturdaten überein und ist auf den ISC-Prozess zum untersten Triplett-Zustand zurückzuführen. Die schnellere Deaktivierung gegenüber den Gasphasen-Lebensdauern kann durch Relaxation von angeregten Schwingungszuständen bei gelösten Molekülen erklärt werden. In dem polaren Lösungsmittel Acetonitril konnte wie erwartet anstelle eines ISC nur eine Fluoreszenz-Lebensdauer von 15 - 18 ns gemessen werden.

5 Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (NDCA)

5.1 Einleitung

Organische Moleküle mit Carbonsäureanhydrid-Gruppen finden seit vielen Jahren starke Anwendung in der Entwicklung von organischen Halbleitern. Prominente Beispiele sind PTCDA (3,4,9,10-Perylentetra-carbonsäure-dianhydrid) und NTCDA (1,4,5,8-Naphthalintetra-carbonsäure-dianhydrid) welche bereits in organischen Feldeffekttransistoren und organischen Solarzellen Anwendung finden. [110–112]

Ein Molekül mit einer weniger komplizierten Struktur, aber mit derselben funktionalen Gruppe ist 1,8-Naphthalsäureanhydrid (Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, NDCA), das ausführlich in diesem Kapitel behandelt wird. Die Strukturformel von NDCA ist zusammen mit den verwandten Molekülen PTCDA und NTCDA in Abbildung 5.1 dargestellt. Im Gegensatz zu NTCDA und PTCDA

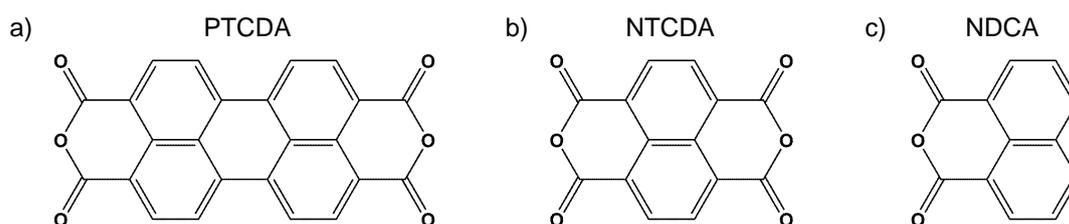


Abbildung 5.1: Strukturformel von a) PTCDA, b) NTCDA und c) NDCA. Alle drei Moleküle haben eine planare Struktur mit hoher Symmetrie und besitzen ein bis zwei Carboxylgruppen. In a) und b) ist NDCA als Baustein eingebettet.

liegt der Schmelzpunkt von NDCA (267 - 269 °C) in einem Bereich, der zur Erzeugung eines gepulsten Molekularstrahls noch gut geeignet ist. Bei höheren Temperaturen der Feststoffquelle besteht die Gefahr, dass die Elektronik des Pulsventils beschädigt wird. Zudem ist bei sehr heißen Molekülen auch nach der adiabatische Abkühlung im Molekularstrahl eine ungewollte Besetzung von höheren Schwingungszuständen möglich. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, konnte für Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid noch eine gute Abkühlung erreicht werden.

Bisher existieren nur wenige Studien über NDCA, da es sowohl bei Kontakt mit Wasser als auch in protischen Lösungen stark hydrolysiert, wobei sich die Anhydrid-Einheit in eine Säure umwandelt.[113] Dieser Umstand macht es für viele Anwendungen weniger attraktiv. Hauptsächlich wird NDCA bei der Synthese von Naphthalimid und seinen Derivaten verwendet, wie z.B. das in Kapitel 6 behandelte N-Methyl-1,8-Naphtalimid (Me-NI).[114] Besonders die diversen Derivate von Naphthalimid finden vielfältige Anwendungen als Farbstoffe, in LCDs (engl.: *liquid crystal displays*) oder in organischen LEDs (engl.: *light emitting diodes*).[115–117] NDCA-Moleküle sind planar und gehören der C_{2v} -Punktgruppe an, wodurch sie eine recht hohe Symmetrie aufweisen. Dennoch ist es nicht möglich, durch Aufdampfen der Moleküle eine geordnete kristalline Schicht wachsen zu lassen, was NDCA für viele Anwendungen im Bereich der organischen Elektronik unattraktiv macht.[118]

Die Motivation, die Dynamik der angeregten Zustände von NDCA in dieser Arbeit zu untersuchen, bestand darin, speziell die Deaktivierungsprozesse in Systemen mit Carbonsäureanhydrid-Gruppen zu verstehen und ein Vergleich zu den ähnlich strukturierten Molekülen Me-NI und NTCDA zu liefern, welche in Kapitel 6 bzw. 7 behandelt werden. Als Modellsystem zeigte sich NDCA zudem aufgrund konkurrierender strahlungsloser Deaktivierungsmöglichkeiten als besonders interessant.

Über einen Großteil dieser Arbeit wurde bereits in dem Artikel "*Time-Resolved Study of 1,8-Naphthalic Anhydride and 1,4,5,8-Naphthalene-tetracarboxylic Dianhydride*" berichtet, der 2015 im *Journal of Physical Chemistry A* veröffentlicht wurde. [119]

5.2 Rechnungen zur Lage der elektronischen Zustände

Da in der Literatur nur wenige Daten über isoliertes NDCA vorhanden sind, wurden zunächst in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Mitrić (Institut für Theoretische Chemie)¹ Rechnungen durchgeführt, um die Lage und Symmetrie der angeregten Zustände zu bestimmen. Dazu wurden Rechnungen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (engl.: *time-dependent density functional theory*, TD-DFT) mit dem CAM-B3LYP-Funktional und einem def2-TZVP Basissatz erstellt.[120–122]

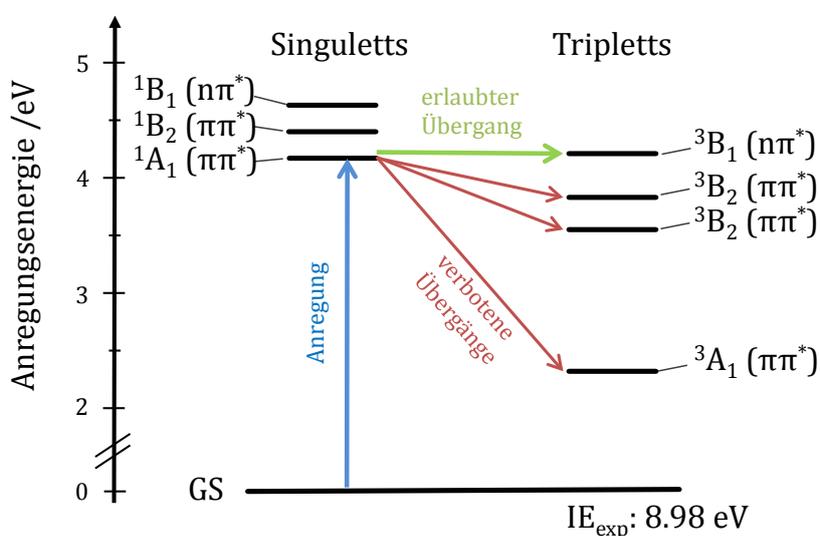


Abbildung 5.2: Energiediagramm der ersten elektronisch angeregten Zustände von NDCA basierend auf TD-DFT-Rechnungen. Die irreduziblen Darstellungen (C_{2v} -Punktgruppe) und die Art der Molekülorbitale sind jeweils mit angegeben.

In Abbildung 5.2 sind die aus den Rechnungen stammenden vertikalen Anregungsenergien der ersten elektronisch angeregten Singulett- und Tripletts-Zustände schematisch dargestellt. Innerhalb des nahen UV-Bereichs kann die Anregung entsprechend den Dipol-Auswahlregeln in mehrere Zustände erfolgen, wobei die niedrigste Anregungsenergie bei 4.17 eV liegt. Dieser erste ange-

¹An dieser Stelle ist besonders Dr. Jens Petersen zu danken, der viel Zeit in die Rechnungen und Simulationen investiert hat.

Tabelle 5.1: Vertikale Anregungsenergie der tiefliegenden elektronischen Zustände von NDCA in der Gasphase.

Singulett-Zustände /eV		Triplett-Zustände /eV	
$^1A_1 (\pi\pi^*)$	4.17	$^3A_1 (\pi\pi^*)$	2.32
$^1B_2 (\pi\pi^*)$	4.40	$^3B_2 (\pi\pi^*)$	3.55
$^1B_1 (n\pi^*)$	4.63	$^3B_2 (\pi\pi^*)$	3.83
		$^3B_1 (n\pi^*)$	4.21

regte Singulett-Zustand (S_1) folgt aus einem totalsymmetrischen $A \ ^1A_1 \leftarrow X \ ^1A_1$ -Übergang mit $\pi\pi^*$ -Charakter und hoher Oszillatorstärke von $f = 0.20$. Die Symmetrien und Anregungsenergien der ersten Singulett- und Triplett-Zustände sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Die Rechnungen zeigen zudem, dass auf der Höhe und unterhalb des S_1 einige Triplett-Zustände liegen, die hauptsächlich $\pi\pi^*$ -Charakter besitzen (vgl. Abb. 5.2). Minimal oberhalb des S_1 mit $\Delta E_{S_1, T_4} \approx 0.04$ eV befindet sich ein $n\pi^*$ -Triplett-Zustand. Für eine Deaktivierung über ein Intersystem Crossing (ISC) sind auch hier die El-Sayed-Regeln zu beachten. [50] Demzufolge ist eine Deaktivierung von dem $\pi\pi^*$ - S_1 in einen $\pi\pi^*$ -Triplett-Zustand verboten (rote Pfeile in Abb. 5.2). Der Übergang $^1A_1(\pi\pi^*) \rightarrow ^3B_1(n\pi^*)$ zu dem vierten angeregten Triplett-Zustand ist hingegen erlaubt (grüner Pfeil in Abb. 5.2) und stellt einen möglichen ISC-Prozess für NDCA dar.

Alternativ kann das NDCA-Molekül nach der Anregung auch strahlend über Fluoreszenz deaktiviert werden oder strahlungslos durch innere Umwandlung in einen hohen Schwingungszustand des Grundzustands übergehen. Die Bestimmung des genauen Deaktivierungspfads ist Teil dieser Arbeit und erfolgt abschließend im Abschnitt 5.6.

5.3 Gasphasen-Messungen

Die Ionisierungsenergie von NDCA in der Gasphase wurde bereits mittels Photoelektronen-Spektroskopie auf 8.98 eV bestimmt.[123] Zum Vergleich wurde auch ein theoretischer Wert ermittelt, indem die Nullpunktsenergie des

Kations (DFT-Rechnungen, B3LYP-Basissatz) von der des neutralen Moleküls subtrahiert wurde. Die so berechnete Ionisierungsenergie von 8.68 eV stimmt gut mit dem experimentellen Wert überein. Somit werden für die Untersuchung der ersten angeregten Zustände, die im nahen UV-Bereich liegen, nach der Anregung zwei Photonen mit 351 nm zur Ionisation von NDCA benötigt. Die Ionisation erfolgt dabei über Multiphotonen-Ionisation. Eventuell an der Ionisation beteiligte Rydberg-Zustände haben keinen Einfluss auf die gemessene Dynamik des Moleküls, da dieses nicht lange in den Zwischenzuständen verweilt und innerhalb des gleichen Laserpulses über die Ionisationsschwelle gehoben wird.

5.3.1 Messparameter

Das für die Messungen verwendete NDCA ($C_{12}H_6O_3$, 198.2 g/mol) wurde über Sigma-Aldrich bezogen und lag in einer Reinheit von > 99 % vor. Das Polymer besitzt nach Literaturangaben einen Schmelzpunkt von $T_M = 267-269$ °C. Für die Gasphasen-Messungen wurde NDCA innerhalb der Feststoffquelle auf etwa 225 °C aufgeheizt. Die Expansion der Moleküle ins Vakuum der Vorkammer erfolgte mit einem Argon-Hintergrunddruck von 1.2 - 1.3 bar über das Pulsventil. Weitere Messparameter der Gasphasen-Messung sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Übersicht der verwendeten Messparameter zu den REMPI-Messungen an isoliertem NDCA

Vorkammer		Hauptkammer	
Probenheizung	225 °C	V_{Repeller}	2000 V
Skimmer-Abstand	30-40 mm	$V_{\text{Extractor}}$	1500 V
Skimmer-Öffnung \varnothing	1.5 mm	MCP-Spannung	-2.85 kV
Druck	$3-7 \times 10^{-5}$ mbar	Druck	5×10^{-7} mbar
Pulsventildüse \varnothing	1.0 mm	Anregepuls	40-80 μJ
Ar-Druck	1.2-1.3 bar	Abfragepuls	≈ 150 μJ
Delay Pulsventil	$T_0 + 99.0$ ms	Delay MCPs	$T_0 + 1.45$ ms

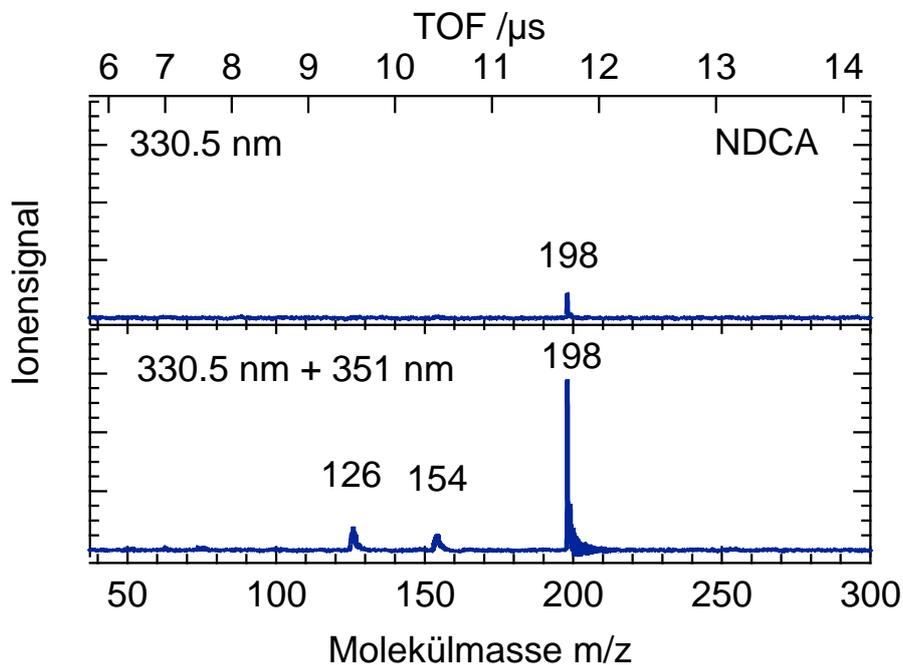


Abbildung 5.3: REMPI-Massenspektrum von isoliertem NDCA bei 330.5 nm Anregung (oben) und bei Pump-Probe-Anordnung (unten). Der Massenpeak des Monomers bei $m/z = 198$ steigt durch den 351 nm Probe-Puls stark an und es tauchen zwei charakteristische Fragmente bei $m/z = 154$ und $m/z = 126$ auf.

5.3.2 Massenspektrum

In Abbildung 5.3 sind Massenspektren von NDCA bei einer Anregung mit 330,5 nm gezeigt. Wird ausschließlich der Anregepuls ohne starke Fokussierung verwendet (Sammellinse mit 1000 mm Brennweite), ist nur ein kleines Signal bei einer Masse von $m/z = 198$ zu erkennen, das dem NDCA-Monomer zuzuordnen ist. Bei Hinzunahme des unfokussierten Abfragepulses mit 351 nm am zeitlichem Überlapp steigt die Intensität des Signals um ein Vielfaches an und es erscheinen zwei weitere Massenpeaks bei $m/z = 154$ und $m/z = 126$. Der Pump-Probe-Kontrast für das NDCA-Monomer ist hier sehr deutlich, da der Abfragepuls lediglich mit einem 300/-100-Teleskop gebündelt wurde und allein kein Ionensignal erzeugte.

Die beiden Peaks bei $m/z = 154$ und $m/z = 126$ sind charakteristische Fragmente für NDCA, die auch in Massenspektren in der Literatur stark ausgeprägt sind.[124] Innerhalb des REMPI-Prozesses entstehen diese Fragmente höchst wahrscheinlich aufgrund von dissoziativer Photoionisation unter Abspaltung von CO_2 bzw. $\text{CO}_2 + \text{CO}$. Diese Annahme konnte in den zeitaufgelösten REMPI-Messungen bestätigt werden, da die beobachtete Dynamik der beiden Fragmente gut mit der Dynamik des Monomer-Signals übereinstimmte.

5.3.3 REMPI-Spektrum

Durch das Durchstimmen der Wellenlänge λ_{pump} im OPG konnte ein REMPI-Spektrum von NDCA aufgezeichnet werden. Zunächst wurde versucht, durch eine Einfarben-Messung mit Fokussierung des OPG-Outputs (Sammellinse mit 300 mm Brennweite) ein [1+2] REMPI aufzunehmen. Doch die so erzeugten starken elektromagnetischen Felder führten zu einer deutlichen Verbreiterung der Banden. Zudem wurde die Intensität und Form des Spektrums sehr von der Laserleistung bzw. der Pulsenergie beeinflusst. Eine deutliche Verbesserung wurde durch ein [1+2'] REMPI-Spektrum am zeitlichen Überlapp mit dem Abfragepuls ($\lambda_{probe} = 351 \text{ nm}$) erzielt. Der Laserpuls aus dem OPG wurde dabei lediglich mit einem 300/-100-Teleskop gebündelt und ohne weitere Fokussierung zur Anregung der Moleküle verwendet, während die Ionisation durch die zeitgleich eintreffende dritte Harmonische (ebenfalls mit 300/-100-Teleskop gebündelt) erfolgte. Das Ergebnis ist ein gut aufgelöstes REMPI-Spektrum, das in Abbildung 5.4 dargestellt ist.

Die erste Bande liegt bei $30\,260 \text{ cm}^{-1}$ (330.5 nm) und wird dem Ursprung (engl.: *origin*) des S_1 -Zustands zugeordnet. Der entsprechende Übergang wird mit $A^1A_1 \leftarrow X^1A_1$ bezeichnet. Übergänge mit niedrigerer Energie sind selbst bei starker Fokussierung nicht beobachtet worden. Dabei wurden der Bereich bis $29\,000 \text{ cm}^{-1}$, also bis zu 1250 cm^{-1} weiter im Roten, durchgeföhren. Bei höheren Anregungsenergien hingegen sind eine Vielzahl von gut aufgelösten vibronischen Banden im Spektrum zu sehen. Erst ab etwa $31\,000 \text{ cm}^{-1}$ ist ein zunehmendes Hintergrundsignal zu erkennen, dennoch ist die vibronische Struktur noch deutlich sichtbar. Das REMPI-Spektrum wurde auch bei Energien über $31\,750 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen, doch da dort lediglich ein breiter, unstrukturierter

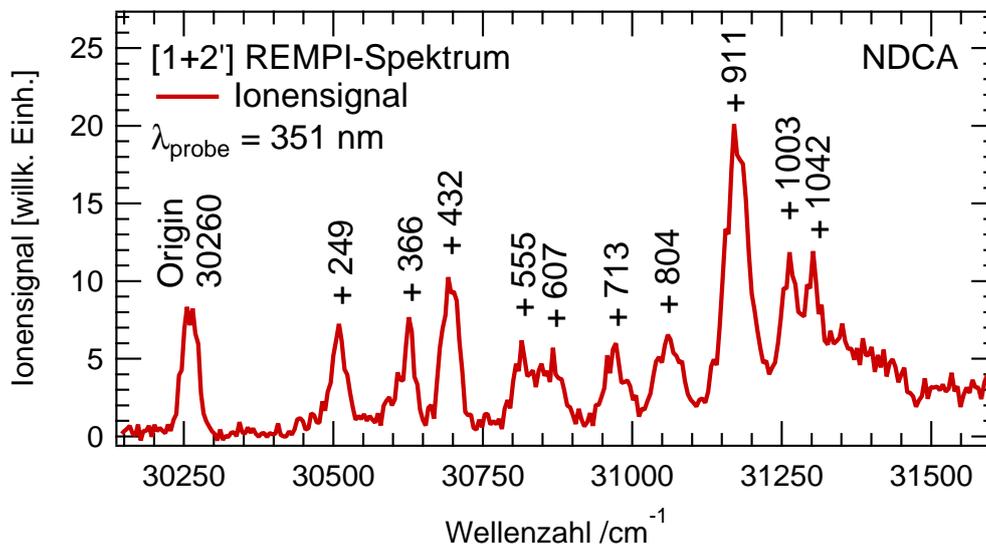


Abbildung 5.4: [1+2'] REMPI-Spektrum des ersten angeregten elektronischen Zustands von NDCA. Neben dem Ursprung bei $30\,260\text{ cm}^{-1}$ sind viele weitere vibronische Banden sichtbar.

Anstieg zu beobachten war, beschränkt sich die Auswertung auf den in Abbildung 5.4 gezeigten Bereich.

Aus TD-DFT-Rechnungen wurde zum Vergleich die Energie der vibronischen 0-0-Übergänge vom Grundzustand S_0 in den ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand (S_1 und S_2) ermittelt. Dazu wurden die Molekülstruktur für die beiden angeregten Zustände optimiert und zudem die Schwingungsenergien berechnet.[125, 126] Für den Ursprung des ersten angeregten Zustands wurde so eine adiabatische Anregungsenergie von 3.777 eV berechnet, was sehr gut mit der Position der ersten Bande im REMPI-Spektrum (3.752 eV) übereinstimmt. Für die adiabatische Anregungsenergie in den S_2 -Zustand resultierte hingegen ein Wert von 4.200 eV, der deutlich oberhalb des gemessenen Spektrums liegt. Somit kann mit großer Gewissheit davon ausgegangen werden, dass alle Banden des REMPI-Spektrums in Abbildung 5.4 Schwingungsbanden des S_1 -Zustands darstellen.

Die Schwingungsbanden des Spektrums können größtenteils totalsymmetrischen Biegeschwingungen des NDCA-Ringsystems zugeordnet werden, welche

Tabelle 5.3: Positionen der vibronischen Banden aus dem REMPI-Spektrum von NDCA im Vergleich mit berechneten vibronischen Übergängen vom niedrigsten Schwingungszustands des S_0 in den S_1 -Zustand.

Wellenlänge /nm	rel. Wellen- zahl / cm^{-1}	berechnete vibr. Übergänge / cm^{-1}	Schwingungs- zustände des S_1
330.5	0 (Origin)	328.4 nm (Origin)	0-0-Übergang
327.7	+249	+274 / +284	(10 B_1) ² / 19 B_2
326.5	+366	+361	20 A_1
325.8	+432	+440 / +454	19 A_1 / 18 A_1
324.5	+555	+580	17 A_1
323.9	+607	+667 [†]	16 A_1 [†]
322.8	+713	+667 [†]	16 A_1 [†]
321.9	+804	+822	15 A_1
320.8	+911	+961 / +908 / +894	14 A_1 / (18 A_1) ² / (18 A_1) ¹ (19 A_1) ¹

[†] Der 16 A_1 -Übergang hat den Rechnungen zu Folge eine signifikante Intensität, liegt aber zwischen den beiden Banden bei +607 cm^{-1} und +713 cm^{-1} .

innerhalb der Molekülebene liegen. Viele davon weisen zudem einen deutlichen Anteil an Ringatmungsmoden auf. Aufgrund der Breite der Banden von ca. 40 cm^{-1} ist eine Zuordnung nur bedingt möglich. Der Vergleich mit berechneten vibronischen Übergängen liefert aber eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum, auch wenn für einige Banden mehrere Schwingungsübergänge möglich sind. Tabelle 5.3 zeigt eine Übersicht der beobachteten Banden zusammen mit den zugeordneten möglichen Schwingungszuständen und den entsprechenden vibronischen Übergängen aus DFT-Rechnungen.

Bei der Zuordnung ist auffällig, dass gerade die niederenergetische Bande bei +249 cm^{-1} nicht durch eine totalsymmetrische A_1 -Schwingung erklärt werden kann, da in diesem Wellenzahl-Bereich keine dieser Banden in den Rechnungen auftaucht. Alternativ wäre eine Zuordnung zu einem Oberton der 10 B_1 -Mode möglich, welche allerdings einer Schwingung aus der Molekülebene heraus entspräche (engl.: *out-of-plane*). Dies steht im Widerspruch zu der planaren

Symmetrie von NDCA, die sowohl für den Grundzustand (S_0) als auch für den ersten angeregten Zustand (S_1) berechnet wurde. Eine weitere Möglichkeit ist die Zuordnung zu einer fundamentalen B_2 -Schwingung, was jedoch eine vibronische Kopplung des S_1 -Zustands mit einem benachbarten elektronischen Zustand voraussetzt. Hier käme der B^1B_2 -Zustand (S_2) in Frage, welcher die passende Symmetrie aufweist, aber wie bereits erwähnt deutlich oberhalb des S_1 -Zustands liegt. Aus den Rechnungen ergaben sich allerdings keine Hinweise auf eine vibronische Kopplung. Daher ist es möglich, dass die Bande bei $+249\text{ cm}^{-1}$ durch eine deutlich flachere Form des Potentials im angeregten Zustand zustande kommt.

5.3.4 Zeitaufgelöste Messungen

Nachdem im obigen Abschnitt ausführlich das REMPI-Spektrum von isoliertem NDCA beschrieben wurde, soll als nächstes auf die Dynamik der angeregten Zustände eingegangen werden. Für die zeitaufgelösten Messungen wurden wie zuvor die Moleküle mit den im OPG generierten ps-Pulsen angeregt und durch den Probepuls mit 351 nm, welcher über die variable Verzögerungsstrecke geleitet wurde, ionisiert. Die Dynamik wurde durch schrittweises Verfahren des Retroreflektors aufgezeichnet.

Sämtliche Banden in Abbildung 5.4 sowie die Bande bei $+2222\text{ cm}^{-1}$ wurden auf diese Weise angeregt und die Lebensdauer τ bestimmt. In Abbildung 5.5 sind exemplarisch vier Delay-Scans mit unterschiedlichen Anregungsenergien halblogarithmisch aufgetragen. Der Abfall des Ionensignals konnte mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst werden, allerdings wurde bei höheren Anregungsenergien ein kleiner Offset beobachtet, der in den Fitfunktionen durch eine zweite Zeitkonstante mit festem Wert im ns-Bereich berücksichtigt wurde. Beim zeitlichen Nullpunkt tauchten zudem erneut zusätzliche Beiträge des Ionensignals durch Mischprozesse ($\lambda_{probe} + \lambda_{pump} + \lambda_{probe}$ bzw. $\lambda_{pump} + \lambda_{probe} + \lambda_{pump}$) auf, welche nur am Puls-Überlapp möglich sind. Dieser Beitrag wird bei der Datenanpassung durch eine zusätzlichen Gaußfunktion mit der Breite der Instrumentenfunktion berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.3.5). Die resultierenden Werte der Zeitkonstanten sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Für den 0-0-Übergang des S_1 wurde eine relativ lange Lebensdauer von

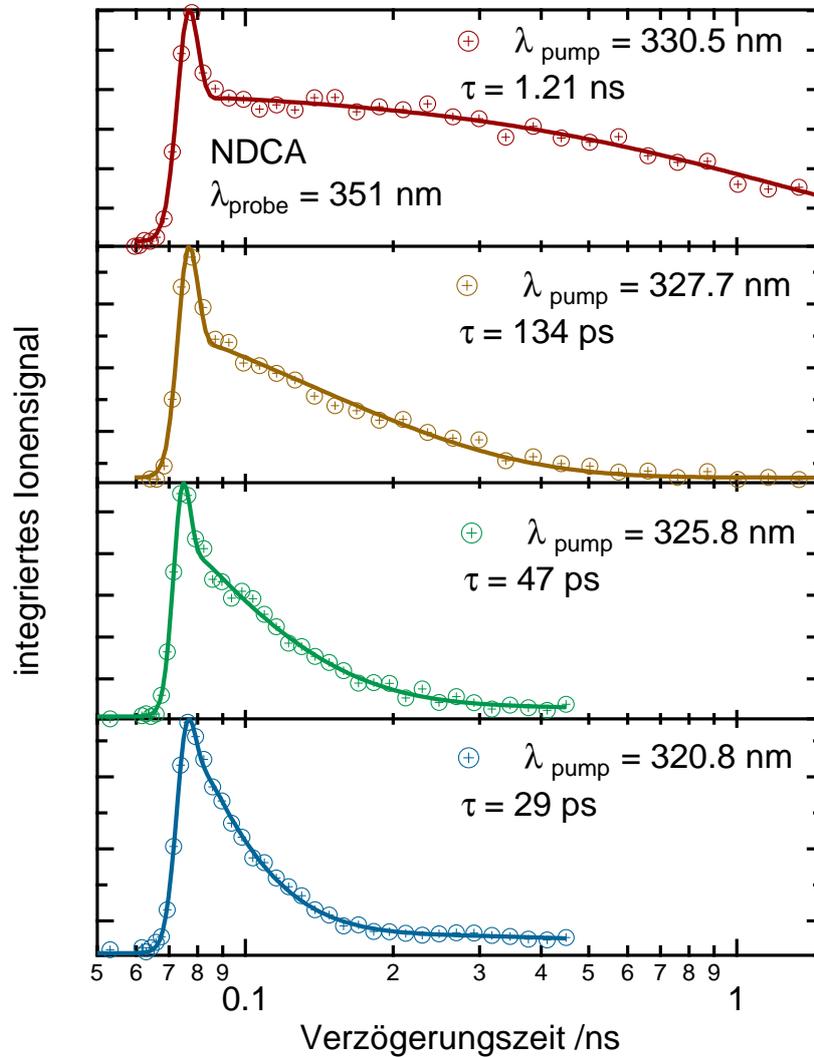


Abbildung 5.5: Ausgewählte Delay-Scans von NDCA in der Gasphase mit unterschiedlichen Anregungsenergien. Der Probepuls hat eine Wellenlänge von $\lambda_{\text{probe}} = 351$ nm. Die Ursprungsbande bei 330.5 nm zeigt eine ns-Lebensdauer, während für leicht höhere Anregung eine zunehmend schnellere Dynamik im ps-Bereich zu beobachten ist. Bei einer Anregung von 320.8 nm hat sich ein konstantes Level von 20-30 ps eingestellt.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der zeitaufgelösten REMPI-Messungen von isoliertem NDCA. Für die angeregten vibronischen Banden des Spektrums sind die ermittelten Zeitkonstanten τ_1 aufgelistet.

Wellenlänge /nm	rel. Wellen- zahl /cm ⁻¹	Gasphasen Lebensdauer /ps
330.5	0 (Origin)	1.21×10^3
327.7	+249	134
326.5	+366	50
325.8	+432	47
324.5	+555	43
323.9	+607	37
322.8	+713	35
321.9	+804	27
320.8	+911	29
319.8	+1003	30
307.9	+2222	22

$\tau = 1.21$ ns ermittelt (oberer Graph in Abb. 5.5). Doch zeigt sich, dass bei Anregung der nächsthöheren Bande bei 327.7 nm (+249 cm⁻¹) eine drastische Abnahme der Lebensdauer auf $\tau = 134$ ps erfolgt. Wird die Anregungsenergie weiter erhöht, nimmt τ weiter ab, bis es bei rund 322 nm (+800 cm⁻¹) einen Wert zwischen 27-30 ps erreicht. Selbst eine deutliche höhere Anregung bei 307.9 nm (+2222 cm⁻¹) ergibt mit einer Lebensdauer von $\tau = 22$ ps einen vergleichbaren Wert. Die gemessenen Lebensdauern sind zur Übersicht in Abbildung 5.6 in logarithmischer Auftragung gegen die relative Wellenzahl der Schwingungsbänder aufgetragen. Die bei höheren Anregungsenergien auftauchende zweite Zeitkonstante, die auf einen langlebigen Zustand hindeutet, ist in der Abbildung nicht berücksichtigt.

Die Dynamik des charakteristischen Fragments NDCA-CO₂ mit einer Masse von 154 amu (198 - 44) wurde ebenfalls aufgezeichnet. Das Ionensignal des Fragments betrug bei den unfokussierten Messungen zwar lediglich 5 % des Ionensignals von NDCA, dennoch konnte eine Auswertung durch Mittlung von 6 Delay-Scans durchgeführt werden. In Abbildung 5.7 sind beispielhaft

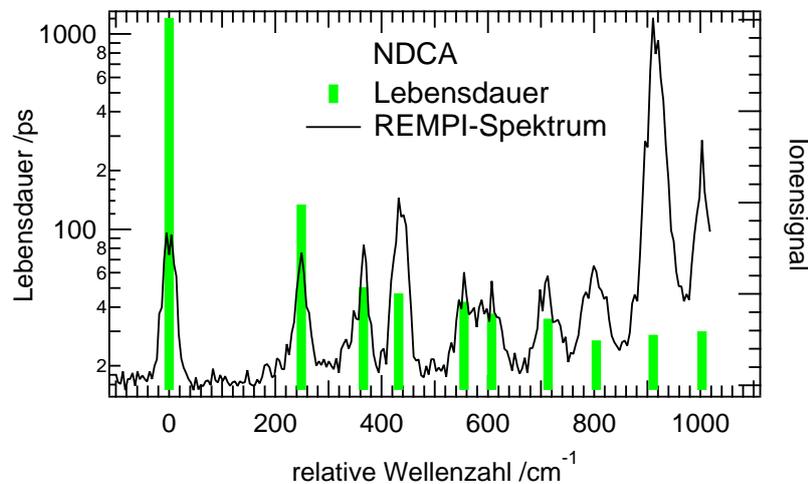


Abbildung 5.6: Übersicht der experimentellen Lebensdauern der vibronischen Zustände von NDCA.

drei zeitaufgelöste REMPI-Messungen von NDCA-CO₂ mit einer logarithmischen Zeit-Achse aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden gleiche Anregungswellenlängen wie für die Auftragung der Delay-Scans von NDCA in Abbildung 5.5 verwendet.

Der Verlauf der einzelnen Scans unterscheidet sich zunächst nicht wesentlich von der Dynamik des Mutter-Moleküls, doch wird bei den zeitaufgelösten Messungen des NDCA-CO₂-Fragments bei sämtlichen Anregungsenergien ein ausgeprägter Offset sichtbar, der einen zweiten Deaktivierungsprozess im ns-Bereich verdeutlicht. Eine exakte Bestimmung der Zeitkonstanten konnte zwar nicht erfolgen, doch wird auf Grundlage der Messungen hier von einer Lebensdauer $\tau_2 > 5$ ns ausgegangen.

Durch die identischen Zeitkonstanten τ_1 für die Massenpeaks von NDCA-CO₂ (154 amu) und von NDCA (198 amu) ist die Fragmentierung tatsächlich durch dissoziative Photoionisation zu erklären. Für das zweite charakteristische Fragment bei $m/z = 126$ wird ein äquivalentes Verhalten angenommen; die sehr schwachen Ionensignale bei den Anrege-Abfrage-Messungen ohne Fokussierung ließen jedoch für den entsprechenden Massenpeak keine exakte Auswertung zu.

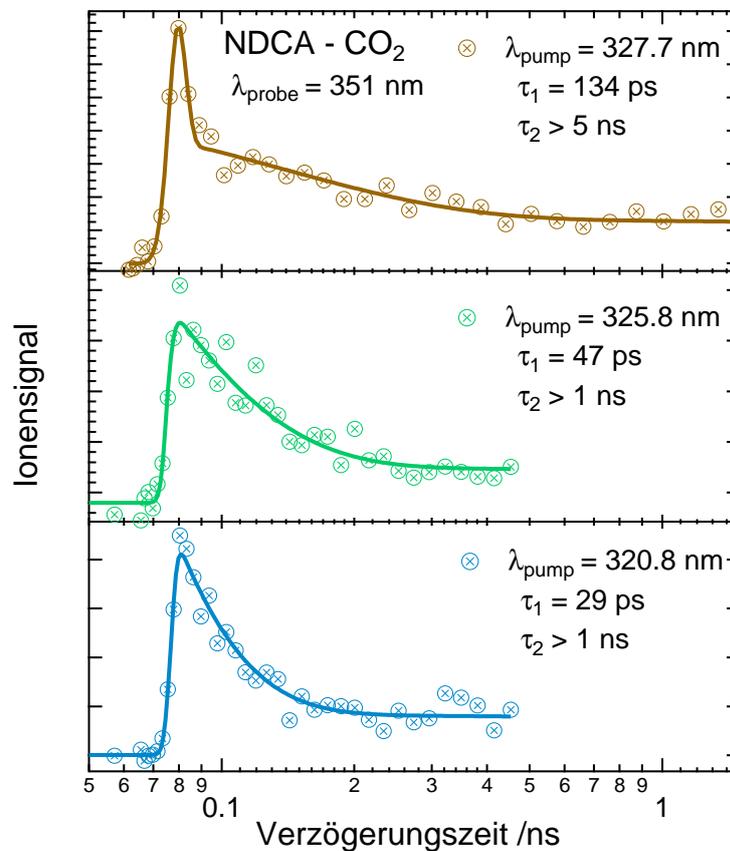


Abbildung 5.7: Zeitaufgelöste REMPI-Messungen des charakteristischen Fragments bei $m/z = 154$, welches unter Abgabe von CO_2 (-44 amu) entsteht. Die Zeitkonstanten unterscheiden sich nicht von den Ergebnissen des Monomers, doch wird für NDCA- CO_2 ein deutlicher Offset bei allen Anregungsenergien beobachtet.

5.4 Transiente Absorptionsspektroskopie

Um die experimentellen Daten von isoliertem NDCA mit einer weiteren Methode vergleichen zu können, wurden zeitaufgelöste Messungen in Cyclohexan (CH) mittels transientser Absorptionsspektroskopie (TA) durchgeführt. Im Vergleich zu den Gasphasen-Messungen wird durch das Lösungsmittel zwar eine Verschiebung der angeregten Zustände erwartet, diese sollten bei unpolaren Lö-

sungsmitteln wie CH allerdings sehr gering sein. Die Dynamik der angeregten Zustände sollte demnach den Ergebnissen aus der Gasphase ähneln.

Zunächst wurde ein UV-Vis-Absorptionsspektrum von NDCA in CH unter konstanten Bedingungen aufgezeichnet. Dazu wurde eine kleine Menge NDCA in CH gegeben und für 20 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt, um einen möglichst großen Anteil der Moleküle zu lösen. Anschließend wurde die Lösung gefiltert und 15 Minuten mit Argon gespült, um O₂-Rückstände vollständig zu entfernen.

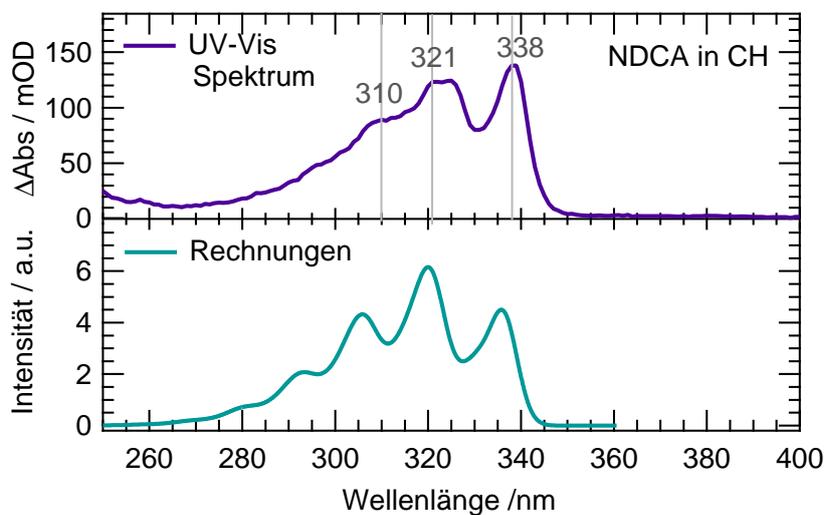


Abbildung 5.8: UV-Vis-Spektrum von NDCA gemessen in Cyclohexan. Die ausgewählten Anregungswellenlängen für die TA-Messungen sind durch vertikale Linien markiert.

Das resultierende UV-Vis-Spektrum ist im oberen Graphen von Abbildung 5.8 aufgetragen und zeigt die vibronische Struktur des ersten angeregten Zustands. Die erste Bande wurde bei 338 nm beobachtet und wird dem Ursprung des S₁-Zustands zugeordnet. Die leichte Rotverschiebung entspricht den Erwartungen und kann durch den Einfluss des Lösungsmittels erklärt werden. Eine weitere Bande ist zwischen 321-325 nm zu erkennen, welche aufgrund von Überlagerung mehrerer vibronischer Zustände stark verbreitert ist. Des Weiteren ist eine Schulter bei etwa 310 nm ablesbar, bevor die Absorption bei kleineren Wellenlängen wieder abfällt. Im unteren Graphen von Abbildung 5.8 ist zusätzlich

ein Absorptionsspektrum aus TD-DFT-Rechnungen gezeigt, wobei der Einfluss von CH durch ein Polarisierungs-Modell (engl.: *polarizable continuum model*, PCM) [127] berücksichtigt wurde. Die Banden des Spektrums wurden mit einer 300 cm^{-1} breiten Gaußfunktion gefaltet und zeigen im Vergleich mit dem experimentellen UV-Vis-Spektrum eine gute Übereinstimmung.

Die TA-Messungen wurde bei Anregungswellenlängen von 338 nm, 321 nm und 310 nm durchgeführt, wobei anzumerken ist, dass die spektrale Breite der hier verwendeten Laserpulse mit $\Delta\bar{\nu} \approx 200\text{ cm}^{-1}$ groß ist und somit in der Regel mehrere benachbarte vibronische Banden angeregt werden. In Abbildung 5.9 sind die TA-Messungen bei ausgewählten Delay-Zeiten für die verschiedenen Anregungen aufgetragen. Die zeitliche Entwicklung des TA-Signals wird dabei durch die farbigen Spektren wiedergegeben, die jeweils einer festen Verzögerung zwischen dem Anregepuls und dem Weißlicht-Probepuls zugeordnet sind.

Die schwarze Linie in Abbildung 5.9 beschreibt die Spektren, wenn der Probepuls die Küvette vor dem Anregepuls erreicht, das transiente Absorptionssignal ist entsprechend gleich null. Erreichen beide Pulse zeitgleich die Küvette ($\Delta t = 0$) wird das Spektrum von Signalen der Instrumentenfunktion und einem kohärenten Artefakt dominiert, welche innerhalb von 50-100 fs wieder abfallen und nicht aus der Dynamik von NDCA resultieren. Kurz nach der Anregung erscheint eine breite Bande mit einem Maximum bei 492 nm zusammen mit einer kleineren Bande bei 385 nm (rote Linien in Abb. 5.9). Innerhalb von mehreren hundert Pikosekunden (grüne Linien) fällt das Signal deutlich ab und das Maximum der größeren Bande verschiebt sich zeitgleich zu kleineren Wellenlängen. Nach ungefähr 300 ps hat sich ein neues Maximum bei 470 nm herausgebildet und die verbleibende Bande ändert sich nur noch minimal bis zur maximalen Verzögerungszeit von 7.5 ns. Die kleinere Bande bei 385 nm verschwindet vollständig innerhalb von einigen hundert Pikosekunden. Für die drei TA-Messungen mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen resultiert eine sehr ähnliche Dynamik. Die Anregungsenergie scheint daher keinen großen Einfluss auf die Dynamik von NDCA in Lösung zu haben.

Zur Auswertung der TA-Messungen mit einer globalen Anpassung wurde das Programm *Glotaran* verwendet.[78] Die Anpassungsfunktionen wurden dabei für alle Datensätze mit mehreren Zeitkonstanten durchlaufen. Für sämtliche (sinnvoll gewählten) Startwerte ergaben sich drei unabhängige Zeitkonstanten,

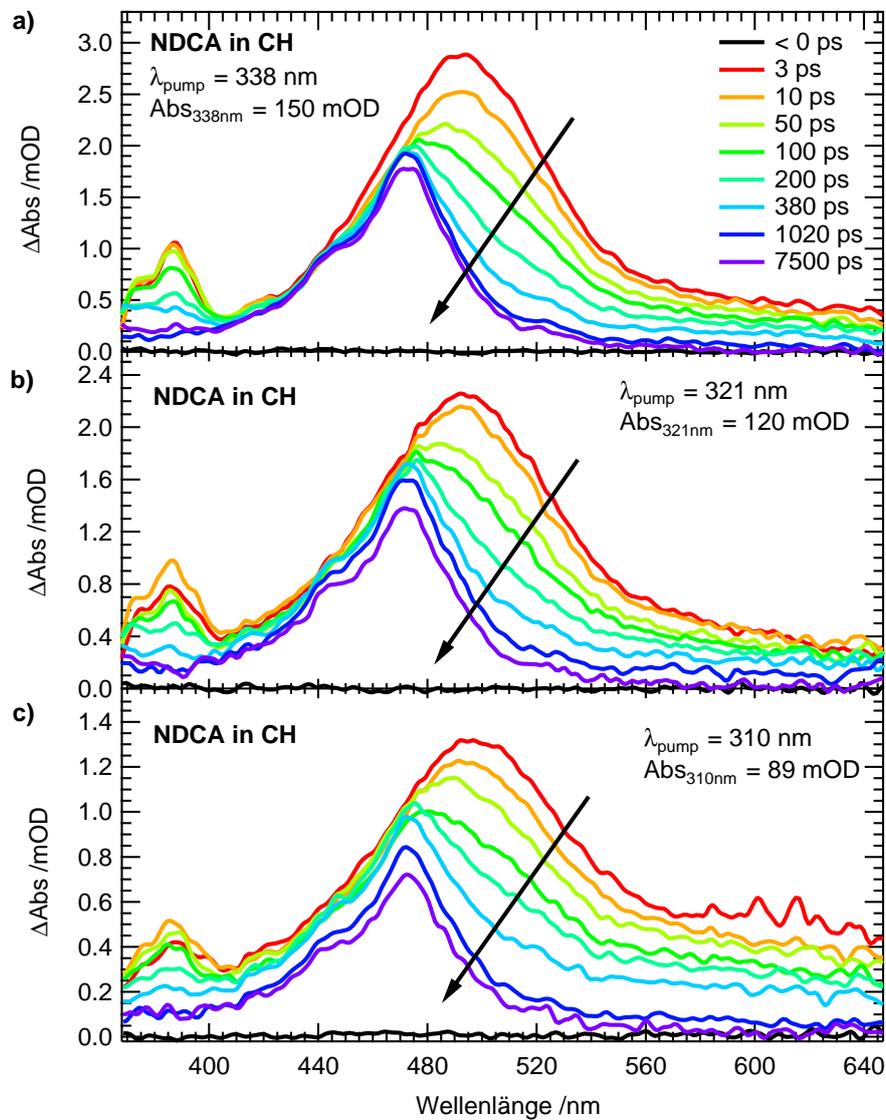


Abbildung 5.9: Transiente Absorptionsspektren von NDCA in Cyclohexan bei ausgewählten Verzögerungszeiten und einer Anregungswellenlänge von a) 338 nm, b) 321 nm und c) 310 nm. Die Dynamik bei unterschiedlicher Anregung ist sehr ähnlich und unterscheidet sich hauptsächlich durch das jeweilige Absorptionsvermögen. Die Pulsenergie der Anregung betrug bei allen Messungen 50 mJ.

die sich eindeutig voneinander unterscheiden ließen. Eine größere Anzahl der Dynamikparameter führte lediglich zu einer Dopplung der vorherigen Zeitkonstanten.

Für die schnellste Zeitkonstante ergeben sich Werte im Bereich von 10 bis 50 fs, was deutlich unterhalb der Instrumentenfunktion liegt. Demnach handelt es sich hier lediglich um ein Artefakt der Messung, das für die weitere Auswertung keine Rolle spielt. Die beiden anderen Lebensdauern werden mit $\tau_1 = 160\text{-}240$ ps und $\tau_2 = 20\text{-}80$ ns angegeben und beschreiben die Dynamik von NDCA in Cyclohexan. Die ps-Lebensdauer gibt die Blauverschiebung der Hauptbande sowie das Abklingen der kleineren Bande bei 385 nm wieder.

Der langlebige Anteil des TA-Spektrums wird hingegen von der globalen Anpassung mit der ns-Lebensdauer τ_2 angenähert, wobei die resultierenden Zeitkonstanten die maximale Verzögerung des Messaufbaus deutlich überschreiten und somit nur als Richtwert zu interpretieren sind. Die Ergebnisse deuten auf einen zweistufigen Deaktivierungsprozess hin, bei dem zunächst der angeregte Zustand mit einer Lebensdauer τ_1 zerfällt und sich ein langlebiger Zustand ausbildet. Alle resultierenden Zeitkonstanten aus den globalen Anpassungen für die drei unterschiedlichen Anregungsenergien sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der TA-Messungen von NDCA in Cyclohexan mit verschiedenen Anregungswellenlängen durch globale Anpassung.

Anregungswellenlänge /nm	Lebensdauer τ_1 /ps	Lebensdauer τ_2 /ns	$\Delta\text{Abs}_{\text{max}}(492 \text{ nm})$ /mOD
338	157	81	2.8
321	193	32	2.2
310	235	20	1.3

Der Vergleich der resultierenden Messdaten lässt bei τ_1 mit höheren Anregungsenergien eine leichte Zunahme der Lebensdauer von mehreren 10 ps erkennen, während die langlebigen Zustände (τ_2) mit zunehmender Anregungsenergie im Rahmen der Messgenauigkeit schneller abfallen. Generell sollte für das gelöste Molekül eine zusätzliche Schwingungsanregung keinen großen Unterschied in der Dynamik bewirken, solange der gleiche elektronische Zustand

bevölkert wird. Sämtliche Überschussenergie wird innerhalb von wenigen Piko-sekunden durch Schwingungsrelaxation an das Lösungsmittel abgegeben. Bei hohen Überschussenergien, wie bei der Anregung mit 310 nm, ist dennoch eine Verzögerung durch Schwingungsrelaxation bis zu 50 ps denkbar, welche die Dynamik entsprechend beeinflussen könnte. Der Trend von τ_1 könnte aber auch durch die Abnahme des TA-Signals bei höherer Anregung erklärt werden, da die transiente Absorption bei kleineren Anregungswellenlängen deutlich abnimmt und die globale Anpassung die Abklingzeiten entsprechend nicht exakt wiedergeben kann (vergleiche Tabelle 5.5).

Die Abnahme der zweiten Zeitkonstante bei höheren Anregungen auf weniger als ein Viertel des ursprünglichen Wertes entspricht in etwa den Erwartungen; aufgrund der nicht ausreichenden Verzögerungsstrecke des Messaufbaus ($\Delta t_{max} = 8$ ns) wird hier aber nicht weiter darauf eingegangen. Entscheidend ist hier die Präsenz eines langlebigen Zustands mit einer Bande bei etwa 470 nm, die eindeutig zeigt, dass das Molekül im Nanosekundenbereich nicht vollständig in den Singulett-Grundzustand zurückkehrt.

Eine naheliegende Schlussfolgerung ist in diesem Fall eine Besetzung von Triplett-Zuständen. Entsprechend wurde zum Vergleich ein theoretisches Absorptionsspektrum des T_1 Triplett-Zustands von NDCA in Umgebung von Cyclohexan berechnet. Dieses zeigt eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit dem experimentellen transienten Absorptionsspektrum von NDCA 7.5 ns nach der Anregung. Abbildung 5.10 zeigt sowohl das berechnete als auch das experimentelle Spektrum auf der gleichen Wellenlängenskala.

Eine der mittels TD-DFT berechneten Absorptionsbanden des Triplett-Zustands hat ihr Maximum bei 468 nm und liegt damit sehr genau im Bereich der langlebigen experimentellen Bande des Spektrums. Zusätzlich wird von den Rechnungen eine starke Bande bei 310 nm vorausgesagt, diese liegt aber außerhalb des gemessenen Wellenlängenbereichs. Allerdings deutet der Anstieg des TA-Spektrums bei etwa 350 nm auf eine weitere ausgeprägte Bande in diesem Bereich hin.

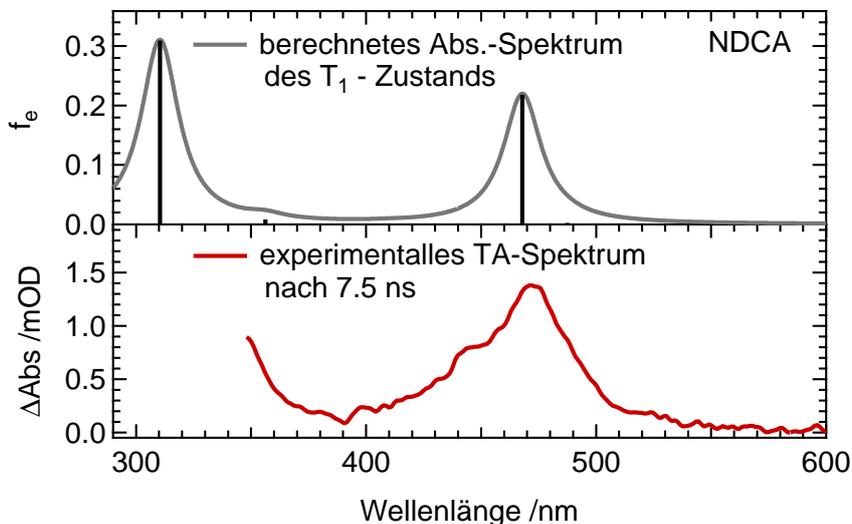


Abbildung 5.10: Vergleich des mit TD-DFT berechneten Absorptionsspektrums des T₁-Zustands von NDCA in Cyclohexan (CAM-B3LYP, def2-TZVP Basissatz, PCM für Cyclohexan Umgebung) mit dem entsprechenden TA-Spektrum ($\lambda_{pump} = 321$ nm) gemessen nach 7.5 ns.

5.5 Rechnungen und Simulation der Moleküldynamik

Um einen tieferen Einblick in die verschiedenen Dynamik-Prozesse von NDCA zu erhalten, wurden von der Arbeitsgruppe Mitrić verschiedene Rechnungen durchgeführt. In diesem Abschnitt sind die für die Diskussion relevanten Ergebnisse zusammengestellt. Sämtliche DFT-Rechnungen wurden dabei mit dem CAM-B3LYP-Funktional sowie einem def2-TZVP-Basissatz durchgeführt.[120, 121] Als Programmpaket wurde bei allen DFT-Rechnungen *Gaussian09* verwendet.[122]

Zunächst wurde mittels Surface-Hopping-Dynamik unter Verwendung des TFS-Verfahrens (*Tully's Fewest Switches*) [128] die nicht-adiabatische Relaxation innerhalb der Singulett-Zustände untersucht. Zu diesem Zweck wurden mit der semiempirischen OM3-Methode [129] verschiedene Kernkoordinaten und -impulse für isoliertes NDCA entlang einer 20 ps langen Trajektorie abgetastet. Die nicht-adiabatische Dynamik wurde schließlich im Rahmen des

MNDO-Programms [130] durch Kombination der OM3-Methode und des MRCI-Verfahrens (*multi-reference configuration interaction procedure*) realisiert.[131–135] Die Kernbewegungen wurden durch Lösen der Newtonschen Bewegungsgleichungen mit dem Verlet-Algorithmus [136] und einer Schrittweite von 0.2 fs numerisch weitergeführt.

Zu Beginn des Verfahrens befanden sich alle isolierten NDCA-Moleküle im angeregten S_1 -Zustand. Die nicht-adiabatische Relaxation in den Grundzustand konnte durch die Simulation verdeutlicht werden. Durch die Wahl der Startbedingungen für Ort und Impuls der Kerne konnten unterschiedliche Temperaturen vorgegeben werden. Der simulierte Verlauf der Population des S_1 - bzw. S_0 -Zustands ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Für kalte Moleküle mit Temperaturen von etwa 30 K, vergleichbar mit den Bedingungen im gekühlten Molekularstrahl, sind nach 20 ps lediglich 10 % der Moleküle in den Grundzustand (S_0) relaxiert. Bei Raumtemperatur hingegen befinden sich nach der gleichen Zeit bereits 50 % im S_0 -Zustand.

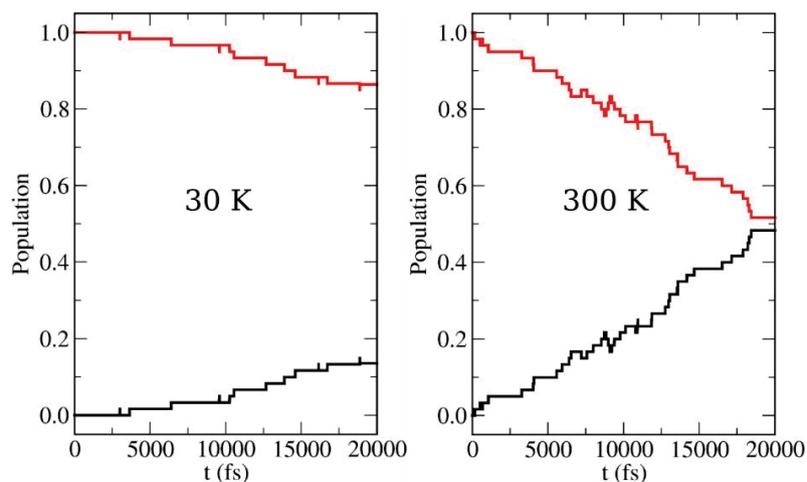


Abbildung 5.11: Zeitabhängige Population des S_1 -Zustands (rot) und des S_0 -Zustands (schwarz) von isoliertem NDCA während einer nicht-adiabatischen Relaxation. Die Simulation erfolgte mit verschiedenen Startbedingungen, die einer Temperatur von 30 K bzw. 300 K entsprechen. Abb. aus Ref. [119]. Copyright 2015 ACS

Der auftretende Deaktivierungsprozess wird als innere Umwandlung (engl.: *internal conversion*, IC) bezeichnet und erfolgt hier unter Berücksichtigung ei-

ner konischen Durchschneidung zwischen dem S_1 - und dem S_0 -Zustand, welche offenbar die Relaxation der Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich stark beeinflusst.

Im Rahmen der Simulation wurden auch die nicht-adiabatischen Kopplungen für den IC-Prozess ohne konische Durchschneidung berechnet. Diese liegt im Mittel bei ca. 4 cm^{-1} für 30 K und bei ca. 9 cm^{-1} für 300 K. Im Bereich der konischen Durchschneidung nimmt die Kopplung hingegen für alle Temperaturen stark zu und erreicht Werte von $1000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$. Die resultierende Temperaturabhängigkeit folgt somit nicht aus einer Änderung der IC-Kopplungskonstante, welche innerhalb der gleichen Größenordnung bleibt, sondern vielmehr aus einer schnelleren Annäherung an die konische Durchschneidung durch höhere Schwingungsanregung.

Eine alternative Möglichkeit der Deaktivierung des S_1 -Zustands besteht in einem ISC-Übergang zu benachbarten Triplett-Zuständen. Um die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs einschätzen zu können, wurden die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplungen zwischen dem S_1 -Zustand und den vier niedrigst liegenden Triplett-Zuständen berechnet. Verwendet wurde dazu das *Molpro* Programmpaket,[137, 138] das die MRCI-Methode (*multireference configuration interaction*)[131–133] einsetzt und dabei auf eine Referenzkonfiguration aus dem CASSCF (*complete active space self-consistent field*) zugreift.[139, 140] Die Kerngeometrie von NDCA wurde dabei einmal im S_0 - und einmal im S_1 -Zustand optimiert.

Tabelle 5.6: Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem ersten angeregten Singulett-Zustand und benachbarten Triplett-Zuständen von NDCA. Die Werte wurden für DFT-optimierte Geometrien des S_0 - und des S_1 -Zustands berechnet. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

elektronischer Zustand	S_0 -Geometrie S_1 ($^1A_1 \pi\pi^*$)	S_1 -Geometrie S_1 ($^1A_1 \pi\pi^*$)
T_1 ($^3A_1 \pi\pi^*$)	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
T_2 ($^3B_2 \pi\pi^*$)	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$3.9 \cdot 10^{-2}$
T_3 ($^3B_2 \pi\pi^*$)	$5.4 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-2}$
T_4 ($^3B_1 n\pi^*$)	10.3	11.8

Entsprechend der El-Sayed-Regeln sollten besonders zwischen $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zuständen große Spin-Bahn-Kopplungen resultieren. Tatsächlich folgt aus den Rechnungen unabhängig von der Geometrie das größte Matrixelement mit $10 - 12 \text{ cm}^{-1}$ zwischen dem $\pi\pi^*$ S_1 - und dem benachbarten $n\pi^*$ T_4 -Zustand. Die Kopplungswerte zwischen dem S_1 -Zustand und den tiefer liegenden $\pi\pi^*$ Triplett-Zuständen sind im Vergleich vernachlässigbar gering. Alle Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung sind in Tabelle 5.6 aufgelistet.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse gibt es einen möglichen ISC vom $\pi\pi^*$ - S_1 in den minimal höher liegenden $n\pi^*$ - T_4 (vgl. Abb. 5.2 und Tab. 5.1), der mit einer Deaktivierung in den S_0 -Zustand via innere Umwandlung konkurriert. Ein direkter Übergang in einen der tiefer liegenden $\pi\pi^*$ -Triplett-Zustände ist hingegen sehr unwahrscheinlich. Somit spiegeln die berechneten Spin-Bahn-Kopplungselemente die empirischen El-Sayed-Regeln für Intersystem Crossing wider.

Die konkurrierenden Prozesse bei der Deaktivierung des S_1 -Zustands wurden im Rahmen einer Modell-Rechnung für die Populationsdynamik der elektronischen Zustände, bei der beide Deaktivierungsprozesse gleichzeitig berücksichtigt wurden, weiterführend untersucht. Dazu wurde die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung der Form

$$i\hbar\dot{c}_i = E_i c_i - \sum_j (i\hbar D_{ij} - H_{ij}^{SO}) c_j \quad (5.1)$$

mit der elektronischen Energie E_i , der nicht-adiabatischen Kopplung D_{ij} und der Spin-Bahn-Kopplung H_{ij}^{SO} für die beiden Singulett-Zustände S_1 und S_0 sowie für die vier niedrigsten Triplett-Zustände T_1 - T_4 über eine Zeitspanne von 50 ps numerisch gelöst. Die Spin-Bahn-Kopplung wurde dabei mit den Werten aus Tabelle 5.6 und die nicht-adiabatische Kopplung der Singulett-Zustände mit 9 cm^{-1} berücksichtigt. Die Dynamik der Kernbewegung wurde hier stark vereinfacht nachgeahmt, indem die Kopplungs- und Energiewerte stochastisch um die Ausgangswerte variiert wurden. Die zeitlichen Fluktuationen der Kopplungen und Energien sind in Abbildung 5.12a) und b) beispielhaft für die gesamte Simulation gezeigt.

Um nach einem Wechsel in den T_4 -Zustand die weitere Deaktivierung innerhalb der Triplett-Umgebung zu berücksichtigen, wurden auch hier nicht-adiabatische Kopplungen berechnet und in die Simulation einbezogen. Die

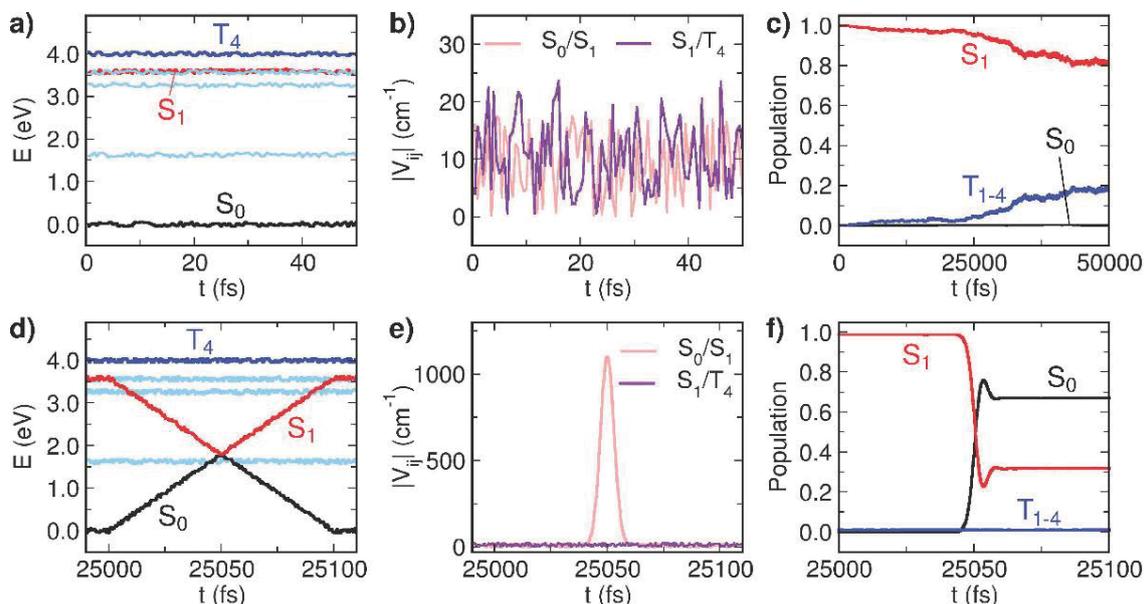


Abbildung 5.12: a)-c) Populationsdynamik der Singulett-Zustände S_0 und S_1 und der Triplett-Zustände T_{1-4} aus einer Modell-Rechnung unter Berücksichtigung der nicht-adiabatischen Kopplung der Zustände mit gleicher Spin-Multiplizität sowie der Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem S_1 - und T_4 -Zustand. d)-e) Gleiche Populationsdynamik mit einer simulierten konischen Durchschneidung bei $t \approx 25$ ps. Abb. aus Ref. [119]. Copyright 2015 ACS

Kopplungswerte zwischen den Triplett-Zuständen sind mit $22 - 650 \text{ cm}^{-1}$ vergleichsweise groß und führen zu einem schnellen Übergang in die tiefliegenden Zustand T_1 und T_2 . Ein theoretisch möglicher Rücktransfer aus der Triplett-Umgebung in den S_1 -Zustand wird somit verhindert. In Abbildung 5.12c ist der resultierende Populationsverlauf der elektronischen Zustände S_1 , S_0 und die Summe der Triplett-Zustände T_{1-4} dargestellt. Die hier präsentierte Simulation erfolgte für die Grundzustandsgeometrie des S_1 -Zustands; eine Änderung zur S_0 -Geometrie lieferte jedoch einen analogen Verlauf mit einem vergleichbaren Populationstransfer von etwa 20 % in die Triplett-Umgebung.

In einer erweiterten Simulation wurde die Präsenz einer konischen Durchschneidung zwischen S_1 und S_0 dem Modell hinzugefügt. Dafür wurde, wie in

Abbildung 5.12d aufgetragen, die S_1/S_0 -Energilücke während der Simulation zu einem frei gewählten Zeitpunkt $t \approx 25$ ps kurzzeitig reduziert. Die nicht-adiabatische Kopplung wurde parallel als Funktion einer Gaußkurve auf einen maximalen Wert von etwa 1000 cm^{-1} angepasst (vgl. Abb. 5.12e). Sowohl das Absenken als auch das Zurücksetzen der Energilücke erfolgte schrittweise innerhalb einer Zeitspanne von insgesamt 100 fs.

5.6 Diskussion

Die in Abschnitt 5.3 und 5.4 gezeigten Ergebnisse der Gasphasen- und TA-Messungen von NDCA enthalten eine beachtliche Fülle an Informationen über strahlungslose Deaktivierungsprozesse. Sowohl in der Gasphase als auch in Lösung konnte ein schwingungsaufgelöstes Spektrum des S_1 -Zustands beobachtet werden, das eine ps-Dynamik aufweist. Zudem sind in beiden Experimenten auch langlebige Prozesse zu erkennen, die auf eine Besetzung von Triplett-Zuständen hindeuten.

Nach der Anregung des S_1 -Zustands stehen entsprechend der Lage der elektronischen Zustände zwei konkurrierende Deaktivierungspfade zur Verfügung: Innere Umwandlung (IC) zum elektronischen Grundzustand und Intersystem Crossing (ISC) zu einem benachbarten Triplett-Zustand. Die in Abschnitt 5.5 gezeigten Rechnungen und Simulationen ergänzen die experimentellen Daten mit nicht-adiabatischen Kopplungskonstanten und Matrixelementen der Spin-Bahn-Kopplungen. Des Weiteren geht aus den Simulationen hervor, dass eine mögliche Deaktivierung innerhalb der Singulett-Zustände auch über eine konische Durchschneidung möglich ist. So ergeben sich aus der Surface-Hopping-Dynamik Deaktivierungszeiten im Bereich von 10-100 ps, welche stark von der Temperatur bzw. der internen Schwingungsenergie abhängen. Die Deaktivierungszeiten der Simulation geben zwar nicht exakt die Abnahme der experimentell bestimmten Zeitkonstanten wieder, zeigen aber eine qualitativ ähnliche Abnahme der Lebensdauern mit zunehmender Schwingungsenergie.

Dennoch kann eine Deaktivierung über einen ISC-Prozess zu den vorhandenen Triplett-Zuständen, welche sehr nahe am S_1 -Zustand liegen (vgl. Abb. 5.2), nicht außer Acht gelassen werden. Besonders zu beachten ist der $n\pi^*$ - T_4 -Zustand, der laut Rechnungen praktisch isoenergetisch zu dem angeregten S_1 -

Zustand liegt ($\Delta E = 0.04$ eV) und in den ein nach den El-Sayed-Regeln erlaubter Übergang erfolgen kann.

Eine vergleichbare Situation kann bei Anthracen und einigen Derivaten vorgefunden werden, bei denen S_1 -Zustand und T_2 -Zustand nahezu isoenergetisch liegen.[141] Normalerweise ergeben sich daraus hohe Franck-Condon-Faktoren und bei ausreichend starker Spin-Bahn-Kopplung ein begünstigter ISC-Prozess. Die kleine Energielücke hat bei Anthracen jedoch zur Folge, dass die ISC-Rate signifikant auf kleine Veränderungen (Substituenten, Lösungsmittel, Temperatur) reagiert.[40] Eine Beschreibung der Übergangsrate kann in diesem Fall durch das Arrhenius-Gesetz

$$k \approx A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.2)$$

beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.3.5).[40] Darin ist berücksichtigt, dass für eine Deaktivierung des Zustands zunächst eine Energiebarriere E_a überwunden werden muss. Allerdings kann für NDCA auf Grundlage der Gasphasen-Messungen nicht eindeutig zwischen einer Deaktivierung per ISC und einem Erreichen einer konischen Durchschneidung unterschieden werden.

In der Literatur wurde zur Beschreibung einer Deaktivierung über eine konische Durchschneidung bereits das Arrhenius-Gesetz für isolierte Moleküle herangezogen. So wurden von Stock et al. (Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, LMU München) bei *o*-Hydroxybenzaldehyd ein thermisch aktivierter IC-Übergang im ps-Bereich beobachtet, der über eine Energiebarriere zu einer konischen Durchschneidung erfolgt.[142] Zur Bestimmung der nötigen Aktivierungsenergie E_a wurde dort eine Arrhenius-Gleichung verwendet, bei der anstelle der internen Temperatur eine thermische Verteilung der Anregungsenergie über die Schwingungsmoden angesetzt wurde. Eine solche Näherung ist gerechtfertigt, wenn die Schwingungsumverteilung im Molekül (IVR) schneller abläuft als die folgenden Deaktivierungsprozesse.

Die Gasphasen-Lebensdauern von NDCA können in einer vergleichbaren Arrhenius-Auftragung geplottet werden, um eine entsprechende Aktivierungsenergie zu bestimmen. Abbildung 5.13 zeigt die Übergangsraten $k = \frac{1}{\tau}$ in Abhängigkeit der inversen Schwingungsenergie zusammen mit einer Fitfunktion nach dem Arrhenius-Gesetz. Das Gleichsetzen von Schwingungsenergie und

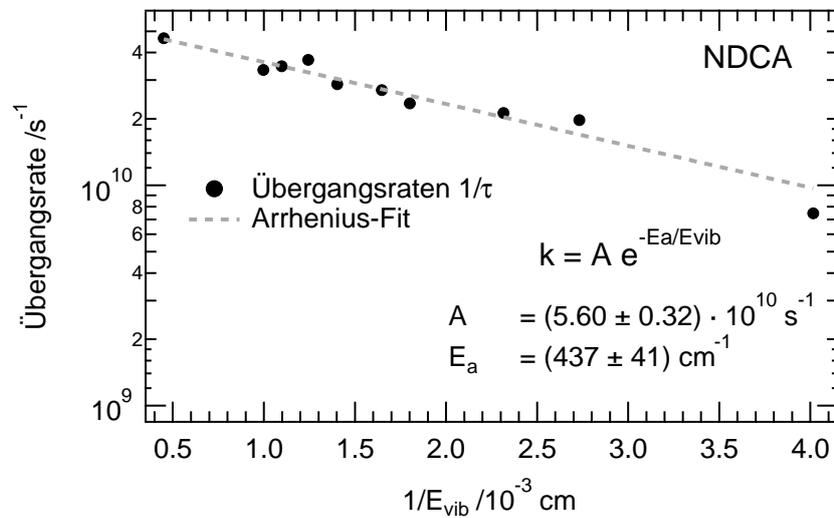


Abbildung 5.13: Deaktivierungsrate von isoliertem NDCA in einer Arrhenius-Auftragung.

thermischer Energie stellt hier eine grobe Näherung dar und führt nicht unbedingt zu einer exakten Aktivierungsenergie. Dennoch zeigt die Auftragung, dass die Übergangsrate von isoliertem NDCA prinzipiell mit dem Arrhenius-Gesetz übereinstimmt und somit eine Deaktivierung von NDCA über eine Energiebarriere von einigen 100 cm^{-1} erfolgt. Die beobachteten Übergangsraten wären in diesem Bild einer Schwingungsumverteilung (IVR) innerhalb des S_1 -Zustands zuzuordnen, die nötig ist, um die konische Durchschneidung zu erreichen.

Für den Fall, dass nicht ausreichend hohe thermische Energie bzw. Schwingungsenergie vorhanden ist, wie bei Anregung des 0-0-Übergangs (nicht berücksichtigt in Abb. 5.13), ist eine Relaxation über die Energiebarriere unwahrscheinlich, sodass alternative Deaktivierungspfade möglich werden. Die berechneten Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem S_1 - und den vier niedrigsten Triplett-Zuständen belegen, dass nur der $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_4(n\pi^*)$ -Übergang für eine mögliche ISC-Deaktivierung relevant ist (vgl. Tab. 5.6) und direkte ISC-Übergänge in tiefere Triplett-Zustände nicht berücksichtigt werden können. Die berechnete mittlere nicht-adiabatische Kopplung zwischen S_1 und S_0 sollte jedoch aufgrund von *Fermis Goldener Regel* und des Gesetzes der Ener-

gielücke (EGL) deutlich langsamer sein ($k_{IC} > 10^6 \text{ s}^{-1}$). Übergangsraten für eine vollständige Deaktivierung über Fluoreszenz liegen für aromatische Moleküle bei $k_F \leq 10^8 \text{ s}^{-1}$ und passen somit ebenfalls nicht zu der beobachteten Lebensdauer von $\tau = 1.2 \text{ ns}$. Solange die konische Durchschneidung zwischen S_1 und S_0 nicht erreicht wird, wird die Übergangsrates folglich am wahrscheinlichsten von einem ISC-Übergang in den T_4 -Zustand vorgegeben. Doch auch bei höherer Schwingungsanregung deuten die beobachteten Offsets in den Delay-Scans darauf hin, dass ein kleiner Anteil der Moleküle in einen langlebigen Triplett-Zustand relaxiert.

Die Ergebnisse der TA-Messungen von NDCA in Cyclohexan zeigen mit dem Auftreten von ausgeprägten, langlebigen Banden recht eindeutig eine ISC-Deaktivierung über Triplett-Zustände. So konnte das transiente Spektrum 7.5 ns nach der Anregung der theoretisch berechneten Absorptionsbande des T_1 -Zustands zugeordnet werden (vgl. Abb. 5.10). Höchstwahrscheinlich erfolgt der ISC-Prozess hier über den erlaubten $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T_4(n\pi^*)$ -Übergang mit Zeitkonstanten im Bereich von 200 ps. Der T_4 -Zustand relaxiert anschließend so schnell in die tiefer liegenden Triplett-Zustände, dass die zugehörige Zeitkonstante in den Messungen nicht erfasst werden konnte. Die zweite Lebensdauer τ_2 wird entsprechend dem T_1 -Zustand zugeordnet und nimmt Werte im Bereich $> 20 \text{ ns}$ an.

Diese Interpretation der Daten wird gestützt von Ergebnissen aus der Literatur, in denen Phosphoreszenz-Banden von NDCA in mehreren Lösungsmitteln gemessen wurden.[143] Das TA-Spektrum in Cyclohexan nach 7.5 ns zeigt eine gute Übereinstimmung mit der dort präsentierten Phosphoreszenz-Bande von NDCA in Methanol mit einer Lebensdauer im μs -Bereich.

Die TA-Zeitkonstante τ_1 mit etwa 200 ps stimmt gut mit den Gasphasen-Lebensdauern des ersten vibronischen Zustands ($+249 \text{ cm}^{-1}$, $\tau = 134 \text{ ps}$) überein. Dabei ist zu beachten, dass photoinduzierte Schwingungsenergie in Lösung aufgrund von Schwingungsrelaxation sehr schnell an das Lösungsmittel übertragen wird.[144] Dadurch ist hier ein Vergleich zu tiefliegenden vibronischen Zuständen in der Gasphase berechtigt.

Während für die TA-Messungen die Deaktivierung über einen ISC-Prozess eindeutig erscheint, ist die Dynamik von NDCA in der Gasphase nicht so leicht einem einzelnen Prozess zuzuordnen. Zwar zeigt die Arrhenius-Auftragung, dass

eine Deaktivierung über eine Energiebarriere erfolgt, doch kann die Deaktivierung nach wie vor sowohl auf eine konische Durchschneidung als auch auf einen begünstigten ISC-Prozess zurückgeführt werden.

Für den Fall eines Intersystem Crossings erscheinen die Lebensdauern bei höherer Anregung mit $\tau \approx 30$ ps zunächst sehr kurz; doch gibt es in der Literatur einige Berichte über ähnliche ISC-Zeitkonstanten für organische Moleküle mit Carbonylgruppen. So wurde zum Beispiel in Benzophenon der $S_1(n\pi^*) \rightarrow T_2(\pi\pi^*)$ -Übergang mit einer Lebensdauer von $\tau_{ISC} = 5$ ps gemessen.[145] Die schnellste bekannte ISC-Deaktivierung eines S_1 -Zustands wurde an 1-Nitronaphthalin beobachtet, bei dem τ_{ISC} unterhalb von 100 fs liegt.[146] Eine ebenfalls ultraschnelle ISC-Übergangsrate wurde erst kürzlich bei substituierten Naphthalindiimiden nach Anregung des S_2 -Zustands nachgewiesen.[147] Des Weiteren wurde in einer analytischen Rechnung gezeigt, dass für das Enol von isoliertem Cytosin sowohl ISC als auch IC zu der Deaktivierung des S_1 -Zustands mit einer Lebensdauer von wenigen Pikosekunden beitragen.[148] Die berechneten Spin-Bahn-Kopplungen erreichen dort Werte, welche mit den Ergebnissen der Rechnungen zu NDCA aus dieser Arbeit vergleichbar sind. Aus den Literaturdaten kann demnach geschlossen werden, dass ISC-Übergänge im Bereich von 10-100 ps nicht ungewöhnlich sind.²

Die Simulationen der Surface-Hopping-Dynamik zeigen eine Abhängigkeit von der Temperatur und deuten auf eine Energiebarriere entlang des Deaktivierungspfads zur konischen Durchschneidung hin. Bei der Simulation mit Startbedingungen, die einer Temperatur von 300 K entsprechen, ist ausreichend innere Energie vorhanden um diese Barriere zu überwinden. Die Zeitkonstante kann hier grob auf 20-30 ps abgeschätzt werden, was gut mit den Gasphasen-Lebensdauern τ_1 bei höheren Schwingungszuständen übereinstimmt. Bei Simulationen mit niedrigeren Temperaturen wird die Relaxation hingegen deut-

²Grundsätzlich ist es bei der Anwendung der Pump-Probe-Technik möglich, Moleküle sowohl aus einem angeregten Singulett-Zustand als auch aus einem Triplett-Zustand zu ionisieren. Die im Experiment verwendete Probe-Wellenlänge von 351 nm führt bei Absorption von zwei Photonen zu einer Energie von 7.1 eV. Da die berechnete adiabatische Ionisierungsenergie zwischen dem T_1 -Zustand und dem Grundzustand des Kations lediglich 6.4 eV beträgt, ist eine Ionisation aus dem Triplett-Zustand genauso möglich wie aus dem S_1 -Zustand, bei dem 5.0 eV bis zur Ionisation nötig sind. Um eine detailliertere Aussage über die Ionisationsraten machen zu können, wären allerdings zusätzliche Messungen mit Photoelektronen-Spektroskopie durchzuführen. Ein entsprechender Aufbau zur Erweiterung des ps-Lasersystems ist zur Zeit in Konstruktion.

lich verlangsamt, da die Energiebarriere den Übergang in den elektronischen Grundzustand erschwert.

Aus der Populationsdynamik mit gleichzeitiger Berücksichtigung von nicht-adiabatischer Kopplung und Spin-Bahn-Kopplung geht hervor, dass bei Nichterreichen der konischen Durchschneidung ein beachtlicher Anteil der Population zu den benachbarten Triplett-Zuständen übergeht. Dabei ist besonders die starke Kopplung zwischen dem $T_4(n\pi^*)$ und dem $S_1(\pi\pi^*)$ entscheidend, die mit $10 - 12 \text{ cm}^{-1}$ die nicht-adiabatische Kopplung zwischen den untersten Singulett-Zuständen mit $4 - 9 \text{ cm}^{-1}$ übersteigt und aufgrund des geringen Energieunterschieds zum S_1 -Zustand nach *Fermis Goldener Regel* zu einer höheren Übergangsrate führt. Erfolgt eine Deaktivierung in einen Triplett-Zustand, ist eine weitere Relaxation in den elektronischen Grundzustand sehr langsam und mit hohen Lebensdauern verbunden. In den zeitaufgelösten Gasphasen-Messungen können somit die langen Lebensdauern τ_2 erklärt werden, die in den Messungen allein durch kleine Offsets erkennbar sind (vgl. Abb. 5.5).

In Übereinstimmung mit den Gasphasen-Messungen und den theoretischen Simulationen ist davon auszugehen, dass die Deaktivierung des S_1 -Zustands bei niedriger Schwingungsanregung über einen ISC-Übergang stattfindet. Bei höherer Schwingungsanregung kann jedoch eine Energiebarriere zu einer konischen Durchschneidung überwunden werden und eine direkte Relaxation in den elektronischen Grundzustand erfolgen. In den Flüssigphasen-Messungen wird hingegen vorwiegend ein ISC-Übergang beobachtet, da durch schnelle Abkühlung der Schwingungsenergie nicht ausreichend Aktivierungsenergie vorhanden ist, um die konische Durchschneidung zu erreichen.

5.7 Zusammenfassung

Die Dynamik des angeregten S_1 -Zustands von NDCA wurde mit Gasphasen- und TA-Messungen sowie mit theoretischen Methoden untersucht. Der Ursprung des $A \ ^1A_1 \leftarrow X \ ^1A_1$ Übergangs mit $\pi\pi^*$ -Charakter wurde für isoliertes NDCA bei $30\,260 \text{ cm}^{-1}$ (3.752 eV) gefunden, was sehr gut mit dem aus Rechnungen ermittelten Wert von 3.777 eV übereinstimmt. Bei höherer Anregung wurden einige tiefliegende Schwingungsbanden beobachtet, die durch Vergleich mit berechneten Banden größtenteils planaren Biegeschwingungen zugeordnet

werden konnten. Für den Ursprung des S_1 -Zustands wurde durch zeitaufgelöste Photoionisation eine Lebensdauer von 1.21 ns gemessen. Diese nahm bei höherer Schwingungsanregung aber schnell ab, bis bei etwa $+800\text{ cm}^{-1}$ Werte von etwa 30 ps erreicht wurden. Für die Deaktivierung wurden mehrere mögliche Pfade identifiziert:

Im Rahmen der Surface-Hopping-Dynamik wurde deutlich, dass bei ausreichender interner Energie eine konische Durchschneidung zwischen S_1 - und S_0 -Zustand erreicht wird und eine Deaktivierung entsprechend über innere Umwandlung stattfindet. Alternativ ist ein Intersystem Crossing zu dem nahezu isoenergetischen $T_4 (n\pi^*)$ -Zustand möglich. Dies ist nach den El-Sayed-Regeln ein erlaubter Übergang und aus den Rechnungen geht eine nennenswerte Spin-Bahn-Kopplung für diesen Übergang hervor. Beide Prozesse konkurrieren bei der Deaktivierung des angeregten Zustands. Ohne ausreichende Überschussenergie kann die Energiebarriere zur konischen Durchschneidung nicht erreicht werden und die Deaktivierung wird maßgeblich durch den ISC-Prozess bestimmt. Bei höherer Schwingungsenergie kann die Energiebarriere hingegen leicht überwunden werden und die Deaktivierung erfolgt über innere Umwandlung direkt in den Grundzustand. Der starke Abfall der Lebensdauer mit zunehmender Schwingungsenergie ist somit nachvollziehbar.

In den TA-Messungen von NDCA in Cyclohexan wurde allein ein ISC-Prozess mit einer Lebensdauer von grob 200 ps beobachtet. Das transiente Spektrum bei maximaler Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls wird gut von dem berechneten Absorptionsspektrum des untersten Triplet-Zustands wiedergegeben. Die Relaxation innerhalb der Triplet-Umgebung ist erwartungsgemäß sehr schnell und kann in den Experimenten nicht aufgelöst werden. Die Lebensdauer des T_1 -Zustands ist mit $\geq 30\text{ ns}$ sehr lang und übersteigt die Zeitskala des Experiments. Auch wenn Cyclohexan dafür bekannt ist, die Potentialflächen eines gelösten Moleküls nur geringfügig zu beeinflussen, wird eine Deaktivierung über eine konische Durchschneidung behindert, da überschüssige Schwingungsenergie schnell an das Lösungsmittel abgegeben wird. Bei gelöstem NDCA bleibt somit Intersystem Crossing auch bei höherer vibronischer Anregung der dominante Prozess.

6 N-Methyl-1,8-Naphthalimid (Me-NI)

6.1 Einleitung

Die interessanten Ergebnisse der Gasphasen-Messungen von Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (NDCA) mit Zeitkonstanten des ersten angeregten Singulett-Zustands, welche empfindlich von der vorhandenen Überschuss-Energie im angeregten Zustand abhängen, weckten das Interesse für die Dynamik von Naphthalimiden, die eine sehr ähnliche chemische Struktur aufweisen. Viele Derivate von Naphthalimid finden Anwendung als Farbstoffe, als Polymer in Flüssigkristall-Bildschirmen (engl.: *liquid crystal displays*, LCDs) sowie in organischen Leuchtdioden (engl.: *organic light emitting diodes*, oLEDs).[115–117] Eines der weniger komplizierten Derivate, das eine große Ähnlichkeit mit NDCA hat, stellt das hier untersuchte N-Methyl-1,8-Naphthalimid (Me-NI) dar, welches in Abbildung 6.1 gezeigt ist.

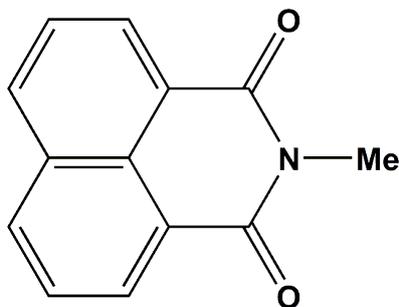


Abbildung 6.1: Struktur von N-Methyl-1,8-Naphthalimid (Me-NI)

Im Vergleich zu NDCA besitzt Me-NI anstelle des mittleren Sauerstoffatoms in der Carboxylgruppe ein Stickstoff, an das eine Methylgruppe angehängt ist. Aufgrund der nicht planaren Methylgruppe weist Me-NI keine C_{2v} -Symmetrie wie NDCA auf, sondern wird durch die C_S -Symmetrie beschrieben.

In einer Studie von Wintgens et al. über die spektroskopischen Eigenschaften von einigen Naphthalimiden in unterschiedlichen Lösungsmitteln wurde unter anderem die Dynamik von N-Methyl-1,8-Naphthalimid untersucht.[149] Dabei ergab sich für Me-NI in unpolaren Lösungsmitteln eine sehr hohe Quantenausbeute für ein Intersystem Crossing ($\Phi_{ISC} \approx 1.0$) verbunden mit geringen Fluoreszenz-Lebensdauern von $\tau < 60$ ps.[149] Der schnelle Deaktivierungsprozess wurde dabei einem $S_1 (\pi\pi^*) \rightarrow T_x (n\pi^*)$ -Übergang mit geringer Energielücke zugeordnet. In polaren Lösungsmitteln wurde eine Veränderung der Dynamik von $\tau \approx 145$ ps ($\Phi_{ISC} = 0.94$) in Acetonitril bis hin zu $\tau \approx 2.1$ ns ($\Phi_{ISC} = 0.85$) in Trifluorethanol festgestellt.[149] Diese deutliche Zunahme der Zeitkonstanten wurde auf eine Absenkung der ($n\pi^*$)-Zustände in polarer Umgebung und die damit größere Energielücke zwischen dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand und dem benachbarten Triplett-Zustand zurückgeführt.[149]

Da für das verwandte NDCA in den Gasphasen-Messungen eine ähnlich starke Veränderung der Lebensdauer bei Anregung unterschiedlicher vibronischer Banden beobachtet wurde (s. Kapitel 5), liefern die Messungen an isoliertem Me-NI in Kombination mit theoretischen Rechnungen einen interessanten Vergleich zu den Ergebnissen von NDCA und ermöglichen ein erweiterten Einblick in die Dynamik von Deaktivierungsprozessen.

Darüber hinaus wurden in weiteren Studien die Absorptionsbanden von Me-NI in Lösung untersucht und mit berechneten elektronischen Banden verglichen.[150] Zudem wurden bereits photoinduzierte Elektronentransfer-Prozesse an Naphthalimiden ausgehend von verschiedenen Substituenten beobachtet.[151]

6.2 Synthese von N-Methyl-1,8-Naphthalimid

Das organische Molekül N-Methyl-1,8-Naphthalimid wurde im Rahmen dieser Arbeit in einer einstufigen Synthese aus Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (NDCA) hergestellt. Als Anleitung diente eine Veröffentlichung von Nicholson et al.[152] In einem Kolben wurden 4 g von NDCA in 300 ml Ethanol und 10 ml einer 25 %igen wässrigen Methylamin-Lösung (MeNH_2 , aq) gegeben. Der Ansatz wurde für drei Tage bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer vermischt. Dabei fiel N-Methyl-1,8-Naphthalimid langsam als weiße Substanz

aus. Diese wurde mittels Filtration aus der Lösung entnommen und für 24 Stunden im Exsikkator getrocknet. Als Ergebnis wurde etwa 4 g reines N-Methyl-1,8-Naphthalimid als weißes kristallines Pulver gewonnen.

6.3 Rechnungen zur Lage der elektronischen Zustände

Mit Unterstützung von Jens Petersen aus der Arbeitsgruppe Mitrić (Institut für Theoretische Chemie) wurden für Me-NI, wie auch für das verwandte Molekül NDCA, zunächst die Positionen der elektronisch angeregten Zustände und deren Symmetrie bestimmt. Zu diesem Zweck wurden Rechnungen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) mit dem CAM-B3LYP-Funktional und dem gleichen def2-TZVP Basissatz durchgeführt, wie sie auch für NDCA angewendet wurden.[120–122]

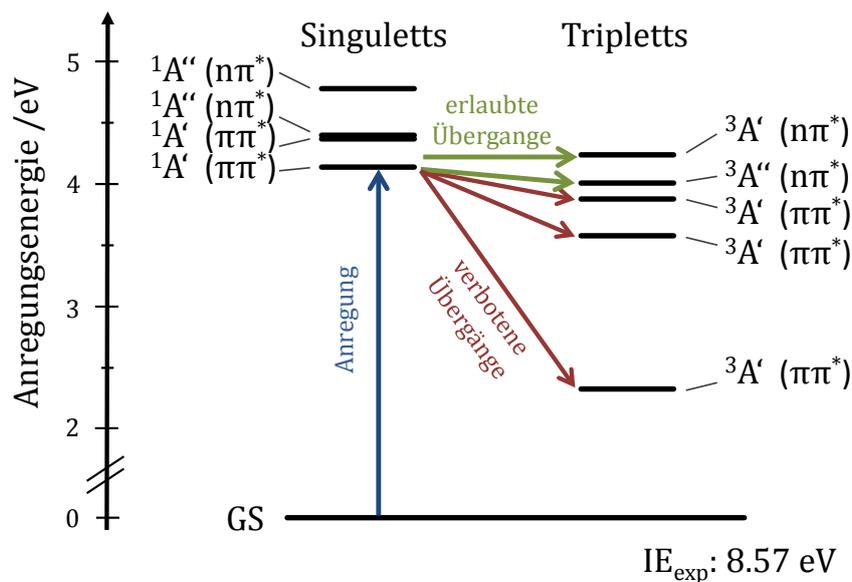


Abbildung 6.2: Energiediagramm der ersten elektronisch angeregten Zustände von Me-NI. Mit angegeben sind die irreduziblen Darstellungen der C_S -Punktgruppe sowie die Art der Molekülorbitale.

In Abbildung 6.2 sind die resultierenden Anregungsenergien für vertikale Übergänge der tiefliegenden angeregten Singulett- und Triplett-Zustände in ei-

nem Energiediagramm aufgetragen. Da Übergänge in die ersten beiden angeregten Singulett-Zustände (S_1 und S_2) hauptsächlich $\pi\pi^*$ -Charakter aufweisen, ist eine direkte Anregung im Rahmen der Dipol-Auswahlregeln möglich. Besonders dem totalsymmetrischen $A\ ^1A' \leftarrow X\ ^1A'$ -Übergang in den S_1 -Zustand mit 4.13 eV wird den TD-DFT-Rechnungen zufolge eine hohe Oszillatorstärke von $f = 0.22$ zugeschrieben. Da der Abstand zum nächst höheren Singulett-Zustand $\Delta E = 0.23$ eV beträgt, sollte eine Kopplung mit dem S_2 -Zustand gering ausfallen. Ähnlich wie bei NDCA zeigen die Rechnungen, dass sich in der Nähe des S_1 -Zustands einige Triplett-Zustände befinden. Während die ersten drei Triplett-Zustände $\pi\pi^*$ -Charakter besitzen, weisen gerade die eng benachbarten Zustände T_4 und T_5 überwiegend $n\pi^*$ -Charakter auf.

Wie auch bei NDCA kann für isoliertes Me-NI aufgrund der Anordnung der angeregten elektronischen Zustände die Deaktivierung über ein Intersystem Crossing (ISC) stattfinden. Nach den El-Sayed-Regeln ist ein strahlungsloser Übergang von dem $A\ ^1A'$ ($\pi\pi^*$)-Zustand in den $D\ ^3A''$ ($n\pi^*$)-Zustand (T_4) oder auch in den $E\ ^3A'$ ($n\pi^*$)-Zustand (T_5) erlaubt und wegen des geringen Energieunterschieds $\Delta E_{S_1, T_4} \approx 0.13$ eV bzw. $\Delta E_{S_1, T_5} \approx 0.10$ eV auch sehr wahrscheinlich. Die erlaubten und verbotenen ISC-Übergänge sind in Abbildung 6.2 durch farbige Pfeile gekennzeichnet.

Die Anregungsenergien der berechneten Singulett- und Triplett-Zustände von isoliertem Me-NI sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst und werden dort vergleichbaren Übergängen von NDCA gegenübergestellt. Dort wird deutlich, dass

Tabelle 6.1: Vertikale Anregungsenergie der tiefliegenden elektronischen Zustände von isoliertem Me-NI im Vergleich zu Anregungsenergien von äquivalenten Molekülorbitalen von NDCA.

	Singulett-Zustände /eV		Triplett-Zustände /eV		
	Me-NI	NDCA	Me-NI	NDCA	
$^1A'$ ($\pi\pi^*$)	4.13	4.17	$^3A'$ ($\pi\pi^*$)	2.32	2.32
$^1A'$ ($\pi\pi^*$)	4.36	4.40	$^3A'$ ($\pi\pi^*$)	3.57	3.55
$^1A''$ ($n\pi^*$)	4.39	4.63	$^3A'$ ($\pi\pi^*$)	3.87	3.83
$^1A''$ ($n\pi^*$)	4.77		$^3A''$ ($n\pi^*$)	4.00	4.21
			$^3A'$ ($n\pi^*$)	4.23	

durch die N-Methylgruppe von Me-NI besonders die Molekülorbitale mit freien Elektronenpaaren stabilisiert werden. Entsprechend unterscheiden sich die vertikalen Anregungsenergien der beiden Moleküle bei $\pi\pi^*$ -Zuständen nur unwesentlich, während die $n\pi^*$ -Zustände für Me-Ni um bis zu 0.24 eV niedriger liegen.

6.4 Gasphasen-Messungen

Für die Messungen mit Multi-Photonen-Ionisation ist die Ionisierungsenergie des isolierten Moleküls eine wichtige Größe. Für Me-NI wurde diese bereits in der Literatur mittels Photoelektronen-Spektroskopie auf 8.57 eV bestimmt.[153] Der Vergleichswert aus theoretischen Rechnungen zeigt mit einer Ionisierungsenergie von 8.67 eV eine gute Übereinstimmung.[153] Für die Untersuchung des ersten angeregten Singulett-Zustands, der mit einer Photonenenergie von 4.13 eV angeregt werden kann, werden somit, wie auch bei NDCA, zwei weitere Photonen mit 351 nm für die Ionisation von Me-NI benötigt.

6.4.1 Messparameter

Für die Gasphasen-Messungen wurde Me-NI in der Feststoffquelle auf bis zu 200 °C erhitzt und mit einem Argon-Hintergrunddruck von etwa 1.2 bar über das Pulsventil in die Vorkammer expandiert.

Tabelle 6.2: Übersicht der verwendeten Messparameter zu den REMPI-Messungen an isoliertem Me-NI

Vorkammer		Hauptkammer	
Probenheizung	200 °C	V_{Repeller}	2000 V
Skimmer-Abstand	30-40 mm	$V_{\text{Extractor}}$	1500 V
Skimmer-Öffnung \emptyset	1.5 mm	MCP-Spannung	-2.90 kV
Druck	$3-7 \times 10^{-5}$ mbar	Druck	$4-5 \times 10^{-7}$ mbar
Pulsventildüse \emptyset	1.0 mm	Anregepuls	20-40 μJ
Ar-Druck	1.2-1.3 bar	Abfragepuls	$\approx 150 \mu\text{J}$
Delay Pulsventil	$T_0 + 99.1$ ms	Delay MCPs	$T_0 + 0.0$ ms

Eine Liste der verwendeten Messparameter ist in Tabelle 6.2 aufgeführt. Die Pulsenergien für Anrege- und Abfragepuls beziehen sich auf Messungen hinter der Hauptkammer.

6.4.2 Massenspektrum

Im ersten Schritt wurde das Massenspektrum von Me-NI mit einer Anregungs-Wellenlänge von 314 nm aufgezeichnet, welches in Abbildung 6.3 gezeigt ist. Darin ist der Massenpeak von Me-NI bei $m/z = 211$ mit dem größten Ionensignal gut zu erkennen. Des Weiteren werden einige Peaks bei kleineren Massen beobachtet, die durch Fragmentierung des Me-NI entstehen. Die größten Fragmente mit $m/z = 183$ und $m/z = 167$ werden höchstwahrscheinlich durch eine Abspaltung von CO bzw. CO₂ generiert,¹ während bei den kleineren Massen mit $m/z = 126$ und $m/z = 154$ auch die (-N-Me)-Gruppe abgespalten wird. Ähnlich wie bei NDCA finden sich somit ein Naphthalindiyl-Kation (C₁₀H₆,

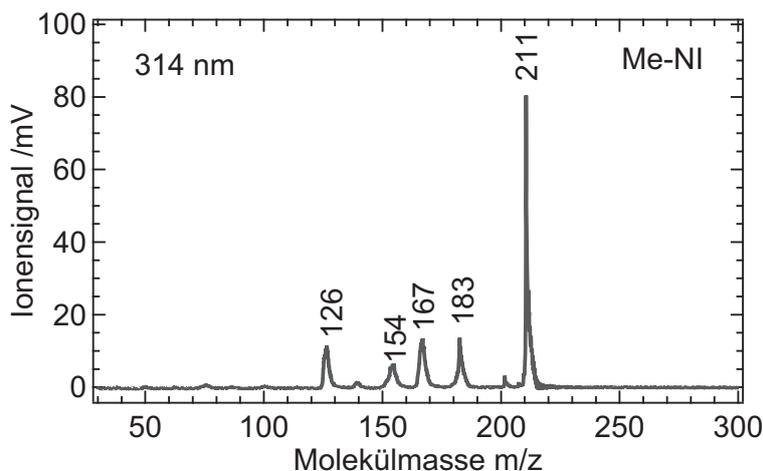


Abbildung 6.3: REMPI-Massenspektrum von isoliertem Me-NI bei fokussierter Anregung mit 314 nm. Das größte Ionensignal zeigt der Massenpeak des Me-NI-Monomers bei $m/z = 211$. Zudem sind einige charakteristische Fragmente zu erkennen.

¹Eine Abspaltung von CO₂ stellt bei einer planaren Struktur von Me-NI zunächst keine bevorzugte Dissoziation dar. Aufgrund von hoher Überschussenergie im Kation kann es jedoch zu einer Umlagerung kommen, sodass eine solche Abspaltung möglich wird.

$m/z = 126$) sowie ein Naphthalinyl-Kation mit CO-Gruppe ($C_{11}H_6O$, $m/z = 154$) im Massenspektrum. Die Entstehung der Fragmente kann durch dissoziative Photoionisation erklärt werden, da die später aufgezeichneten REMPI-Spektren aller Massenpeaks einen sehr ähnlichen Verlauf zeigten. Die Fragmente bei $m/z = 183$ und $m/z = 167$ sind charakteristisch für Me-NI und auch in Literatur-Massenspektren zu finden.[154]

6.4.3 REMPI-Spektrum

Mit Hilfe des durchstimmbaren OPGs des ps-Lasersystems wurde zunächst mit fokussierten Laserpulsen ein [1+2] REMPI-Spektrum von Me-NI aufgenommen. Dieses zeigte jedoch neben einigen Banden auch ein Hintergrundsignal, welches stark von der Pulsenergie abhing. Durch weniger fokussierte Anregung und Hinzunahme der Abfragewellenlänge mit 351 nm am zeitlichen Überlapp konnte das Ergebnis mit einem [1+2'] REMPI verbessert werden. Das so gemessene Spektrum ist in Abbildung 6.4 in Abhängigkeit von der Wellenzahl aufgetragen.

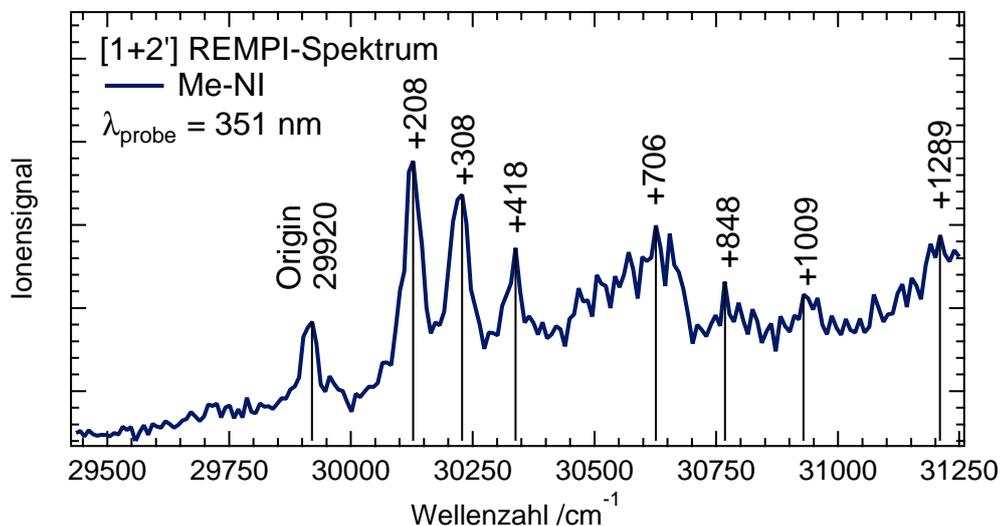


Abbildung 6.4: [1+2'] REMPI-Spektrum des S_1 -Zustands von Me-NI. Der Ursprung wird bei 29920 cm^{-1} beobachtet und einige vibronische Banden sind zu erkennen.

Tabelle 6.3: Positionen der vibronischen Banden aus dem REMPI-Spektrum von Me-NI im Vergleich mit berechneten vibronischen Übergängen vom niedrigsten Schwingungszustand des S_0 in den S_1 -Zustand.

Wellenlänge /nm	rel. Wellen- zahl / cm^{-1}	berechnete vibr. Übergänge / cm^{-1}	Schwingungs- zustände des S_1
334.2	0 (Origin)	332.0 nm (Origin)	0-0-Übergang
331.9	+208	+271	46 A'
330.8	+308	+363	45 A'
329.6	+418	+419 / +456	42 A' / 41 A'
328.1	+547	+567	39 A'
327.1	+650	+635	38 A'
326.5	+706	+695 / 734	37 A' / (16 A'') ²
325.0	+848	+821	36 A'

Die erste erkennbare Bande liegt bei 29920 cm^{-1} (334.2 nm) und kann als Anregung in den Ursprung des S_1 -Zustands gedeutet werden. Trotz guter Bedingungen für einen gekühlten Molekularstrahl und schwacher Fokussierung der Anregepulse wird mit zunehmender Photonenenergie ein anwachsendes Hintergrundsignal im REMPI-Spektrum beobachtet, das insbesondere die Identifikation von höheren vibronischen Banden erschwert. Unabhängig davon sind jedoch die drei Banden bei +208, +308 und +418 cm^{-1} eindeutig zu erkennen. Möglicherweise ist die Verbreiterung des Spektrums durch angeregte Torsionsschwingungen der Methylgruppe zu erklären. Auch bei der Ursprungsbande ist eine kleine Schulter zu erkennen, die auf mögliche Torsionszustände hindeutet.

Zum Vergleich wurde die Energie des vibronischen 0-0-Übergangs vom elektronischen Grundzustand in den ersten angeregten Singulett-Zustand mittels TD-DFT-Rechnungen bestimmt. Dafür wurden, ähnlich wie bei NDCA, die Molekülstruktur des Ausgangs- und Endzustands optimiert und die Schwingungsenergien berechnet. Der so erhaltene Wert für die adiabatische Anregungsenergie des S_1 -Zustands von Me-NI liegt mit 30121 cm^{-1} (3.735 eV) sehr nahe an der experimentell bestimmten Ursprungsbande (3.710 eV). Die Zuordnung des 0-0-Übergangs zur ersten Bande des REMPI-Spektrums wird somit von den Rechnungen bestätigt.

Tabelle 6.3 zeigt eine Übersicht der beobachteten Schwingungsbanden des S_1 -Zustands zusammen mit theoretisch möglichen vibronischen Übergängen auf Grundlage von TD-DFT-Rechnungen. Bei der Zuordnung wurden möglichst totalsymmetrische Biegeschwingungen berücksichtigt, welche auch bei C_{2v} -Symmetrie (d.h. freier Rotation der Methylgruppe) erlaubte Übergänge darstellen. Ein Vergleich mit den Intensitäten eines berechneten Absorptionsspektrums zeigte jedoch keine gute Übereinstimmung. Viele der Schwingungsmoden, wie z.B. die Ringatmungsmode bei $+567\text{ cm}^{-1}$ oder die Biegeschwingungsmode bei $+454\text{ cm}^{-1}$, werden kaum von der N-Methylgruppe beeinflusst und sind daher den Schwingungsmoden von NDCA ($+580\text{ cm}^{-1}$ bzw. $+440\text{ cm}^{-1}$) sehr ähnlich. Die niederenergetischen Schwingungsmoden $+271\text{ cm}^{-1}$ und $+363\text{ cm}^{-1}$ werden hingegen stark von Biegeschwingungen der N-Methylgruppe geprägt und stimmen nicht sonderlich gut mit den Bandenpositionen des REMPI-Spektrums überein. Zur besseren Zuordnung der Banden könnten alternativ nur Obertöne von A'' -Moden verwendet werden, welche mit einer starken Torsionsschwingung der Methylgruppe verbunden sind.

6.4.4 Zeitaufgelöste Messungen

Im nächsten Schritt wurden zeitaufgelöste Messungen von Me-NI in der Gasphase durchgeführt, um die Dynamik des ersten angeregten Singulett-Zustands zu untersuchen. Wie auch zuvor wurde zu diesem Zweck die dritte Harmonische mit 351 nm über die variable Verzögerungsstrecke geleitet. Gute Bedingungen für ein Anrege-Abfrage-REMPI konnten durch minimale Fokussierung der Anregepulse (Sammellinse mit 1000 mm Brennweite) und unfokussierte Abfragepulse erreicht werden, wobei letztere kurz vor der Messapparatur mit einem $300/-100$ -Teleskop gebündelt wurden. Auf diese Weise konnte am Pulsüberlapp ein Anstieg des Ionensignals auf das Drei- bis Vierfache des Ausgangssignals erzeugt werden. Die Überlagerung der Pulse erfolgte über einen 50:50-Strahlteiler.

Die zeitaufgelösten Messungen wurden für viele der in Abbildung 6.4 gezeigten Banden durchgeführt und aus dem Mittelwert von 12 - 24 Durchläufen mit je 50 Mittlungen die Lebensdauer τ ermittelt. In Abbildung 6.5 sind exemplarisch drei dieser Messungen mit unterschiedlichen Anregungsenergien gezeigt. Der zeitliche Abfall des Ionensignals konnte dabei mit einer biexponentiellen

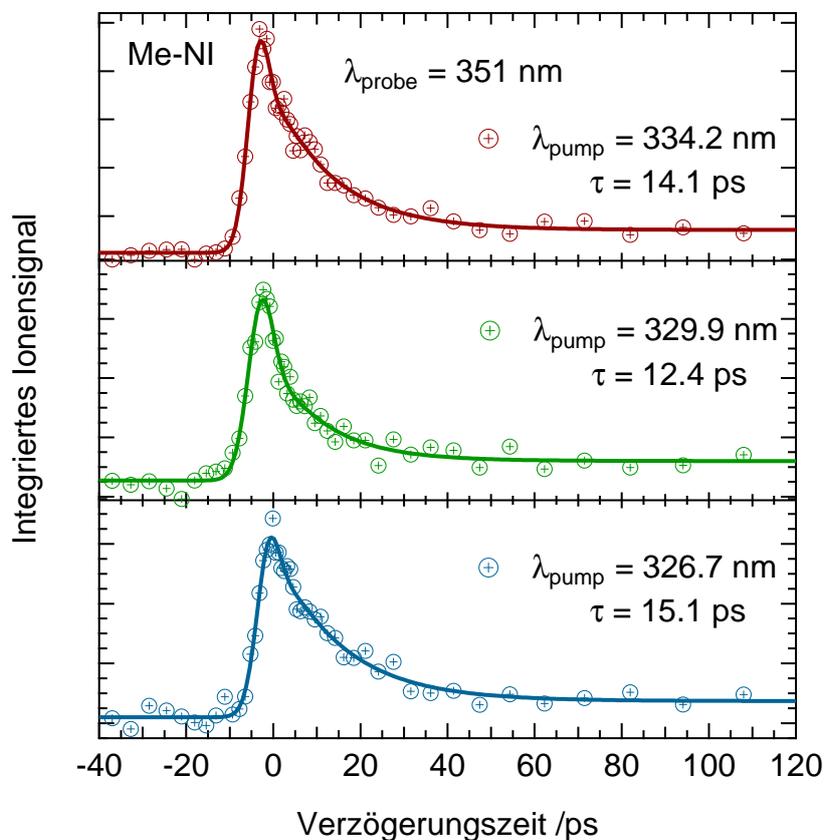


Abbildung 6.5: Ausgewählte Delay-Scans von isoliertem Me-NI mit verschiedenen Anregungswellenlängen. Die Dynamik des ersten schnellen Abfalls unterscheidet sich trotz unterschiedlicher Anregungsenergien nur geringfügig. Bei allen Scans ist zudem ein Offset zu erkennen, der eine zweite, langsamere Deaktivierung deutlich macht.

Funktion angefügt werden, wobei die zweite Zeitkonstante mit einem festen Wert von $> 1 \text{ ns}$ vorgegeben wurde, um den Offset zu berücksichtigen. Am zeitlichen Nullpunkt wurde zudem der zusätzliche Beitrag der Instrumentenfunktion durch eine Gaußfunktion berücksichtigt.

Für die Ursprungsbande des S_1 -Zustands wurde ein schneller Abfall mit einer Lebensdauer von $\tau = (14.1 \pm 1.4) \text{ ps}$ ermittelt (oberer Graph in Abb. 6.5). Nach einer Verzögerungszeit von etwa 40 ps ist das Messsignal auf einen konstanten

Wert abgefallen, der noch deutlich über dem Ausgangssignal bei < 0 ps liegt. Eine zugehörige zweite Zeitkonstante konnte aufgrund der Messungenauigkeit bei großen Verzögerungsstrecken nicht bestimmt werden. Anhand des konstanten Offsets auf der gemessenen Zeitskala wird von einer Lebensdauer $\tau_2 > 300$ ps ausgegangen.

Bei Anregung von höheren vibronischen Zuständen wird ein äquivalentes Verhalten beobachtet. So ergibt sich z.B. für die Bande bei $+308 \text{ cm}^{-1}$ (329.9 nm) eine Zeitkonstante von $\tau = (12.4 \pm 2.8)$ ps und für die Bande bei $+706 \text{ cm}^{-1}$ (326.7 nm) eine Zeitkonstante von $\tau = (15.1 \pm 1.9)$ ps. Ein langlebiger Offset ist auch bei diesen Messungen deutlich zu erkennen.

Die Lebensdauer τ liegt somit im Rahmen der Fehler konstant bei etwa 14 ps und hängt nicht wie bei NDCA von der Anregungsenergie ab. Die schnelle Deaktivierung von isoliertem Me-NI in Kombination mit dem signifikanten Offset spricht für eine effektive Deaktivierung in einen Triplett-Zustand.

6.5 Rechnungen und Simulationen zur Moleküldynamik

Die in diesem Kapitel enthaltenen Rechnungen und Simulationen zu Me-NI wurden freundlicherweise von Jens Petersen analog zu den Simulationen an NDCA durchgeführt. Die verwendeten Methoden und Programmpakete wurden bereits in Kapitel 5.5 beschrieben.

Auch für Me-NI wurde zunächst anhand einer Surface-Hopping-Dynamik unter Verwendung des TFS-Verfahrens die nicht-adiabatische Relaxation des S_1 -Zustands in den Grundzustand untersucht.

In Abbildung 6.6 sind die Ergebnisse der Surface-Hopping-Dynamik für Me-NI bei 30 K und 300 K graphisch dargestellt. Bei kalten Molekülen mit geringer Schwingungsenergie ist innerhalb der Simulation keine Veränderungen der Population festzustellen. Bei einer vorgegebenen Temperatur von 300 K hingegen wird erneut eine teilweise Deaktivierung über eine konische Durchschneidung (CI) beobachtet. Allerdings erfolgt bei Me-NI der Wechsel der Moleküle in den S_0 -Zustand überwiegend innerhalb der ersten zwei Pikosekunden. Anschließend bleibt die Besetzung des S_1 -Zustands auf der Skala von 20 ps nahezu konstant auf einem hohen Level von 70-80 %.

Daraus lässt sich ableiten, dass auch bei Me-NI zwischen dem S_0 - und S_1 -

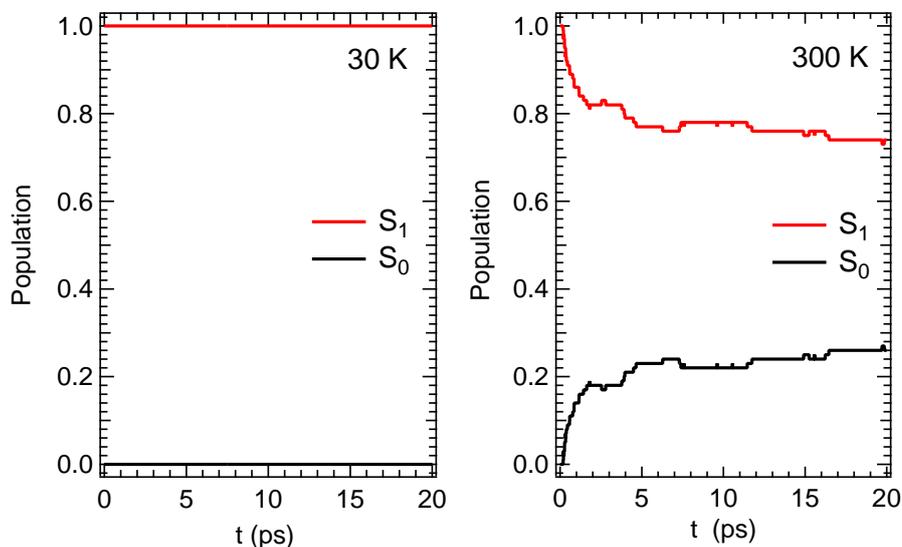


Abbildung 6.6: Zeitabhängige Population des S₁- und S₀-Zustands von isoliertem Me-NI während einer simulierten nicht-adiabatischen Relaxation (vgl. Kap. 5.5). Die Startbedingungen wurden so gewählt, dass sie einer Temperatur von 30 K bzw. 300 K entsprechen.

Zustand eine konische Durchschneidung erreicht werden kann. Dies ist aber lediglich bei ausreichend vorhandener Schwingungsenergie für einen kurzen Moment nach der Anregung möglich. Eine Erklärung dafür könnte eine schnelle Schwingungsumverteilung (IVR) liefern, welche die vorhandene Überschussenergie im angeregten Zustand so umverteilt, dass eine Deaktivierung über die CI erschwert wird. Aus der Simulation ergibt sich ausgehend vom Ursprung des S₁-Zustands eine Energiebarriere von 0.5-0.6 eV, welche zum Erreichen der CI überwunden werden muss. Von einem starken Einfluss der CI auf die Dynamik der Me-NI-Moleküle in der Gasphase ist auf Grundlage der Simulation nicht auszugehen.

Die nicht-adiabatische Kopplung zwischen dem S₀- und S₁-Zustand ohne Erreichen einer CI beträgt nach Simulationen der Surface-Hopping-Dynamik bei 300 K etwa 6 cm⁻¹. Für tiefere Temperaturen wird, ähnlich wie bei NDCA, eine noch geringere Kopplungskonstante erwartet. Als Folge der vergleichsweise schwachen Kopplung sollte somit eine Deaktivierung des S₁-Zustands über in-

nere Umwandlung (IC) sehr langsam erfolgen, was auch in der Simulation der nicht-adiabatischen Relaxation bei 30 K deutlich wird.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse ist bei Me-NI vor allem die Deaktivierung des S_1 -Zustands über einen ISC-Übergang in die Triplet-Umgebung von Interesse. Zur Simulation eines entsprechenden Deaktivierungsprozesses wurden die Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem ersten angeregten Singulett-Zustand und den vier niedrigst liegenden Triplet-Zuständen berechnet (vgl. Kap. 5.5). Die resultierenden Matrixelemente von Me-NI in S_1 -Geometrie sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.4: Matrixelemente der Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem ersten angeregten Singulett-Zustand und benachbarten Triplet-Zuständen von Me-NI. Die Werte wurden für DFT-optimierte Geometrien des S_1 -Zustands mit der CAS-MRCI Methode berechnet und haben die Einheit cm^{-1} .

elektr. Zustand	S_0 (${}^1A'$ $\pi\pi^*$)	S_1 (${}^1A'$ $\pi\pi^*$)
T_1 (${}^3A'$ $\pi\pi^*$)	$< 10^{-5}$	0
T_2 (${}^3A'$ $\pi\pi^*$)	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-2}$
T_3 (${}^3A'$ $\pi\pi^*$)	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$
T_4 (${}^3A''$ $n\pi^*$)	46	15

Aus den Ergebnissen zeigt sich, ähnlich wie bei NDCA, eine besonders hohe Kopplung zwischen dem T_4 (${}^3A''$ $n\pi^*$)-Zustand und den Singulett-Zuständen S_0 und S_1 , welche beide ${}^1A'$ $\pi\pi^*$ -Zustände sind. Die übrigen Spin-Bahn-Kopplungen sind vernachlässigbar gering. Damit bestätigt sich auch hier die Gültigkeit der El-Sayed-Regeln, da besonders $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$ -Übergänge bevorzugt auftreten. Ein Übergang vom S_1 -Zustand in tiefer liegende $\pi\pi^*$ -Triplet-Zustände ist somit auf Grundlage der schwachen Spin-Bahn-Kopplung sehr unwahrscheinlich.

Nach einem Übergang in den T_4 -Zustand ist eine schnelle Relaxation zu den tiefer liegenden Triplet-Zuständen zu erwarten. Ergänzende Simulationen der Surface-Hopping-Dynamik innerhalb der Triplet-Umgebung zeigen insbesondere zwischen dem T_2 -, T_3 - und T_4 -Zustand eine hohe nicht-adiabatische Kopplung mit Werten von 190-590 cm^{-1} . Die durchschnittlichen Matrixelemente aus der Simulation sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst.

Abschließend wurde auch für Me-NI eine Simulation der Populationsdynamik

Tabelle 6.5: Durchschnittliche nicht-adiabatischen Kopplung zwischen den ersten vier Triplett-Zuständen von Me-NI. Die Werte stammen aus einer Surface-Hopping-Dynamik in der Triplett-Umgebung. Alle Werte sind in cm^{-1} angegeben.

elektr. Zustand	T_1 (${}^3A'$ $\pi\pi^*$)	T_2 (${}^3A'$ $\pi\pi^*$)	T_3 (${}^3A'$ $\pi\pi^*$)
T_2 (${}^3A'$ $\pi\pi^*$)	61	-	590
T_3 (${}^3A'$ $\pi\pi^*$)	40	590	-
T_4 (${}^3A''$ $n\pi^*$)	29	190	550

mik des S_1 -Zustands durchgeführt, bei der ein möglicher ISC-Übergang in die Triplett-Umgebung mit einem IC-Prozess in den elektronischen Grundzustand direkt in Konkurrenz treten sollte.

Für diese Modellrechnung wurde Me-NI in der Geometrie des S_1 -Zustands optimiert. Verwendet wurde die berechnete nicht-adiabatische Kopplung von 6 cm^{-1} zwischen dem S_0 - und S_1 -Zustand sowie eine Spin-Bahn-Kopplung zwischen S_1 - und T_4 -Zustand von 15 cm^{-1} (vgl. Tab. 6.4) für einen möglichen ISC-Prozess. Zudem wurden die nicht-adiabatischen Kopplungswerte aus Tabelle 6.5 für die Deaktivierung innerhalb der Triplett-Umgebung berücksichtigt, um einen theoretisch möglichen $T_4 \rightarrow S_1$ -Rücktransfer auszuschließen. Die Größenordnung der zeitlichen Fluktuationen der Kopplungs- und Energiewerte sind ebenfalls mit der NDCA-Simulation vergleichbar (siehe Abb. 5.12a) und b)).

Die in Abbildung 6.7 dargestellte Modellrechnung zeigt die Populationsdynamik der Zustände S_1 , S_0 sowie die Summe der Triplett-Zustände T_{1-4} . Die Besetzung des S_1 -Zustands nimmt dabei auf der Zeitskala von 50 ps gleichmäßig auf etwa 55 % ab, während die Population der Triplett-Zustände in gleicher Weise auf 45 % ansteigt. Ein Populationstransfer zum elektronischen Grundzustand wird nicht beobachtet. Die Simulation erfolgte in der Grundzustands-Geometrie des S_1 -Zustands und basiert somit auf den relaxierten Energieniveaus nach der elektronischen Anregung. Ausgehend von der Modell-Rechnung dominiert der ISC-Prozess vom S_1 - in den T_4 -Zustand die Deaktivierung und kann mit einer Zeitkonstante von 50-60 ps beschrieben werden.

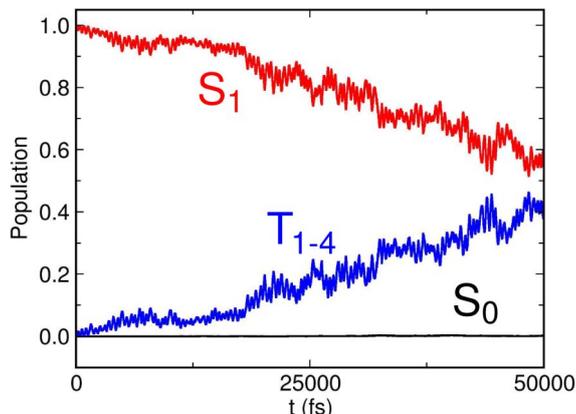


Abbildung 6.7: Modell-Rechnung der Populationsdynamik zur Deaktivierung des ersten angeregten Singulett-Zustands von Me-NI. Berücksichtigt wurden die nicht-adiabatischen Kopplungen innerhalb der Singulett- und Triplett-Umgebung sowie die Spin-Bahn-Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen mit unterschiedlicher Spin-Multiplizität.

6.6 Diskussion und Zusammenfassung

Die mit dem ps-Lasersystem durchgeführten Messungen von Me-NI im gekühlten Molekularstrahl ergaben ein strukturiertes REMPI-Spektrum des ersten angeregten Singulett-Zustands im Bereich von 320 - 340 nm. Dabei sind die ersten vier vibronischen Zustände gut aufgelöst, während sich die höheren Schwingungsbanden nur leicht von einem breiten Hintergrundsignal abheben. Die Lebensdauer des S_1 -Zustands bleibt für verschiedene Anregungsenergien konstant bei $\tau \approx 14$ ps. Eine weitere Zeitkonstante mit mindestens 300 ps wird durch einen Offset in den Delay-Scans angedeutet.

Eine Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden ist leider nicht ohne weiteres möglich, da nur wenige niederenergetische Schwingungsbanden aufgelöst sind. Aus DFT-Rechnungen ergeben sich jedoch keine totalsymmetrischen Schwingungsmoden mit vergleichbaren Energien von unter 380 cm^{-1} . Die relative Lage der ersten vier Banden ist bei Me-NI aber erwartungsgemäß ähnlich zu NDCA mit einer geringen Verschiebung zu niedrigeren Energien.

Die verbreiterte Bandenstruktur könnte durch die frei rotierbare Methylgruppe von Me-NI zustande kommen. Die Energiebarriere für die freie Rotation be-

trägt nach eigenen DFT-Rechnungen (B3LYP, 6-311G**) lediglich 3 meV. Diese Energie sollte auch bei kalten Molekülen mit etwa 30 K, spätestens aber nach der elektronischen Anregung, leicht überwunden werden.

Aus den Simulationen der Moleküldynamik von Me-NI geht hervor, dass bei tiefen Temperaturen eine direkte Deaktivierung des S_1 - in den S_0 -Zustand auf der ps-Zeitskala keine Rolle spielt. Bei Raumtemperatur kann aber auch hier für einen kurzen Moment nach der Anregung eine konische Durchschneidung mit dem S_0 -Zustand erreicht werden, was mit einer Relaxation von 20-30 % der Zustände einhergeht. Ein Einfluss der CI auf die Dynamik der kalten Moleküle in der Gasphase ist allerdings eher unwahrscheinlich.

Die Modell-Rechnung zur Deaktivierung des S_1 -Zustands macht deutlich, dass der ISC-Prozess in den $n\pi^*$ T_4 -Zustand einen bevorzugten Übergang darstellt und auf einer Zeitskala von <100 ps stattfindet.

Dies deckt sich auch mit Literaturdaten aus Flüssigphasen-Messungen, aus welchen hervorgeht, dass Me-NI in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan eine sehr hohe Quantenausbeute für den ISC-Übergang $S_1 \rightarrow T_x$ aufweist ($\Phi_{ISC} \approx 1$).[149] Mit der Annahme, dass sich in unpolarer Lösung die Lage der elektronischen Zustände nicht wesentlich von der Lage im isolierten Molekül unterscheidet, ist auch für die Gasphasen-Messungen Intersystem Crossing der bevorzugte Übergang für die Deaktivierung des S_1 -Zustands.

Die Positionen der elektronischen Zustände von Me-NI in S_1 -Geometrie zeigen, dass ein effektiver ISC-Übergang in den T_4 -Zustand möglich ist. Der zugehörige Übergang $^1A'$ ($\pi\pi^*$) \rightarrow $^3A''$ ($n\pi^*$) stellt einen erlaubten Deaktivierungspfad dar. Den DFT-Rechnungen zufolge beträgt der Energieunterschied zwischen diesen Zuständen in S_1 -Geometrie lediglich $\Delta E_{S_1, T_4} = 0.22$ eV. Folglich wird für diesen Übergang ein großer Franck-Condon-Faktor erwartet, was zusammen mit der moderaten Spin-Bahn-Kopplung nach *Fermis Goldener Regel* zu einer hohen Übergangsrate k_{ISC} führt. Die beobachteten Lebensdauern des S_1 -Zustands von Me-NI in der Gasphase passen in dieses Bild.

Vergleich der Dynamik mit NDCA

Während die Dynamik der Deaktivierung bei NDCA von der Menge der vorhandenen Schwingungsenergie abhängig ist und sich somit die Lebensdauern der

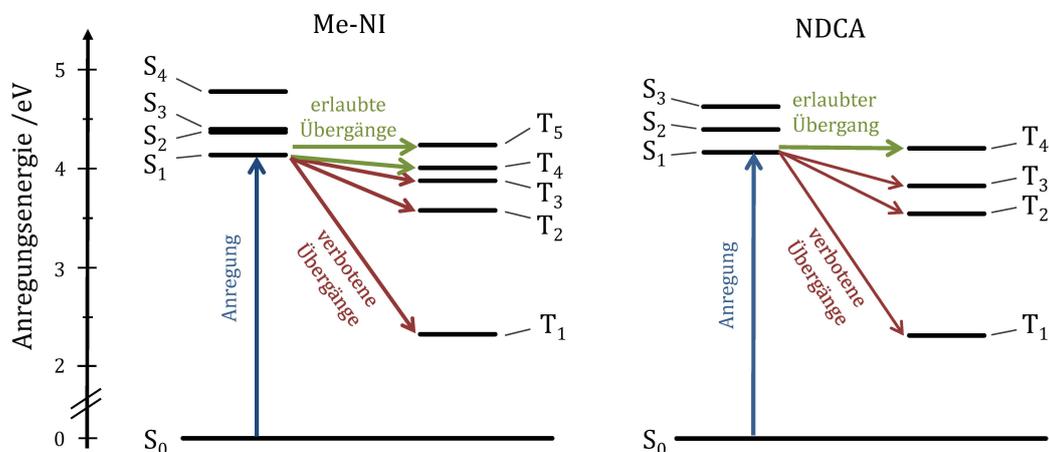


Abbildung 6.8: Vergleich der Positionen der elektronischen Zustände von Me-NI und NDCA in S_1 -Geometrie.

vibronischen S_1 -Zustände erheblich voneinander unterscheiden, ist bei Me-NI keine Abnahme der Lebensdauer bei höherer Anregungsenergie festzustellen. Demnach spielt bei Me-NI das Überwinden einer Energiebarriere keine große Rolle und die Übergangsraten für den Bandenursprung sind identisch mit den Raten für höhere vibronische Zustände. Zudem unterscheiden sich die Lebensdauern bei Anregung des 0-0-Übergangs erheblich voneinander. Mögliche Ursachen für die unterschiedliche Dynamik werden hier kurz diskutiert.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Dynamiken von Me-NI und NDCA ist ein Vergleich der Energiediagramme hilfreich, welche in Abbildung 6.8 dargestellt sind. Nach Anregung in den Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustands ist es für beide Moleküle legitim, ein Erreichen der konischen Durchschneidungen zu vernachlässigen, da keine ausreichende Überschussenergie vorhanden ist. Für die Geschwindigkeit der strahlungslosen Deaktivierung sind somit die Übergangsraten der möglichen ISC-Prozesse entscheidend. Für NDCA liegen der S_1 - und der T_4 -Zustand im Rahmen der Rechnungen etwa bei gleicher Energie ($\Delta E = 0.04$ eV). Der ISC-Übergang ist durch die ausreichend hohe Spin-Bahn-Kopplung der elektronischen Zustände zwar möglich, doch kann im T_4 -Zustand nur eine geringe Zustandsdichte von Schwingungsbanden ρ_E vorliegen. Die Übergangsrate wird dadurch nach *Fermis Goldener Regel* limitiert.

Für Me-NI beträgt der Abstand zum benachbarten T_4 -Zustand hingegen 0.13 eV, was einer Schwingungsenergie von ca. 1000 cm^{-1} entspricht. Bei dieser Energie ist bereits eine deutlich größere Zustandsdichte im Triplett-Zustand zu erwarten. Zusätzlich ergeben sich aus den Rechnungen für Me-NI etwas höhere Spin-Bahn-Kopplungswerte zwischen dem S_1 und dem T_4 -Zustand. Ein Übergang in die Triplett-Umgebung ist daher für Me-NI bereits ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustands gut möglich.

Die unterschiedlichen Übergangsraten im Schwingungsgrundzustand von NDCA und Me-NI sind damit erklärbar. Es bleibt jedoch die Frage offen, warum für die S_1 -Lebensdauer τ bei Me-NI trotz höherer Schwingungsanregung konstante Werte ermittelt werden, während bei NDCA eine starke Abhängigkeit von der Schwingungsanregung festgestellt wurde. Dadurch, dass bei beiden Molekülen die Existenz einer konischen Durchschneidung in den Simulationen bestätigt wurde, ist auch für Me-NI ein Einfluss auf die Moleküldynamik zu erwarten.

Die Energiebarriere bis zur konischen Durchschneidung für NDCA und Me-NI im S_1 -Zustand wird anhand der Simulationen auf 0.7-0.9 eV bzw. 0.5-0.6 eV geschätzt. Dennoch scheint der Einfluss der CI für Me-NI gering zu sein, während er bei den Gasphasen-Messungen von NDCA sowie im Rahmen der Surface-Hopping-Dynamik stark auf die Deaktivierung des ersten angeregten Singulett-Zustands einwirkt.

Es ist somit davon auszugehen, dass auch bei Me-NI bei ausreichend hoher Anregung die CI-Energiebarriere überwunden werden kann und entsprechend die Übergangsrate für die innere Umwandlung k_{IC} anwächst. Da sich die effektive Deaktivierungsrate des S_1 -Zustands additiv aus den einzelnen Raten zusammensetzt

$$k_{eff} = k_{ISC} + k_{IC} + k_{FL} \quad (6.1)$$

wird die Lebensdauer von der größten Übergangsrate dominiert. Kleine Übergangsraten wie z.B. für Fluoreszenz k_{FL} können bei Lebensdauern im ps-Bereich vernachlässigt werden.

Für Me-NI ist die ISC-Rate deutlich höher als bei NDCA, sodass ein zusätzlicher Beitrag durch Erreichen einer konischen Durchschneidung die Deaktivierung kaum beschleunigt.

7 1,4,5,8-Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid (NTCDA)

7.1 Einleitung

Das organische Molekül 1,4,5,8-Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid (NTCDA) ist ähnlich strukturiert wie das in Kapitel 5 untersuchte Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (NDCA), weist allerdings auf beiden Seiten der Naphthalin-Einheit eine Carbonsäureanhydrid-Gruppe auf und hat damit eine höhere Symmetrie. Die Strukturformel ist in Abbildung 7.1 aufgezeichnet. Mit einer Masse von 268 amu hat es einen entsprechend hohen Schmelzpunkt oberhalb von 300 °C und geht daher nur schwer in die Gasphase über. Beim Aufdampfen auf gut definierte Oberflächen bildet NTCDA dank seiner

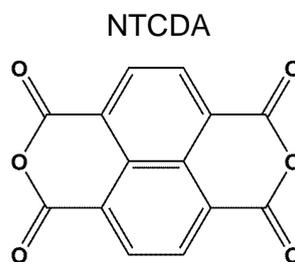


Abbildung 7.1: Chemische Strukturformel von NTCDA

Symmetrie sehr glatte und gleichmäßige Schichten aus. Aufgrund seiner guten Elektronen-Leitfähigkeit ist NTCDA zudem ein interessantes Molekül für diverse Anwendungen in der organischen Elektronik. In dünnen Schichten wird NTCDA zum Beispiel für organische n-dotierte Halbleiter, in Dünnschicht-Transistoren oder in organischen p-i-n-Solarzellen verwendet.[111, 112]

Diese Anwendungen führten dazu, dass die physikalischen und chemischen

Eigenschaften von dünnen NTCDA-Schichten detailliert mit Röntgenabsorptions- und Photoelektronen-Spektroskopie untersucht wurden.[155–157] Darüber hinaus wurde auch das Interesse von theoretischen Studien geweckt, die darauf abzielten, die Absorptions- und Emissionsprozesse durch Rechnungen nachzuvollziehen.[158–160] Um die dynamischen Prozesse von elektronischer bzw. vibronischer Anregung auf einer molekularen Basis zu verstehen, eignen sich theoretische Simulationen in besonderer Weise. Allerdings werden für ein umfassendes Verständnis auch experimentelle Vergleichsstudien der Moleküldynamik benötigt. Für diesen Zweck sind zeitaufgelöste Experimente mit isoliertem NTCDA nötig, bei denen Umgebungseinflüsse keine Rolle spielen. Vergleichbare Experimente sind in der Literatur bisher nicht zu finden, höchstwahrscheinlich weil NTCDA aufgrund seines hohen Schmelzpunkts einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzt. Dennoch wurde erst vor kurzem die Ionisierungsenergie von isoliertem NTCDA auf 9.66 eV bestimmt.[123, 161]

In diesem Kapitel werden die mit Pikosekunden-Laserpulsen durchgeführten zeitaufgelösten Messungen von NTCDA im gekühlten Molekularstrahl vorgestellt. Zum Vergleich wurde in einem weiteren Experiment die Dynamik von NTCDA in unpolarem Lösungsmittel mit transienter Absorptionsspektroskopie (TA) untersucht.

Über Teile dieser Arbeit wurde bereits in der Veröffentlichung *“Time-Resolved Study of 1,8-Naphthalic Anhydride and 1,4,5,8-Naphthalene-tetracarboxylic Dianhydride“* berichtet, die 2015 im *Journal of Physical Chemistry A* publiziert wurde.[119]

7.2 Rechnungen zur Lage der elektronischen Zustände

Auch für NTCDA wurde zunächst die Lage der elektronischen Zustände mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) bestimmt. Dazu wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Mitrić (Institut für Theoretische Chemie) die Molekülstruktur im Grundzustand optimiert und die Übergangsenergien mit Hilfe des CAM-B3LYP-Funktional in Kombination mit einem def2-TZVP Basissatz berechnet.[120–122] Die resultierenden Anregungsenergien für isoliertes NTCDA sowie die Symmetrie der Übergänge sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Der niedrigste angeregte Singulett-Zustand wird den Rechnungen zufolge bei

Tabelle 7.1: Vertikale Anregungsenergie der tiefliegenden elektronischen Zustände von isoliertem NTCDA.

Singulett-Zustände /eV		Triplett-Zustände /eV	
$^1B_{1u} (\pi\pi^*)$	3.84	$^3B_{1u} (\pi\pi^*)$	2.03
$^1B_{2u} (\pi\pi^*)$	4.12	$^3B_{2u} (\pi\pi^*)$	3.27
$^1B_{2g} (n\pi^*)$	4.27	$^3B_{3g} (\pi\pi^*)$	3.43
$^1B_{3u} (n\pi^*)$	4.40	$^3B_{2g} (n\pi^*)$	3.89
		$^3B_{3u} (n\pi^*)$	3.99

3.84 eV (323.1 nm) erreicht und besitzt eine ausreichende Oszillatorstärke von $f = 0.31$. Da NTCDA eine D_{2h} -Symmetrie aufweist, sind die unteren beiden Übergänge in A $^1B_{1u}$ und B $^1B_{2u}$ mit $\pi^* \leftarrow \pi$ Charakter Dipol-erlaubt. Die darüber liegenden Zustände C $^1B_{2g}$ und D $^1B_{3u}$ haben hingegen $n^* \leftarrow \pi$ Charakter und besitzen nur eine sehr geringe Oszillatorstärke. In der Literatur wurden mit TD-DFT-Rechnungen vergleichbare vertikale Anregungsenergien für NTCDA bestimmt (B3LYP/aug-cc-pVDZ), diese weichen jedoch aufgrund der dort berücksichtigten Stabilisierung durch Lösungsmittel um etwa 0.5 eV von den hier präsentierten Werten ab.[162]

Wie in Abbildung 7.2 veranschaulicht, liegen unterhalb und leicht oberhalb des ersten angeregten Singulett-Zustands eine Reihe von Triplett-Zuständen, welche bei der Deaktivierung des Moleküls eine wichtige Rolle spielen können. Dabei sind, wie auch bei NDCA (vgl. Kapitel 5), Übergänge in die unterhalb liegenden Triplett-Zustände mit $\pi\pi^*$ -Charakter nach den El-Sayed-Regeln verboten, während eine Deaktivierung in die leicht oberhalb liegenden Triplett-Zustände mit $n\pi^*$ -Charakter erlaubt sind. Die möglichen Übergänge sind in Abbildung 7.2 mit grünen und roten Pfeilen gekennzeichnet.

Die Energielücke zwischen dem S_1 -Zustand und dem benachbarten $^3B_{2g}$ -Zustand beträgt hier lediglich 0.05 eV. Und auch zu dem etwas höher liegenden $^3B_{3u}$ -Zustand ist der Abstand mit 0.15 eV noch sehr gering. Demzufolge ist für isoliertes NTCDA ein effektiver Intersystem Crossing-Prozess zu erwarten.

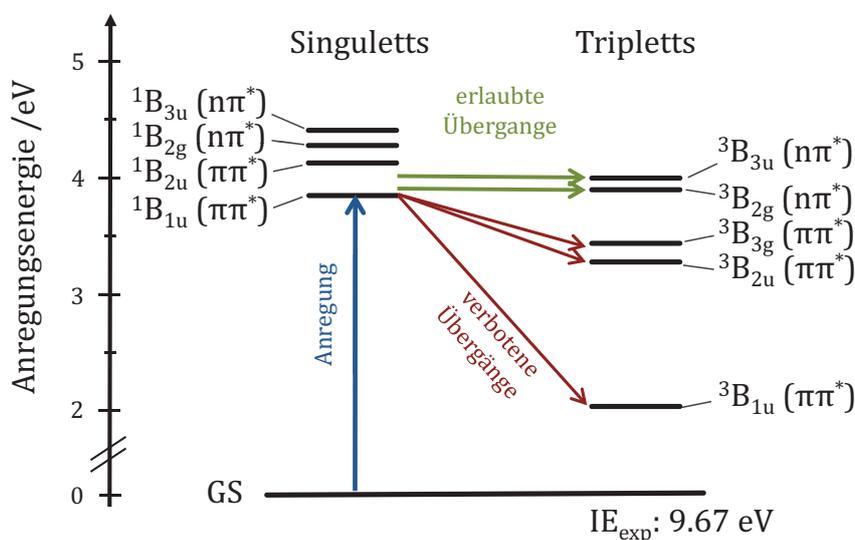


Abbildung 7.2: Elektronische Zustände von isoliertem NTCDA in S_0 -Geometrie aus TD-DFT-Rechnungen.

7.3 Gasphasen-Messungen

Die Ionisierungsenergie von isoliertem NTCDA wurde in früheren Arbeiten mittels UV-Photoelektronenspektroskopie zu 9.67 eV [123] bzw. mittels Schwellen-Photoelektronenspektroskopie zu 9.66 eV [161] bestimmt. Entsprechend werden zur Ionisation von NTCDA aus dem Grundzustand, ausgehend von einem Wellenlängenbereich von 260-385 nm, drei Photonen benötigt.

7.3.1 Messparameter

Für die Gasphasen-Messungen von NTCDA ($C_{14}H_4O_6$, 268.2 g/mol) wurden Proben von ABCR mit einer Reinheit von 97 % bezogen. Zudem wurden teilweise auch Messungen mit einer Probe von Sigma-Aldrich durchgeführt. Die Herausforderung bei der Erzeugung eines gepulsten Molekularstrahls mit NTCDA bestand darin, einen ausreichend hohen Dampfdruck zu erzeugen, um ein messbares Ionensignal zu generieren. Erschwert wurde dies durch den hohen Schmelzpunkt der Verbindung, der in der Literatur mit $T_M > 270$ °C angegeben

ist.[163] Die Temperatur der Feststoffquelle konnte zwar prinzipiell auf 300 °C geheizt werden, allerdings wurde die Quelle daraufhin sehr schnell undicht, da sämtliche Teflonabdichtungen dabei aufgeweicht wurden. Zudem setzte die Elektronik des Pulsventils bei zu hohen Temperaturen zeitweise aus. Um dennoch einen Molekularstrahl von NTCDA zu erzeugen, wurde die Feststoffquelle auf 260-280 °C geheizt und mit sehr niedrigem Hintergrunddruck des Trägergases ($p \approx 300$ mbar) gemessen. Dazu wurde an der Gaszuleitung des Messflansches zusätzlich eine Drehschieberpumpe angeschlossen und der Vordruck über ein Regelventil eingestellt. Das Ergebnis stellte einen Kompromiss aus einer rein effusiven Methode ohne Trägergas und einem gekühlten Molekularstrahl dar. Alle verwendeten Messparameter für die Experimenten an NTCDA im Molekularstrahl sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Übersicht der verwendeten Messparameter zu den REMPI-Messungen an isoliertem NTCDA

Vorkammer		Hauptkammer	
Probenheizung	260-280 °C	V_{Repeller}	2000 V
Skimmer-Abstand	30-40 mm	$V_{\text{Extractor}}$	1500 V
Skimmer-Öffnung \odot	1.5 mm	MCP-Spannung	-2.90 kV
Druck	$1-2 \times 10^{-5}$ mbar	Druck	4×10^{-7} mbar
Pulsventildüse \odot	1.0 mm	Anregepuls	40-80 μJ
Ar-Druck	300 mbar	Abfragepuls	≈ 300 μJ
Delay Pulsventil	$T_0 + 99.0$ ms	Delay MCPs	$T_0 + 1.45$ ms

7.3.2 NTCDA Massenspektrum

Mit der oben beschriebenen Methode konnte in einem Einfarben-REMPI mit leicht fokussierten ps-Pulsen (Brennweite 1000 mm) ein *Time-of-Flight* Massenspektrum von NTCDA aufgezeichnet werden, das in Abbildung 7.3 dargestellt ist. Das Ionensignal des NTCDA-Kations ist darin bei $m/z = 268$ bzw. bei einer Flugzeit von 13.2 μs zu erkennen. Das Massenspektrum zeigt neben dem Ionensignal von NTCDA einige Fragmente mit relativ großer Masse. Das Signal bei $m/z = 224$ konnte dabei eindeutig als charakteristisches Fragment von NT-

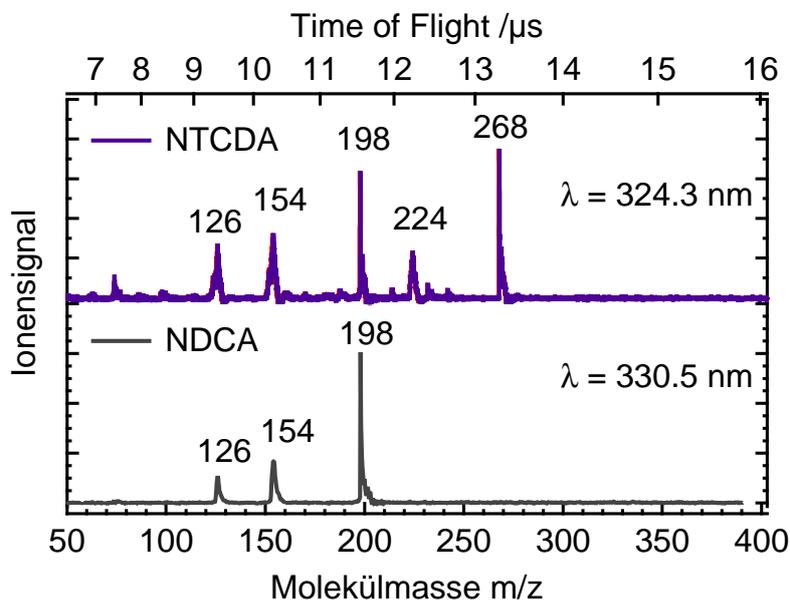


Abbildung 7.3: Time-of-Flight Massenspektrum einer NTCDA-Probe und von reinem NDCA. Die Ionensignale mit 268 und 224 amu sind NTCDA zuzuordnen während die Signale bei 126, 154 und 198 amu von NDCA stammen, was als Verunreinigung in der Probe enthalten ist.

CDA identifiziert werden, das durch dissoziative Photoionisation unter Abgabe von CO_2 entsteht.[161] Zum Vergleich wurde ein TOF-Massenspektrum von NTCDA mit ns-Pulsen von 118 nm (in Xe-Gas erzeugte 9. Harmonische eines Nd:YAG-Feststofflasers) aufgenommen (vgl. Abb. 7.4). Die Energie eines Photons von über 10.5 eV genügte, um NTCDA mit einem einzelnen Photon zu ionisieren. Die Ionensignale bei 286 und 224 amu des Massenspektrums zeigten dabei ähnliche Intensitäten wie bei der Ionisation über einen REMPI-Prozess mit ps-Pulsen. Es wird daher trotz der geringen Signale von einem effektiven REMPI-Prozess ausgegangen.

Die im Spektrum auftauchenden Ionensignale bei 198, 154 und 126 amu stammen hingegen nicht von NTCDA, sondern von dem verwandten Molekül NDCA (vgl. Kap. 5), das sowohl in der Probe von ABCR als auch von Sigma-Aldrich als Verunreinigung vorlag. Das Massenspektrum von reinem NDCA ist zum Vergleich in Abbildung 7.3 mit identischer Skalierung aufgetragen. Da ND-

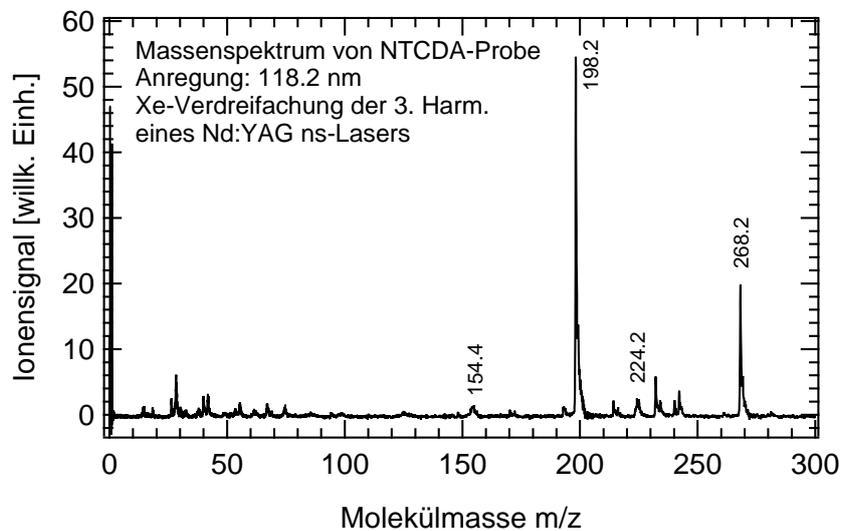


Abbildung 7.4: Massenspektrum einer NTCDA-Probe aufgenommen mit ns-Pulsen von 118 nm.

CA einen höheren Dampfdruck besitzt als NTCDA, wurde zu Beginn der Messungen ein großes Signal der Verunreinigung beobachtet. Im weiteren Verlauf wurden die Ionensignale von NDCA schwächer, während die Signale von NTCDA über einen langen Zeitraum konstant blieben.

7.3.3 REMPI-Spektrum

Im nächsten Schritt wurde mit den durchstimmbaren OPG-Pulsen und leichter Fokussierung (Sammellinse mit 1000 mm Brennweite) ein [1+2] REMPI-Spektrum von NTCDA im Bereich von 290-350 nm aufgenommen. Das resultierende Spektrum ist zusammen mit der Pulsenergie der Anregungswellenlänge in Abbildung 7.5 aufgetragen. Ausgehend von der Lage der berechneten elektronischen Zustände in Tabelle 7.1 ist damit eine Anregung in den ersten oder zweiten Singulett-Zustand (S_1 oder S_2) verbunden.

Das Spektrum selbst zeigt eine einzige breite Absorptionsbande und ist darüber hinaus recht unstrukturiert. Das Ionensignal ist bei 350 nm noch sehr schwach, steigt bei höheren Anregungsenergien aber deutlich an, bis es bei ca. 309 nm sein Maximum erreicht. Anschließend sinkt das Signal wieder bis zum

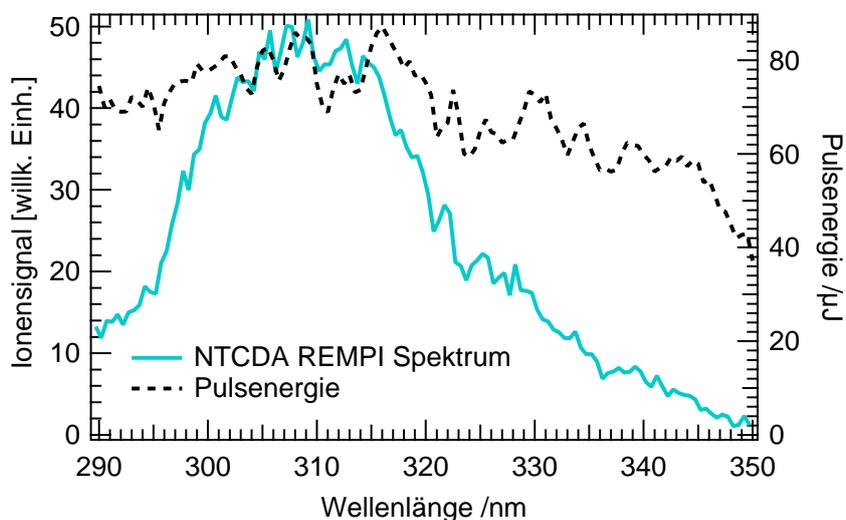


Abbildung 7.5: [1+2] REMPI-Spektrum von isoliertem NTCDA zusammen mit der Pulsenergie der Anregungswellenlänge.

Erreichen von 290 nm auf ein Viertel des Maximalwerts ab.

Beim Durchstimmen der Wellenlänge variiert die Pulsenergie leicht, was besonders bei unstrukturierten Spektren zu Verfälschungen führen kann. Daher ist das Verhalten der Pulsenergie in Abbildung 7.5 mit aufgetragen. Die Schwankungen sind im Bereich von 290 bis 320 nm noch gering, doch sinkt die Pulsenergie von 320 bis 345 nm leicht und bricht ab 345 nm deutlich ein. Oberhalb von 351 nm konnte aufgrund der geringen Pulsenergie kein Ionensignal beobachtet werden.

Demzufolge ist es mit diesen Messungen schwer möglich, den Ursprung der Bande zu bestimmen. Durch das Auftreten einer einzigen breiten Bande im Spektrum ist aber anzunehmen, dass die Dynamik von NTCDA von einem sehr schnellen Deaktivierungsprozess bestimmt wird, der mit dem ps-Lasersystem nicht aufgelöst werden kann.

7.3.4 Zeitaufgelöste Messungen

Die vertikale Anregungsenergie für den $A^1B_{1u} S_1$ -Zustand wurde von den TD-DFT-Rechnungen auf 3.84 eV (323.1 nm) bestimmt (vgl. Tab. 7.1). Eine An-

regung in den Schwingungs-Grundzustand des S_1 sollte entsprechend etwas niedriger liegen. Ein guter Anhaltspunkt bietet hier der Vergleich zu NDCA, wo der Ursprung des $A^1A_1 \leftarrow X^1A_1$ -Übergangs etwa 0.4 eV niedriger lag als die berechnete vertikale Anregungsenergie. Bei Annahme einer vergleichbaren Rotverschiebung bei NTCDA sollte die dritte Harmonische des Nd:YLF-Lasers mit 351 nm (3.53 eV) eine geeignete Anregungswellenlänge für den S_1 -Zustand sein.

Zeitaufgelöste Pump-Probe-Messungen wurden demnach in umgekehrter Anordnung durchgeführt, sodass die 351 nm mit hoher Pulsenergie von ca. 300 μJ , lediglich mit einem 300/-100-Teleskop gebündelt, den Anregepuls bildete. Für den Probepuls wurde eine ausreichend intensive Wellenlänge des OPGs (326.5 nm) mit leichter Fokussierung (1000 mm Brennweite) verwendet. In Abbildung 7.6 ist das Ergebnis des [1+2'] REMPI von NTCDA aufgetragen. Der

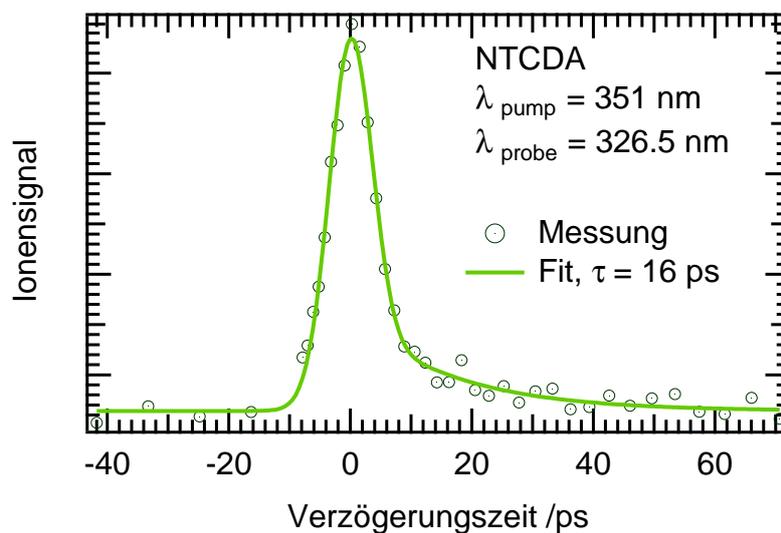


Abbildung 7.6: Delay-Scan von isoliertem NTCDA mit einer Anregungswellenlänge von 351 nm. Neben einer ausgeprägten gaußförmigen Instrumentenfunktion ist ein monoexponentieller Abfall von 16 ps zu erkennen.

gezeigte Delay-Scan setzt sich aus zwölf einzeln aufgenommenen Messungen zusammen, bei denen jeweils über 100 Sweeps gemittelt wurde. Die Fitfunktion beschreibt einen monoexponentiellen Abfall mit einer Lebensdauer von etwa 16 ps, gefaltet mit einer gaußförmigen Instrumentenfunktion ($\sigma = 5$ ps). Da die

Amplitude des exponentiellen Abfalls im Vergleich zur IRF klein ist, ergibt sich für die Zeitkonstante hier eine relativ große Unsicherheit von ca. 20 %.

Um sicherzustellen, dass es sich bei dem Delay-Scan mit der Anregungswellenlänge von 351 nm um ein [1+2'] REMPI handelt, wurde in einem weiteren Experiment die Pulsenergie des Anregepulses am zeitlichen Überlapp variiert. Das Ionensignal von NTCDA zeigte dabei eine lineare Abhängigkeit von der Pulsenergie (vgl. Abb. 7.7). Demzufolge ist die Zeitkonstante von $\tau \approx 16$ ps tatsächlich einem Deaktivierungsprozess des S_1 -Zustands zuzuordnen.

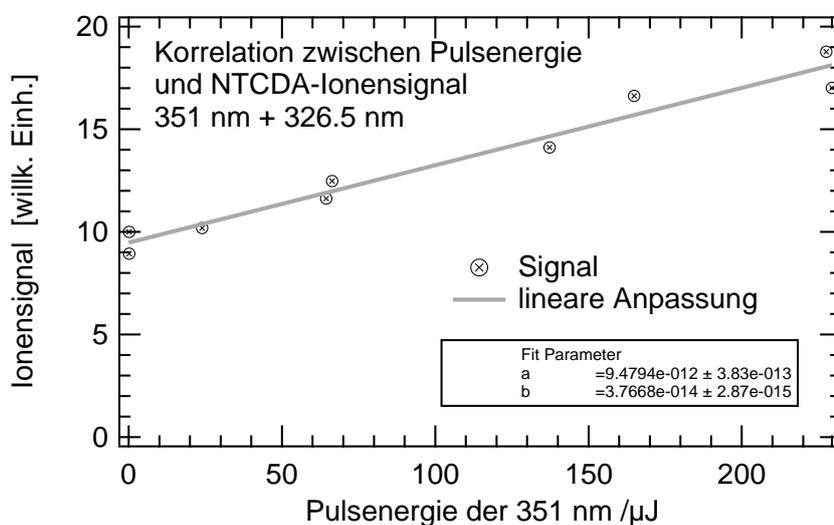


Abbildung 7.7: Ionensignal von NTCDA am Pump-Probe-Überlapp in Abhängigkeit der Pulsenergie des Anregepulses (351 nm).

Versuche, weitere Delay-Scans mit anderen Anregungswellenlängen im Bereich von 290-350 nm aufzunehmen, führten zu keinen messbaren Zeitkonstanten. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass die höheren vibronischen Zustände, offenbar ähnlich wie bei NDCA, deutlich schneller abfallen, sodass sie hier mit den verwendeten ps-Pulsen nicht aufgelöst werden konnten. Für Anregungswellenlängen im Bereich von 352 - 380 nm lieferte der OPG des Lasersystems leider keine ausreichend hohe Pulsenergie, um Messungen an NTCDA durchführen zu können.

7.4 Transiente Absorptionsspektroskopie

Um einen besseren Einblick in die sehr schnelle Dynamik von NTCDA zu bekommen, wurden auch hier zeitaufgelöste Messungen in Lösung mittels transientser Absorptionsspektroskopie (TA) durchgeführt. In dem bevorzugten Lösungsmittel Cyclohexan mit einer sehr schwachen Polarität ($E_T(30) = 30.7 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) ist NTCDA jedoch nahezu unlöslich, sodass hier auf das etwas polarere Lösungsmittel Toluol ($E_T(30) = 33.9 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$) zurückgegriffen wurde.¹ Die Vergleichbarkeit der Dynamik aus der TA mit den Ergebnissen der Gasphasen-Messungen ist hier nur eingeschränkt gegeben, sollte aber dennoch einige Hinweise über mögliche Deaktivierungspfade liefern.

Auch für NTCDA in Toluol wurde zunächst mit dem JASCO V-570 UV-Vis-Spektrometer ein Absorptionsspektrum aus dem Grundzustand aufgezeichnet, um geeignete Absorptionsbanden für die TA-Messungen zu finden. Das UV-Vis-Spektrum der NTCDA-Lösung ist in Abbildung 7.8 aufgetragen.

Die vibronische Bandenstruktur von NTCDA ist aus dem UV-Vis-Spektrum nur schwer abzulesen, da hier wie auch im REMPI-Spektrum hauptsächlich eine breite unstrukturierte Bande zu sehen ist. Das Absorptionsmaximum liegt allerdings bei 352 nm und ist damit gegenüber den Gasphasen-Messungen deutlich rotverschoben. Anhand der Form der Bande lassen sich die Positionen von zwei Schultern bei 330 nm und 366 nm abschätzen.

Auf Grundlage des Absorptionsspektrums wurden TA-Messungen bei Anregungswellenlängen von 366 nm, 352 nm und 330 nm durchgeführt. Die optische Dichte von NTCDA ist in diesem Bereich ausreichend hoch, um gute TA-Spektren aufzuzeichnen. In Abbildung 7.9 ist exemplarisch das TA-Spektrum von NTCDA nach Anregung mit 366 nm für ausgewählte Delay-Zeiten dargestellt.

Die schwarze Linie steht für die Transiente, bei der der Probepuls vor dem An-

¹Die empirische $E_T(30)$ -Skala beschreibt die Polarität von Lösungsmitteln und greift dabei auf den negativ solvatochromen Pyridinium-N-Phenolat-Betainfarbstoff $E_T(30)$ zurück. Anders als die bekannten physikalischen Größen wie der Dielektrizitätskonstante oder dem Dipolmoment umfasst die $E_T(30)$ -Skala sämtliche komplexe Wechselwirkungen der Solvation und eignet sich daher gut zur Einstufung von Lösungsmittelleffekten. In der Gasphase (d.h. ohne Lösungsmittel) ergibt sich ein $E_T(30)$ -Wert von $27.1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, Wasser hat auf dieser Skala einen Wert von $63.1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$. Die Werte lassen sich spektroskopisch über das langwelligste Absorptionsmaximum bestimmen.[164]

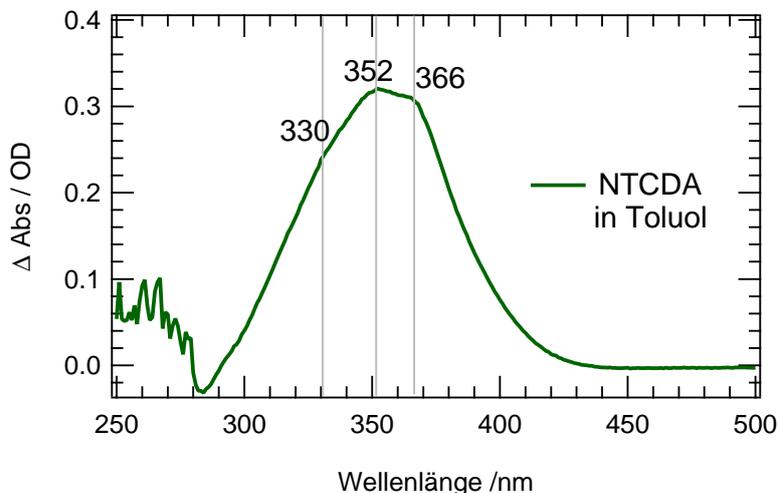


Abbildung 7.8: UV-Vis-Spektrum von NTCDA in Toluol. Die für die TA-Messungen ausgewählten Anregungswellenlängen sind durch vertikale Linien markiert.

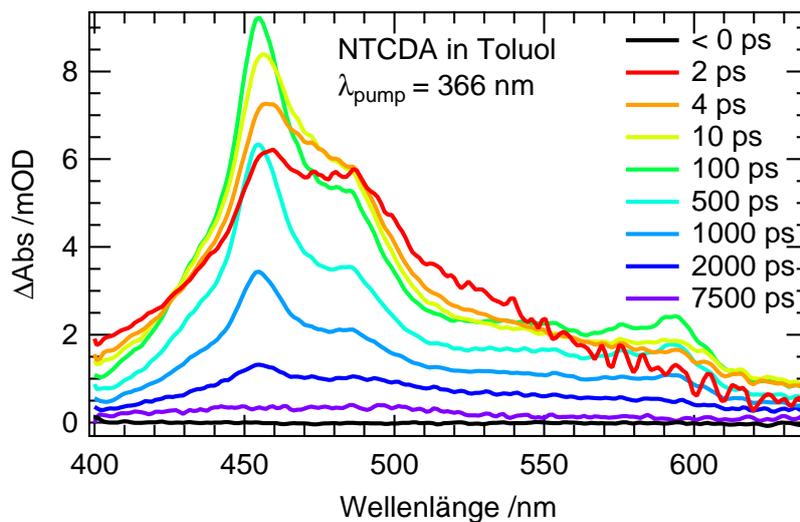


Abbildung 7.9: Ausgewählte Transienten der TA-Messungen von NTCDA in Toluol bei einer Anregung mit 366 nm.

regepuls die Küvette erreicht, und ist entsprechend für den gesamten Bereich gleich null. Sind beide Pulse zeitlich überlagert ($\Delta t = 0$), wird das transiente

Spektrum von der Instrumentenfunktion und einem kohärenten Artefakt dominiert, was aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet ist. Die Dynamik von NTCDA kann erst ab einigen 100 fs beobachtet werden, wenn das ungestörte Spektrum sichtbar wird. Unmittelbar nach der Anregung bildet sich eine Bande mit Maxima bei 460 nm und 486 nm heraus (rote Linie in Abb. 7.9). Das weitere Verhalten des Spektrums ist stark wellenlängenabhängig und kann in mehrere Teilbereiche gegliedert werden. Während das TA-Signal in den folgenden Pikosekunden in der Umgebung von 410 nm und 520 nm kontinuierlich abfällt, steigt es bei 460 nm sowie bei 590 nm parallel an, bis es nach etwa 30 ps ein Maximum erreicht. Das Maximum des TA-Spektrums verschiebt sich in dieser Zeitspanne minimal in Richtung kürzerer Wellenlängen ($\Delta\lambda_{max} \approx 5$ nm). In den folgenden 100 - 500 ps fällt das gesamte Spektrum deutlich ab, behält jedoch seine Struktur bei. Bis zum Erreichen der maximalen Verzögerungsstrecke von 7.5 ns lässt das TA-Signal weiter nach und die Bandenstruktur wird deutlich unschärfer. Die transienten Spektren mit den Anregungswellenlängen 352 nm und 330 nm unterscheiden sich optisch nicht von den in Abbildung 7.9 gezeigten Transienten.

Zur weiteren Auswertung der TA-Messungen wurde auch für NTCDA eine globale Anpassung mit Hilfe des Programms *Glotaran* durchgeführt.[78] Für eine Anpassung der Daten waren mindestens vier Zeitkonstanten nötig, die sich alle von der Instrumentenfunktion unterscheiden ließen. Durch das Auftreten von mehreren Artefakten in den Messungen waren die Datensätze im Bereich der Instrumentenfunktion allerdings unbrauchbar; daher wurden für die globale Anpassung nur Zeiten mit $\Delta t > 2$ ps verwendet. In Abbildung 7.10 ist der zeitliche Verlauf des TA-Spektrums zusammen mit der globalen Fitfunktion für drei ausgewählte Absorptionswellenlängen aufgetragen.

Anhand der logarithmischen Skala kann das zeitliche Verhalten des Spektrums gut nachvollzogen werden. Die globale Anpassungsfunktion spiegelt den Verlauf der TA-Messung über mehrere Größenordnungen sehr gut wieder und liefert vier Zeitkonstanten, welche in Tabelle 7.3 für alle drei Anregungswellenlängen zusammengefasst sind.

Für die Anregung mit 366 nm beträgt die kürzeste der vier Zeitkonstanten 3.43 ps und beschreibt für Zeiten < 10 ps in Abbildung 7.10 teilweise einen Anstieg des TA-Signals (TA(460 nm)) oder einen leichten Abfall (TA(420 nm)) und

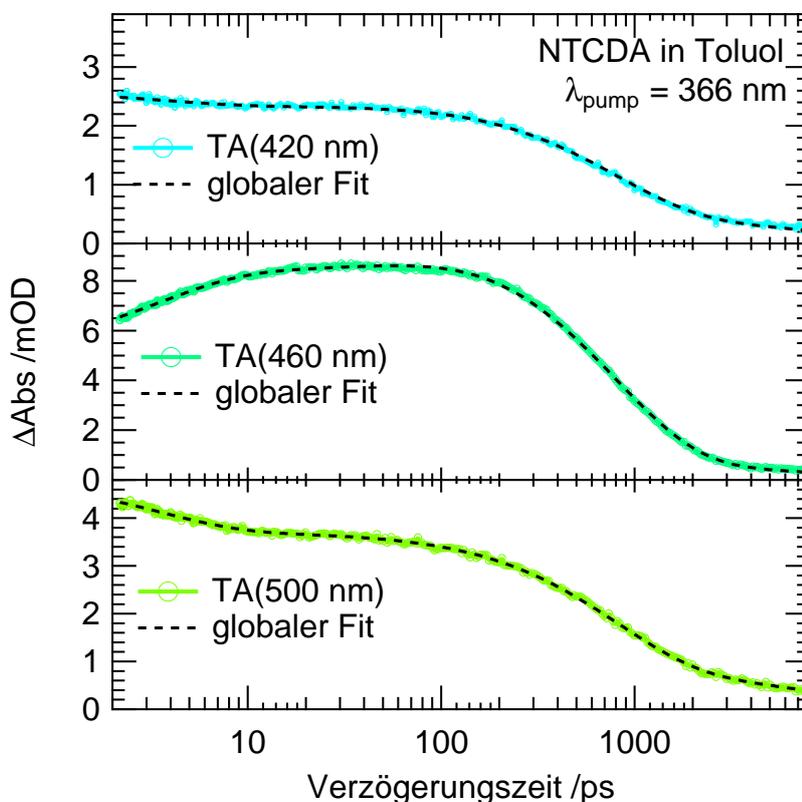


Abbildung 7.10: Zeitliches Verhalten des TA-Signals von NTCDA in Toluol für verschiedene Absorptionswellenlängen. Die Zeitskala ist logarithmisch dargestellt. Die gestrichelten Linien geben die globale Anpassungsfunktion des Spektrums mit vier Zeitkonstanten wieder.

TA(500 nm)). Auch dem zweiten Dynamikparameter mit 72.7 ps kann ein ähnliches Verhalten zugeordnet werden. Für die Transiente bei 460 nm wird im Bereich von 10-100 ps weiterhin ein leichter Anstieg und ein Maximum beobachtet, während für die Transienten bei 420 nm und 500 nm die Absorption konstant bleibt bzw. leicht abfällt. Ab einer Verzögerungszeit von 100 ps fällt das TA-Signal dann für alle gezeigten Transienten mit einer biexponentiellen Funktion deutlich ab, was den beiden längeren Zeitkonstanten mit $\tau_3 = 800 \text{ ps}$ und $\tau_4 = 11.2 \text{ ns}$ zuzuordnen ist.

Tabelle 7.3: Ergebnisse der globalen Anpassung der TA-Messungen von NTCDA in Toluol mit verschiedenen Anregungswellenlängen.

Anregung	366 nm	352 nm	330 nm
τ_1 /ps	3.43	3.57	2.14
τ_2 /ps	72.7	78.2	40.1
τ_3 /ps	800	816	851
τ_4 /ns	11.2	11.7	13.9

Bei der Anregung mit 352 nm sind kaum Unterschiede in der Dynamik im Vergleich zur Messung mit 366 nm auszumachen (vgl. Tab. 7.3). Auch bei der TA-Messung mit 330 nm, wo die resultierenden Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 um 40-50 % kleiner sind, liegen die Dynamikparameter noch in der gleichen Größenordnung. Die Wahl der Anregungsenergie hat daher keinen gravierenden Einfluss auf die Dynamik des gelösten NTCDA-Moleküls.

Ein interessantes Ergebnis ist jedoch die große Zahl von Zeitkonstanten, die für eine Anregung des S_1 -Zustands auf eine mehrstufige Deaktivierung über Triplet-Zustände schließen lässt. Im Hinblick auf die Gasphasen-Messungen, bei denen mit Pulsdauern von 5-8 ps gemessen wird, könnte die schnelle Zeitkonstante τ_1 in den zeitaufgelösten Messungen nicht beobachtet werden. Somit liefern auch die TA-Messungen von NTCDA einen Hinweis auf einen schnellen Zerfallsprozess, der aufgrund der mehrstufigen Deaktivierung höchstwahrscheinlich mit einem Intersystem Crossing (ISC) verbunden ist.

7.5 Diskussion und Zusammenfassung

Durch eine Reduzierung des Argon-Hintergrunddrucks auf etwa 300 mbar war es möglich, isoliertes NTCDA in einem gepulsten Molekularstrahl mit mittelmäßiger Abkühlung zu vermessen. Das aufgenommene Einfarbigen-REMPI-Spektrum im Bereich von 290-350 nm zeigte jedoch nur eine unstrukturierte breite Bande des S_1 - oder S_2 -Zustands mit einem Maximum bei 309 nm. Eine Zeitkonstante von NTCDA mit 16 ps konnte bei einer Anregung mit 351 nm beobachtet werden. Höhere Anregungsenergien lieferten keine Ergebnisse, da die schnelle Deaktivierung der Zustände mit der vorhandenen Pulsdauer von

5 ps nicht aufgelöst werden konnte. Messungen der transienten Absorptionsspektroskopie von NTCDA in Toluol ergaben einen komplizierten mehrstufigen Deaktivierungsprozess mit mindestens vier Zeitkonstanten im Piko- und Nanosekunden-Bereich.

Anhand der Lage der elektronischen Zustände von NTCDA und der Ähnlichkeit mit NDCA wird eine Deaktivierung des S_1 in den benachbarten Triplett-Zustand T_4 erwartet. Der entsprechende Übergang ${}^1B_{1u}(\pi\pi^*) \rightarrow {}^3B_{2g}(n\pi^*)$ stellt einen El-Sayed-erlaubten Deaktivierungspfad dar. Zudem beträgt der Energieunterschied nach den DFT-Rechnungen in Grundzustandssymmetrie lediglich $\Delta E = 0.04$ eV, sodass hier praktisch isoenergetische Zustände vorliegen. Da bei den Gasphasen-Messungen nicht davon ausgegangen werden kann, dass die Anregung mit 351 nm in den Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustands erfolgt, sondern gleichzeitig einige Schwingungsbanden besetzt werden, sollte es zudem möglich sein, eventuell auftretende Energiebarrieren zu überwinden. Die resultierende Lebensdauer von 16 ps kann daher sowohl einem ISC in den T_4 -Zustand als auch einer Deaktivierung über eine konische Durchschneidung zugeordnet werden.

Im Falle des verwandten Moleküls NDCA nimmt die Lebensdauer bei höheren Anregungsenergien drastisch ab. Sollte es sich bei NTCDA ähnlich verhalten - was nach der Anordnung der elektronischen Zustände plausibel erscheint - würde dies erklären, warum für Anregungswellenlängen von 295-335 nm (vgl. REMPI-Spektrum in Abb. 7.5) eine deutlich schnellere Deaktivierung stattfindet. Der Umstand, dass dort keine Lebensdauer ermittelt wurde, sondern nur der gaußförmige Abfall des Pulsüberlapps mit $\sigma = 5$ ps zu sehen war, passt in dieses Bild. In den Messungen kann jedoch nicht zwischen den möglichen Übergängen Intersystem Crossing oder innere Umwandlung durch Erreichen einer konischen Durchschneidung unterschieden werden. Daher können an dieser Stelle keine weiteren Aussagen über die Art der strahlungslosen Deaktivierung gemacht werden.

Die Ergebnisse aus den TA-Spektren von NTCDA in Lösung zeigen im Vergleich zu NDCA in Cyclohexan eine komplizierte Dynamik, die nur schwer interpretiert werden kann. Eine vollständige Zuordnung der Zeitkonstanten ist ohne weitere Messungen oder Simulationen daher nicht machbar. Auffallend sind jedoch die beiden schnellen Zeitkonstanten mit $\tau_1 = 3.43$ ps und $\tau_2 = 72.7$ ps

bei einer Anregung mit 366 nm in den S_1 -Zustand, bei denen es für einige TA-Banden zu einem Anstieg und bei anderen zu einem Abfall des TA-Signals kommt. Dies deutet auf eine schnelle Umverteilung innerhalb der elektronischen Zustände hin. Bei den beiden größeren Dynamikparametern τ_3 und τ_4 nimmt die Absorption hingegen über das gesamte Spektrum ab. Die Lebensdauer τ_4 mit 11-14 ns spricht zudem für eine Besetzung von langlebigen Triplett-Zuständen.

Um eine gesicherte Aussage über die Zuordnung der Zeitkonstanten zu treffen, wären weitere TA-Messungen an NTCDA z.B. mit Triplett-Quenching nötig. Zudem könnten die transienten Spektren mit Rechnungen der Triplett-Absorptionsbanden verglichen werden, was bei NDCA zu einer guten Übereinstimmung mit den langlebigen TA-Banden geführt hat.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden die Dynamiken von strahlungslosen Deaktivierungsprozessen von vier verschiedenen Molekülen im elektronisch angeregten Zustand untersucht. Ein fundiertes Verständnis der intramolekularen Energieumverteilung in isolierten π -konjugierten Systemen ist neben dem Modellcharakter auch für Anwendungen in der organischen Elektronik von Interesse. Die Untersuchungen dienen zudem als optimaler Maßstab für theoretische Simulationen, die auf eine Nachbildung der molekularen Dynamik ausgerichtet sind.

Die Inbetriebnahme des Pikosekunden-Lasersystems stellt in der Arbeitsgruppe ein großes Potential für die Untersuchung der Dynamik von isolierten π -konjugierten Molekülen zur Verfügung. Erste Experimente konnten an unterschiedlichen Heterocyclen mit interessantem zeitlichen Verhalten erfolgreich durchgeführt werden und lieferten bereits wichtige Erkenntnisse über die strahlungslose Deaktivierung auf der ps-Zeitskala. Selbst für große Moleküle mit geringem Dampfdruck, die nur mit hohem experimentellen Aufwand im isolierten Zustand charakterisierbar sind, konnten Relaxationszeiten der angeregten Zustände ermittelt werden.

Der Fokus der einzelnen Studien lag in der Erforschung der isolierten Moleküle, welche durch Anwendung der Molekularstrahl-Technik mit zeitaufgelöster REMPI-Spektroskopie anhand des ps-Systems untersucht werden sollten. Zur Kontrolle der experimentellen Ergebnisse wurden zudem Vergleichsmessungen der transienten Absorptionsspektroskopie (TA) in der Flüssigphase herangezogen, wodurch eine fundierte Interpretation der Dynamik möglich wurde. Zu den wichtigen Zielen gehörten jedoch die Vergleiche der experimentellen Ergebnisse von isolierten Molekülen mit Berechnungen der Zustandsenergien sowie Simulationen der Moleküldynamik aus dem Theorie-Arbeitskreis von Prof. Mitrić. Auf diese Weise konnten wichtige Erkenntnisse über die Dynamik der Deakti-

vierungsprozesse gewonnen werden.

Die Kombination der Gasphasen-Experimente mit TA-Messungen in der Flüssigphase hat sich als besonders nützlich erwiesen, um bei mehrstufigen Deaktivierungsprozessen einen erweiterten Einblick in die Dynamik der Moleküle zu erhalten.

- So konnte bei Fluorenon in Cyclohexan und Acetonitril durch Vergleich der Anregungen des S_3 - und S_1 -Zustands eine zusätzliche Zeitkonstante von 8-16 ps beobachtet werden, welche die innere Umwandlung zum S_1 -Zustand dokumentiert und die Ergebnisse der Gasphasen-Messungen bestätigt.
- Durch Verwendung von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität und der damit verbundenen Verschiebung der elektronischen Zustände von Fluorenon konnte zudem der zweiten Deaktivierungsprozess eindeutig einem ISC-Prozess mit Zeitkonstanten von 120-154 ps zugeordnet werden. In der Gasphase wurde dieser Prozess lediglich als langlebiger Offset wahrgenommen.
- Unterschiedliche Anregungsenergien zeigten bei TA-Messungen von NDCA eine nahezu identische Moleküldynamik mit $\tau \approx 200$ ps, während für isoliertes NDCA ein starker Abfall der Lebensdauer mit zunehmender Schwingungsenergie beobachtet wurde. In der Gasphase wird somit von einer Deaktivierung über eine Energiebarriere ausgegangen, während in Lösung eine zu schnelle Abkühlung durch Schwingungsrelaxation diesen Prozess verhindert.
- Bei NTCDA konnten in den TA-Messungen nach Anregung des S_1 -Zustands eine Relaxation in die Triplett-Umgebung innerhalb von wenigen Piko-sekunden beobachtet werden, was im Einklang mit der sehr schnellen Deaktivierung in der Gasphase betrachtet werden kann.

Eine ausführliche Vergleichsstudie von isolierten Molekülen mit computer-gestützten Rechnungen und Simulationen wurde für die Moleküle NDCA und Me-NI durchgeführt. Dabei wurde explizit auf den Einfluss von Spin-Bahn-Kopplungen und konischen Durchschneidungen eingegangen, welche zu konkurrierenden Deaktivierungsprozessen des S_1 -Zustands führen können.

-
- Durch Simulationen der Surface-Hopping-Dynamik wurde deutlich, dass bei NDCA und Me-NI im ersten angeregten Zustand eine konische Durchschneidung (CI) zwischen dem S_1 - und S_0 -Zustand erreicht werden kann.
 - Während die Dynamik von NDCA bei höherer Schwingungsanregung stark durch die CI dominiert wird, spielt die direkte Relaxation in den elektronischen Grundzustand bei Me-NI offenbar keine Rolle.
 - In Abwesenheit der CI zeigen NDCA und Me-NI in einer mit Spin-Bahn-Kopplung erweiterten Simulation der Populationsdynamik einen signifikanten Populationstransfer in die Triplett-Umgebung (T_1 - T_4). Eine innere Umwandlung in den Grundzustand konnte jedoch nur bei Erreichen der CI beobachtet werden.

Eine weitere Verbesserung der ps-Experimente kann durch Aufbau eines Photoelektronen-Spektrometers erreicht werden, da durch diese Technik eine präzisere Aussage darüber getroffen werden kann, aus welchem elektronischen Zustand die Moleküle ionisiert wurden. Eine Unterscheidung von ISC- und IC-Prozessen könnte somit gewährleistet werden.

9 Summary

In this thesis the dynamics of radiationless deactivation of electronic excited states of four different molecules were investigated. A solid understanding of the intramolecular energy redistribution in excited isolated π -conjugated molecules becomes increasingly important for applications of organic electronics and additionally is a key to understand molecular models. Such studies serve as benchmarks for computational studies for accurately simulating the molecular dynamics.

The new ps laser system offers a great potential for experiments on the dynamics of isolated π -conjugated molecules. Isolated molecules were examined by applying the molecular beam technique in combination with time-resolved REMPI spectroscopy. First experiments on several heterocycles were carried out, providing important insights on the radiationless deactivation on a ps time scale. Despite experimental difficulties in the characterization of isolated large molecules with very low vapor pressure, relaxation time constants of their excited states could be obtained.

To verify the experimental results additional measurements of transient absorption spectroscopy (TA) in solution were carried out for comparison, enabling a solid interpretation of the dynamics. However, one of the main objectives was to compare the experimental results of the isolated molecules with calculated excitation energies and simulations of the molecular dynamics provided by the theoretical working group of Prof. Mitrić. In this manner, important insights into the dynamics of deactivation processes could be obtained.

The combination of gas phase experiments and solution phase TA measurements has provided improved insight in the molecular dynamics in the case of multistage deactivation processes, as emphasized by the following examples.

- By comparing the dynamics of the S_3 and S_1 states of fluorenone in solution a time constant of 8 – 16 ps could be observed which is only present

after excitation in the S_3 state. This lifetime represents the internal conversion into the S_1 state and validates the results of the gas phase measurements.

- Using solutions with different polarities related in a shift of the electronic excited states of fluorenone, which could be utilized to assign time constants of 120 - 154 ps to an intersystem crossing. In the gas phase the corresponding process could only be perceived as a long-living offset.
- TA measurements of NDCA in solution with different excitation energies showed nearly identically dynamics, while a sharp drop of the lifetimes was observed in the gas phase when increasing the vibrational energy. This process is associated with a deactivation over an energy barrier while it is prevented in solution due to rapid cooling by vibrational relaxation.
- After excitation into the S_1 state of NTCDA the TA measurements yielded a fast relaxation in the triplet manifold within a few picoseconds. This observation is in accordance with the fast time constants of the gas phase experiments.

A detailed comparative study of isolated molecules and computational calculations and simulations was carried out for NDCA and Me-NI. The influence of spin-orbit couplings and conical intersections (CI) and the associated competition of different deactivation channels in the S_1 state was discussed thoroughly. The main results are depicted in the following.

- Surface hopping dynamics simulations for NDCA and Me-NI showed the presence of a conical intersection between the S_1 and the S_0 state which can be reached from the first excited singlet state.
- While for higher vibrational excitation the dynamics of NDCA is strongly dominated by the CI, a direct relaxation into the electronic ground state is apparently not relevant for Me-NI.
- Simulating the population dynamics in absence of the CI, a significant population transfer into the triplet manifold (T_1 - T_4) could be observed for both NDCA and Me-NI. A deactivation into the electronic ground state via internal conversion could only be observed when the CI was present.

Further improvements of the ps experiments could be achieved by constructing a photoelectron spectrometer, which allows more detailed information about the type of the electronic states. Thus it would be possible to distinguish between ISC and IC processes.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Facchetti, M.-H. Yoon und T. J. Marks. „Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors: New Opportunities for Organic Electronics“. In: *Advanced Materials* **17**, 14 (2005), S. 1705–1725.
- [2] X. Guo, M. Baumgarten und K. Müllen. „Designing π -Conjugated Polymers for Organic Electronics“. In: *Progress in Polymer Science* **38**, 12 (2013). Topical issue on Conductive Polymers, S. 1832–1908.
- [3] T. Ameri, P. Khoram, J. Min und C. J. Brabec. „Organic Ternary Solar Cells: A Review“. In: *Advanced Materials* **25**, 31 (2013), S. 4245–4266.
- [4] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li und Y. Yang. „A polymer tandem solar cell with 10.6 % power conversion efficiency“. In: *Nat Commun* **4** (2013), S. 1446.
- [5] Z. Hong, L. Dou, G. Li und Y. Yang. „Tandem Solar Cell-Concept and Practice in Organic Solar Cells“. In: *Progress in High-Efficient Solution Process Organic Photovoltaic Devices*. Hrsg. von Y. Yang und G. Li. Bd. 130. Topics in Applied Physics. Springer Berlin Heidelberg, 2015, S. 315–346. ISBN: 9783662455081.
- [6] S. Lizin, S. Van Passel, E. De Schepper, W. Maes, L. Lutsen, J. Manca und D. Vanderzande. „Life Cycle Analyses of Organic Photovoltaics: A Review“. In: *Energy Environ. Sci.* **6**, 11 (2013), S. 3136–3149.
- [7] M. Wright und A. Uddin. „Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells: A Comparative Review“. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **107** (2012), S. 87–111.
- [8] J. S. Tse. „Ab Initio Molecular Dynamics with Density Functional Theory“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* **53**, 1 (2002), S. 249–290.

- [9] P. Alivisatos, P. F. Barbara, A. W. Castleman, J. Chang, D. A. Dixon, M. L. Klein, G. L. McLendon, J. S. Miller, M. A. Ratner, P. J. Rossky, S. I. Stupp und M. E. Thompson. „From Molecules to Materials: Current Trends and Future Directions“. In: *Advanced Materials* **10**, 16 (1998), S. 1297–1336.
- [10] S. Stodtmann, R. Lee, C. Weiler und A. Badinski. „Numerical Simulation of Organic Semiconductor Devices with High Carrier Densities“. In: *Journal of Applied Physics* **112**, 11 (2012), S. 114909.
- [11] M. R. Wasielewski, M. P. O’Neil, D. Gosztola, M. P. Niemczyk und W. A. Svec. „Ultrafast Photoinduced Electron Transfer Reactions in Supramolecular Arrays: From Charge Separation and Storage to Molecular Switches“. In: *Pure and Applied Chemistry* **64**, 9 (1992), S. 1319–1326.
- [12] H. Katz, A. Lovinger, J. Johnson, C. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y.-Y. Lin und A. Dodabalapur. „A Soluble and Air-Stable Organic Semiconductor with High Electron Mobility“. In: *Nature* **404**, 6777 (2000), S. 478–481.
- [13] M. C. Steinbauer. „Ionen- und Elektronenimaging reaktiver Moleküle: Ethyl, Propargylen und Fulvenallenyl“. Dissertation. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2012.
- [14] W. Demtröder. *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*. Springer, 2007. Kap. 9. Laserspektroskopie in Molekularstrahlen, 367ff. ISBN: 9783540337928.
- [15] T. Baer und W. Hase. *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1996. Kap. 5.2.2 Cold Molecules in a Molecular Beam. ISBN: 9780195360592.
- [16] R. E. Smalley, L. Wharton und D. H. Levy. „Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets“. In: *Accounts of Chemical Research* **10**, 4 (1977), S. 139–145.
- [17] F. Durst. *Grundlagen der Strömungsmechanik: Eine Einführung in die Theorie der Strömung von Fluiden*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. Kap. 9.4 Inkompressible Strömungen. ISBN: 9783540313243.
- [18] J. Giegerich. „Photofragment-Imaging des Ethylradikals“. Masterarbeit. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2012.

- [19] D. H. Levy. „Laser Spectroscopy of Cold Gas-Phase Molecules“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* **31**, 1 (1980), S. 197–225.
- [20] A. Amirav, U. Even und J. Jortner. „Intramolecular Dynamics of an Isolated Ultracold Large Molecule“. In: *The Journal of Chemical Physics* **71**, 5 (1979), S. 2319.
- [21] G. Hall, K. Liu, M. J. McAuliffe, C. F. Giese und W. R. Gentry. „Pulsed Molecular Beam Study of State-to-State Vibrational Excitation in He+I₂ Collisions: Energy Dependence of the v=0→1 Cross Section“. In: *The Journal of Chemical Physics* **78**, 8 (1983), S. 5260–5261.
- [22] J. Wang, V. A. Shamamian, B. R. Thomas, J. M. Wilkinson, J. Riley, C. F. Giese und W. R. Gentry. „Speed Ratios Greater than 1000 and Temperatures Less than 1 mK in a Pulsed He Beam“. In: *Physical Review Letters* **60** (1988), S. 696–699.
- [23] T. Streibel und R. Zimmermann. „Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectrometry (REMPI-MS): Applications for Process Analysis“. In: *Annual Review of Analytical Chemistry* **7**, 1 (2014), S. 361–381.
- [24] C. Alcaraz, I. Fischer und D. Schröder. „Radical Chemistry in the Gas Phase“. In: *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. ISBN: 9781119953678.
- [25] M. Ashfold und J. Howe. „Multiphoton Spectroscopy of Molecular Species“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* **45**, 1 (1994), S. 57–82.
- [26] J. Bakos. „AC Stark Effect and Multiphoton Processes in Atoms“. In: *Physics Reports* **31**, 3 (1977), S. 209–235.
- [27] M. Born und R. Oppenheimer. „Zur Quantentheorie der Molekeln“. In: *Annalen der Physik* **389** (1927), S. 457–484.
- [28] M. Klessinger und J. Michl. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*. VCH, 1995. Kap. 5.2 Radiationless Deactivation. ISBN: 9781560815884.
- [29] M. Bixon und J. Jortner. „Intramolecular Radiationless Transitions“. In: *The Journal of Chemical Physics* **48**, 2 (1968), S. 715–726.

- [30] N. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1991. Kap. 3.3 Quantum Dynamics: The Golden Rule for Transitions between States. ISBN: 9780935702712.
- [31] J. Owrutsky, D. Raftery und R. Hochstrasser. „Vibrational Relaxation Dynamics in Solutions“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* **45**, 1 (1994), S. 519–555.
- [32] S. Rosenwaks. *Vibrationally Mediated Photodissociation*. Royal Society of Chemistry, 2009. Kap. 2.2 Intramolecular Vibrational Dynamics: Normal and Local Modes and the Role of Intramolecular Vibrational Redistribution. ISBN: 9780854041558.
- [33] K. L. Reid. „Picosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy as a Means of Gaining Insight into Mechanisms of Intramolecular Vibrational Energy Redistribution in Excited States“. In: *International Reviews in Physical Chemistry* **27**, 4 (2008), S. 607–628.
- [34] A. Callegari und T. R. Rizzo. „State-to-State Unimolecular Reaction Dynamics of Highly Vibrationally Excited Molecules“. In: *Chemical Society Reviews* **30** (4 2001), S. 214–225.
- [35] T. Baer und W. Hase. *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*. International Series of Monographs on Chemistry. Oxford University Press, 1996. Kap. 4. State Preparation and Intramolecular Vibrational Energy Redistribution. ISBN: 9780195360592.
- [36] D. Boyall und K. L. Reid. „Modern Studies of Intramolecular Vibrational Energy Redistribution“. In: *Chemical Society Reviews* **26** (3 1997), S. 223–232.
- [37] T. Uzer und W. Miller. „Theories of Intramolecular Vibrational Energy Transfer“. In: *Physics Reports* **199**, 2 (1991), S. 73–146.
- [38] J. Maier, A. Seilmeier, A. Laubereau und W. Kaiser. „Ultrashort Vibrational Population Lifetime of Large Polyatomic Molecules in the Vapor Phase“. In: *Chemical Physics Letters* **46**, 3 (1977), S. 527–530.
- [39] C. Shank, E. Ippen und O. Teschke. „Sub-Picosecond Relaxation of Large Organic Molecules in Solution“. In: *Chemical Physics Letters* **45**, 2 (1977), S. 291–294.

- [40] N. Turro, V. Ramamurthy und J. Scaiano. *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. University Science Books, 2010. Kap. 5. Photophysical Radiationless Transitions. ISBN: 9781891389252.
- [41] J.-V. Herterich. „Pikosekunden-zeitaufgelöste Photoionisation: 2-Methylallyl-Radikal und Pyracen“. Dissertation. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2014.
- [42] T. Engel und P. Reid. *Physikalische Chemie*. Pearson Studium, 2006. Kap. 26 Electronic Spectroscopy. ISBN: 9780805338423.
- [43] N. Turro. *Molecular Photochemistry*. Frontiers in Chemistry. W.A. Benjamin, 1965.
- [44] J. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. Studies in the History of American Education Series. Wiley-Interscience, 1970. ISBN: 9780471074205.
- [45] W. Siebrand. „Mechanism of Radiationless Triplet Decay in Aromatic Hydrocarbons and the Magnitude of the Franck-Condon Factors“. In: *The Journal of Chemical Physics* **44**, 10 (1966), S. 4055–4057.
- [46] W. Siebrand. „Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. I. Calculation of Franck-Condon Factors“. In: *The Journal of Chemical Physics* **46**, 2 (1967), S. 440–447.
- [47] K. F. Freed und J. Jortner. „Multiphonon Processes in the Nonradiative Decay of Large Molecules“. In: *The Journal of Chemical Physics* **52**, 12 (1970), S. 6272–6291.
- [48] R. Englman und J. Jortner. „The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules“. In: *Molecular Physics* **18**, 2 (1970), S. 145–164.
- [49] P. Avouris, W. M. Gelbart und M. A. El-Sayed. „Nonradiative Electronic Relaxation under Collision-Free Conditions“. In: *Chemical Reviews* **77**, 6 (1977), S. 793–833.
- [50] M. A. El-Sayed. „Triplet State. Its Radiative and Nonradiative Properties“. In: *Accounts of Chemical Research* **1**, 1 (1968), S. 8–16.

- [51] W. Domcke, D. Yarkony und H. Köppel. *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics & Spectroscopy*. Advanced Series in Physical Chemistry. World Scientific, 2004. ISBN: 9789812565464.
- [52] E. Teller. „Internal Conversion in Polyatomic Molecules“. In: *Israel Journal of Chemistry* **7**, 2 (1969), S. 227–235.
- [53] H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke und S. S. Shaik. „Symmetry Breaking and Non-Born-Oppenheimer Effects in Radical Cations“. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* **22**, 3 (1983), S. 210–224.
- [54] D. E. Mann, J. R. Platt und H. B. Klevens. „Spectral Resemblances in Azulene and Naphthalene“. In: *The Journal of Chemical Physics* **17**, 5 (1949), S. 481–484.
- [55] M. J. Bearpark, F. Bernardi, S. Clifford, M. Olivucci, M. A. Robb, B. R. Smith und T. Vreven. „The Azulene S_1 State Decays via a Conical Intersection: A CASSCF Study with MMVB Dynamics“. In: *Journal of the American Chemical Society* **118**, 1 (1996), S. 169–175.
- [56] R. Paschotta. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. 1. Edition. Wiley-VCH, 2008. Kap. Faraday Isolators. ISBN: 9783527408283.
- [57] R. Paschotta. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. 1. Edition. Wiley-VCH, 2008. Kap. Pockels Cells. ISBN: 9783527408283.
- [58] Svelto. *Principles of Lasers*. 5. edition 2010. Springer-Verlag, 2010. Kap. 8.6. Mode-Locking. ISBN: 9781441913029.
- [59] F. Gravier und B. Boulanger. „Cubic Parametric Frequency Generation in Rutile Single Crystal“. In: *Optics Express* **14**, 24 (Nov. 2006), S. 11715–11720.
- [60] K. Miyata, N. Umemura und K. Kato. „Phase-Matched Pure $\chi^{(3)}$ Third-Harmonic Generation in Noncentrosymmetric BiB_3O_6 “. In: *Optics Letters* **34**, 4 (Feb. 2009), S. 500–502.
- [61] R. Paschotta. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. 1. Edition. Wiley-VCH, 2008. Kap. Frequency Tripling. ISBN: 9783527408283.

-
- [62] G. New. *Introduction to Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 2011. Kap. 2.3 Second Harmonic Generation. ISBN: 9781139500760.
- [63] A. V. Smith. *SNLO Nonlinear Optics Code*. Version 64. AS-Photonics, Albuquerque, NM, 2015.
- [64] C. Davis. *Lasers and Electro-optics: Fundamentals and Engineering*. Second Edition. Cambridge University Press, 2014. Kap. 20. Wave Propagation in Nonlinear Media. ISBN: 9780521860291.
- [65] C. Davis. *Lasers and Electro-optics: Fundamentals and Engineering*. Second Edition. Cambridge University Press, 2014. Kap. 17. Optics of Anisotropic Media. ISBN: 9780521860291.
- [66] R. Paschotta. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*. 1. Edition. Wiley-VCH, 2008. Kap. Frequency Doubling. ISBN: 9783527408283.
- [67] W. C. Wiley und I. H. McLaren. „Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution“. In: *Review of Scientific Instruments* **26**, 12 (1955), S. 1150–1157.
- [68] C. Schon. „Spektroskopie an substituierten [2.2]Paracyclophanen“. Dissertation. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011.
- [69] N. Nielsch. „Erzeugung und Charakterisierung von ultrakurzen Laserimpulsen im VUV-Bereich“. Diplomarbeit. Universität Duisburg, 2011.
- [70] Y. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. Wiley Classics Library. Wiley-Interscience, 2003. Kap. Harmonic Generation. ISBN: 9780471430803.
- [71] A. Kung, J. Young und S. Harris. „Generation of 1182 Å Radiation in Phase-Matched Mixtures of Inert Gases“. In: *Applied Physics Letters* **22**, 6 (1973), S. 301–302.
- [72] T. Popmintchev, M.-C. Chen, A. Bahabad, M. Gerrity, P. Sidorenko, O. Cohen, I. P. Christov, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn. „Phase Matching of High Harmonic Generation in the Soft and Hard X-Ray Regions of the Spectrum“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**, 26 (2009), S. 10516–10521.

- [73] K. H. Fischer. „Analyse der chemischen Reaktionen ungesättigter Verbindungen mit FEL- und Synchrotronstrahlung“. Dissertation. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2013.
- [74] P. Constantinidis, M. Lang, J. Herterich, I. Fischer, J. Auerswald und A. Krueger. „Electronic Spectroscopy of 1-(Phenylethynyl)naphthalene“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **118**, 16 (2014), S. 2915–2921.
- [75] J. Köhler. „Dynamik der angeregten Zustände Bor-haltiger π -Systeme und Donor-substituierter Truxenone“. Dissertation. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2011.
- [76] R. Berera, R. van Grondelle und J. T. Kennis. „Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy: Principles and Application to Photosynthetic Systems“. In: *Photosynthesis Research* **101** (2009), S. 105–118.
- [77] C. Kaiser, A. Schmiedel, M. Holzapfel und C. Lambert. „Long-Lived Singlet and Triplet Charge Separated States in Small Cyclophane-Bridged Triarylamine–Naphthalene Diimide Dyads“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 29 (2012), S. 15265–15280.
- [78] J. J. Snellenburg, S. Liptonok, R. Seger, K. M. Mullen und I. H. M. v. Stokkum. „Glotaran: A Java-Based Graphical User Interface for the R Package TAMP“. In: *Journal of Statistical Software* **49**, 3 (2012), S. 1–22.
- [79] T. Kobayashi und S. Nagakura. „Picosecond Time-Resolved Spectroscopy and the Intersystem Crossing Rates of Anthrone and Fluorenone“. In: *Chemical Physics Letters* **43**, 3 (1976), S. 429–434.
- [80] L. J. Andrews, A. Derouede und H. Linschitz. „Photophysical Processes in Fluorenone“. In: *The Journal of Physical Chemistry* **82**, 21 (1978), S. 2304–2309.
- [81] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund und W. R. Salaneck. „Electroluminescence in Conjugated Polymers“. In: *Nature* **397** (1999), S. 121–128.
- [82] A. W. Grice, D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu und E. P. Woo. „High Brightness and Efficiency Blue Light-Emitting Polymer Diodes“. In: *Applied Physics Letters* **73** (1998), S. 629–631.

- [83] M. Gross, D. C. Müller, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Bräuchle und K. Meerholz. „Improving the Performance of Doped p-Conjugated Polymers for Use in Organic Light-Emitting Diodes“. In: *Nature* **405** (2000), S. 661–665.
- [84] V. Lukes, R. Solc, H. Lischka und H. F. Kauffmann. „Theoretical Study of the Relations between Structure and Photophysical Properties of Model Oligofluorenes with Central Keto Defect“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **113**, 51 (2009), S. 14141–14149.
- [85] E. Zojer, A. Pogantsch, E. Hennebicq, D. Beljonne, J. L. Bredas, P. S. de Freitas, U. Scherf und E. J. W. List. „Green Emission from Poly(fluorene)s: The Role of Oxidation“. In: *The Journal of Chemical Physics* **117**, 14 (2002), S. 6794–6802.
- [86] P. A. Lane, L. C. Palilis, D. F. O'Brien, C. Giebeler, A. J. Cadby, D. G. Lidzey, A. J. Campbell, W. Blau und D. D. C. Bradley. „Origin of Electrophosphorescence from a Doped Polymer Light Emitting Diode“. In: *Physical Review B: Condensed Matter* **63**, 23 (2001), S. 235206.
- [87] T. Virgili, D. G. Lidzey und D. D. C. Bradley. „Red-Light-Emitting Diodes via Efficient Energy Transfer from Poly(9,9-dioctylfluorene) to Tetraphenylporphyrin“. In: *Synthetic Metals* **111–112** (2000), S. 203–206.
- [88] C. Qin, A. Islam und L. Han. „Incorporating a Stable Fluorenone Unit into D-A-p-A Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells“. In: *Journal of Materials Chemistry* **22**, 36 (2012), S. 19236–19243.
- [89] L.-F. Lai, C. Qin, C.-H. Chui, A. Islam, L. Han, C.-L. Ho und W.-Y. Wong. „New Fluorenone-Containing Organic Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells“. In: *Dyes and Pigments* **98**, 3 (2013), S. 428–436.
- [90] C. Lambert, G. Noll, E. Schmalzlin, K. Meerholz und C. Bräuchle. „Synthesis, (Non)linear Optical and Redox Properties of a Donor-Substituted Truxenone Derivative“. In: *Chemistry - A European Journal* **4**, 11 (1998), S. 2129–2135.
- [91] J. J. Wolff und R. Wortmann. „Organic Materials for Non-Linear Optics: The 2D Approach“. In: *Journal für Praktische Chemie - Chemiker Zeitung* **340**, 2 (1998), S. 99–111.

- [92] J. Köhler, T. Quast, J. Buback, I. Fischer, T. Brixner, P. Nuernberger, Gei, J. Mager und C. Lambert. „Ultrafast Charge-Transfer Dynamics of Donor-Substituted truxenones“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 31 (2012), S. 11081–11089.
- [93] M. S. Wong, C. Bosshard und P. Gunter. „Crystal Engineering of Molecular NLO Materials“. In: *Advanced Functional Materials* **9** (1997), S. 837–842.
- [94] V. Samant, A. K. Singh, G. Ramakrishna, H. N. Ghosh, T. K. Ghanty und D. K. Palit. „Ultrafast Intermolecular Hydrogen Bond Dynamics in the Excited State of Fluorenone“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **109**, 39 (2005), S. 8693–8704.
- [95] P. Song und F. Ma. „Tunable Electronic Structures and Optical Properties of Fluorenone-Based Molecular Materials by Heteroatoms“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **114**, 5 (2010), S. 2230–2234.
- [96] L. A. Estrada, J. E. Yarnell und D. C. Neckers. „Revisiting Fluorenone Photophysics via Dipolar Fluorenone Derivatives“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 24 (2011), S. 6366–6375.
- [97] R. Zwarich und A. Bree. „A Study of the Excited Electronic States of 9-Fluorenone“. In: *Journal of Molecular Spectroscopy* **52** (1974), S. 329–343.
- [98] Y. Matsushita, T. Ichimura und T. Hikida. „Photochemical and Photo-physical Processes in the Molecular Cluster of Fluorenone“. In: *Chemical Physics Letters* **360**, 1-2 (2002), S. 65–71.
- [99] J. Köhler, P. Hemberger, I. Fischer, G. Piani und L. Poisson. „Ultrafast Dynamics of Isolated Fluorenone“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **115**, 50 (2011), S. 14249–14253.
- [100] T. Gerbich, J. Herterich, J. Köhler und I. Fischer. „Time-Domain Study of the S₃ State of 9-Fluorenone“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **118**, 8 (2014), S. 1397–1402.
- [101] G. Centineo, I. Fragala, G. Bruno und S. Spampinato. „Photoelectron Spectroscopy of Benzophenone, Acetophenone and their Ortho-Alkyl Derivatives“. In: *Journal of Molecular Structure* **44**, 2 (1978), S. 203–210.

- [102] S. Y. Lee und B. H. Boo. „Molecular Structure and Vibrational Spectra of 9-Fluorenone Density Functional Theory Study“. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society* **17**, 8 (1996), S. 760–764.
- [103] A. Kuboyama. „Electronic Spectrum of Fluorenone“. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **37**, 10 (1964), S. 1540–1544.
- [104] T. Yatsushashi, Y. Nakajima, T. Shimada und H. Inoue. „Photophysical Properties of Intramolecular Charge-Transfer Excited Singlet State of Aminofluorenone Derivatives“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **102**, 18 (1998), S. 3018–3024.
- [105] M. Józefowicz, J. R. Heldt, J. Karolczak und J. Heldt. „Fluorescence Quenching and Solvation Processes of Fluorenone and 4-Hydroxyfluorenone in Binary Solvents“. In: *Zeitschrift für Naturforschung A* **58**, 2-3 (2003), S. 144–156.
- [106] M. Józefowicz und J. R. Heldt. „Preferential Solvation of Fluorenone and 4-Hydroxy-Fluorenone in Binary Solvent Mixtures“. In: *Chemical Physics* **294**, 2 (2003), S. 105–116.
- [107] R. Pariser. „Electronic Spectrum and Structure of Azulene“. In: *The Journal of Chemical Physics* **25**, 6 (1956), S. 1112–1116.
- [108] B. D. Wagner, D. Tittelbach-Helmrich und R. P. Steer. „Radiationless Decay of the S₂ States of Azulene and Related Compounds: Solvent Dependence and the Energy Gap Law“. In: *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 20 (1992), S. 7904–7908.
- [109] A. J. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel und E. Riedle. „Comprehensive Measurement of the S₁ Azulene Relaxation Dynamics and Observation of Vibrational Wavepacket Motion“. In: *Chemical Physics Letters* **299**, 3–4 (1999), S. 296–302.
- [110] S. R. Forrest. „Organic–Inorganic Semiconductor Devices and 3,4,9,10 Perylenetetracarboxylic Dianhydride: An Early History of Organic Electronics“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 38 (2003), S. 2599–2610.

- [111] L. Torsi, N. Cioffi, C. Di Franco, L. Sabbatini, P. G. Zambonin und T. Bleve-Zacheo. „Organic Thin Film Transistors: From Active Materials to Novel Applications“. In: *Solid-State Electronics* **45**, 8 (2001), S. 1479–1485.
- [112] C. Falkenberg, C. Uhrich, S. Olthof, B. Maennig, M. K. Riede und K. Leo. „Efficient p-i-n Type Organic Solar Cells Incorporating 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic Dianhydride as Transparent Electron Transport Material“. In: *Journal of Applied Physics* **104**, 034506 (2008), S. 1–6.
- [113] T. C. Barros, S. Yunes, G. Menegon, F. Nome, H. Chaimovich, M. J. Politi, L. G. Dias und I. M. Cuccovia. „Hydrolysis of 1,8- and 2,3-Naphthalic Anhydrides and the Mechanism of Cyclization of 1,8-Naphthalic Acid in Aqueous Solutions“. In: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 12 (2001), S. 2342–2350.
- [114] Y. Zhang, S. Feng, Q. Wu, K. Wang, X. Yi, H. Wang und Y. Pan. „Micro-Wave-Assisted Synthesis and Evaluation of Naphthalimides Derivatives as Free Radical Scavengers“. In: *Medicinal Chemistry Research* **20**, 6 (2011), S. 752–759.
- [115] W. W. Stewart. „Functional Connections between Cells as Revealed by Dye-Coupling with a Highly Fluorescent Naphthalimide Tracer“. In: *Cell* **14**, 3 (1978), S. 741–759.
- [116] I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov und S. Guittonneau. „Synthesis and Properties of Fluorescent 1,8-Naphthalimide Dyes for Application in Liquid Crystal Displays“. In: *Journal of Materials Chemistry* **10**, 6 (2000), S. 1291–1296.
- [117] D. Kolosov, V. Adamovich, P. Djurovich, M. E. Thompson und C. Adachi. „1,8-Naphthalimides in Phosphorescent Organic LEDs: The Interplay between Dopant, Exciplex, and Host Emission“. In: *Journal of the American Chemical Society* **124**, 33 (2002), S. 9945–9954.
- [118] S. R. Forrest, M. L. Kaplan und P. H. Schmidt. „Organic-on-Inorganic Semiconductor Contact Barrier Diodes. II. Dependence on Organic Film

- and Metal Contact Properties“. In: *Journal of Applied Physics* **56**, 2 (1984), S. 543–551.
- [119] T. Gerbich, H.-C. Schmitt, I. Fischer, J. Petersen, J. Albert und R. Mitrić. „Time-Resolved Study of 1,8-Naphthalic Anhydride and 1,4,5,8-Naphthalene-tetracarboxylic Dianhydride“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 23 (2015), S. 6006–6016.
- [120] T. Yanai, D. P. Tew und N. C. Handy. „A New Hybrid Exchange-Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP)“. In: *Chemical Physics Letters* **393**, 1-3 (2004), S. 51–57.
- [121] F. Weigend und R. Ahlrichs. „Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* **7** (18 2005), S. 3297–3305.
- [122] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Á. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski und D. J. Fox. *Gaussian 09 Revision D.01*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [123] J. Sauther, J. Wüsten, S. Lach und C. Ziegler. „Gas Phase and Bulk Ultraviolet Photoemission Spectroscopy of 3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic Dianhydride, 1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic Dianhydride, and 1,8-Naphthalene-Dicarboxylic Anhydride“. In: *The Journal of Chemical Physics* **131**, 3 (2009), S. 034711.

- [124] P. J. Linstrom und W. G. Mallard, Hrsg. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards und Technology, Juni 2014.
- [125] F. Santoro, R. Improta, A. Lami, J. Bloino und V. Barone. „Effective Method to Compute Franck-Condon Integrals for Optical Spectra of Large Molecules in Solution“. In: *The Journal of Chemical Physics* **126**, 8, 084509 (2007), S. 084509.
- [126] V. Barone, J. Bloino, M. Biczysko und F. Santoro. „Fully Integrated Approach to Compute Vibrationally Resolved Optical Spectra: From Small Molecules to Macrosystems“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* **5**, 3 (2009), S. 540–554.
- [127] J. Tomasi, B. Mennucci und R. Cammi. „Quantum Mechanical Continuum Solvation Models“. In: *Chemical Reviews* **105**, 8 (2005), S. 2999–3094.
- [128] J. C. Tully. „Molecular Dynamics with Electronic Transitions“. In: *The Journal of Chemical Physics* **93**, 2 (1990), S. 1061–1071.
- [129] M. Scholten. „Semiempirische Verfahren mit Orthogonalisierungskorrekturen: Die OM3 Methode“. Dissertation. Heinrich Heine Universität Düsseldorf, 2003.
- [130] W. Thiel. *MNDO Programm*. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mühlheim, Germany, 2007.
- [131] P. J. Knowles und H.-J. Werner. „An Efficient Method for the Evaluation of Coupling Coefficients in Configuration Interaction Calculations“. In: *Chemical Physics Letters* **145**, 6 (1988), S. 514–522.
- [132] P. J. Knowles und H.-J. Werner. „Internally Contracted Multiconfiguration-Reference Configuration Interaction Calculations for Excited States“. In: *Theoretica chimica acta* **84**, 1-2 (1992), S. 95–103.
- [133] H.-J. Werner und P. J. Knowles. „An Efficient Internally Contracted Multiconfiguration-Reference Configuration Interaction Method“. In: *The Journal of Chemical Physics* **89**, 9 (1988), S. 5803–5814.

- [134] A. Koslowski, M. E. Beck und W. Thiel. „Implementation of a General Multireference Configuration Interaction Procedure with Analytic Gradients in a Semiempirical Context Using the Graphical Unitary Group Approach“. In: *Journal of Computational Chemistry* **24**, 6 (2003), S. 714–726.
- [135] S. Patchkovskii, A. Koslowski und W. Thiel. „Generic Implementation of Semi-Analytical CI Gradients for NDDO-Type Methods“. In: *Theoretical Chemistry Accounts* **114**, 1-3 (2005), S. 84–89.
- [136] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens und 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“. In: *The Journal of Chemical Physics* **76**, 1 (1982), S. 637–649.
- [137] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz u. a. *MOLPRO, Version 2012.1, a Package of Ab Initio Programs*. see <http://www.molpro.net>. 2012.
- [138] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles und P. Palmieri. „Spin-Orbit Matrix Elements for Internally Contracted Multireference Configuration Interaction Wavefunctions“. In: *Molecular Physics* **98**, 21 (2000), S. 1823–1833.
- [139] P. J. Knowles und H.-J. Werner. „An Efficient Second-Order MC SCF Method for Long Configuration Expansions“. In: *Chemical Physics Letters* **115**, 3 (1985), S. 259–267.
- [140] H.-J. Werner und P. J. Knowles. „A Second Order Multiconfiguration SCF Procedure with Optimum Convergence“. In: *The Journal of Chemical Physics* **82**, 11 (1985), S. 5053–5063.
- [141] A. Kearvell und F. Wilkinson. „Fluorescence Quenching and External Spin-Orbit Coupling Effects“. In: *Molecular Crystals* **4**, 1-4 (1968), S. 69–81.
- [142] K. Stock, T. Bizjak und S. Lochbrunner. „Proton Transfer and Internal Conversion of *o*-Hydroxybenzaldehyde: Coherent versus Statistical

- Excited-State Dynamics“. In: *Chemical Physics Letters* **354**, 5-6 (2002), S. 409–416.
- [143] J. Kollár, P. Hrdlovic, C. Š, M. Sarakha und G. Guyot. „Synthesis and Transient Absorption Spectra of Derivatives of 1,8-Naphthalic Anhydrides and Naphthalimides Containing 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine; Triplet Route of Deactivation“. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **170**, 2 (2005), S. 151–159.
- [144] A. Rosspeintner, B. Lang und E. Vauthey. „Ultrafast Photochemistry in Liquids“. In: *Annual Review of Physical Chemistry* **64**, 1 (2013), S. 247–271.
- [145] G. Spighi, M.-A. Gaveau, J.-M. Mestdagh, L. Poisson und B. Soep. „Gas Phase Dynamics of Triplet Formation in Benzophenone“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 20 (2014), S. 9610–9618.
- [146] J. S. Zugazagoitia, C. X. Almora-Díaz und J. Peon. „Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **112**, 3 (2008), S. 358–365.
- [147] O. Yushchenko, G. Licari, S. Mosquera-Vazquez, N. Sakai, S. Matile und E. Vauthey. „Ultrafast Intersystem-Crossing Dynamics and Breakdown of the Kasha-Vavilov’s Rule of Naphthalenediimides“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 11 (2015), S. 2096–2100.
- [148] S. Mai, P. Marquetand, M. Richter, J. González-Vázquez und L. González. „Singlet and Triplet Excited-State Dynamics Study of the Keto and Enol Tautomers of Cytosine“. In: *ChemPhysChem* **14**, 13 (2013), S. 2920–2931.
- [149] V. Wintgens, P. Valat, J. Kossanyi, L. Biczok, A. Demeter und T. Berces. „Spectroscopic Properties of Aromatic Dicarboximides. Part1.-N-H and N-Methyl-Substituted Naphthalimides“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90** (3 1994), S. 411–421.
- [150] L. D. Patsenker und Y. Y. Artyukhova. „Molecular Structure and Spectral Properties of Thionaphthalimides“. In: *Journal of Molecular Structure* **655**, 2 (2003), S. 311–320.

- [151] J. Gan, K. Chen, C.-P. Chang und H. Tian. „Luminescent Properties and Photo-Induced Electron Transfer of Naphthalimides with Piperazine Substituent“. In: *Dyes and Pigments* **57**, 1 (2003), S. 21–28.
- [152] B. K. Nicholson, P. M. Crosby, K. R. Maunsell und M. J. Wyllie. „An Orthomanganation Route to 2-Substituted Derivatives of N-Methyl-1,8-Naphthalimide“. In: *Journal of Organometallic Chemistry* **716** (2012), S. 49–54.
- [153] A. Bigotto, V. Galasso, G. Distefano und A. Modelli. „Photoelectron and Electronic Spectra of Acenaphthenequinone, Naphthalic Anhydride, and Naphthalimide“. In: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (11 1979), S. 1502–1506.
- [154] *Scifinder, Version 2015*; Chemical Abstracts Service: Columbus, OH, 2015; RN 2382-08-3 (aufgerufen am: 23.04.2015).
- [155] C. Stadler, S. Hansen, A. Schöll, T. L. Lee, J. Zegenhagen, C. Kumpf und E. Umbach. „Molecular Distortion of NTCDA upon Adsorption on Ag(111): A Normal Incidence X-Ray Standing Wave Study“. In: *New Journal of Physics* **9**, 3 (2007), S. 50.
- [156] A. Bendounan, F. Forster, A. Schöll, D. Batchelor, J. Ziroff, E. Umbach und F. Reinert. „Electronic Structure of 1 ML NTCDA/Ag(111) Studied by Photoemission Spectroscopy“. In: *Surface Science* **601**, 18 (2007), S. 4013–4017.
- [157] A. Schöll, Y. Zou, L. Kilian, D. Hübner, D. Gador, C. Jung, S. G. Urquhart, T. Schmidt, R. Fink und E. Umbach. „Electron-Vibron Coupling in High-Resolution X-Ray Absorption Spectra of Organic Materials: NTCDA on Ag(111)“. In: *Physical Review Letters* **93**, 14 (2004), S. 146406.
- [158] M. Makowski, P. Zazakowny und M. T. Pawlikowski. „The Resonance and Pre-Resonance Raman Scattering in the Low Energy 1^1B_{2u} and 1^1B_{3u} States of 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxy Dianhydride in Terms of DFT Methods. The Aggregation of NTCDA Molecules in the Ethanol and Methanol Solutions“. In: *Journal of Raman Spectroscopy* **44**, 11 (2013), S. 1548–1556.

- [159] H. Tachikawa und H. Kawabata. „Hybrid Density Functional Theory (DFT) Study on Electronic States of Halogen-Substituted Organic-Inorganic Hybrid Compounds: Al-NTCDA“. In: *Japanese Journal of Applied Physics Part 1* **44** (2005), S. 3769–3773.
- [160] H. Tachikawa, H. Kawabata, R. Ryoji Miyamoto, K. Nakayama und M. Yokoyama. „Experimental and Theoretical Studies on the Organic-Inorganic Hybrid Compound: Aluminum-NTCDA Co-Deposited Film“. In: *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005), S. 3139–3145.
- [161] K. H. Fischer, I. Fischer und A. Bodi. „Threshold Photoelectron Spectrum of Isolated NTCDA“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **225**, 6-7 (2011), S. 715–721.
- [162] P. Zazakowny, M. Pawlikowski und M. Sterzel. „The Vibronic Structures of Absorption and Magnetic Circular Dichroism (MCD) in the Low Energy 1^1B_{2u} and 1^1B_{3u} States of 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxy Dianhydride. The Analysis in Terms of DFT and CASSCF Methods“. In: *Chemical Physics Letters* **472**, 1-3 (2009), S. 55–59.
- [163] M. Iizuka, Y. H. Yu, S. Kuniyoshi, T. Sumimoto, K. Kudo und K. Tanaka. „Fabrication and Characterization of Modified Layer in Ion Implanted Organic Films“. In: *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **247**, 1 (1994), S. 173–178.
- [164] C. Reichardt und T. Welton. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley, 2011. ISBN: 9783527642137.
- [165] A. Foertig, A. Wagenpfahl, T. Gerbich, D. Cheyng, V. Dyakonov und C. Deibel. „Nongeminate Recombination in Planar and Bulk Heterojunction Organic Solar Cells“. In: *Advanced Energy Materials* **2**, 12 (2012), S. 1483–1489.
- [166] J. Auerswald, B. Engels, I. Fischer, T. Gerbich, J. Herterich, A. Krueger, M. Lang, H.-C. Schmitt, C. Schon und C. Walter. „The Electronic Structure of Pyracene: A Spectroscopic and Computational Study“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 21 (2013), S. 8151–8161.

- [167] J. Herterich, T. Gerbich und I. Fischer. „Excited-State Dynamics of the 2-Methylallyl Radical“. In: *ChemPhysChem* **14**, 17 (2013), S. 3906–3908.

Publikationen

Neben den bereits erwähnten Veröffentlichungen in dieser Dissertation wurde während der Promotionszeit an weiteren Publikationen mitgewirkt. Eine vollständige Auflistung der bisherigen Veröffentlichungen folgt in chronologischer Reihenfolge:

- A. Foertig, A. Wagenpfahl, T. Gerbich, D. Cheyns, V. Dyakonov und C. Deibel. „Nongeminate Recombination in Planar and Bulk Heterojunction Organic Solar Cells“. In: *Advanced Energy Materials* **2**, 12 (2012), S. 1483–1489
- J. Auerswald, B. Engels, I. Fischer, T. Gerbich, J. Herterich, A. Krueger, M. Lang, H.-C. Schmitt, C. Schon und C. Walter. „The Electronic Structure of Pyracene: A Spectroscopic and Computational Study“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 21 (2013), S. 8151–8161
- J. Herterich, T. Gerbich und I. Fischer. „Excited-State Dynamics of the 2-Methylallyl Radical“. In: *ChemPhysChem* **14**, 17 (2013), S. 3906–3908
- T. Gerbich, J. Herterich, J. Köhler und I. Fischer. „Time-Domain Study of the S₃ State of 9-Fluorenone“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **118**, 8 (2014), S. 1397–1402
- T. Gerbich, H.-C. Schmitt, I. Fischer, J. Petersen, J. Albert und R. Mitić. „Time-Resolved Study of 1,8-Naphthalic Anhydride and 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic Dianhydride“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* **119**, 23 (2015), S. 6006–6016

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit ergreifen, mich bei allen zu bedanken, die mir während der Promotionszeit und bei der Erstellung meiner Dissertation hilfreich zur Seite gestanden haben. Ein herzlicher Dank gebührt zuerst *Prof. Dr. Ingo Fischer*, der es mir ermöglicht hat, meine Promotion zu einem sehr interessanten Thema am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie durchzuführen. Sowohl bei theoretischen Diskussionen als auch bei der experimentellen Umsetzung im Labor konnte ich von einer herausragenden Betreuung profitieren. Auch zu der sehr guten Atmosphäre im Arbeitskreis hast Du stets beigetragen. Dafür vielen Dank, Ingo!

Auch möchte ich mich bei einer ganzen Reihe von Mitarbeitern bedanken, die mich auf unterschiedliche Weise unterstützt haben. Diese wären

- *Dr. Jörg-Viktor Herterich* und *Hans-Christian Schmitt* für die langjährige freundschaftliche Zusammenarbeit im Pikosekunden-Labor sowie im Büro. Wir haben uns stets gut ergänzt und waren nicht nur beim Kickern ein starkes Team.
- *Dr. Jens Petersen* und *Prof. Dr. Roland Mitrić* für die Durchführung von aufwändigen Rechnungen und Simulationen zur Moleküldynamik. Durch den regen Austausch und die vielen Diskussionen haben sie viel zum Verständnis der einzelnen Prozesse beigetragen.
- *Alexander Schmiedel* für die Unterstützung bei den Messungen der transienten Absorptionsspektroskopie. Danke auch für Hilfestellungen bei der Auswertung und für die Erklärungen zum TA-Aufbau.
- *Melanie Lang* für viele hilfreiche Hinweise zum Starten von Rechnungen und für ein sympathisches Arbeitsklima im Büro.

- *Dr. Jens Giegerich* für nützliche Anregungen und Diskussionen bei fachlichen Fragen sowie für wertvolle Tipps bei der Optimierung von Labview-Programmen.
- Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Fischer für die nette und lustige Atmosphäre während der gesamten Promotionszeit.
- *Dr. Juliane Köhler* für die Vorexperimente an Fluorenon sowie für die Einweisung in Flüssigphasen-Spektroskopie und das Programm Glotaran.
- *Eilen Wels* für ihre Unterstützung im Labor während ihres Forschungspraktikums.
- Den ehemaligen Doktoranden der Arbeitsgruppe *Dr. Michael Steinbauer*, *Dr. Kathrin Fischer* und *Dr. Christoph Schon*. Auch als Fachfremder wurde ich sehr freundlich in die Arbeitsgruppe aufgenommen.
- *Reiner Eck* für seine schnelle und kompetente Hilfe in der Elektronik-Werkstatt, wenn eines der Messgeräte defekt war.
- Dem Team der Mechanik-Werkstatt um *Wolfgang Liebler* für das Anfertigen von wichtigen Werkstücken.
- *Dr. Roland Colditz* für die täglichen Besuche in der Mensa mit spannenden Unterhaltungen über aktuelle Nachrichten aus Politik, Sport und Gesellschaft.

Besonders geht mein Dank auch an all meine Freunde, meine Familie und speziell an meine Eltern, die mich während meiner Promotion unterstützt haben und mir somit einen erfolgreichen Abschluss ermöglicht haben. Zu guter Letzt bedanke ich mich von Herzen bei meiner Frau Katja, die mir in den vergangenen Monaten viel Verständnis entgegen gebracht hat und in den wichtigen Momenten für mich da war.

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Pikosekunden-zeitaufgelöste Deaktivierungsprozesse in isolierten Molekülen - Fluorenon, NDCA, Me-NI und NTCDA“ selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 21. Juli 2015

Thiemo Gerbich