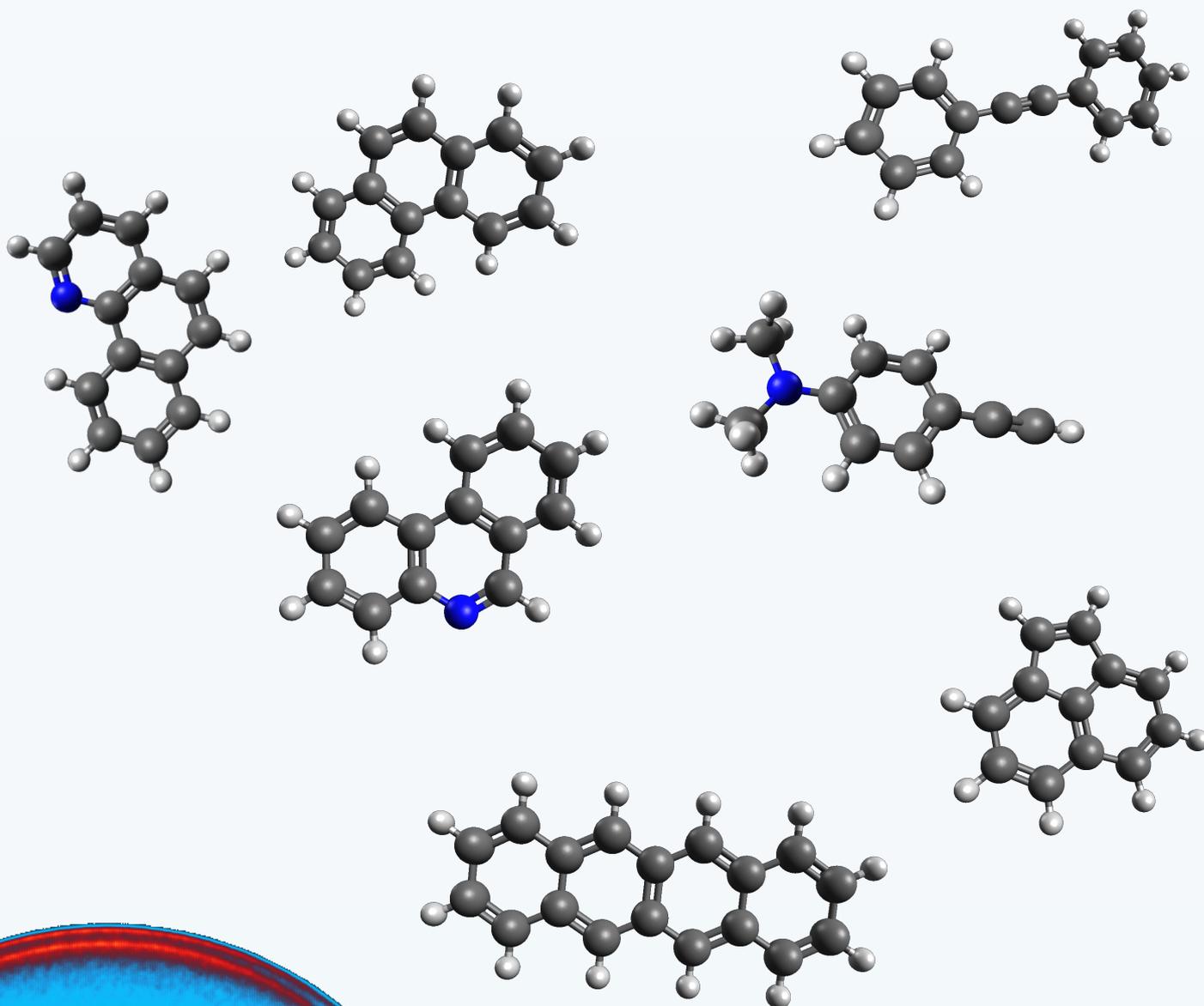


Velocity Map Imaging-Untersuchung nichtstrahlender Prozesse in polyzyklischen Aromaten und deren van-der-Waals-Clustern



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

vorgelegt von Marco Flock, Würzburg 2021

***Velocity Map Imaging*-Untersuchung
nichtstrahlender Prozesse in polyzyklischen
Aromaten und deren van-der-Waals-Clustern**

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

vorgelegt von

Marco Flock

aus Roth

Würzburg, 2021



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am 5. Februar 2021

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

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

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. Ingo Fischer
2. Prüfer: Prof. Dr. Roland Mitrić
3. Prüfer: Prof. Dr. Agnieszka Nowak-Król

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: 23. Juni 2021

Doktorurkunde ausgehändigt am





„When you have excluded the impossible, whatever remains, however improbable, must be the truth.“

Sir Arthur Conan Doyle

INHALTSVERZEICHNIS

Publikationsliste	vii
Abkürzungsverzeichnis	ix
Einleitung	1
I Theoretische Grundlagen und Inbetriebnahme des VMI-Setups	
1 Theoretische Grundlagen	7
1.1 Photophysik elektronisch angeregter Zustände	8
1.1.1 Absorption und Übergangswahrscheinlichkeit	9
1.1.2 Klassifizierung angeregter Zustände	10
1.1.3 Lebensdauern und Ratenkonstanten	12
1.2 Nichtstrahlende Desaktivierung	14
1.2.1 Theorie strahlungsloser Relaxationsprozesse	14
1.2.2 Innere Umwandlung und Intersystem Crossing	16
1.2.3 Konische Durchschneidung	18
1.2.4 Schwingungsenergieumverteilung	19
1.3 Spektroskopie in der Gasphase	21
1.3.1 Molekularstrahltechnik	22
1.3.2 REMPI-Spektroskopie	25
1.3.3 Franck-Condon-Prinzip	26
1.3.4 Ionisation aus Rydberg-Zuständen	28
1.4 Detektion geladener Teilchen	30
1.4.1 Prinzip der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie	31
1.4.2 Velocity Map Imaging	33
1.4.3 Winkelverteilung	36
1.4.4 Flugzeit-Massenspektrometrie	38
1.4.5 VMI-Detektion von Photoionen	39

2	Experimenteller Aufbau	43
2.1	Erzeugung eines Molekularstrahls	44
2.1.1	Vakuumapparatur	44
2.1.2	Hochtemperaturquelle	45
2.2	Ionisation der Probenmoleküle	47
2.2.1	Nd:YLF-Laser	47
2.2.2	Harmonische Einheit	48
2.2.3	Optisch-parametrischer Generator	49
2.2.4	Optischer Aufbau zeitaufgelöster Experimente	50
2.3	Detektionsprinzipien	52
2.3.1	Ionenoptik	52
2.3.2	VMI-Detektor	53
2.3.3	Time-of-Flight-Detektion	54
2.3.4	Detektion via Velocity Map Imaging	55
2.3.5	Temporale Synchronisation	56
2.4	Datenverarbeitung und -analyse	58
2.4.1	Inverse Abel-Transformation	58
2.4.2	BASEX- und pBASEX-Rekonstruktion	61
2.4.3	Datenaufnahme und -verarbeitung	62
2.4.4	Analyse zeitaufgelöster Messdaten	64
3	Inbetriebnahme des Setups	67
3.1	Optimierung und Kalibrierung	68
3.1.1	Spannungsverhältnis zwischen Repeller- und Extraktor-Elektrode	68
3.1.2	Berechnung kinetischer Energieverteilungen	69
3.2	Charakterisierung	72
3.2.1	Auflösungsvermögen	72
3.2.2	Messgenauigkeit	75
3.3	Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging an Pyridin	78
3.3.1	Desaktivierung des S_1 -Zustands	79
3.3.2	Ionisation aus dem S_1 -Zustand	80
3.3.3	Ionisation aus der Triplett-Umgebung	83
3.3.4	Anisotropie der Photoelektronenverteilung	84
3.4	Zusammenfassung und Fazit	87

II Desaktivierungsprozesse in organischen Aromaten und Heteroaromaten

Teil II – Hintergrund	91
------------------------------	-----------

4	Acenaphthylen	95
4.1	Motivation und Kenntnisstand	96
4.2	Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente	97
4.3	Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente	99
4.4	Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging	101
4.5	Diskussion	102
4.6	Fazit und Ausblick	105
5	Tolan	107
5.1	Absorptionsverhalten von Tolan	108
5.1.1	Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente	109
5.1.2	Spektral aufgelöstes Photoelektronenimaging	110
5.1.3	Diskussion	112
5.2	Relaxationsverhalten von Tolan	115
5.2.1	Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente	116
5.2.2	Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging	118
5.2.3	Diskussion	121
5.3	Fazit und Ausblick	123
6	4-(Dimethylamino)benzethin	125
6.1	Motivation und Kenntnisstand	126
6.2	Spektral aufgelöste TOF-MS- und PEI-Experimente	127
6.3	Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente	130
6.4	Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging	131
6.5	Relaxationsverhalten von DMABE	133
6.6	Fazit und Ausblick	135
7	Phenanthren, Benzo[h]quinolin und Phenanthridin	137
7.1	Phenanthren	139
7.1.1	Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente	139
7.1.2	Zeitaufgelöstes [1 + 1']-Photoelektronenimaging	141
7.1.3	Zeitaufgelöstes [1 + 2']-Photoelektronenimaging	143
7.1.4	Diskussion	145
7.2	Benzo[h]quinolin	148
7.2.1	Spektral aufgelöste TOF-MS- und PEI-Experimente	149
7.2.2	Zeitaufgelöstes [1 + 1']-Photoelektronenimaging	151
7.2.3	Zeitaufgelöstes [1 + 2']-Photoelektronenimaging	153
7.2.4	Diskussion	155
7.3	Phenanthridin	158
7.3.1	Spektral aufgelöste TOF-MS- und PEI-Experimente	159

7.3.2	Zeitaufgelöstes [1 + 1']-Photoelektronenimaging	161
7.3.3	Zeitaufgelöstes [1 + 2']-Photoelektronenimaging	164
7.3.4	Diskussion	166
7.4	Vergleich und Interpretation	169
7.4.1	Absorptionsverhalten	169
7.4.2	Relaxationsverhalten	171
7.4.3	Photoelektronenverteilungen	173
7.4.4	Fazit und Ausblick	176

III Photoinduzierte Dynamiken in aromatischen van-der-Waals-Clustern

Teil III – Hintergrund 181

8 Tetracen 185

8.1	Experimentelle Bedingungen	187
8.2	Tetracen-Monomer	188
8.3	Tetracen-Dimer	191
8.3.1	Massenverteilung und Fragmentation	192
8.3.2	Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente	194
8.3.3	Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente	195
8.3.4	Zeitaufgelöstes Photoionenimaging	196
8.3.5	Nichtadiabatische Surface-Hopping-Simulationen	198
8.3.6	Diskussion und Interpretation	201
8.4	Tetracen-Trimer	202
8.4.1	Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente	203
8.4.2	Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente	204
8.5	Fazit und Ausblick	206

9 Multimere des Phenanthrens 209

9.1	Massenverteilung und Fragmentation	210
9.2	Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente	212
9.3	Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente	214
9.4	Zeitaufgelöstes Photoionenimaging	215
9.5	Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging am Phenanthren-Dimer	219
9.6	Diskussion	222

10 Multimere des Benzo[h]quinolins 225

10.1	Optimierung der Expansionsbedingungen	226
10.2	Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente	228
10.3	Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente	229

10.4 Zeitaufgelöstes Photoionenimaging	231
10.5 Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging	233
10.6 Diskussion	234
11 Multimere des Phenanthridins	239
11.1 Massenverteilung und Fragmentation	240
11.2 Spektral aufgelöste TOF-MS- und Photoionen-Imaging-Experimente . . .	241
11.3 Zeitaufgelöste TOF-MS- und Photoionen-Imaging-Experimente	246
11.3.1 Relaxation des Phenanthridin-Dimers	247
11.3.2 Relaxation des Phenanthridin-Trimers	248
11.4 Diskussion	249
Zusammenfassung und Ausblick	255
Summary and Outlook	259
Literaturverzeichnis	263
Danksagung	297

PUBLIKATIONSLISTE

Die im Folgenden aufgeführten Publikationen sind Teile der vorliegenden Dissertation und werden im Rahmen dieser behandelt:

- † M. Flock, L. Bosse, D. Kaiser, Prof. Dr. B. Engels, Prof. Dr. I. Fischer, „A time-resolved photoelectron imaging study on isolated tolane: observation of the biradicalic 1A_u state“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, 21 (24), 13157-13164.
- † M. Flock, M.-P. Herbert, Prof. Dr. I. Fischer, „The excited-state structure and photo-physics of isolated acenaphthylene“, *Chemical Physics* **2018**, 515, 744-749.

Des Weiteren wurde an folgenden Veröffentlichungen maßgeblich mitgewirkt:

- † F. Hirsch, M. Flock, Prof. Dr. I. Fischer, S. Bakels, Dr. A. Rijs, „The Gas-Phase Infrared Spectra of Xylyl Radicals“, *The Journal of Physical Chemistry A* **2019**, 123, 9573-9578.
- † X. Ma, M. Wenzel, H.-C. Schmitt, M. Flock, E. Reusch, Prof. Dr. R. Mitrić, Prof. Dr. I. Fischer, Prof. Dr. T. Brixner, „Disentangling the photochemistry of bencocyclebutenedione“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, 20, 15434-15444.
- † H.-C. Schmitt, M. Flock, E. Welz, Prof. Dr. B. Engels, H. Schneider, Prof. Dr. U. Radius, Prof. Dr. I. Fischer, „Electronic Structure and Excited-State Dynamics of an Arduengo-Type Carbene and its Imidazolone Oxidation Product“, *Chemistry - A European Journal* **2017**, 23 (13), 3084-3090.
- † A. Eichhorn, S. Fuchs, M. Flock, Prof. Dr. T. Marder, Prof. Dr. U. Radius, „Reversible Oxidative Addition at Carbon“, *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56, 10209-10213.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

2C2P	Zwei-Farben-Zwei-Photonen(-Anregung)
AD	<i>Angular-Displaced</i>
ADI	Absorption-Dissoziation-Ionisations(-Mechanismus)
BASEX	Basissatzexpansion
BBO	β -Bariumborat, Ba(BO ₂) ₂
BNC	<i>Bayonet Neill Concelman</i> (-Kabel)
BO	<i>Born-Oppenheimer</i>
CASPT2	<i>Complete Active-Space 2nd-Order Perturbation Theory</i>
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CI	Konische Durchschneidung
CRD	<i>Cavity Ring Down</i> (-Spektroskopie)
CT	<i>Charge Transfer</i> (-Zustand)
DAS	<i>Decay Associated Spectra</i>
DFG	Differenzfrequenzerzeugung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPI	Dissoziative Photoionisation
EAS	<i>Evolution Associated Spectra</i>
FC	<i>Franck-Condon</i>
FOA	<i>Frozen Orbital Approximation, Koopmans-Theorem</i>
FWHM	Halbwertsbreite
HE	Harmonische Einheit
HK	Hauptkammer
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
IC	Innere Umwandlung
IR	Infrarot

IRF	Instrumentenfunktion
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
IVR	Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung
LE	Lokal angeregter Zustand
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
LV	Leistungsverstärker
MCP	Mikrokanalplatte
MLFL	Modengekoppelter Faserlaser
MO	Masteroszillator
MRD-CI	<i>Multi-Reference Double-Excitation Configuration Interaction</i>
OLED	Organische Leuchtdiode
OPA	Optisch-parametrischer Verstärker
OPG	Optisch-parametrischer Generator
OPO	Optisch-parametrischer Oszillator
OPV	Organische Solarzelle
PAD	Winkelverteilung der Photoelektronen
PAH	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
pBASEX	Polare Basissatzexpansion
PD	<i>Parallel-Displaced</i>
PEEK	Polyetheretherketon
PES	Photoelektronenspektroskopie
REMPI	Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation
RRKM	<i>Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus(-Theorie)</i>
RV	Regenerativer Verstärker
SF	<i>Singlet Fission</i>
SFG	Summenfrequenzerzeugung
SHG	Frequenzverdopplung
SHV	<i>Safe High Voltage(-Kabel)</i>
TA	Transiente Absorption

TD-lc-DFTB	<i>Time-Dependent long-range corrected Density Functional Tight Binding</i>
TD-DFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TOF	Flugzeit
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometrie
TR-PEI	Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging
TR-PES	Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
UV	Ultraviolett-(Spektralbereich)
VIS	Sichtbarer Spektralbereich
VK	Vorkammer
VMI	<i>Velocity Map Imaging</i>
VUV	Vakuumultraviolett(-Spektralbereich)
ZEKE	<i>Zero Electron Kinetic Energy</i> (-Spektroskopie)
ZOBS	Heller Zustand erster Ordnung
ZODS	Dunkler Zustand erster Ordnung
ZOS	Zustand erster Ordnung

EINLEITUNG

»» **H**ätte man *Jospeh Nicéphore Niépce* im Jahr 1826 erzählt, dass es auf Grundlage seiner Entdeckung etwa 170 Jahre später möglich sein wird, Elektronen durch die Detektion von Photonen zu beobachten,^[1,2] so wäre dieser vermutlich mehr als nur erstaunt gewesen. Zum einen waren die Begriffe des Elektrons^[3] und des Photons^[4] zu dieser Zeit noch gänzlich unbekannt und zum anderen ahnten wohl nur die Wenigsten, welche technische Möglichkeiten sich durch die Entwicklung der Fotografie im Laufe der Zeit ergeben würden. Den Grundstein ebendieser legte jener *Jospeh Nicéphore Niépce*, als er 1826 die erste beständige Fotografie der Welt – mit dem Motiv des Blicks aus seinem Arbeitszimmer – aufnehmen konnte (siehe Abbildung I, links). Dies gelang ihm mittels der sogenannten *Heliografie*, die auf der Einwirkung von Licht auf eine mit Asphalt beschichtete Zinnplatte beruht. Die Belichtungszeit seines ersten Bildes betrug jedoch ganze 8 Stunden, sodass mit der neu entwickelten Technik zunächst weder Schatten, noch sich bewegende Motive abgebildet werden konnten. Für den letztendlichen Durchbruch der Fotografie sorgte daher erst *Louis Jacques Mandé Daguerre*, der versilberte Kupferplatten, die durch Iod-Dämpfe lichtempfindlich gemacht und mit Quecksilber-Dämpfen entwickelt werden können, einsetzte und die Belichtungszeit dadurch auf unter 20 Minuten senken konnte. Dies veranlasste die französische Regierung 1839 dazu, die Rechte an seinem als *Daguerreotypie* bezeichneten Verfahren zu erwerben und die Technik damit der Öffentlichkeit zur Verfügung zu stellen. Dadurch war zwar die Möglichkeit zur kommerziellen Nutzung der Fotografie gegeben, allerdings handelte es sich bei aufgenommenen Bildern stets um nicht kopierbare Unikate. Einen weiteren Meilenstein in der Geschichte der Fotografie stellt deshalb das Jahr 1841 dar, in welchem *Wilhelm Henry Fox Talbot* ein Patent auf die *Kalotypie* – dem ersten bekannten Negativ-Positiv-Verfahren – einreichte. Dieses ermöglichte erstmals die beliebige Vervielfältigung einmal aufgenommener Bilder, auch wenn die gute Auflösung der *Daguerreotypie* dabei zunächst nicht erreicht werden konnte. Durch die späteren Entwicklungen der Kollodium- und Trockenplatten-Verfahren in den Jahren 1851 und 1871 konnte diese im Folgenden jedoch fortwährend verbessert werden, sodass sich die *Kalotypie* letztendlich etablierte und auch die Grundlage der ersten kommerziell verfügbaren Rollfilmkamera, welche die Firma *Kodak* 1888 auf den Markt brachte, bildete. Diese erlaubte die Aufnahme mehrerer

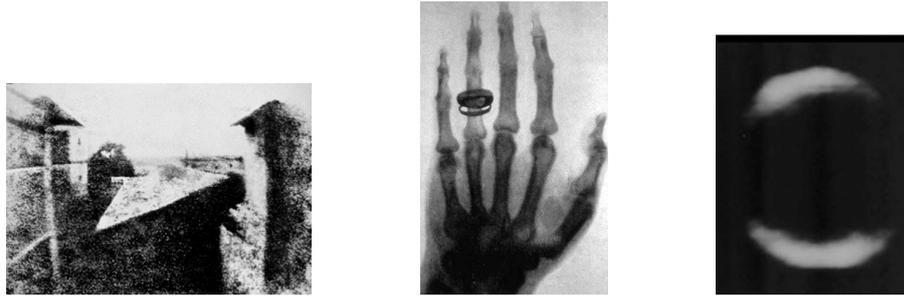


Abbildung 1 Links: Erste von *Jospeh Nicéphore Niépce* aufgenommene Fotografie aus dem Jahr 1826 (gemeinfreie Nutzung). Mitte: Röntgenaufnahme aus dem Jahr 1896 (gemeinfreie Nutzung). Rechts: Räumliche Verteilung der Methylfragmente nach Photodissoziation von Methyljodid, 1986 aufgenommen von *P. Houston* und *D. Chandler*^[6,7] (Urheberrecht: *AIP Publishing* 2017, abgebildet mit Erlaubnis).

Bilder in direkter Abfolge und deren spätere Entwicklung, womit die Fotografie auch für die breite Öffentlichkeit praktikabel wurde.^[5]

Da es die rasante Entwicklung fotografischer Techniken erlaubte, in Bereiche vorzudringen, die für das bloße menschliche Auge nicht sichtbar sind, hatte diese auch einen erheblichen Anteil am wissenschaftlichen Fortschritt jener Zeit. So konnten durch die Mikrofotografie^[8] einerseits erstmals stark vergrößerte Aufnahmen von Kristallen oder Schneeflocken erhalten werden, während die Astrofotografie andererseits die erste detaillierte Kartierung des Mondes^[9] ermöglichte. Weiterhin spielte die Fotografie eine bedeutende Rolle beim Nachweis der Röntgenstrahlung, der im Jahr 1896^[10] durch die zufällige Bestrahlung einer Fotoplatte erfolgte und den Weg für zahlreiche, heute weit verbreitete bildgebende Detektionsverfahren^[11] in der medizinischen Diagnostik ebnete. Solche gewannen durch eine weitere wahre Revolution der Fotografie, die im Zuge der Entwicklung digitaler Techniken in den 1980er Jahren eintrat, nochmals verstärkt an Bedeutung. Seitdem beruht die Bildgebung nicht mehr auf photochemischen Prozessen, sondern geschieht auf elektronischem Wege. Zum Einsatz kommen dabei lichtempfindliche CCD-Sensoren (engl.: *Charge-Coupled Device*),^[12] für deren Entwicklung *Willard Boyle* und *George Elwood Smith* 2009 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden. Durch die Speicherung der Bilder als digitale Datensätze können diese analysiert und bearbeitet werden, was die Grundlage moderner bildgebender Detektionsverfahren darstellt und deren Einsatz in zahlreichen Disziplinen der aktuellen Forschung erlaubt. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist die *Velocity Map Imaging*-Technik, die auf der bildgebenden Detektion geladener Teilchen beruht und die Visualisierung photochemischer Prozesse auf molekularer Ebene ermöglicht. Den Grundstein dieser Methode legten *Paul Houston* und *David Chandler* im Jahr 1986 und damit genau 160 Jahre, nachdem *Jospeh Nicéphore Niépce* die erste dauerhaft beständige Fotografie der Welt aufnehmen konnte. Nachdem die Idee des sogenannten *Product Imaging* im Rahmen einer Konferenz in Bristol aufgekommen war,^[7] konnte diese anschließend in nur wenigen Versuchstagen realisiert und die photo-

induzierte Dissoziation von Methyljodid damit untersucht werden. Im dafür durchgeführten Molekularstrahlexperiment wurden die Probenmoleküle mit einem 266 nm Photon gespalten und die dadurch entstandenen Methyl-Fragmente im Folgenden mit 330 nm Photonen ionisiert. Anschließend wurden die so erzeugten Kationen in einem elektrischen Feld in Richtung eines positionssensitiven Detektors beschleunigt und dessen Leuchten abfotografiert, wodurch sich letztendlich eine zweidimensionale Abbildung der räumlichen Verteilung der Methyl-Fragmente ergab (siehe Abbildung I, rechts).^[6] Nach diesem erfolgreichen ersten Experiment wurde die *Product Imaging*-Methode in den Folgejahren stetig weiterentwickelt, wobei im Jahr 1997 ein entscheidender Meilenstein erreicht wurde: Durch eine zufällige Veränderung der Geometrie der zur Beschleunigung der geladenen Teilchen verwendeten Elektroden gelang es *André Eppink* und *David Parker*, die Auflösung der Technik drastisch zu verbessern. Dies führte so weit, dass die Geschwindigkeit der detektierten Teilchen anhand ihres Auftrefforts auf dem Detektor exakt bestimmt werden konnte, sodass die Methode fortwährend als *Velocity Map Imaging* (VMI) bezeichnet wurde. Bis heute wurde die entsprechende Publikation^[13] von *A. Eppink* und *D. Parker* bereits über 2500 mal zitiert, was die immense Beachtung, die der VMI-Technik im Folgenden geschenkt wurde, verdeutlicht. Heute ist diese ein etablierter Bestandteil verschiedener experimenteller Techniken und kommt in Studien an unterschiedlichsten photophysikalischen Prozessen zum Einsatz.^[7] Neben den bereits angesprochenen Experimenten an Photodissoziationsreaktionen^[14] handelt es sich dabei beispielsweise um verschiedene Typen der Photoelektronenspektroskopie,^[15–17] um molekulare Streuexperimente^[18,19] sowie auch um Untersuchungen dissoziativer Photoionisationen.^[20,21] Obwohl diese kurze Auflistung nur wenige ausgewählte Beispiele enthält, offenbart sich darin bereits das enorme Potential und die Vielzahl an verschiedenen Experimenten, die durch die Detektion geladener Teilchen via *Velocity Map Imaging* realisiert werden können.

Aus diesem Grund bestand das Ziel der vorliegenden Dissertation darin, ein bereits konzipiertes^[22] VMI-Setup in Betrieb zu nehmen und anschließend zeitaufgelöste Photoionisationsexperimente damit durchzuführen. Gegenstand der Untersuchungen waren vor allem organische Moleküle mit ausgedehnten π -Systemen, da solche interessante Eigenschaften für optoelektronische Anwendungen besitzen und in einigen entsprechenden Bauteilen teilweise bereits zum Einsatz kommen.^[23] Zur effizienten Weiterentwicklung und Optimierung organischer Funktionsmaterialien ist ein grundlegendes Verständnis der lichtinduzierten Dynamiken in deren Grundbausteinen von fundamentaler Bedeutung. Einfluss auf die Funktionalität organoelektronischer Materialien üben dabei insbesondere schnelle, nichtradiative Relaxationsprozesse aus. Dies gilt sowohl für intramolekulare Relaxationen wie IC oder ISC,^[24] als auch für intermolekulare Prozesse wie photoinduzierte Excimerbildungen,^[25] die durch Wechselwirkungen zwischen zweien oder mehreren Monomereinheiten auftreten können. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation neben isolierten Aromaten und Heteroaromaten auch van-der-

Waals-gebundene Clustersysteme einiger solcher Verbindungen untersucht. Um ein Verständnis der unterschiedlichen Typen von Experimenten zu vermitteln, wird in den ersten beiden nun folgenden Kapiteln zunächst auf die theoretischen Grundlagen der VMI-Technik und den Aufbau des experimentellen Setups eingegangen. Anschließend werden erste Experimente zur Kalibrierung und Optimierung der neu in Betrieb genommenen VMI-Apparatur – die passend zum historischen Kontext^[6] an Methyljodid durchgeführt wurden – vorgestellt. Der zweite Teil der Thesis widmet sich der Untersuchung photo-induzierter Dynamiken isolierter aromatischer und heteroaromatischer Verbindungen. Dafür wurde auf zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente, welche die Beobachtung von Relaxationsprozessen angeregter Moleküle anhand von Veränderungen in der Winkel- und Energieverteilung der Photoelektronen erlauben, zurückgegriffen.^[26–28] Im dritten Teil der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus schließlich auf den Studien an van-der-Waals-gebundenen Clustersystemen. Dabei wird sich vor allem die Detektion von Kationen via VMI als nützlich erweisen, da diese Informationen über deren Entstehungsprozess bereitstellt^[14] und der herkömmlichen *Time-of-Flight*-Detektion (TOF) damit deutlich überlegen ist.

I

Theoretische Grundlagen und Inbetriebnahme des VMI-Setups



THEORETISCHE GRUNDLAGEN

»» **D**as erste Kapitel dieser Thesis soll dazu genutzt werden, einen Überblick über die theoretischen Grundlagen, auf denen die im weiteren Verlauf der Arbeit vorgestellten Experimente beruhen, zu geben. Dafür werden im Abschnitt 1.1 zunächst elektronisch angeregte Zustände und deren photophysikalische Eigenschaften behandelt. Neben dem Anregungsprozess an sich (Kapitel 1.1.1) wird dabei sowohl auf die Charakterisierung elektronisch angeregter Zustände (Kapitel 1.1.2), als auch auf deren Relaxation eingegangen (Kapitel 1.1.3). Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit vor allem strahlungslose Desaktivierungsprozesse untersucht wurden, ist diesen das Kapitel „Nichtstrahlende Desaktivierung“ gewidmet. Darin werden die theoretischen Hintergründe klassischer nichtradiativer Übergänge wie Innerer Umwandlung (engl.: *Internal Conversion*, IC) und *Intersystem Crossing* (ISC) besprochen (Kapitel 1.2.1 und 1.2.2) und weiterhin die Konzepte von konischen Durchschneidungen (engl.: *Conical Intersection*, CI) und der Schwingungsenergieumverteilung (engl.: *Intramolecular Vibrational Energy Redistribution*, IVR) vorgestellt (Kapitel 1.2.3 und 1.2.4). Anschließend soll das Hauptaugenmerk auf die experimentelle Untersuchung kalter und isolierter Moleküle in der Gasphase gelegt werden. Besonders im Fokus stehen dabei die Molekularstrahl- und die REMPI-Technik (Kapitel 1.3.1 und 1.3.2), wobei letztere anhand spektroskopischer Konzepte wie dem *Franck-Condon*-Prinzip (Kapitel 1.3.3) diskutiert wird. Zuletzt werden im Kapitel „Detektion geladener Teilchen“ die im Rahmen dieser Arbeit angewandten experimentellen Messtechniken behandelt. Dabei wird sowohl auf verschiedene Aspekte der Detektion von Photoelektronen (Kapitel 1.4.1-1.4.3), als auch der korrespondierenden Photoionen (Kapitel 1.4.4 und 1.4.5) eingegangen.

1.1 Photophysik elektronisch angeregter Zustände

Um die photophysikalischen Eigenschaften vielatomiger Moleküle zu beschreiben, greift man häufig auf den Begriff der Orbitale ψ zurück. Diese geben den Ort der größten räumlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$ eines Elektrons innerhalb eines Moleküls an und besitzen jeweils eine bestimmte Energie, die aus der Lösung der Schrödingergleichung hervorgeht. Die Besetzung der Orbitale geschieht nach aufsteigender Energie und gemäß dem *Pauli-Prinzip*, wodurch sich ein Zustand niedrigster Energie, der elektronische Grundzustand, ergibt. Höherenergetische Zustände, also elektronisch angeregte Zustände, resultieren demnach aus der Besetzung energetisch höherliegender Orbitale. Wie in Abbildung 1.1 dargestellt, kann der Übergang vom elektronischen Grundzustand Ψ_i (*i*: initial) in einen angeregten Zustand Ψ_f (*f*: final) durch Absorption eines Photons geschehen, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist: Die Energie des eingestrahlichten Photons $h \cdot \nu$ muss der Energiedifferenz ΔE_{fi} der am elektronischen Übergang beteiligten Zustände entsprechen (siehe Gleichung 1.1).^[29]

$$\Delta E_{fi} = E_f - E_i = h \cdot \nu \quad (1.1)$$

Damit eine Photoanregung stattfinden kann, müssen neben der Resonanzbedingung allerdings noch weitere Kriterien erfüllt sein. Die Intensität eines Absorptionsprozesses hängt daher von verschiedenen Faktoren, die im nun folgenden Abschnitt 1.1.1 näher besprochen werden sollen, ab. Anschließend folgt eine Charakterisierung elektronisch angeregter Zustände (Kapitel 1.1.2), die auf der Art der am Übergang beteiligten Molekülorbitale und der sich aus der Anregung ergebenden Elektronenkonfiguration basiert. Moleküle in angeregten Zuständen verweilen nicht dauerhaft in diesen, sondern können durch Abgabe oder Umwandlung der elektronischen Energie wieder zurück in ihren Grundzustand gelangen. Daher zeichnen sich angeregte Zustände durch verschiedene Lebensdauern aus, was im letzten Abschnitt (1.1.3) dieses Kapitels angesprochen werden soll.

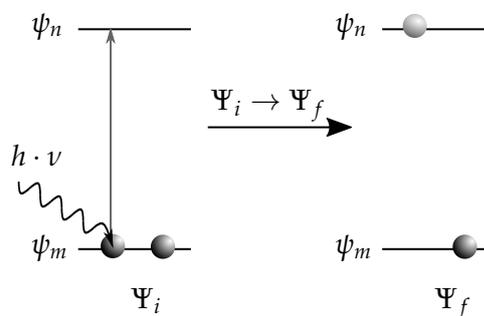


Abbildung 1.1 Photoinduzierte Anregung eines Elektrons aus einem doppelt besetzten ψ_m -Orbital in ein höherenergetisches ψ_n -Orbital, was zum elektronischen Übergang des Ψ_i -Zustands in den Ψ_f -Zustand führt.

1.1.1 Absorption und Übergangswahrscheinlichkeit

Damit ein Molekül resonant angeregt werden kann, muss es zur Wechselwirkung des elektrischen Felds eines Photons mit dem des Moleküls kommen. Ein Maß für die Stärke einer solchen Wechselwirkung ist das Übergangsdipolmoment \vec{M}_{fi} , dessen Betragsquadrat $|\vec{M}_{fi}|^2$ als Übergangswahrscheinlichkeit einer elektronischen Anregung definiert ist.^[30] Diese ist über die Elektronenmasse m_e , die Elementarladung e und dem Planck'schen Wirkungsquantum h mit der Oszillatorstärke f_{fi} eines Übergangs verknüpft (siehe Gleichung 1.2). Die Oszillatorstärke eines Übergangs ist demnach eine intrinsische Größe, die Auskunft über dessen Intensität gibt und sich aus den physikalischen Eigenschaften von Anfangs- und Endzustand ableitet.^[31,32]

$$f_{fi} = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m_e}{3 \cdot h^2 \cdot e^2} \cdot |\vec{M}_{fi}|^2 \quad (1.2)$$

$$\vec{M}_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_i \rangle \quad (1.3)$$

Das Übergangsdipolmoment \vec{M}_{fi} zweier Zustände Ψ_i und Ψ_f hängt von deren Gesamtwellenfunktionen ab und kann nach Gleichung 1.3 mit dem Dipoloperator $\hat{\vec{\mu}}$ berechnet werden.^[30] Gilt $\vec{M}_{fi} \approx 0$, ist die Übergangswahrscheinlichkeit gering und man spricht von einem verbotenen Übergang, wohingegen im Falle von $\vec{M}_{fi} \neq 0$ von erlaubten Übergängen die Rede ist. Durch symmetriebasierte Überlegungen ist es möglich, zwischen den beiden Grenzfällen zu unterscheiden, ohne das Übergangsdipolmoment explizit berechnen zu müssen. Man betrachtet dabei die irreduziblen Darstellungen Γ des Anfangs- und Endzustands sowie des Dipoloperators und bestimmt deren direktes Produkt gemäß Gleichung 1.4. Enthält dieses die totalsymmetrische Darstellung Γ_{TS} der betrachteten Punktgruppe, so ist der Übergang symmetriee erlaubt, andernfalls handelt es sich um einen symmetrieverbotenen Übergang.^[30,33]

$$\Gamma(\Psi_f) \otimes \Gamma \left(\begin{array}{c} \hat{\mu}_x \\ \hat{\mu}_y \\ \hat{\mu}_z \end{array} \right) \otimes \Gamma(\Psi_i) \supseteq \Gamma_{TS} \quad (1.4)$$

Neben der Symmetrie der beteiligten Zustände ist auch deren Spinmultiplizität S ausschlaggebend für das Eintreten elektronischer Absorptionen. So gilt, dass sich bei einem spinerlaubten Übergang der Gesamtspin während der Anregung nicht ändern darf, also $\Delta S = 0$ gelten muss. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten geschlossenschaligen Moleküle mit Singulett-Grundzuständen bedeutet dies, dass nur angeregte Singulett-Zustände optisch aktiv sind. Weiterhin sind Übergänge zwischen Zuständen mit ähnlichen Kerngeometrien wahrscheinlicher als solche zwischen geometrisch stark unterschiedlichen Zuständen. Diese Regel beruht auf der *Born-Oppenheimer-Näherung*^[34] (BO-Näherung) und wird als *Franck-Condon-Prinzip*^[35,36] (FC-Prinzip) bezeichnet. Eine

ausführliche Diskussion des FC-Prinzips am Beispiel eines Photoionisationsprozesses mittels der REMPI-Technik erfolgt in Kapitel 1.3.3.^[33]

1.1.2 Klassifizierung angeregter Zustände

Durch Photoanregung eines geschlossenschaligen Moleküls ergibt sich die Situation, dass zwei verschiedene Moleküle mit jeweils einem ungepaarten Elektron besetzt sind. Die Elektronen können nun entgegengesetzten oder parallelen Spin aufweisen, sodass für die Spinmultiplizität des Gesamtsystems entweder $S = 1$ oder $S = 3$ gelten kann und daher zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen unterschieden wird. Da der optische Übergang eines Singulett-Grundzustands in einen Triplett-Zustand spinverboten ist (da $\Delta S \neq 0$), sind letztere in geschlossenschaligen Systemen durch direkte Photoanregung nur schwer zugänglich. Allerdings kann deren Population mittels nichtstrahlender Relaxationsprozesse erfolgen, wie Kapitel 1.2 zeigen wird. Gemäß der ersten *Hund'schen* Regel („Von den Termen äquivalenter Elektronen haben die mit der höchsten Multiplizität die niedrigste Energie“, siehe Ref. [37], S. 194) liegt ein Triplett-Zustand energetisch stets unterhalb des zugehörigen Singulett-Zustands, wobei die energetische Aufspaltung ΔE_{S-T} vor allem vom räumlichen Überlapp der einfach besetzten Orbitale abhängt und damit eine molekülspezifische Größe ist.^[38]

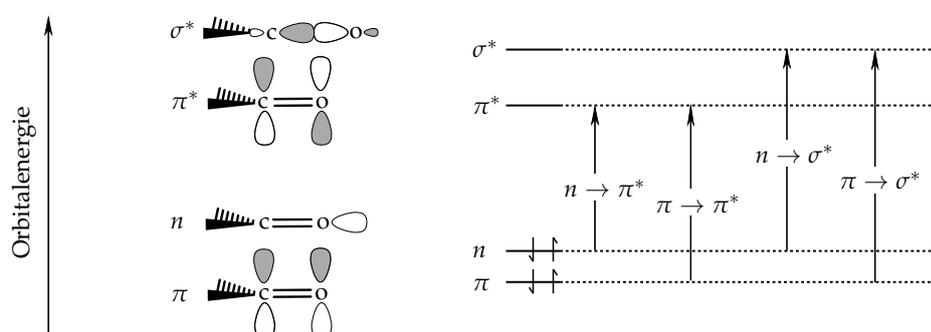


Abbildung 1.2 Darstellung verschiedener Arten von Molekülorbitalen und möglicher elektronischer Übergänge am Beispiel einer Carbonyl-Einheit.

Neben der Spinmultiplizität kann auch die Elektronenkonfiguration angeregter Zustände herangezogen werden, um diese zu klassifizieren. In organischen Molekülen unterscheidet man dabei zwischen drei Arten von Molekülorbitalen, die am Beispiel einer Carbonyl-Einheit in Abbildung 1.2 dargestellt sind: den bindenden σ - und π -Orbitalen, den zugehörigen antibindenden σ^* - und π^* -Orbitalen sowie den nichtbindenden n -Orbitalen. Die darin enthaltenen Elektronen werden entsprechend als σ -, π - und n -Elektronen bezeichnet. σ -Elektronen bilden Einfachbindungen (bzw. σ -Bindungen) zwischen zwei Atomen aus, womit σ -Orbitale stark bindend, räumlich lokalisiert und energetisch abgesenkt sind. Im Gegensatz dazu sind σ^* -Orbitale energetisch hochliegend und antibindend, so-

Tabelle 1.1 Erste elektronisch angeregte Singulett-Zustände Ψ_f in organischen Heteroaromaten sowie die zugehörigen Übergänge und Elektronenkonfigurationen. Die Orbitalbesetzung des elektronischen Grundzustands Ψ_i kann mit $\pi(1\downarrow) n(1\downarrow)$ beschrieben werden.

Besetzung Ψ_f	Übergang $\Psi_f \leftarrow \Psi_i$	Charakter Ψ_f
$\pi(1\downarrow) n(1\downarrow) \pi^*(\downarrow) \sigma^*(\uparrow)$	$\pi^* \leftarrow n$	$^1(n\pi^*)$
$\pi(1\downarrow) n(1\downarrow) \pi^*(\downarrow) \sigma^*(\downarrow)$	$\pi^* \leftarrow \pi$	$^1(\pi\pi^*)$
$\pi(1\downarrow) n(1\downarrow) \pi^*(\uparrow) \sigma^*(\downarrow)$	$\sigma^* \leftarrow n$	$^1(n\sigma^*)$
$\pi(1\downarrow) n(1\downarrow) \pi^*(\uparrow) \sigma^*(\uparrow)$	$\sigma^* \leftarrow \pi$	$^1(\pi\sigma^*)$

dass deren Population mit starken Geometrieänderungen bis hin zum Bruch chemischer Bindungen einhergehen kann.^[39–41] Aufgrund ihrer energetischen Lage ist eine direkte $\sigma^* \leftarrow \sigma$ -Anregung mit Wellenlängen im UV/VIS-Spektralbereich jedoch meist nicht möglich. π - und π^* -Orbitale sind über mindestens zwei Atome delokalisiert und bauen das π -Bindungssystem eines aromatischen Moleküls auf. Sie entstehen aus Linearkombinationen von senkrecht auf das σ -Bindungsgerüst stehenden, atomaren p -Orbitalen und besitzen daher eine Knotenebene in der σ -Ebene eines Moleküls. Je nach Kombination ergeben sich π - und π^* -Orbitale mit unterschiedlich stark bindenden oder antibindenden Charakteren. n -Orbitale treten in Molekülen, die Heteroatome wie Stickstoff oder Sauerstoff (z. B. Heteroaromaten oder Carbonylverbindungen, siehe Abbildung 1.2) enthalten, auf und sind weitestgehend an diesen lokalisiert. Durch die geringe Ausdehnung zwischen den Atomen des Kerngerüsts tragen n -Orbitale nur wenig zur Bindungssituation eines Moleküls bei, weswegen diese als nichtbindend bezeichnet werden und die Ionisation der n - bzw. „lone-pair“-Elektronen die Molekülstruktur nur wenig beeinflusst.^[42,43]

In organischen Heteroaromaten weist das höchste besetzte Molekülorbital (engl.: *Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) oftmals n - oder π -Charakter auf, wohingegen es sich bei den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (engl.: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) in der Regel um π^* - oder σ^* -Orbitale handelt. Die niederenergetischsten Übergänge ergeben sich demnach aus Anregungen von n - oder π -Elektronen in unbesetzte π^* - oder σ^* -Orbitale.^[42] Die resultierenden elektronisch angeregten Singulett-Zustände werden nun basierend auf ihrer Elektronenkonfiguration und ihrer Spinmultiplizität als $^1(n\pi^*)$ -, $^1(\pi\pi^*)$ -, $^1(n\sigma^*)$ - oder $^1(\pi\sigma^*)$ -Zustände bezeichnet.^[44] Die jeweiligen Orbitalbesetzungen dieser Zustände sowie die zugehörigen Anregungsprozesse sind zusammenfassend in Tabelle 1.1 aufgeführt.

Aus der Elektronenkonfiguration angeregter Zustände lassen sich direkt einige physikalische Eigenschaften der zugrundeliegenden elektronischen Übergänge sowie der Zustände selbst ableiten. Wie in Kapitel 1.1.1 bereits besprochen wurde, hängt die Übergangswahrscheinlichkeit eines Absorptionsprozesses von der Größe des Übergangsdipolmoments der beteiligten Zustände ab (siehe Gleichungen 1.2 und 1.3). Dessen Größe skaliert wiederum

mit dem räumlichen Überlapp der Orbitale, die vor bzw. nach der Anregung besetzt sind. Da n -Orbitale ihre größte Ausdehnung in der σ -Ebene eines Moleküls aufweisen, π - und π^* -Orbitale hier jedoch eine Knotenebene besitzen, treten $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge in der Regel intensiver als $\pi^* \leftarrow n$ -Übergänge auf.^[38] Außerdem zeigen $(\pi\pi^*)$ -Zustände eine stärkere Singulett-Triplett-Aufspaltung, sodass $\Delta E_{S-T}(\pi\pi^*) > \Delta E_{S-T}(n\pi^*)$ gilt.^[45] In polaren Lösungsmitteln sind $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge leicht rotverschoben, $\pi^* \leftarrow n$ -Übergänge hingegen zeigen deutlich hypsochrom verschobene Absorptionsbanden, was auf eine starke Änderung des Dipolmoments im Zuge der Photoanregung zurückzuführen ist.^[46] Für eine detailliertere Diskussion der photochemischen Eigenschaften von $(n\pi^*)$ - und $(\pi\pi^*)$ -Zuständen sei auf die Review-Artikel von J. Sidman^[47] und K. Innes *et al.*^[48] verwiesen.

1.1.3 Lebensdauern und Ratenkonstanten

Ein wichtiges Merkmal elektronisch angeregter Zustände stellt deren Lebensdauer τ dar. Diese ist indirekt proportional zur Summe der Ratenkonstanten aller parallel stattfindenden Desaktivierungsprozesse eines betrachteten Zustands: Je effektiver bzw. schneller diese ablaufen, desto kürzer ist die Lebensdauer des angeregten Zustands. Die Gesamtratenkonstante k_{Ges} der Relaxation setzt sich demnach gemäß Gleichung 1.5 aus den Ratenkonstanten k der einzelnen Relaxationsprozesse zusammen, wobei zwischen strahlender und nichtstrahlender Relaxation mit den zugehörigen Ratenkonstanten k_r und k_{nr} unterschieden wird.^[49]

$$\tau = \frac{1}{k_{Ges}} = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (1.5)$$

Als strahlende Desaktivierung werden die Emissionsprozesse der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz, deren Übergangswahrscheinlichkeiten den in Kapitel 1.1.1 besprochenen Regeln der Absorption folgen, bezeichnet. Bei Übergängen zwischen zwei Singulett-Zuständen spricht man von Fluoreszenz (Pfad ④, Abbildung 1.3), wohingegen Phosphoreszenz (Pfad ⑤, Abbildung 1.3) einen Triplett-Singulett-Übergang beschreibt. Letzterer ist mit einer Änderung der Spinmultiplizität des Systems verbunden und daher spinverboten, weshalb die Ratenkonstanten der Phosphoreszenz ($k_p = 10^{-2} - 10^4 \text{ s}^{-1}$) in der Regel um einige Größenordnungen kleiner als die der Fluoreszenz ($k_f = 10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$) sind und emittierende Triplett-Zustände entsprechend längere Lebensdauern aufweisen.^[49] Ein Maß dafür, wie effizient die strahlende Desaktivierung eines angeregten Zustands abläuft, sind die Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Quantenausbeuten Φ_F und Φ_P . Diese geben das Verhältnis der durch Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz emittierten Photonen zur Anzahl der absorbierten Photonen an und können daher Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Je größer die Werte für Φ_F oder Φ_P , desto effizienter tritt der zugehörige Relaxationsprozess ein. Die Quantenausbeuten können sowohl experimentell bestimmt,

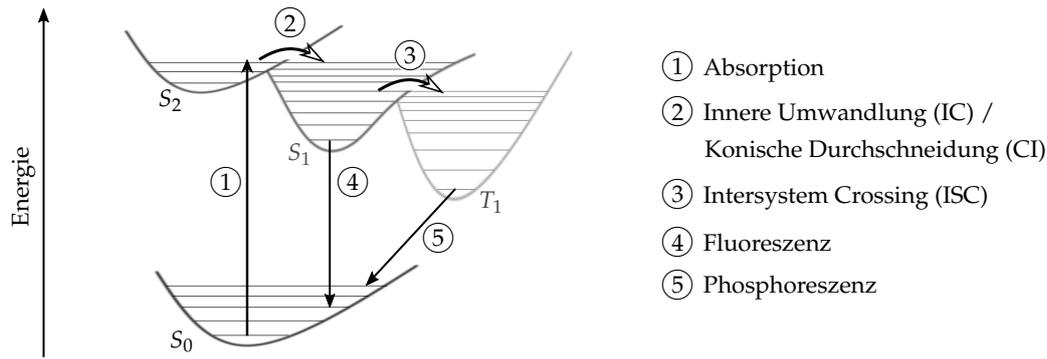


Abbildung 1.3 Jablonski-Diagramm typischer Desaktivierungsprozesse eines organischen Moleküls nach Photoanregung dessen S_2 -Zustands.

als auch gemäß Gleichung 1.6 aus den Ratenkonstanten k_F und k_P berechnet werden.^[49]

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_{Ges}} \quad \text{und} \quad \Phi_P = \frac{k_P}{k_{Ges}} \quad (1.6)$$

Der erste angeregte Zustand von Benzol besitzt ($\pi\pi^*$)-Charakter und weist im Bereich seines Ursprungs eine Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ_F von 0.22 sowie eine Lebensdauer von ca. 100 ns auf.^[50,51] Letztere nimmt mit steigender Schwingungsanregung jedoch rapide ab, was einer zunehmend an Bedeutung gewinnenden Relaxation via *Intersystem Crossing* (ISC, Pfad ③ in Abbildung 1.3) zugeschrieben wird.^[52–54] Im Gegensatz dazu zeigt der erste angeregte Zustand von Pyridin bereits an seinem Ursprung eine deutlich kürzere Lebensdauer von nur 32 ps.^[55] Die Fluoreszenz-Quantenausbeute dieses ($n\pi^*$)-Zustands liegt lediglich bei $\Phi_F = 5.9 \cdot 10^{-5}$,^[56,57] stattdessen wurde ein effizienter ISC-Übergang mit einer Ratenkonstante von $k_{ISC} = 7.1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ und einer Quantenausbeute von $\Phi_{ISC} = 0.30$ nachgewiesen (siehe Abbildung 1.4).^[57]

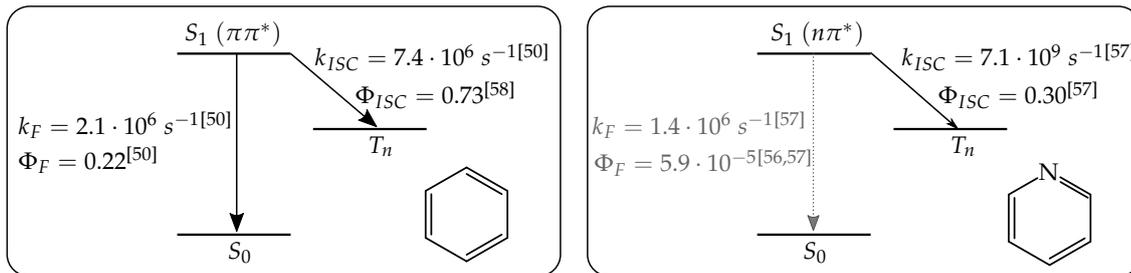


Abbildung 1.4 Desaktivierung der S_1 -Zustände von Benzol^[50,58] und Pyridin^[56,57] im Anregungsbereich ihrer Ursprünge. Neben den eingezeichneten Fluoreszenz- und ISC-Übergängen relaxiert letzteres zudem via IC zurück in den elektronischen Grundzustand.^[57]

Anhand des unterschiedlichen Relaxationsverhaltens beider Moleküle wird deutlich, dass der Charakter angeregter Zustände deren Lebensdauer und Desaktivierung entscheidend beeinflusst und auch nichtstrahlende Relaxationen signifikante Quantenausbeuten erreichen können. Daher sollen im nun folgenden Kapitel verschiedene Typen nichtstrahl-

lender Desaktivierungsprozesse genauer betrachtet werden. Im Zuge dessen werden sowohl deren zugrundeliegende Mechanismen, als auch der Einfluss der elektronischen Konfigurationen der an den Übergängen beteiligten Zustände diskutiert.

1.2 Nichtstrahlende Desaktivierung

Die niedrige Fluoreszenz-Quantenausbeute $\Phi_F = 5.9 \cdot 10^{-5}$ ^[56,57] des S_1 ($n\pi^*$)-Zustands von Pyridin wurde im vorangegangenen Kapitel bereits angesprochen. Die Quantenausbeute der Phosphoreszenz Φ_P beträgt nach S_1 -Anregung $1.5 \cdot 10^{-5}$,^[59] sodass die Gesamtquantenausbeute der strahlenden Relaxationsprozesse Φ_R lediglich bei $7.4 \cdot 10^{-3}$ % liegt. Daran wird deutlich, dass auch nichtradiative Relaxationsprozesse eine entscheidende Rolle bei der Desaktivierung angeregter Moleküle spielen und diese gegebenenfalls dominieren können. Aus diesem Grund sollen im vorliegenden Kapitel nun die verschiedenen Typen nichtstrahlender Relaxationsprozesse behandelt werden. Dabei wird zunächst auf die Theorie strahlungsloser Übergänge eingegangen (Kapitel 1.2.1), bevor die Prozesse der Inneren Umwandlung (engl.: *Internal Conversion*, IC) und des *Intersystem Crossings* (ISC) genauer betrachtet werden (Kapitel 1.2.2). Dem folgt ein Abschnitt über konische Durchschneidungen (engl.: *Conical Intersection*, CI, Kapitel 1.2.3), welche einen Sonderfall nichtstrahlender elektronischer Übergänge darstellen. Zuletzt wird in Kapitel 1.2.4 die Relaxation schwingungsangeregter Zustände mittels Schwingungsenergieumverteilung (engl.: *Intramolecular Vibrational Energy Redistribution*, IVR), die unter anderem eine wichtige Rolle in Photodissoziationsreaktionen einnimmt, besprochen.

1.2.1 Theorie strahlungsloser Relaxationsprozesse

Als strahlungslose Relaxationen beschreibt man isoenergetische Übergänge zwischen zwei unterschiedlichen elektronischen Zuständen Ψ_i und Ψ_f . Besitzen die beteiligten Zustände die gleiche Spinmultiplizität, spricht man von Innerer Umwandlung (engl.: *Internal Conversion*, IC), andernfalls von *Intersystem Crossing* (ISC). In beiden Fällen wird elektronische Energie des Zustands Ψ_i in Schwingungsenergie des tieferliegenden Zustands Ψ_f umgewandelt, was auf einer vibronischen Kopplung – also der Interaktion zweier elektronischer Zustände als Funktion der Kernbewegung – der beteiligten Zustände beruht. Im Falle schwacher adiabatischer Kopplungen[†] zweier Zustände können strahlungslose Übergänge im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie behandelt werden. Durch einen Störoperator \hat{H}' wird dabei eine Kopplung zwischen den beteiligten Zuständen eingeführt. Die Rate der nichtstrahlenden Übergänge k_{nr} kann dann nach der als *Fermis Goldene Regel*

[†] An dieser Stelle sei explizit darauf hingewiesen, dass die folgenden Betrachtungen nur für den Fall schwacher Kopplungen gelten. Im Falle starker Kopplungen versagt die *Born-Oppenheimer-Näherung*,^[34] womit Vereinfachungen gemäß Gleichung 1.8 nicht mehr zulässig sind. Es kann stattdessen zu konischen Durchschneidungen, die in Kapitel 1.2.3 gesondert besprochen werden, kommen.

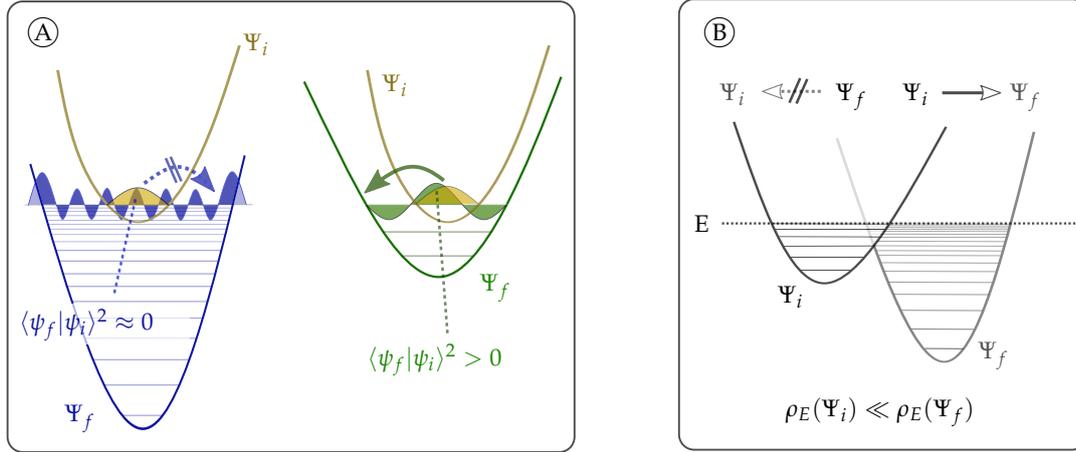


Abbildung 1.5 Einfluss der FC-Faktoren ($\langle \psi_f | \psi_i \rangle^2$, links, (A)) und der Zustandsdichten (ρ_E , rechts, (B)) auf die Ratenkonstanten nichtstrahlender Desaktivierungsprozesse. Die Abhängigkeit des FC-Überlapps vom Energieunterschied der beteiligten Zustände resultiert im Gesetz der Energielücke, die Irreversibilität der Übergänge beruht auf der größeren Zustandsdichte im energetisch tieferliegenden Endzustand.

bekanntem Gleichung 1.7 ausgedrückt werden, wobei $\rho_E(\Psi_f)$ die Zustandsdichte des Endzustands am Energielevel E des Übergangs angibt (siehe Abbildung 1.5, (B)).^[49]

$$k_{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \langle \Psi_f | \hat{H}' | \Psi_i \rangle^2 \cdot \rho_E(\Psi_f) \quad (1.7)$$

$$\text{mit } \hat{H}' = \hat{T}_N \text{ für } k_{IC} \quad \text{und } \hat{H}' = \hat{H}'_{SB} \text{ für } k_{ISC}.$$

Die allgemeine Form von *Fermis Goldener Regel* gilt sowohl für IC-, als auch für ISC-Prozesse, allerdings unterscheiden sich die Störoperatoren, die zur Beschreibung der Kopplung der jeweils involvierten Zustände benötigt werden. Für IC-Übergänge verwendet man den Operator der kinetischen Energie der Atomkerne \hat{T}_N , für die spinverbotenen ISC-Übergänge hingegen den Spin-Bahn-Operator \hat{H}'_{SB} , da deren Auftreten größtenteils auf einer Spin-Bahn-Kopplung der beteiligten Zustände beruht.

Im betrachteten Fall einer schwachen Kopplung zwischen den Zuständen Ψ_i und Ψ_f können die Kern- und die elektronischen Anteile des Störoperators gemäß der BO-Näherung^[34] getrennt voneinander betrachtet und die Ratenkonstanten k_{IC} und k_{ISC} letztendlich nach Gleichung 1.8 abgeschätzt werden. β^{IC} bzw. β^{ISC} entsprechen dabei einem elektronischen Beitrag, dessen Größe von der Stärke der elektronischen Kopplung der involvierten Zustände abhängt. Das Integral $\langle \psi_f | \psi_i \rangle^2$ stellt den Überlapp der Kernwellenfunktionen ψ dar und wird daher auch als *Franck-Condon-Überlapp* bezeichnet (siehe Kapitel 1.3.3), $\rho_E(\Psi_f)$ steht wiederum für die Zustandsdichte im Endzustand.^[49,60]

$$k_{IC/ISC} \sim \beta^{IC/ISC} \cdot \langle \psi_f | \psi_i \rangle^2 \cdot \rho_E(\Psi_f) \quad (1.8)$$

Da bei einer gegebenen Energie E die Zustandsdichte ρ_E im energetisch tieferliegenden Endzustand Ψ_f größer als im Anfangszustand Ψ_i ist (siehe Abbildung 1.5, Panel (B)),^[60] findet ein strahlungsloser Übergang bevorzugt von Ψ_i nach Ψ_f , nicht jedoch in umgekehrter Richtung statt. Nichtstrahlende Relaxationsprozesse können daher in guter Näherung als irreversibel betrachtet werden.^[49] Weiterhin steigt die Zustandsdichte mit zunehmendem Energieunterschied ΔE_{fi} der Zustände an,^[60] sodass man nach Gleichung 1.8 eine Zunahme der nichtstrahlenden Ratenkonstante k_{nr} erwarten würde. Experimentelle Befunde zeigen hingegen eine Abnahme von k_{nr} mit steigendem Energieunterschied der beteiligten Zustände Ψ_i und Ψ_f .^[61] Dies kann durch den Einfluss des *Franck-Condon*-Überlapps, der mit steigendem ΔE_{fi} exponentiell abnimmt (siehe Abbildung 1.5, Panel (A)) und den Beitrag der ansteigenden Zustandsdichte überkompensiert,^[62,63] erklärt werden. Bei steigendem Energieunterschied ΔE_{fi} ergeben sich daher insgesamt kleinere Ratenkonstanten k_{nr} , was als Gesetz der Energielücke (engl.: *Energy Gap Law*) bezeichnet wird und qualitativ gemäß Gleichung 1.9 beschrieben werden kann.[†]^[49,68,69]

$$k_{nr} \sim e^{-\Delta E_{fi}} \quad (1.9)$$

1.2.2 Innere Umwandlung und Intersystem Crossing

Die in Kapitel 1.2.1 vorgestellten Eigenschaften nichtstrahlender Relaxationsprozesse gelten gleichermaßen für IC- und für ISC-Übergänge. Betrachtet man nun jedoch die elektronischen Anteile β^{IC} und β^{ISC} (siehe Gleichung 1.7), so muss aufgrund der unterschiedlichen Kopplungsmechanismen, die den beiden Prozessen zugrunde liegen, eine Unterscheidung stattfinden. Die Regel von *Kasha*^[44] besagt, dass – wie Abbildung 1.6 (links) zeigt – strahlende Desaktivierungen nur aus dem ersten angeregten Singulett- oder Triplett-Zustand eines Moleküls erfolgen. Dies liegt darin begründet, dass im Falle elektronisch höher angeregter Zustände nichtstrahlende IC-Prozesse gegenüber deren strahlender Desaktivierung dominieren, was direkt aus dem Gesetz der Energielücke folgt: Der energetische Abstand zweier angeregter Zustände ist in den meisten Molekülen deutlich kleiner als der Abstand zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Singulett- bzw. Triplett-Zustand. Höher angeregte Zustände weisen demnach große IC-Raten k_{IC} auf und relaxieren solange strahlungslos, bis k_{IC} klein genug ist, damit die Rate der strahlenden Desaktivierung k_r mit dieser konkurrieren kann. Dies ist gewöhnlicherweise erst beim Übergang des S_1 - bzw. T_1 -Zustands in den elektronischen Grundzustand der Fall, sodass Emissionen aus höheren Zuständen in der Regel nicht oder nur sehr schwach beobachtet werden können.^[49] Eine Abschätzung der Ratenkonstanten k_{IC} für IC-Übergänge kann nach Gleichung 1.10, die

[†] Es sei nochmals angemerkt, dass das Gesetz der Energielücke nur für den Fall zweier schwach koppelnder Zustände gilt. Bei der Betrachtung des Grenzfalles starker Kopplungen ändert sich die Abhängigkeit der Ratenkonstanten von ΔE_{fi} , sodass für ISC-Prozesse mit zunehmenden Energieunterschied ΔE_{fi} teilweise steigende Raten k_{ISC} beobachtet werden.^[64–67]

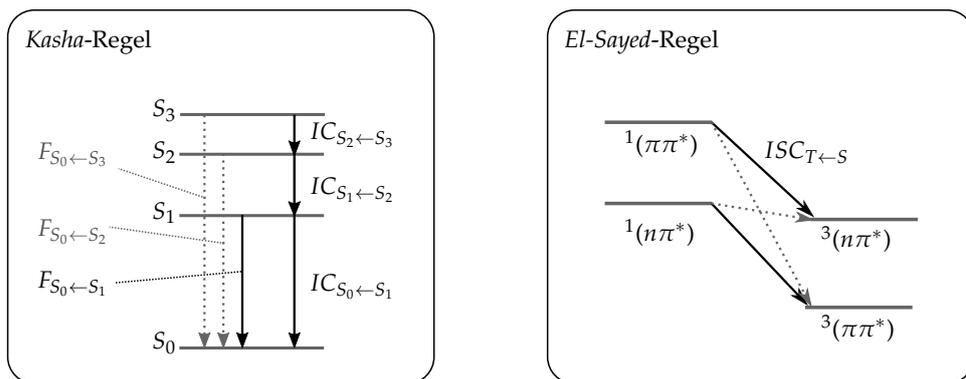


Abbildung 1.6 Graphische Darstellung der Kasha^[44]- und der El-Sayed^[71]-Regeln. Erstere besagt, dass strahlende Desaktivierungsprozesse nur aus dem ersten angeregten Zustand erfolgen, während letztere große ISC-Ratenkonstanten für Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlichen Orbitalcharakters (durchgezogene Pfeile) vorhersagen.

auf einer empirischen Quantifizierung des Gesetzes der Energielücke basiert, geschehen. Für aromatische Kohlenwasserstoffe kann für den Koeffizienten α dabei näherungsweise ein Wert von 4.85 eV^{-1} angenommen werden.^[49,70]

$$k_{IC} = 10^{13} \cdot e^{-\alpha \cdot \Delta E_{fi}} \quad (1.10)$$

Die Ratenkonstanten von ISC-Übergängen k_{ISC} sind im Regelfall zwar deutlich kleiner als die von IC-Übergängen, können unter bestimmten Bedingungen jedoch ebenfalls große Werte annehmen, sodass die beiden Prozesse miteinander in Konkurrenz treten können.^[66,67] Wie bereits erwähnt, sind Spin-Bahn-Kopplungen zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen für das Auftreten spinverbotener ISC-Übergänge verantwortlich. Je stärker diese ausfallen, desto größer sind demnach auch die beobachteten ISC-Ratenkonstanten.^[66] Starke Spin-Bahn-Kopplungen können beispielsweise in Molekülen mit Brom- oder Iod-Substituenten gefunden werden, was als interner Schweratomeffekt bezeichnet wird. So steigt in Naphthalin die Ratenkonstante der S_1 -Desaktivierung via ISC in Folge der Substitution eines Wasserstoffatoms mit einem Bromatom um drei Größenordnungen von $k_{ISC} \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ auf $k_{ISC} \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$.^[72] Analog dazu existiert der externe Schweratomeffekt, durch den schweratomhaltige Lösungsmittel die Effizienz spinverboteener Übergänge erheblich steigern können.^[73] Des Weiteren kann k_{ISC} durch die Anwesenheit paramagnetischer Moleküle wie Sauerstoff erhöht werden.^[74] Allerdings können hohe ISC-Raten auch in aromatischen Carbonylverbindungen^[75–78] oder Nitroaromaten^[79–82] mit ausschließlich leichten Atomen der ersten Hauptperiode beobachtet werden. Entscheidend für die Effizienz von ISC-Relaxationen ist dabei der Charakter der am Übergang beteiligten Zustände. So gilt, dass die Ratenkonstanten k_{ISC} besonders dann groß sind, wenn der Übergang eine Änderung des Orbitalcharakters mit sich bringt. In diesem Fall wird die Spininversion durch die gleichzeitige Änderung des Bahndrehimpulses kompensiert, womit der Gesamtdrehimpuls des Systems erhalten bleibt. Gemäß den

in Abbildung 1.6 (rechts) dargestellten *El-Sayed*-Regeln,^[71] die als Auswahlregeln für ISC-Übergänge betrachtet werden können, folgt daraus, dass Übergänge von $(\pi\pi^*)$ - in $(n\pi^*)$ - bzw. von $(n\pi^*)$ - in $(\pi\pi^*)$ -Zustände erlaubt sind, wohingegen ISC-Übergänge zwischen Zuständen gleichen Charakters verboten sind. Folglich besitzen erstere deutlich größere Ratenkonstanten und laufen teilweise auf Zeitskalen im *sub*-Pikosekundenbereich ab,^[75,77,79,83] wodurch eine effiziente nichtradiative Desaktivierung angeregter Zustände via ISC ermöglicht wird. Neuere theoretische Studien deuten außerdem darauf hin, dass durch die Beteiligung von „*out-of-plane*“-Schwingungsmoden auch ISC-Übergänge zwischen Zuständen gleichen Charakters begünstigt werden, wodurch solche ebenfalls hohe Ratenkonstanten erlangen können.^[67,84,85]

1.2.3 Konische Durchschneidung

Bisher wurden strahlungslose Relaxationsprozesse unter der Annahme betrachtet, dass die beteiligten Zustände nur eine schwache adiabatische Kopplung zeigen und die *Born-Oppenheimer*-Näherung damit größtenteils ihre Gültigkeit behält. Dadurch konnten die Kern- und die elektronischen Anteile der Wellenfunktionen getrennt voneinander betrachtet und letztendlich Gesetzmäßigkeiten nichtradiativer Übergänge abgeleitet werden (siehe Gleichungen 1.8 und 1.9).^[49] Im Falle zweier stark koppelnder Zustände kommt es jedoch zum Versagen der BO-Näherung, sodass diese Vereinfachungen nicht weiter zulässig sind. Eine starke Kopplung kann dann auftreten, wenn sich – wie in Abbildung 1.7 (links) dargestellt – die Potentialenergieflächen zweier Zustände sehr nahe kommen oder durchschneiden, sodass von konischen Durchschneidungen (engl.: *Conical Intersection*, CI) die Rede ist.^[86] Deren Auftreten wird zwar schon seit den 1920er Jahren diskutiert,^[87,88] wurde dabei allerdings lange als theoretischer Sonderfall betrachtet.[†] Heute weiß man, dass konische Durchschneidungen in polyatomaren organischen Molekülen weitverbreitet und verantwortlich für ultraschnelle nichtradiative Relaxationsprozesse auf der Femtosekunden-Zeitskala sind.^[90] Beispiele hierfür sind unter anderem die im menschlichen Sehprozess stattfindende *cis-trans*-Isomerisierung von Retinal^[91] oder der Protektionsmechanismus der DNA-Basen gegenüber UV-Strahlung.^[92,93] Die reine experimentelle Identifikation konischer Durchschneidungen stellt eine Herausforderung dar, da eine Abgrenzung zu „klassischen“ IC-Übergängen oftmals nur schwer möglich ist. Unterschiede können jedoch in den Zeitskalen, auf denen beide Prozesse stattfinden, gefunden werden, da durch CIs initiierte Übergänge oftmals deutlich schneller ablaufen und damit von den empirischen Gesetzen für IC-Übergänge abweichen.^[90] Weiterhin können CIs als Übergangszustände photoinduzierter Relaxationsprozesse betrachtet wer-

[†] Dies kann anhand eines Zitats von J. Michl im 1974 erschienenen Buch *Photochemistry*^[89] demonstriert werden: „While in principle the various hypersurfaces can cross as the nuclear configuration is varied along various paths, this is a relatively uncommon occurrence, and along most paths such crossings, even if intended, are more or less strongly avoided.“

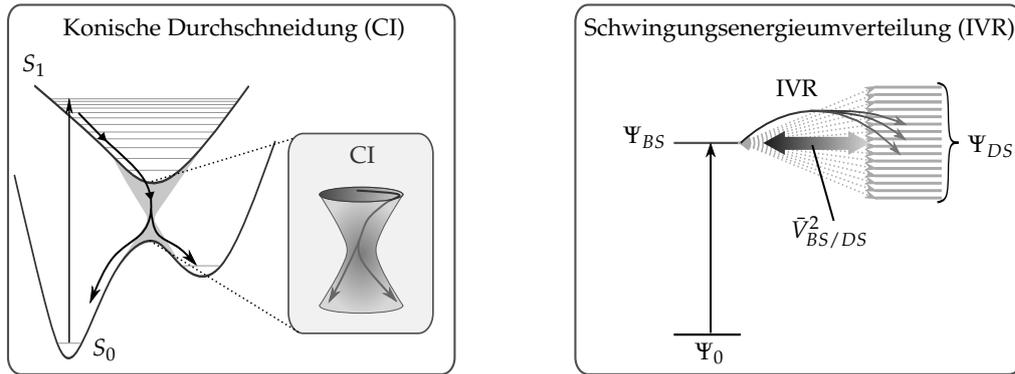


Abbildung 1.7 Links: Schematische Darstellung einer konischen Durchschneidung zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und dem ersten angeregten Zustand S_1 eines Moleküls. Rechts: Kopplung eines ZOBS Ψ_{BS} mit mehreren ZODS Ψ_{DS} , wodurch diese nach Photoanregung des ZOBS mittels IVR populiert werden können.

den, sodass in einigen Systemen zunächst eine energetische Barriere überwunden werden muss, um den Bereich der konischen Durchschneidung zu erreichen.^[94,95] Dies führt zu einer starken Abhängigkeit der Lebensdauer angeregter Zustände von deren Schwingungsenergie und stellt einen weiteren Unterschied zu herkömmlichen IC-Prozessen dar. Eine systematischere Möglichkeit zur Untersuchung konischer Durchschneidungen bietet das Konzept der chemischen Substitution. Dieses beruht auf der Annahme, dass für das Auftreten von CIs nur ein kleiner, selektiver Teil der Schwingungsmoden eines Moleküls verantwortlich ist. Somit können die Eigenschaften konischer Durchschneidungen durch eine gezielte Veränderung dieser Moden mittels Substitution einzelner Atome oder Atomgruppen systematisch variiert und untersucht werden. Als experimentelles Mittel der Wahl hat sich dafür die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (siehe Kapitel 1.4.1) etabliert, da Photoelektronen als Observablen sowohl Informationen über elektronische, als auch über Schwingungszustände angeregter Moleküle enthalten.^[96] Um CIs theoretisch beschreiben zu können, müssen die Potentialenergieflächen der beteiligten Zustände sowie deren Kopplung exakt berechnet werden. Eine ausführliche Diskussion zugrundeliegender quantenchemischer Ansätze erfolgt in den Review-Artikeln von G. Worth und L. Cederbaum^[97] sowie W. Domcke und D. Yarkony.^[98]

1.2.4 Schwingungsenergieumverteilung

Während das Hauptaugenmerk bisher auf die Relaxation elektronisch angeregter Zustände gelegt wurde, soll zum Abschluss dieses Kapitels nun ein kurzer Einblick in die Desaktivierung angeregter Schwingungsmoden gegeben werden. In Lösung kann die Schwingungsenergie eines Moleküls durch Stöße mit den umgebenden Molekülen in Wärme umgewandelt und an das Lösungsmittel abgegeben werden. Diese Stoßrelaxation findet in der Regel auf Zeitskalen im unteren Pikosekundenbereich statt,^[99,100] sodass schwingungsangeregte Moleküle zunächst in den Schwingungsgrundzustand relaxie-

ren, bevor sich weitere strahlende oder nichtstrahlende Relaxationsprozesse anschließen können.^[49] Führt man Experimente an isolierten Molekülen in der Gasphase durch, kann die Schwingungsenergie aufgrund fehlender Stoßpartner hingegen nicht an die Umgebung abgeführt werden. Stattdessen erfolgt ein Energietransfer von der initial angeregten Schwingungsmode auf die übrigen Schwingungsniveaus des Moleküls, wobei der zugrundeliegende Mechanismus als Schwingungsenergieumverteilung (engl.: *Intramolecular Vibrational Energy Redistribution*, IVR) bezeichnet wird. Bei der experimentellen Untersuchung von IVR-Prozessen kann auf spektroskopische Methoden wie dispersive Fluoreszenz^[101,102] oder Photoelektronenspektroskopie^[103–105] zurückgegriffen werden, da diese sensitiv auf Änderungen der Schwingungsstruktur der untersuchten Moleküle reagieren.^[106,107]

Die Schwingungsniveaus elektronischer Zustände ergeben sich aus den Normalschwingungen eines Moleküls und werden je nach optischer Aktivität in helle und dunkle Zustände erster Ordnung (engl.: *Zero Order States*, ZOS) unterteilt. Große Moleküle weisen hohe vibronische Zustandsdichten ρ auf, sodass jeder helle *Zero Order Bright State* (ZOBS) von optisch inaktiven *Zero Order Dark States* (ZODS) umgeben ist und, wie Abbildung 1.7 (rechts) zeigt, mit diesen koppeln kann[†]. Dadurch kann nach der Photoanregung eines ZOBS Ψ_{BS} eine Umverteilung der Schwingungsenergie in die Moden der ihn umgebenden, koppelnden ZODS Ψ_{DS} erfolgen. Die zugehörige Ratenkonstante k_{IVR} kann analog zu denen der nichtstrahlenden Relaxationsprozesse (siehe Kapitel 1.2.1, Gleichung 1.7) mit der Störungstheorie berechnet und gemäß *Fermis Goldener Regel* nach Gleichung 1.11 ausgedrückt werden. Als Störoperator wird der Operator der anharmonischen Kopplung $\hat{V}_{BS/DS}$ eingesetzt, $\rho_{DS}(E_{BS})$ beschreibt die Zustandsdichte der ZODS bei der Energie des angeregten ZOBS.^[107]

$$k_{IVR} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \langle \Psi_{DS} | \hat{V}_{BS/DS} | \Psi_{BS} \rangle^2 \cdot \rho_{DS}(E_{BS}) \quad (1.11)$$

Aus der Abhängigkeit der IVR-Rate k_{IVR} von der Zustandsdichte der koppelnden ZODS lässt sich ableiten, dass Energieumverteilungen in hoch schwingungsangeregten Zuständen großer Moleküle generell schneller ablaufen als dies in kleineren Molekülen mit geringer Schwingungsanregung der Fall ist.^[108] Daher sind die Zeitkonstanten, die für IVR-Prozesse gefunden wurden, im Allgemeinen sehr unterschiedlich und können sich je nach betrachtetem Molekül und Zustand über einen Bereich von *sub*-Pikosekunden bis hin zu einigen Nanosekunden erstrecken.^[109] Weiterhin übt die Zustandsdichte Einfluss auf den Mechanismus der Energieumverteilung aus: Stehen viele Akzeptormoden zur

[†] Durch die anharmonische Kopplung der Zustände erster Ordnung eines Moleküls ergeben sich dessen Eigenzustände. Diese könnten in der Frequenzdomäne prinzipiell getrennt voneinander untersucht werden, stünden dafür ausreichend schmalbandige Laserpulse zur Verfügung. Ist dies nicht gegeben, handelt es sich bei der Anregung eines ZOBS streng genommen um eine Superposition aus Eigenzuständen. Dies stellt die Grundlage für die Beobachtung zeitlicher Entwicklungen eines Systems dar.^[106]

Verfügung, erfolgt eine irreversible Verteilung auf alle koppelnden Schwingungszustände, sodass von einer statistischen Energieumverteilung die Rede ist. Koppelt der angeregte ZOBS hingegen mit nur wenigen Moden, kann die Verteilung der Schwingungsenergie zwischen den einzelnen Zuständen oszillieren. Dadurch können sich sogenannte Quantenbeats ausbilden,^[108] was als reversible bzw. *intermediate* IVR bezeichnet wird.^[110]

1.3 Spektroskopie in der Gasphase

Im vorangegangenen Abschnitt wurden bereits einige Merkmale elektronisch angeregter Zustände sowie deren wichtigste Desaktivierungsmechanismen diskutiert. Dabei wurde deutlich, dass die Lösungsumgebung eines Moleküls großen Einfluss auf dessen photophysikalische Eigenschaften ausüben kann. Genannt sei hier beispielhaft die Blauverschiebung der Absorptionsbanden von ($n\pi^*$)-Zuständen in polaren Lösungsmitteln^[46] sowie der Einfluss des externen Schweratomeffekts auf Relaxationspfade angeregter Moleküle.^[73] Die gezielte Veränderung der chemischen Umgebung bietet damit einerseits zwar vielfältige experimentelle Möglichkeiten, andererseits ist es aber natürlich von fundamentalem Interesse, die intrinsischen Eigenschaften isolierter, ungestörter Moleküle zu untersuchen. Um ZOBS gezielt anregen und deren Relaxationsverhalten verfolgen zu können, müssen die Probenmoleküle zudem in einem definierten Ausgangszustand, vornehmlich dem vibronischen Grundzustand, zur Verfügung stehen. Die Bereitstellung kalter und zugleich isolierter Moleküle mittels der Molekularstrahltechnik nimmt in einem spektroskopischen Experiment daher eine wichtige Rolle ein und wird in Kapitel 1.3.1 deshalb ausführlich besprochen werden.

Wie an einigen Stellen bereits erwähnt wurde, stellt die Detektion von Photoelektronen mittels Photoelektronenspektroskopie sowohl eine geeignete Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur, als auch des Relaxationsverhaltens angeregter Moleküle dar. Die zugrundeliegende Ionisation der Probenmoleküle kann durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (engl.: *Resonance-Enhanced Multiphoton Ionisation* REMPI), auf deren Prinzip in Abschnitt 1.3.2 des vorliegenden Kapitels eingegangen werden soll, erfolgen. In diesem Zusammenhang wird außerdem das Konzept der *Franck-Condon*-Faktoren (Kapitel 1.3.3) eingeführt und sich daraus ergebende Konsequenzen für spektroskopische Prozesse diskutiert. Den Abschluss bildet schließlich Kapitel 1.3.4, in dem die Besonderheiten von Rydberg-Zuständen, die gerade in Multiphotonen-Ionisationsexperimenten eine wichtige Rolle einnehmen, vorgestellt werden sollen.

1.3.1 Molekularstrahltechnik

Experimente an gasförmigen Molekülen ermöglichen zwar deren isolierte Untersuchung, allerdings können teils hohe Temperaturen erforderlich sein, um die Probenmoleküle in die Gasphase zu überführen. Die thermische Energie $k_B \cdot T$ beträgt bei Raumtemperatur etwa 200 cm^{-1} , was gemäß der *Boltzmann*-Verteilung bereits zur Besetzung niederfrequenter Schwingungsmoden führen kann. Dies erschwert die selektive Anregung zu untersuchender Zustände und damit gleichermaßen die Interpretation experimentell erhaltener Spektren. Aus diesem Grund stellt die Bereitstellung isolierter Moleküle, die sich gleichzeitig im vibronischen Grundzustand befinden, eine wichtige experimentelle Grundlage dar. Als Mittel der Wahl hat sich dafür die Molekularstrahltechnik erwiesen, die bereits 1951 von *A. Kantrowitz* und *J. Grey*^[111] beschrieben wurde und im gleichen Jahr von *G. Kistiakowsky* und *W. Slichter*^[112] experimentell realisiert werden konnte.

Um einen Molekularstrahl zu erzeugen, werden Probenmoleküle von einem Reservoir höheren Drucks durch eine kleine Düse adiabatisch ins Hochvakuum expandiert. Vor der Düse herrscht eine zufällige Bewegung der Teilchen mit einer mittleren Geschwindigkeit $u_0 = 0$, sodass sich eine von der Temperatur T und der Teilchenmasse m abhängige *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung $N(v_z)$ der z -Komponenten der Teilchengeschwindigkeiten ergibt (siehe Gleichung 1.12 und Abbildung 1.8). Durch die Expansion erfolgt eine gerichtete Teilchenbewegung in Richtung des Hochvakuums (z -Richtung) und damit eine Verringerung der Geschwindigkeitskomponenten in x - und y -Richtung. Die Expansionsbedingungen werden dabei so gewählt, dass der Durchmesser der Düse D größer als die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen im Reservoir ist, also $D \gg \lambda$ gilt. Dadurch kommt es während der Expansion zu Stößen zwischen Teilchen unterschiedlicher Geschwindigkeiten v_z und damit zur sukzessiven Angleichung derer z -Geschwindigkeitskomponenten. Diese setzt sich solange fort, bis die *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung um die mittlere Geschwindigkeit des Molekularstrahls u ihre minimale Breite erreicht hat (siehe Abbildung 1.8, $u_2 \gg 0$). Da die Breite der Verteilung nach Gleichung 1.12 direkt mit der Temperatur T zusammenhängt, geht deren Minimierung mit einer Abkühlung des Systems einher. Durch Verwendung eines Skimmers kann zudem der räumlich mittlere Teil des Molekularstrahls separiert und damit Teilchen mit signifikanten Geschwindigkeitskomponenten in x - und y -Richtung abgetrennt werden.^[113,114]

$$N(v_z) = N_0 \cdot e^{-\frac{m}{2 \cdot k_B \cdot T} \cdot (u - v_z)^2} \quad (1.12)$$

Während der Energieaustausch zwischen den Translationsfreiheitsgraden zweier Moleküle sehr effektiv ist, ist die Energieübertragung von Rotations- und vor allem von Schwingungsfreiheitsgraden auf Translationsfreiheitsgrade deutlich ineffizienter. Die im Molekularstrahl vorliegenden Rotations- und Schwingungstemperaturen sind daher typischerweise höher als die Translationstemperatur, für die Werte von deutlich unter 1 K

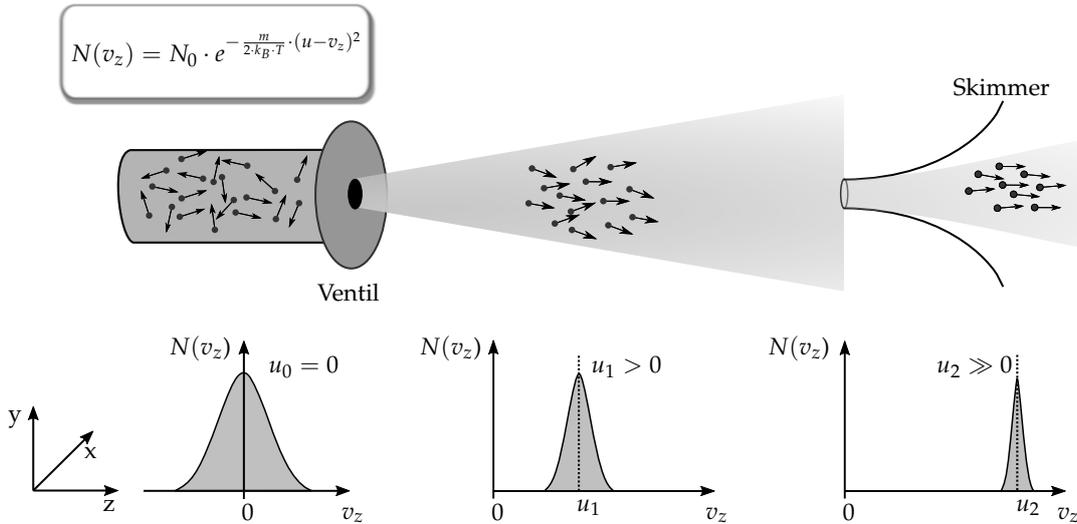


Abbildung 1.8 Erzeugung eines gerichteten Molekularstrahls durch eine adiabatische Expansion ins Hochvakuum. Durch elastische Stöße der Teilchen gleichen sich deren z -Geschwindigkeitskomponenten an, womit sich die Breite der Geschwindigkeitsverteilung um die mittlere Geschwindigkeit u minimiert und das System sich abkühlt.

erreicht werden können.^[115] Die Kühlung im Molekularstrahl kann durch Verdünnung der Probenmoleküle mit einem atomaren Trägergas wie Helium oder Argon, was als *seeded beam*-Technik bezeichnet wird, weiter verbessert werden. Dabei kommt es durch die erhöhte Teilchendichte zu einer größeren Anzahl an Stößen und damit zu einer effizienteren Kühlung der Probenmoleküle. Im Falle ausreichender Verdünnung kann das Gasgemisch als annähernd ideal betrachtet und das Maß der Kühlung im Molekularstrahl somit gemäß Gleichung 1.13 beschrieben werden. γ stellt dabei das Verhältnis der Wärmekapazitäten c_p/c_v dar und nimmt für einatomige Gase den Wert $5/3$ an, die Temperatur und der Druck im Reservoir bzw. im Molekularstrahl werden von T_0 und p_0 bzw. von T und p beschrieben.^[115,116]

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{2}{5}}, \quad \text{mit } \gamma = \frac{5}{3} \text{ für atomare Gase.} \quad (1.13)$$

Es wird deutlich, dass eine effektive Kühlung dann eintritt, wenn der Druckunterschied zwischen Reservoir und Hochvakuumbereich und damit p/p_0 besonders groß ist. Daher können mit steigenden Hintergründrücken p_0 des Trägergases niedrigere Temperaturen im Molekularstrahl erreicht werden. Weiterhin kann die Kühlung durch den Einsatz von Pulsventilen, die die Expansion der Probenmoleküle ins Vakuum nur für kurze Zeitintervalle erlauben, verbessert werden. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente lag die Dauer der Molekularpulse gewöhnlicherweise im Bereich von 150–450 μs . Bei einer Repetitionsrate von 10 Hz ist das Pulsventil damit nur zu etwa 0.3 % der Zeit geöffnet, was zu einer erheblichen Reduktion der Gaslast im Hochvakuumbereich und damit zu deutlich niedrigeren Drücken führt. Da die *Maxwell-Boltzmann*-

Geschwindigkeitsverteilung für schwerere Atome generell schmaler ist (siehe Gleichung 1.12), kann mit Argon als Trägergas im Allgemeinen zudem eine effektivere Kühlung als mit Helium erreicht werden. Weitere Faktoren stellen die Entfernung der Düse zum Skimmer sowie dessen Durchmesser dar. Je größer erstere und je kleiner letzterer ist, desto kollimierter ist der Strahl nach Passieren des Skimmers und desto kleiner sind die Beiträge der Geschwindigkeitskomponenten (x - und y -Richtung) senkrecht zur Propagationsachse des Molekularstrahls (z -Richtung).^[113]

Durch die niedrigen Temperaturen im Molekularstrahl können schwach gebundene Cluster, wie beispielsweise van-der-Waals-Dimere, gebildet und stabilisiert werden. Der Clusterbildung zugrundeliegende Mechanismus beruht darauf, dass zwei Probenmoleküle miteinander stoßen und die Stoßenergie von einem dritten Stoßpartner, in der Regel einem Trägergasmolekül, abgeführt wird. Das Auftreten von Clustern ist stark abhängig von den Expansionsbedingungen, da zu deren Bildung zunächst die Wahrscheinlichkeit für die angesprochenen Drei-Körper-Stöße ausreichend groß sein muss und zur Stabilisierung der Cluster gleichzeitig hinreichend kalte Bedingungen gewährleistet sein müssen.^[113] Damit Zusammenstöße zweier Probenmoleküle überhaupt möglich sind, muss deren Konzentration in den Molekularpulsen ausreichend groß sein. Faktoren, die die Konzentration entscheidend beeinflussen sind die Proben-temperatur, die Dauer der Molekularpulse und auch die temporale Position innerhalb eines Pulses. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente offenbarten den Trend, wonach die Bildung von Clustern bei hohen Proben-temperaturen und relativ langen Pulsdauern sowie in der zeitlichen Mitte eines Molekularpulses am effektivsten ist. Die Konzentration der Probenmoleküle kann außerdem durch niedrige Trägergas-Hintergrunddrücke erhöht werden, was allerdings zu Lasten der Kühlung im Molekularstrahl geschieht. Hier wurde der Trend beobachtet, dass der Einfluss der Kühlung meist stärker wiegt und Cluster damit eher bei höheren Hintergrunddrücken auftreten. Das Ausmaß der Druckabhängigkeit auf die Tendenz zur Bildung von Multimeren ist allerdings je nach Molekül unterschiedlich stark ausgeprägt, wie die im dritten Teil der vorliegenden Arbeit vorgestellten Experimente verdeutlichen werden. Weiterhin können auch Parameter wie der Durchmesser und die Form der Düse, der Abstand der Düse zum Skimmer oder der Durchmesser der Skimmeröffnung die Clusterbildung beeinträchtigen. Da im Rahmen der durchgeführten Experimente hierfür keine eindeutigen Trends beobachtet werden konnten, sei für eine detaillierte Diskussion der Einflüsse der genannten Faktoren auf die entsprechende Literatur^[117] verwiesen. Zur Spektroskopie an Clustern eignen sich besonders Photoionisationstechniken in Kombination mit massenselektiven Nachweismethoden, da Cluster verschiedener Größen dadurch getrennt voneinander analysiert werden können. Eine spezielle Art der Photoionisation stellt die REMPI-Methode, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird, dar.

1.3.2 REMPI-Spektroskopie

Wie der Name schon andeutet, besteht ein REMPI-Prozess (engl.: *Resonance-Enhanced Multiphoton Ionisation*) aus zwei Teilschritten, dem Anregungsprozess in einen resonanten Zwischenzustand und dem Ionisationsprozess aus ebendiesem. Je nach Anzahl und Wellenlänge der für die Anregung und Ionisation benötigten Photonen unterscheidet man zwischen verschiedenen Arten von REMPI-Prozessen (siehe Abbildung 1.9). Besitzen die Photonen die gleiche Wellenlänge, spricht man von $[n + m]$ -REMPI-, bei unterschiedlichen Wellenlängen hingegen von $[n + m']$ -REMPI-Prozessen. n und m geben dabei die Anzahl der in den jeweiligen Teilschritten absorbierten Photonen an.^[30] Einen Sonderfall stellt die sogenannte Zwei-Farben-Zwei-Photonen-Anregung (engl.: *Two-Color-Two-Photon*, 2C2P), bei der der resonante Zwischenzustand durch die Absorption zweier Photonen unterschiedlicher Wellenlängen populiert wird,^[118] dar.

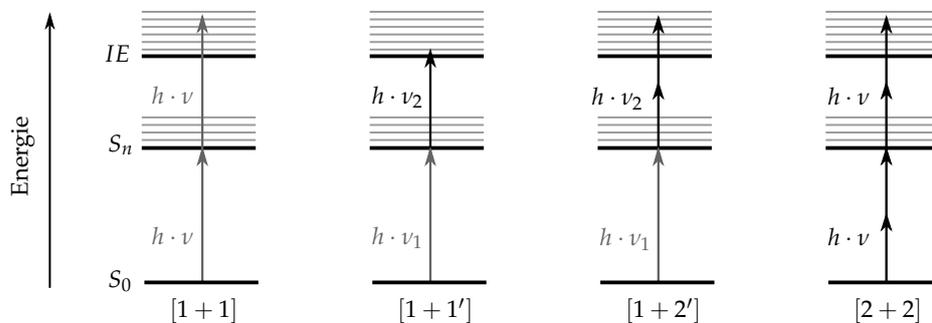


Abbildung 1.9 Darstellung verschiedener $[n + m]$ -REMPI-Prozesse, bei denen im ersten Schritt jeweils ein optisch aktiver Zwischenzustand S_n angeregt wird.

Damit ein REMPI-Prozess eintreten kann, muss die Summe der Energien der für die Anregung verwendeten Photonen resonant mit der Energie des optisch aktiven Zwischenzustands sein. Stimmt man die Wellenlänge des Anregungslasers durch und detektiert dabei die Intensität des Ionensignals, können je nach Bandbreite der Laserpulse Schwingungs- oder auch Rotationsniveaus elektronisch angeregter Zustände aufgelöst werden. Man erhält dadurch Informationen über die Struktur angeregter Moleküle, wie im Laufe dieses Kapitels am Beispiel von Acenaphthen, einer aromatischen Kohlenwasserstoffverbindung, aufgezeigt werden soll. Das in Abbildung 1.10 dargestellte schwingungsaufgelöste $[1 + 1]$ -REMPI-Spektrum des S_1 ($\pi\pi^*$)-Zustands des Moleküls wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen und wird im Folgenden zur Diskussion der Grundlagen der REMPI-Technik herangezogen, im Experimententeil der Arbeit jedoch nicht weiter besprochen werden.^[30]

1.3.3 Franck-Condon-Prinzip

Aus Kapitel 1.1.1 ist bereits bekannt, dass die Intensität eines optischen Übergangs vom Übergangsdipolmoment \vec{M}_{fi} der beteiligten Zustände Ψ_i und Ψ_f abhängt. Betrachtet man nun den Anregungsschritt eines REMPI-Prozesses, so handelt es sich beim Ausgangszustand um den vibronischen Grundzustand ($\Psi_{n, \nu}$ mit n und $\nu = 0$) und beim Endzustand ($\Psi_{n', \nu'}$) um einen Schwingungszustand ν' des betrachteten elektronisch angeregten Zustands n' . Im Rahmen der BO-Näherung können die elektronischen Anteile ψ^{el} und die Kern-Anteile ψ^{vib} des Übergangsdipolmoments voneinander separiert und dieses damit nach Gleichung 1.14 beschrieben werden.^[30]

$$\vec{M}_{fi} = \langle \Psi_{n', \nu'} | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_{0, 0} \rangle = \langle \psi_{n'}^{el} | \hat{\vec{\mu}} | \psi_0^{el} \rangle \cdot \langle \psi_{\nu'}^{vib} | \psi_0^{vib} \rangle \quad (1.14)$$

Finden stets Anregungen in den gleichen elektronischen Zustand n' statt, so nimmt der elektronische Anteil für jeden Übergang $\Psi_{n', \nu'} \leftarrow \Psi_{0, 0}$ den gleichen Wert an, womit die Intensitätsverteilung der Banden innerhalb eines REMPI-Spektrums alleine von der Größe des Überlappintegrals $\langle \psi_{\nu'}^{vib} | \psi_0^{vib} \rangle$ der Kernwellenfunktionen beider Zustände bestimmt wird. Dessen Betragsquadrat ist als *Franck-Condon-Faktor*^[35,36] (FC-Faktor) bekannt und weist für Übergänge zwischen Zuständen mit ähnlichen Kerngeometrien große Werte auf. Daher treten solche intensiver in Erscheinung als Übergänge zwischen geometrisch stark unterschiedlichen Zuständen, was als *Franck-Condon-Prinzip* (FC-Prinzip) bezeichnet wird. Anschaulich kann dies damit begründet werden, dass der Übergang eines Elektrons in ein anderes Orbital so schnell vonstatten geht, dass sich die Kernkoordinaten eines Moleküls während der Anregung nicht ändern und Übergänge daher vertikal verlaufen.^[30]

Da der vibronische Grundzustand ψ_0^{vib} eines Moleküls stets totalsymmetrisch ist und Wellenfunktionen mit verschiedenen Symmetrien orthogonal zueinander sind, nimmt das FC-Überlappintegral für Anregungen in nicht-totalsymmetrische Fundamentalschwingungsmoden den Wert 0 an, sodass diese in der Regel nicht beobachtet werden können[†]. Die Interpretation schwingungsaufgelöster REMPI-Spektren wird damit erheblich vereinfacht, da für die Zuordnung der Banden in erster Näherung nur totalsymmetrische Schwingungsmoden in Betracht gezogen werden müssen.^[30] Im $S_1 (\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ -REMPI-Spektrum von Acenaphthen, das in Abbildung 1.10 dargestellt ist, ist der $0 \leftarrow 0$ -Übergang (engl.: *Origin*), also der Übergang vom vibronischen Grundzustand in den Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustands ($\Psi_{1, 0} \leftarrow \Psi_{0, 0}$), stark ausgeprägt. Dies lässt auf ähnliche Geometrien des S_0 - und des S_1 -Zustands schließen, was für die ersten angeregten Zustände organischer Aromaten nicht ungewöhnlich ist.^[26] Die weiteren Banden im niederenergetischen Bereich des Spektrums können Übergängen in totalsymmetrische

[†] Eine Ausnahme von dieser Regel kann auftreten, wenn es zu einer vibronischen Kopplung nicht-totalsymmetrischer Schwingungsmoden mit einem energetisch naheliegenden, elektronisch angeregten Zustand kommt. Dies ist beispielsweise im Benzol zu beobachten^[119] und wird auch in Kapitel 5 bei der Untersuchung von Diphenylacetylen (Tolan) eine Rolle spielen.

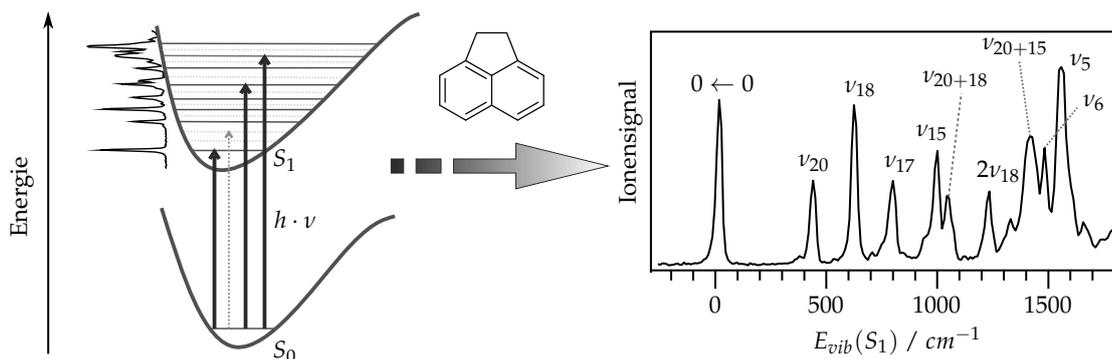


Abbildung 1.10 Prinzip der REMPI-Spektroskopie am Beispiel des [1 + 1]-REMPI-Spektrums des S_1 ($\pi\pi^*$)-Zustands von Acenaphthen. Die einzelnen Banden können totalsymmetrischen a_1 -Schwingungsmoden ν des Moleküls sowie deren Obertönen und Kombinationen zugeordnet werden.

Schwingungsmoden zugeordnet werden, wohingegen im höherenergetischen Bereich aufgrund anharmonischer Kopplungen zusätzlich Banden von Obertönen und Kombinationsschwingungen beobachtet werden können.

Analog zum Anregungsschritt eines REMPI-Prozesses kann das FC-Prinzip auch auf den darauffolgenden Schritt der Ionisation angewandt werden. Auch hier hängt die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen dem angeregten Zustand $\Psi_{n,\nu}^{exc}$ (mit $n \neq 0$) und dem ionischen Zustand $\Psi_{n',\nu'}^{ion}$ von der Größe deren Übergangsdipolmoments ab. Betrachtet man erneut nur Übergänge in einen einzigen elektronischen Zustand n' des Kations, bestimmen auch im Ionisationsschritt die FC-Faktoren $\langle \psi_{\nu'}^{ion} | \psi_{\nu}^{exc} \rangle^2$ die Größe des Übergangsdipolmoments und damit die Intensität eines betrachteten Übergangs. Die Intensitätsverteilung der Übergänge in die verschiedenen Schwingungsniveaus des kationischen Zustands kann basierend auf den Geometrien der beteiligten Zustände durch eine sogenannte FC-Simulation^[120] quantenchemisch berechnet und experimentell durch verschiedene Arten der Photoelektronenspektroskopie ermittelt werden. Auf deren genaue Erklärung wird an dieser Stelle jedoch verzichtet, da dies das Hauptthema des Kapitels „Prinzip der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie“ (1.4.1) darstellen wird. Stattdessen soll erneut am Beispiel vom Acenaphthen aufgezeigt werden, wie anhand der spektroskopischen Beobachtungen Rückschlüsse auf die Strukturen der an der Ionisation beteiligten Zustände gezogen werden können.^[30]

Abbildung 1.11 zeigt die Schwingungsenergieverteilungen im elektronischen Grundzustand des Acenaphthen-Kations (D_0) nach Ionisation aus verschiedenen, selektiv angeregten Schwingungsniveaus des S_1 ($\pi\pi^*$)-Zustands. Die Verteilungen weisen ihre Maxima in etwa bei Schwingungsenergien, die den Energien der im Anregungsschritt populierte Schwingungsmoden entsprechen, auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die FC-Faktoren für Übergänge zwischen gleichen Schwingungszuständen – also wenn $\Delta\nu = 0$ gilt – am größten sind. Dies deutet wiederum auf eine ähnliche Geometrie des neutralen

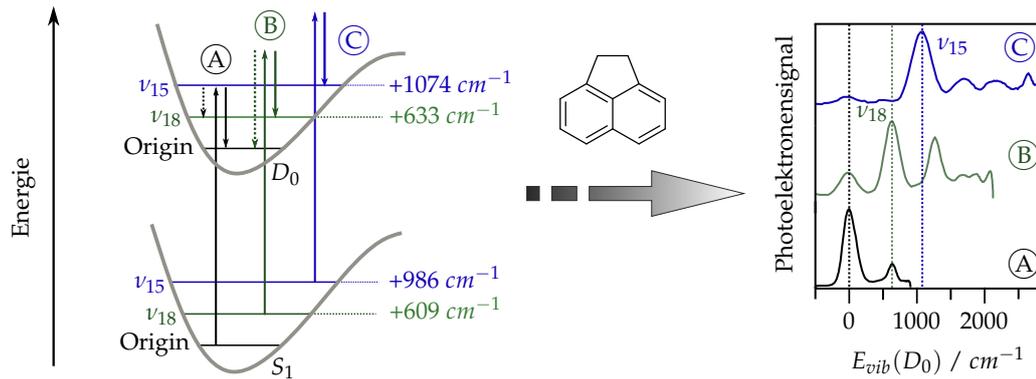


Abbildung 1.11 Schwingungsenergieverteilungen innerhalb des kationischen D_0 -Zustands von Acenaphthen nach Ionisation aus verschiedenen Schwingungsmoden ν des S_1 ($\pi\pi^*$)-Zustands des Moleküls. Es zeigt sich, dass die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen äquivalenten Moden ($\Delta\nu = 0$) am größten ist.

S_1 - und des ionischen D_0 -Zustands hin. Bei genauerer Betrachtung der Schwingungsenergien stellt man allerdings fest, dass diese im ionischen Grundzustand systematisch etwas größer sind. Dies lässt sich damit erklären, dass der zunächst angeregte S_1 -Zustand ($\pi\pi^*$)-Charakter besitzt und im Zuge der Ionisation somit ein Elektron aus einem antibindenden π^* -Orbital entfernt wird. Dadurch wird die Bindungssituation im aromatischen π -Gerüst gestärkt, sodass die Schwingungsenergien aufgrund der direkten Proportionalität zwischen Frequenz und Kraftkonstante einer Bindung entsprechend ansteigen.

1.3.4 Ionisation aus Rydberg-Zuständen

Anhand des diskutierten Beispiels wurde bereits deutlich, dass im Ionisationsschritt eines REMPI-Prozesses die Tendenz besteht, dass sich die Schwingungsquantenzahl ν nicht ändert, wenn die beteiligten Zustände ähnliche Geometrien aufweisen. Dieses Prinzip spielt besonders bei der Betrachtung von Multiphotonen-Ionisationsprozessen, also beispielsweise $[1 + 2']$ -REMPI-Prozessen, eine bedeutende Rolle. In solchen reicht die Energie des zweiten absorbierten Photons nicht aus, um das bereits angeregte Molekül zu ionisieren. Stattdessen kommt es häufig zur intermediären Population energetisch hochliegender, neutraler Zustände, aus denen durch Absorption eines weiteren Photons letztendlich die Ionisation stattfindet. Diese Zustände werden Rydberg-Zustände genannt und zeichnen sich im Rahmen des *Bohr*'schen Atommodells durch große Bahnradien aus, da das Valenzelektron eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit weit entfernt vom Zentrum des Moleküls besitzt. Dadurch kommt es nur zu schwachen Wechselwirkungen zwischen Elektron und Molekülrumpf, sodass die Geometrie des Moleküls weitestgehend ionischen Charakter aufweist, obwohl sich dieses formal in einem neutralen Zustand befindet.^[121,122] Dies hat zur Folge, dass sich für Übergänge zwischen äquivalenten Schwingungsniveaus besonders große FC-Faktoren ergeben und die Regel $\Delta\nu = 0$ für Ionisationen aus Rydberg-

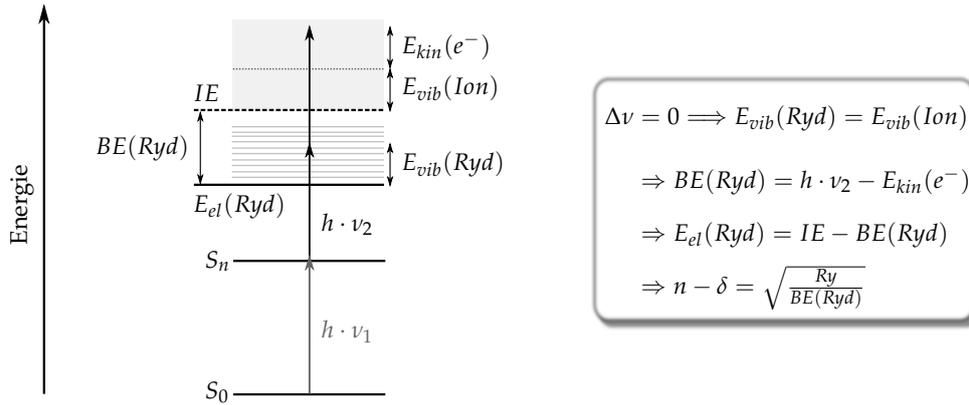


Abbildung 1.12 Intermediäre Besetzung eines Rydberg-Zustands im Zuge eines $[1 + 2']$ -REMPI-Prozesses und sich daraus ergebende spektroskopische Konsequenzen.

Zuständen damit streng gültig ist. Aufgrund der gleichen Kerngeometrien weisen die Schwingungsniveaus in Rydberg- und in den zugehörigen kationischen Zuständen außerdem gleiche Energien auf, wodurch die Schwingungsenergie des Rydberg-Zustands im Ionisationsschritt erhalten bleibt, also $E_{vib}(Ryd) = E_{vib}(Ion)$ gilt (siehe Abbildung 1.12).^[123–126] Daraus ergeben sich einige Konsequenzen, die spektroskopisch beobachtet und ausgenutzt werden können: Ionisiert man ein Molekül aus einem Rydberg-Zustand mit der Nullpunktsenergie $E_{el}(Ryd)$ und der Schwingungsenergie $E_{vib}(Ryd)$, so kann die Energiebilanz des Ionisationsprozesses gemäß Gleichung 1.15 beschrieben werden. Darin ist IE die adiabatische Ionisierungsenergie des Moleküls, $h \cdot \nu$ die Energie des für die Ionisation verwendeten Photons und $E_{kin}(e^-)$ die kinetische Energie des entstehenden Photoelektrons. Unter der Annahme, dass die Schwingungsenergie im Zuge der Ionisation erhalten bleibt, kann letztendlich Gleichung 1.16, in der $BE(Ryd)$ für die Bindungsenergie des Rydberg-Elektrons steht, hergeleitet werden.^[123,125]

$$E_{el}(Ryd) + E_{vib}(Ryd) + h \cdot \nu = IE + E_{vib}(Ion) + E_{kin}(e^-) \quad (1.15)$$

$$BE(Ryd) = IE - E_{el}(Ryd) = h \cdot \nu - E_{kin}(e^-) \quad (1.16)$$

Die Bindungsenergie entspricht der Energie, die benötigt wird, um das Valenzelektron eines sich in einem Rydberg-Zustand befindlichen Moleküls von dessen Rumpf zu entfernen. Sie kann durch Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen (siehe Kapitel 1.4.2) relativ einfach bestimmt werden, da die Energie des zur Ionisation verwendeten Photons $h \cdot \nu$ in der Regel bekannt ist. Auf diesem Prinzip beruht die Rydberg-Fingerprint-Spektroskopie, die sich mit der Strukturaufklärung von Molekülen anhand der Bindungsenergie derer Rydberg-Zustände beschäftigt.^[123] Der Begriff der Bindungsenergie leitet sich vom Wasserstoffatom, in dem diese mit der Rydberg-Formel als Funktion der Hauptquantenzahl n berechnet werden kann, ab. Um der Abweichung von der Situation in atomarem Wasserstoff Rechnung zu tragen, wird zur Berechnung der Bindungsenergien

von Rydberg-Zuständen größerer Atome oder Moleküle allerdings zusätzlich der Quantendefekt δ eingeführt, sodass sich Gleichung 1.17 mit der Rydbergkonstante $Ry = 13.606 \text{ eV}$ ergibt.^[123,125]

$$BE(Ryd) = \frac{Ry}{(n - \delta)^2} \Leftrightarrow \delta = n - \sqrt{\frac{Ry}{BE(Ryd)}} \quad (1.17)$$

Diese erlaubt es, den Quantendefekt δ eines Rydberg-Zustands aus dessen experimentell bestimmbarer Bindungsenergie $BE(Ryd)$ zu berechnen. Die Größe des Quantendefekts wird von der Stärke der Wechselwirkung des Rydberg-Elektrons mit dem Molekülzentrum bestimmt und hängt daher von der Form des Orbitals, in dem das Valenzelektron lokalisiert ist und damit wiederum von dessen Nebenquantenzahl l , ab. So wechselwirken Elektronen in kernnahen s -Orbitalen entsprechend stärker mit dem positiv geladenen Rumpf des Moleküls als Elektronen in diffuseren p - oder d -Orbitalen. Daher weisen s -Rydberg-Zustände Quantendefekte von bis zu 1 auf, wohingegen für p - bzw. d -Orbitale kleinere Werte im Bereich von 0.3–0.5 bzw. ≤ 0.1 gefunden werden.^[121,123] Somit kann durch die experimentelle Bestimmung des Quantendefekts eine Aussage über den Charakter eines im Zuge einer Multiphotonen-Ionisation intermediär besetzten Rydberg-Zustands getroffen werden.

1.4 Detektion geladener Teilchen

Im Kapitel „Spektroskopie in der Gasphase“ wurde bereits die Bereitstellung kalter und isolierter Probenmoleküle mittels der Molekularstrahltechnik (Kapitel 1.3.1) sowie deren Ionisation durch die REMPI-Methode besprochen (Kapitel 1.3.2 und 1.3.3). Neben den vielfältigen spektroskopischen Informationen, die sowohl über angeregte, als auch über ionische Zustände gewonnen werden können, bieten Photoionisationsexperimente im Allgemeinen den technischen Vorteil, dass auch kleine Signale von nur wenigen Ionen effizient verstärkt und detektiert werden können.^[117] Die REMPI-Technik im Speziellen ist zudem sehr sensitiv und damit prädestiniert für Untersuchungen an verdünnten Molekularstrahlen mit typischerweise nur geringen Teilchendichten. Da für Ionisationsprozesse keine strengen Auswahlregeln gelten (siehe Kapitel 1.4.3), können diese unabhängig vom elektronischen Zustand der neutralen Moleküle eintreten, womit sich zeitaufgelöste REMPI-Experimente hervorragend zur Nachverfolgung von Relaxationsprozessen photoangeregter Moleküle eignen. Die Detektion der entstehenden Kationen und Elektronen liefert dabei jeweils unterschiedliche Informationen, sodass durch deren Kombination ein tiefer Einblick in Struktur und Dynamiken der untersuchten Moleküle gewonnen werden kann. Im Verlauf des vorliegenden Abschnitts wird nun zunächst auf grundlegende Prinzipien der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (Kapitel 1.4.1) eingegangen, bevor in Kapitel 1.4.2 die Detektion von Photoelektronen mittels *Velocity Map Imaging* (VMI) beschrieben und in Kapitel 1.4.3 deren winkelabhängige Verteilung diskutiert wird.

Anschließend wird die Detektion der korrespondierenden ionischen Spezies via Flugzeit-Massenspektrometrie (engl.: *Time-of-Flight Mass Spectrometry*, TOF-MS) besprochen (Kapitel 1.4.4). Dabei handelt es sich um eine Methode, die aufgrund ihrer Massenselektivität besonders für Studien an van-der-Waals-Dimeren oder höheren Clustern geeignet ist. Zum Abschluss des Kapitels wird zudem das Prinzip der Ionendetektion via VMI, durch das auch schwach gebundene Cluster mit hoher Tendenz zur Fragmentation untersucht werden können, vorgestellt (Kapitel 1.4.5).

1.4.1 Prinzip der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie

Ionisiert man die zu untersuchenden Moleküle mittels der REMPI-Technik, so können gezielt Photonen verwendet werden, die mehr Energie bereitstellen, als für den Ionisationsprozess benötigt wird. Die nach der Besetzung eines kationischen Zustands mit der internen Energie $E_{int} = E_{el} + E_{vib}$ verbleibende Überschussenergie wird dann quantitativ in kinetische Energie des entstehenden Photoelektrons $E_{kin}(e^-)$ umgewandelt. Dies beruht auf der Tatsache, dass die Masse des Elektrons viel kleiner als die des korrespondierenden Kations ist und daher aufgrund der Impulserhaltung $E_{kin}(Ion) \approx 0$ gilt. Die Energiebilanz der Ionisation eines Moleküls mit der Ionisierungsenergie IE in einem beliebigen $[n + m]$ -REMPI-Prozess mit den Photonenenergien $h \cdot \nu_1$ und $h \cdot \nu_2$ kann somit nach Gleichung 1.18 beschrieben werden.

$$n \cdot h \cdot \nu_1 + m \cdot h \cdot \nu_2 = h \cdot \nu_{Gesamt} = IE + E_{int}(Ion) + E_{kin}(e^-) \quad (1.18)$$

Anhand dieser wird deutlich, dass aus der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen Rückschlüsse auf im Kation besetzte Zustände gezogen werden können. Dies stellt das Grundprinzip der Photoelektronenspektroskopie (engl.: *Photoelectron Spectroscopy*, PES) dar.^[26,127]

In Kapitel 1.3.3 wurde bereits gezeigt, dass die Schwingungsenergieverteilung innerhalb eines kationischen Zustands vom FC-Überlappintegral dessen einzelner Schwingungsmoden mit dem neutralen Ausgangszustand bestimmt wird. Doch wie kann nun eine Aussage darüber getroffen werden, welcher elektronische Zustand des Kations im Zuge einer Ionisation besetzt wird? Eine Abschätzung darüber gelingt mit der *Frozen Orbital Approximation* (FOA), die besser als *Koopmans*-Theorem bekannt ist.^[128] Dieses besagt, dass bei der Ionisation eines äußeren Elektrons eines Moleküls keine elektronische Reorganisation stattfindet, also neutrales Molekül und Kation die gleichen Orbitalenergien aufweisen. Dadurch wird bei der Ionisation bevorzugt der ionische Zustand gebildet, der sich – wie in Abbildung 1.13 dargestellt – aus der Orbitalbesetzung der verbleibenden Elektronen ergibt. Der vibronische Ausgangszustand eines Ionisationsprozesses bestimmt somit den im Ion populierte elektronischen Zustand (gemäß dem *Koopmans*-Theorem) und gleichermaßen auch die Schwingungsenergieverteilung innerhalb dieses Zustands

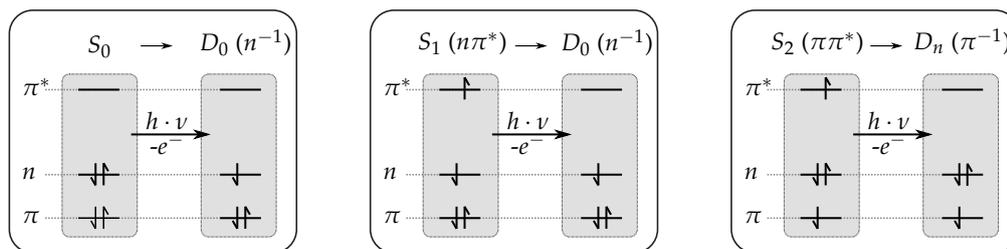


Abbildung 1.13 Ionisation eines fiktiven Heteroaromaten aus dem Grund-, $S_1 (n\pi^*)$ - und $S_2 (\pi\pi^*)$ -Zustand. Nach dem *Koopmans*-Theorem entsteht das Kation durch Entfernen des jeweils äußersten Elektrons im Falle des Grund- und $S_1 (n\pi^*)$ -Zustands in seinem Grundzustand D_0 , im Falle des $S_2 (\pi\pi^*)$ -Zustands hingegen in einem elektronisch angeregten Zustand D_n .

(gemäß dem FC-Prinzip). Dadurch enthalten die gebildeten Photoelektronen sowohl Informationen über den elektronischen Charakter des zum Ionisationszeitpunkt besetzten Zustands, als auch über dessen Schwingungsanregung, womit diese eine hervorragende Observable zur Verfolgung photoinduzierter Dynamiken in angeregten Molekülen darstellen: Während sich durch einen elektronischen Desaktivierungsprozess die maximale kinetische Energie der Photoelektronen ändert, können Schwingungsrelaxationen anhand von Veränderungen in der Struktur der aufgenommenen Photoelektronenspektren erkannt werden.^[26] Bei ausreichender spektraler und temporaler Auflösung bietet die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (engl.: *Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy*, TR-PES) damit die Möglichkeit, beide Arten von Relaxationsprozessen simultan zu erfassen und ein umfassendes Bild der Relaxation angeregter Zustände in polyatomaren Molekülen zu erhalten. Experimentell realisiert man TR-PES-Studien durch eine Kombination aus Photoelektronendetektion und Pump-Probe-Spektroskopie: Ein erstes Photon regt die Probenmoleküle zunächst resonant in den zu untersuchenden neutralen Zustand an, bevor ein weiteres Photon die Moleküle nach einer definierten Verzögerungszeit τ ionisiert. Durch Detektion der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen $E_{kin}(e^-)$ als Funktion von τ können zeitabhängige Änderungen innerhalb dieser erfasst und damit Rückschlüsse auf Relaxationsprozesse in den photoangeregten Probenmolekülen gezogen werden.^[26–28,127,129]

Die getrennte Beobachtung von Schwingungs- und elektronischer Relaxation eines angeregten Moleküls gelingt vor allem dann, wenn die darin involvierten elektronischen Zustände mit unterschiedlichen kationischen Zuständen korrelieren.^[130] Doch was passiert, wenn zwei an einer elektronischen Relaxation beteiligte Zustände mit dem gleichen ionischen Zustand korrelieren, wie es gerade in aromatischen Kohlenwasserstoffen oftmals der Fall ist?^[131] Findet beispielsweise ein $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang statt, so wird der energetisch tieferliegende S_1 -Zustand mit einer signifikanten Schwingungsenergie gebildet. Da diese im Zuge der Ionisation gemäß dem FC-Prinzip (siehe Kapitel 1.3.3) annähernd erhalten bleibt, entstehen bei der Ionisation aus dem S_1 -Zustand Photoelektronen mit einer niedrigeren kinetischen Energie $E_{kin}(e^-) = \varepsilon_1$ als bei der Ionisation aus dem S_2 -Zustand

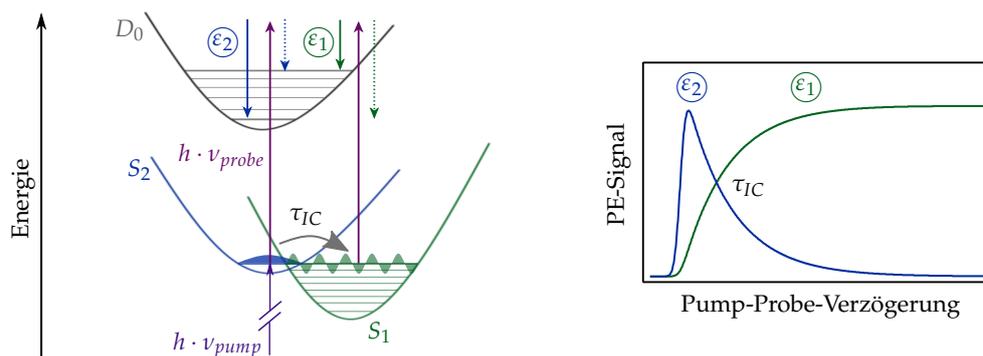


Abbildung 1.14 Prinzip der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie am Beispiel eines typischen aromatischen Kohlenwasserstoffmoleküls.^[131] Obwohl jeweils Ionen im elektronischen Grundzustand D_0 gebildet werden, ändert sich beim IC-Übergang vom S_2 - in den S_1 -Zustand die kinetische Energie der Photoelektronen ($\epsilon_2 \rightarrow \epsilon_1$), sodass dieser nachverfolgt werden kann.

($E_{kin}(e^-) = \epsilon_2$). Dadurch kann – wie anhand Abbildung 1.14 zu erkennen ist – der Übergang des S_2 - in den S_1 -Zustand nachverfolgt werden, obwohl die entstehenden Kationen jeweils im elektronischen Grundzustand D_0 gebildet werden.^[131]

1.4.2 Velocity Map Imaging

Die kinetische Energie eines Photoelektrons kann mittels verschiedener experimenteller Techniken gemessen werden.^[27] Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür auf die sogenannte VMI-Methode, die auf einem bildgebenden Detektionsverfahren beruht, zurückgegriffen. Wie im Verlauf des vorangegangenen Kapitels bereits besprochen wurde, entsteht bei der Ionisation eines Moleküls ein Photoelektron mit einer definierten kinetischen Energie $E_{kin}(e^-)$. Aus dieser und aus der Masse des Elektrons m_e kann nach Gleichung 1.19 die Geschwindigkeit v , mit der sich das Elektron nach der Ionisation vom Ionisationsort entfernt, berechnet werden.^[132]

$$E_{kin}(e^-) = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v^2 \quad (1.19)$$

Die Fortbewegung geschieht dabei in alle drei Raumrichtungen, sodass sich bei einer größeren Anzahl an Ionisationsereignissen eine dreidimensionale, kugelförmige Verteilung der Photoelektronen, die sogenannte Newtonsphäre, ausbildet. Die Ausdehnung der Newtonsphäre nach einer bestimmten Propagationszeit t ist proportional zur initialen Geschwindigkeit v der Photoelektronen und nach Gleichung 1.19 damit abhängig von deren kinetischer Energie. Wie Abbildung 1.15 illustriert, spannen Elektronen mit der gleichen Geschwindigkeit eine Kugel mit einem zugehörigen Radius auf. Die komplette Newtonsphäre ergibt sich aus der Überlagerung der Kugeln aller Geschwindigkeiten v_i , die die Photoelektronen im Zuge des Ionisationsprozesses annehmen können.^[132]

Aufgrund ihrer negativen Ladung ist es möglich, die Elektronen durch ein extern ange-

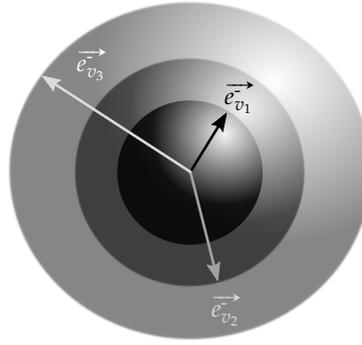


Abbildung 1.15 Darstellung einer Newtonsphäre, die von Photoelektronen mit den Geschwindigkeiten $v_3 > v_2 > v_1$, welche aus unterschiedlichen kinetischen Energien der Elektronen resultieren, aufgespannt wird.

legtes Spannungsfeld zu beschleunigen. In VMI-Experimenten wird dafür gewöhnlicherweise auf den von *W. Wiley* und *I. McLaren*^[133] konzipierten und von *A. Eppink* und *D. Parker*^[13] weiterentwickelten Aufbau einer Ionenoptik zurückgegriffen (für eine detaillierte Beschreibung siehe Kapitel 2.3.1). Diese beschleunigt die Elektronen in Richtung eines VMI-Detektors, der entweder senkrecht zum Molekularstrahl oder – wie in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten – in dessen Flugrichtung (z -Richtung), also in der xy -Ebene, positioniert ist. VMI-Detektoren sind positionssensitive Detektoren, die an der Stelle, an der ein Elektron auf diese auftrifft, ein Photon emittieren, welches wiederum von einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden kann (siehe Kapitel 2.3.2). Die Entfernung R_{xy} des Auftrefforts eines Elektrons von der Mitte des Detektors hängt – wie Abbildung 1.16 verdeutlicht – von der Ausdehnung der Newtonsphäre nach der Flugzeit t_{TOF} , die ein Elektronen für die Flugstrecke L bis zum Detektor benötigt, ab. Für senkrecht zur Detektionsachse z propagierende Elektronen (d. h. $v_z = 0$) ergibt sich R_{xy} gemäß Gleichung 1.20a aus Vektoraddition der x - und y -Komponenten \vec{r}_x und \vec{r}_y . Die Flugzeit der Elektronen kann nach Gleichung 1.20b berechnet werden,[†] wohingegen Gleichung 1.20c den Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie der Photoelektronen und den Geschwindigkeitskomponenten v_x und v_y angibt. L stellt die dabei Länge der Flugstrecke zum Detektor, e die Elementarladung und v_{acc} die Geschwindigkeit in z -Richtung, auf die die Elektronen durch das externe elektrische Feld mit der Feldstärke U beschleunigt werden, dar.^[132]

$$|\vec{R}_{xy}| = R_{xy} = \sqrt{(\vec{r}_x)^2 + (\vec{r}_y)^2} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2} \cdot t_{TOF} \quad (1.20a)$$

[†] Die Berechnung der Flugzeit t_{TOF} der Teilchen nach Gleichung 1.20b beruht auf zwei Näherungen: Zum einen wird die Geschwindigkeitskomponente v_{acc} ausschließlich durch das externe elektrische Feld beschrieben, Beiträge v_z aus dem Ionisationsprozess werden vernachlässigt. Zum anderen wird als Flugstrecke L die Entfernung zum Mittelpunkt des Detektors angenommen, was aufgrund $R_{xy} \ll L$ jedoch eine ausreichende gute Näherung darstellt.

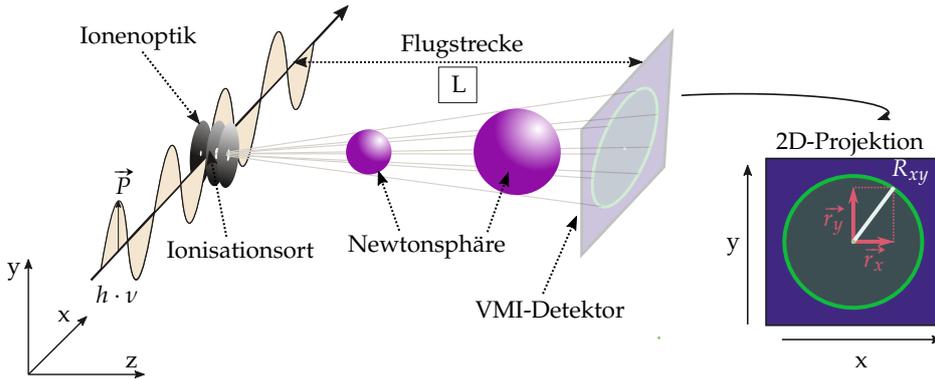


Abbildung 1.16 Schematische Darstellung des Prinzips der VMI-Detektion. Die Photoelektronen bilden eine Newtonsphäre aus, die auf einen positionssensitiven VMI-Detektor abgebildet wird. Basierend auf dieser 2D-Projektion kann schließlich die kinetische Energie der Photoelektronen bestimmt werden.

$$t_{TOF} = \frac{L}{v_{acc}} = L \cdot \sqrt{\frac{m_e}{2 \cdot U \cdot e}} \quad (1.20b)$$

$$E_{kin}(e^-) = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot (v_x^2 + v_y^2) \Leftrightarrow \sqrt{v_x^2 + v_y^2} = \sqrt{\frac{2 \cdot E_{kin}(e^-)}{m_e}} \quad (1.20c)$$

Setzt man die Gleichungen 1.20b und 1.20c in Gleichung 1.20a ein, so erhält man Gleichung 1.21 und erkennt, dass der Abstand R_{xy} des Auftrefforts der Elektronen von der Detektormitte ausschließlich von deren kinetischer Energie $E_{kin}(e^-)$ abhängt. Alle übrigen Parameter sind entweder konstant oder durch den experimentellen Aufbau vorgegeben und können daher als Proportionalitätskonstante A zusammengefasst werden. Diese wird als Kalibrierfaktor bezeichnet und dient zur Umrechnung des gemessenen Auftrefforts der Photoelektronen in deren kinetische Energie. Der Kalibrierfaktor ist charakteristisch für das verwendete Setup und kann durch geeignete Kalibrierexperimente ermittelt werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser erfolgt in Kapitel 3.1.2.^[132]

$$R_{xy} = \sqrt{E_{kin}(e^-)} \cdot \sqrt{\frac{L^2}{U \cdot e}} \longrightarrow E_{kin}(e^-) = A \cdot R_{xy}^2 \quad (1.21)$$

Gemäß Gleichung 1.21 hängt A nicht von der Masse der betrachteten Teilchen, sondern lediglich von deren Ladung ab. Da zur VMI-Detektion von Kationen die Polarität des externen elektrischen Feldes U umgekehrt werden muss, bleiben Wert und Vorzeichen des Kalibrierfaktors insgesamt unverändert, womit dieser auch zur Berechnung der kinetischen Energie einfach geladener Kationen verwendet werden kann.

Im Laufe des vorliegenden Abschnitts wurde bereits deutlich, dass die Elektronen nach der Ionisation eine dreidimensionale Newtonsphäre, die zur Detektion auf einen zweidimensionalen Schirm abgebildet wird, aufspannen. Um alle in der Newtonsphäre ent-

haltenen Informationen verwerten zu können, bedarf es jedoch der Rekonstruktion der dreidimensionalen Photoelektronenverteilung aus deren gemessener, zweidimensionaler Projektion. Dies kann durch verschiedene Rekonstruktionsmethoden, die auf der inversen *Abel*-Transformation beruhen und in Kapitel 2.4 näher besprochen werden, geschehen.^[134] Aufgrund des quadratischen Zusammenhangs zwischen $E_{kin}(e^-)$ und R_{xy} ist sowohl das Auflösungsvermögen, als auch die Messgenauigkeit innerhalb eines VMI-Experiments abhängig von der kinetischen Energie der detektierten Teilchen. Da beide Faktoren wichtige Kenngrößen sind, wurden diese für das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete VMI-Setup experimentell bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der zugrundeliegenden Experimente findet sich in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2.

1.4.3 Winkelverteilung

Eingang des Kapitels wurde bereits erwähnt, dass für Ionisationsprozesse keine strengen Auswahlregeln gelten. Nichtsdestotrotz unterliegen auch diese der Energieerhaltung sowie der Erhaltung des Gesamtdrehimpulses innerhalb des betrachteten Systems. Während erstere durch die Umwandlung der Überschussenergie des Ionisationsprozesses in kinetische Energie der entstehenden Photoelektronen gegeben ist, wird letztere durch die Symmetrie derer Wellenfunktion gewährleistet. Damit eine Ionisation stattfinden kann, muss – analog zu den in Kapitel 1.1.1 bereits besprochenen Absorptionsprozessen – das Produkt der irreduziblen Darstellungen des Ausgangszustands Γ_{exc} , des ionischen Endzustands Γ_{ion} , des Dipoloperators $\Gamma_{\hat{\mu}}$ und der Photoelektronenwellenfunktion Γ_{e^-} die totalsymmetrische Darstellung Γ_{TS} der jeweiligen Punktgruppe enthalten (siehe Gleichung 1.22).^[129]

$$\Gamma_{exc} \otimes \Gamma_{\hat{\mu}} \otimes \Gamma_{e^-} \otimes \Gamma_{ion} \supseteq \Gamma_{TS} \quad (1.22)$$

Die Wellenfunktion eines Elektrons besitzt keine feste Symmetrie. Stattdessen ergibt sich diese aufgrund der obligatorischen Erhaltung des Gesamtdrehimpulses aus den Symmetrien der übrigen an der Ionisation beteiligten Komponenten. Dies führt dazu, dass die Symmetrie der Photoelektronenwellenfunktion auch von den Symmetrien der zum Ionisationszeitpunkt besetzten Zustände abhängt und sich durch deren Relaxation damit entsprechend verändern kann. Somit kann die Messung der Symmetrie der Elektronenwellenfunktion in einem zeitaufgelösten Experiment Informationen über photoinduzierte Dynamiken in angeregten Molekülen sowie den daran beteiligten Zuständen liefern.^[129] Die Symmetrie der Wellenfunktion der Photoelektronen spiegelt sich in deren räumlicher Verteilung innerhalb der Newtonsphäre wider. Anders als bisher angenommen, ist diese nicht stets isotrop, sondern kann – wie Abbildung 1.17 zeigt – eine Abhängigkeit der Intensität I vom Winkel θ aufweisen. Die Bezugsachse stellt dabei der Polarisationsvektor \vec{P} der Laserpulse dar. Bildgebende VMI-Experimente bieten den Vorteil, dass die Winkelverteilung der Photoelektronen (engl.: *Photoelectron Angular Distribution*, PAD) direkt

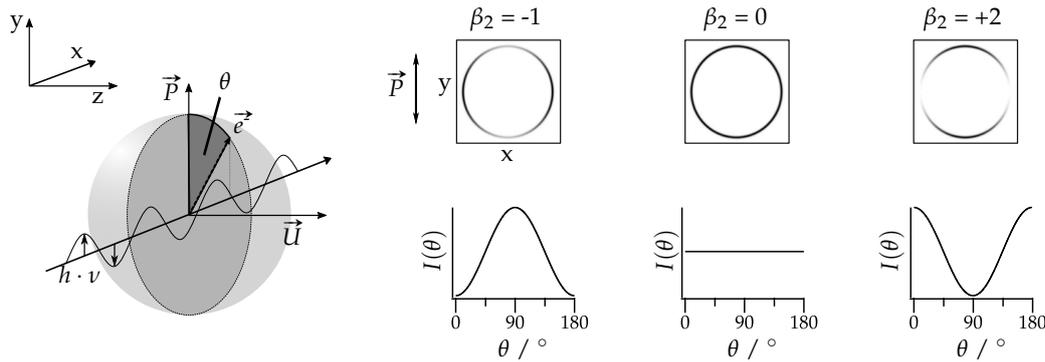


Abbildung 1.17 Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Austrittswinkel θ der Photoelektronen und dem Anisotropieparameter β_2 . Für $\beta_2 = +2$ weist die Photoelektronenverteilung $I(\theta)$ ein Maximum in Richtung der Laserpolarisation \vec{P} auf, im Falle von $\beta_2 = -1$ hingegen senkrecht zu dieser.

detektiert und deren Anisotropie durch den Anisotropieparameter β_2 quantifiziert werden kann.^[27] Dieser kann im Falle von Einphotonen-Ionisationen mit linear polarisiertem Laserlicht nach Gleichung 1.23 beschrieben werden,^[135] wobei P_2 ein *Legendre*-Polynom zweiter Ordnung darstellt. Für Multiphotonen-Ionisationsprozesse oder bei Verwendung zirkular polarisierten Lichts müssen höhere bzw. ungerade Polynome P_l miteinbezogen werden, sodass sich Gleichung 1.23 entsprechend verkompliziert und auch höhere Anisotropieparameter β_l berücksichtigt werden müssen.^[129] Für eine ausführliche Diskussion sei an dieser Stelle auf die Review-Artikel von *K. Reid*^[136] und *T. Suzuki*^[28] verwiesen.

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} \cdot (1 + \beta_2 \cdot P_2(\theta)) \quad (1.23)$$

$$\text{mit } P_2(\theta) = \frac{1}{2} \cdot (3 \cdot \cos^2(\theta) - 1)$$

Der Anisotropieparameter β_2 kann Werte zwischen -1 und +2 annehmen, wobei der Fall von $\beta_2 = 0$ einer isotropen Intensitätsverteilung innerhalb der Newtonsche Kugel entspricht. Wie Abbildung 1.17 zu entnehmen ist, besitzt die Photoelektronenverteilung im Extremfall von $\beta_2 = +2$ ihre Maxima bei $\theta = 0^\circ$ und $\theta = 180^\circ$, bei $\beta_2 = -1$ hingegen senkrecht zur Polarisationsrichtung der Laserpulse bei $\theta = 90^\circ$.^[135] Der β_2 -Parameter stellt immer eine Überlagerung aller Symmetrien, die die Elektronenwellenfunktionen bei einer bestimmten kinetischen Energie annehmen können, dar. Da gerade in großen Molekülen mit hohen Zustandsdichten eine Vielzahl ionischer Zustände unterschiedlicher Symmetrien besetzt werden kann, ergeben sich bei deren Ionisation oftmals annähernd isotrope Winkelverteilungen. Anders verhält es sich hingegen bei Ionisationen aus Rydberg-Zuständen. Diese weisen größtenteils atomaren Charakter auf und besitzen daher je nach Orbitalart (*s*, *p*, *d*) eine definierte Symmetrie. Zudem bleibt während der Ionisation der Schwingungszustand erhalten ($\Delta v = 0$, siehe Kapitel 1.3.4), sodass nur eine begrenzte Anzahl ionischer Zustände besetzt werden kann. Daher findet man in Photoelektronenspektren aromati-

scher Kohlenwasserstoffe, die durch Ionisation aus Rydberg-Zuständen erhalten wurden, oftmals scharfe Banden mit stark ausgeprägten Anisotropien.^[137]

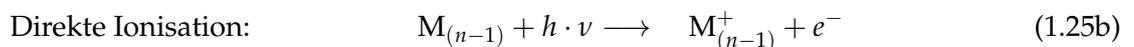
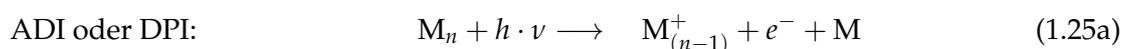
1.4.4 Flugzeit-Massenspektrometrie

Neben den Photoelektronen können auch die in einer Photoionisation entstehenden Kationen detektiert werden. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Flugzeit-Massenspektrometrie (engl.: *Time-of-Flight Mass Spectrometry*, TOF-MS). Die Kationen der Masse m_{ion} und der Ladung q_{ion} werden dabei – analog zu Photoelektronen in VMI-Experimenten – durch ein externes elektrisches Feld mit der Feldstärke U beschleunigt und nach einer Flugstrecke L detektiert. Die Flugzeit der Ionen ergibt sich aus Gleichung 1.24 und ist proportional zum Quotienten aus deren Masse m_{ion} und deren Ladung q_{ion} . Damit besitzen unterschiedlich schwere Ionen verschiedene Flugzeiten und können daher getrennt voneinander untersucht werden.^[132]

$$t_{TOF} = L \cdot \sqrt{\frac{m_{ion}}{2 \cdot U \cdot q_{ion}}} \sim \sqrt{\frac{m_{ion}}{q_{ion}}} \quad (1.24)$$

Die Massenselektivität der TOF-Detektionsmethode ist besonders dann hilfreich, wenn verschiedene Moleküle unterschiedlicher Massen ionisiert werden. Dies ist typischerweise in Experimenten an Dimeren oder höheren Multimeren der Fall, da eine gewünschte Spezies meist nicht selektiv erzeugt werden kann und im Molekularstrahl stattdessen eine Größenverteilung verschiedener Cluster vorliegt.^[117]

Eine Schwierigkeit in Photoionisationsstudien an van-der-Waals-Komplexen stellen allerdings Dissoziationsprozesse dar, da dadurch Signale verschieden schwerer Clusterspezies zu einem betrachteten Massenkanal beitragen können. Die Fragmentation kann dabei sowohl in neutralen, angeregten Clustern M_n^* , als auch in metastabilen Cluster-Ionen $[M_n^+]$ erfolgen. Man unterscheidet dementsprechend zwischen dem Absorption-Dissoziations-Ionisations-Mechanismus (ADI) und der dissoziativen Photoionisation (engl.: *Dissociative Photoionisation*, DPI), deren Schemata jeweils in Abbildung 1.18 dargestellt sind.^[138,139] In beiden Fällen entsteht ein Cluster-Ion mit der Masse $M_{(n-1)}^+$, dessen Signal mit dem Signal aus der direkten Ionisation neutraler $M_{(n-1)}$ -Cluster (siehe Gleichung 1.25b) überlagert. Da eine eindeutige Unterscheidung zwischen Signalbeiträgen der Cluster M_n und $M_{(n-1)}$ damit oftmals nicht möglich ist, können Fragmentationsprozesse die Interpretation von Resultaten aus TOF-MS-Experimenten erheblich erschweren.^[117]



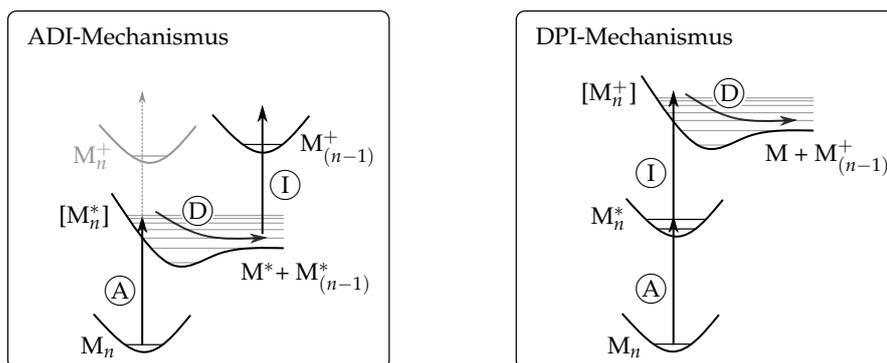


Abbildung 1.18 Graphische Darstellung des ADI- und DPI-Mechanismus am Beispiel der Dissoziation eines Clusters der Größe M_n . Im Falle von ersterem erfolgt die Dissoziation in einem angeregten neutralen Zustand $[M_n^*]$, bei letzterem hingegen in einem nach der Photoionisation besetzten kationischen Zustand $[M_n^+]$.

Photoinduzierte Dissoziationen können vor allem dann eintreten, wenn die interne Energie, die ein Cluster M_n im Zuge der Photoanregung bzw. -ionisation erhält, größer als dessen Bindungsenergie ist. Um Fragmentation zu unterbinden versucht man daher, die Photonenenergien für den Anregungs- und den Ionisationsschritt so zu wählen, dass die Schwingungsenergien im angeregten Cluster M_n^* und im Cluster-Ion M_n^+ jeweils möglichst gering sind. Dies gestaltet sich allerdings gerade in Studien an schwach gebundenen van-der-Waals-Clustern mit niedrigen Dissoziationsenergien teilweise sehr schwierig, da die Auswahl geeigneter Photonenenergien sowohl durch die Absorptionsbanden und Ionisierungsenergien der Cluster, als auch durch experimentelle Einschränkung wie den zur Verfügung stehenden Laserwellenlängen, limitiert ist. Es bedarf daher einer Detektionsmethode, mit der Signalbeiträge aus Fragmentationsprozessen höherer Cluster nach Gleichung 1.25a von denen aus direkter Ionisation nach Gleichung 1.25b unterschieden werden können. Eine Möglichkeit hierzu bietet die massenselektive Detektion von Kationen via *Velocity Map Imaging*,^[14,140] worauf im Folgenden genauer eingegangen wird.

1.4.5 VMI-Detektion von Photoionen

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels soll nun erklärt werden, wie man die VMI-Detektionstechnik dafür nutzen kann, Ionensignale aus Fragmentationsprozessen von denen aus direkter Ionisation zu unterscheiden. Dies soll am Beispiel eines schwach gebundenen Homodimers ($M \cdot \cdot M$), das nach Photoionisation in ein neutrales und ein kationisches Monomer-Molekül M und M^+ dissoziiert,[†] geschehen. Demgegenüber steht die Ionisation neutraler Monomer-Moleküle M , die ebenfalls zur Bildung von M^+ -Ionen und damit zur

[†] Im Rahmen von Photodissoziationsreaktionen unterscheidet man zwischen direkten und indirekten Dissoziationsmechanismen, die jeweils weiter unterteilt werden können. Für eine qualitative Diskussion genügt an dieser Stelle jedoch die Erklärung anhand des DPI-Mechanismus, eine detaillierte Behandlung von Photodissoziationsprozessen ist im Buch *Photodissociation Dynamics* von R. Schinke zu finden.^[141]

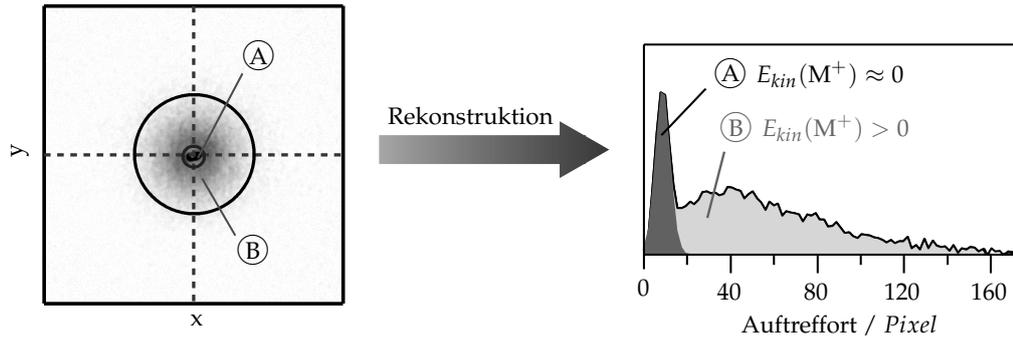


Abbildung 1.19 Unterscheidung zwischen aus direkter Ionisation (A) und aus DPI (B) entstandenen Ionen M^+ mittels der VMI-Detektion. Während erstere keine kinetische Energie besitzen und in der Detektormitte auftreffen, werden letztere weiter außerhalb detektiert.

Überlagerung der jeweiligen Signale innerhalb des Monomer-Massenkanals führt. Die Energiebilanz der Ionisation eines Monomers M in einem REMPI-Prozess wurde bereits in Kapitel 1.4.1 diskutiert: Da die nach der Besetzung eines ionischen Zustands verbleibende Überschussenergie quantitativ in kinetische Energie der Photoelektronen $E_{kin}(e^-)$ umgewandelt wird, gilt für die Translationsenergie der ionischen Spezies $E_{kin}(M^+) \approx 0$.^[26] Anders verhält es sich hingegen im Falle der Fragmentation eines $(M \cdots M)$ -Dimers nach dem DPI-Mechanismus: Ist die interne Energie des im Ionisationsschritt zunächst gebildeten, metastabilen Dimer-Kations $[M_2^+]$ größer als dessen Dissoziationsenergie D_0 , kommt es zur Fragmentation und zur Umwandlung der überschüssigen Energie in interne (E_{int}) und kinetische Energie (E_{kin}) der entstehenden Fragmente M und M^+ . Auf molekularer Ebene kann ein DPI-Prozess im Rahmen der RRKM-Theorie^[142] betrachtet werden: Nach der Besetzung eines schwingungsangeregten kationischen Zustands erfolgt zunächst eine Umverteilung der Schwingungsenergie mittels statistischer IVR (siehe dazu Kapitel 1.2.4). Fließt dabei ausreichend Energie in die kritischen Moden der Dissoziation, im betrachteten Fall also in intermolekulare Schwingungen beider Monomereinheiten, kommt es zum Bindungsbruch. Durch den damit einhergehenden Verlust der intermolekularen Schwingungsfreiheitsgrade wird ein Teil der Schwingungsenergie auf die Translationsfreiheitsgrade beider Monomerfragmente verteilt.^[143,144] Die Energiegleichung eines DPI-Prozesses mit der Gesamtphotonenenergie $h \cdot \nu_{Gesamt}$, der Ionisierungsenergie des neutralen Dimers $IE(M_2)$ und der Dissoziationsenergie des Dimer-Kations D_0 ist somit nach Gleichung 1.26 gegeben.^[143]

$$h \cdot \nu_{Gesamt} = IE(M_2) + D_0(M_2^+) + E_{int}(M) + E_{int}(M^+) + E_{kin}(M) + E_{kin}(M^+) \quad (1.26)$$

Anhand dieser ist zu erkennen, dass durch DPI-Prozesse entstehende Monomer-Ionen im Gegensatz zu solchen, die aus der Ionisation neutraler Monomer-Moleküle hervorgehen, kinetische Energieverteilungen mit $E_{kin}(M^+) > 0$ aufweisen können. Eine Unterscheidung der jeweiligen Signalbeiträge kann somit durch VMI-Detektion der Monomer-Ionen M^+

erfolgen, wie Abbildung 1.19 entnommen werden kann: Während Ionen ohne kinetische Energie in der Mitte des Detektors auftreffen (Ⓐ), werden Signale von in Fragmentationsprozessen (Ⓑ) gebildeten Ionen weiter außerhalb detektiert. Damit bietet die VMI-Detektion in Kombination mit zeitaufgelösten Pump-Probe-Experimenten die Möglichkeit, photoinduzierte Dynamiken in nur schwach gebundenen, fragmentierenden van-der-Waals-Komplexen zu untersuchen. Um die Massenselektivität der VMI-Detektion zu gewährleisten, wird gewöhnlicherweise auf die sogenannte Gating-Methode,^[132] deren Beschreibung in Kapitel 2.3.4 erfolgt, zurückgegriffen. Der VMI-Detektor wird dabei nur in dem Zeitintervall, in dem die zu untersuchende Spezies auf diesen auftrifft, angeschaltet. Zu anderen Zeitpunkten am Detektor ankommende Ionen werden dadurch nicht registriert, sodass Signale von Clustern anderer Massen die Messungen nicht beeinflussen.

EXPERIMENTELLER AUFBAU

»» **I**m nun folgenden Kapitel rücken die experimentellen Aspekte der Untersuchung photoinduzierter Relaxationsprozesse mittels zeitaufgelöster Spektroskopie in der Gasphase in den Vordergrund. Die in den weiteren Teilen dieser Arbeit vorgestellten Photoionisationsexperimente wurden in einer Hochvakuumapparatur, die sowohl die Detektion von Ionen, als auch von Photoelektronen erlaubt, durchgeführt. Deren wichtigste Komponenten sowie weitere Bestandteile des experimentellen Setups sollen nun vorgestellt werden, wobei die Reihenfolge an den Aufbau eines typischen spektroskopischen Experiments angelehnt ist: Zunächst geht es um die Expansion der Probenmoleküle ins Hochvakuum und die Erzeugung eines Molekularstrahls (Kapitel 2.1), bevor im sich anschließenden Kapitel „Ionisation der Probenmoleküle“ das für die Ionisation der Moleküle zur Verfügung stehende Pikosekunden-Lasersystem vorgestellt wird. Es folgt ein Kapitel über die Detektion der geladenen Teilchen, in dem zum einen auf die einzelnen Komponenten des verwendeten Detektorsystems (Kapitel 2.3.2) und deren zeitliche Synchronisation (Kapitel 2.3.5) eingegangen wird und zum anderen technische Aspekte der TOF-MS- und VMI-Detektion (Kapitel 2.3.3 und 2.3.4) besprochen werden. Nach der Aufnahme der Rohdaten erfolgt deren Weiterverarbeitung und Auswertung. Darauf liegt der Fokus im abschließenden Kapitel „Datenverarbeitung und -analyse“, das sich sowohl mit den theoretischen Hintergründen der Rekonstruktion aufgenommener 2D-Bilder (Kapitel 2.4.1 und 2.4.2), als auch mit der Analyse der im Rahmen von zeitaufgelösten Photoelektronen-Imaging-Experimenten erhaltenen Messdaten beschäftigt (Kapitel 2.4.3 und 2.4.4).

2.1 Erzeugung eines Molekularstrahls

Im Kapitel „Molekularstrahltechnik“ wurde bereits gezeigt, dass ein Molekularstrahl durch eine gerichtete, adiabatische Expansion von Teilchen aus einem Reservoir höheren Drucks ins Hochvakuum erzeugt werden kann. Um dies experimentell zu realisieren, bedarf es einer speziellen Vakuumapparatur, auf deren Aufbau im Verlauf des nun folgenden Kapitels (2.1.1) eingegangen werden soll. Anschließend wird die Molekularstrahlquelle, in der sich die Probenmoleküle vor der Expansion befinden, beschrieben (2.1.2). Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Gasphasenexperimente wurde eine spezielle Feststoffquelle, die die Möglichkeit bietet, Messungen bei hohen Proben Temperaturen durchzuführen, verwendet. Diese eignet sich besonders für Untersuchungen an großen organischen Molekülen, die hohe Schmelzpunkte aufweisen und daher nur schwer in die Gasphase zu überführen sind.

2.1.1 Vakuumapparatur

Die in Abbildung 2.1 (links) schematisch dargestellte Vakuumapparatur besteht aus zwei Quadern mit einer Höhe von 25 cm, einer Breite von 20 cm und einer Tiefe von ebenfalls 25 cm. Diese werden als Vor- und Hauptkammer (VK und HK) bezeichnet und sind durch ein verschließbares *Gate* miteinander verbunden. Dadurch können beide Bereiche separat voneinander evakuiert und belüftet werden, wobei letzteres über Feinventile, die an beiden Kammern angebracht sind, geschieht. Die Hauptkammer geht in ein 40 cm langes Flugrohr, an dessen Ende ein VMI-Detektor (siehe Kapitel 2.3.2) montiert ist, über. An der Nichtvakuumseite der Vorkammer kann die Molekularstrahlquelle, durch die die Probenmoleküle ins Vakuum expandiert werden, befestigt werden. Zur Vakuumerzeugung befindet sich an der Unterseite der Vorkammer eine *HiPace 700* Turbopumpe der Firma *Pfeiffer*. Diese läuft während der Messungen mit einer Drehzahl von 820 Hz und wird außerhalb des Messbetriebs auf $\frac{2}{3}$ der Drehzahl (546 Hz) gedrosselt (Standby-Modus). Als Vorpumpe dient eine *Scroll*-Pumpe der Firma *Edwards* (Modell *nXDS15i*). Das Vorpumpenvakuum liegt bei etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mbar, wohingegen bei eingeschalteter Turbopumpe ein Endvakuum von $< 1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht werden kann. Die Druckmessung erfolgt durch einen seitlich an der Vorkammer angebrachten Drucksensor des Modells *PKR 251* der Firma *Pfeiffer*. An der Verbindung zur Hauptkammer befindet sich ein selbst gefertigter Skimmer aus Nickel, der durch eine Manschette mit vier Schrauben fixiert ist. Der Skimmer lässt nur den mittleren, kalten Teil des Molekularstrahls passieren und kollimiert diesen dadurch. Im Rahmen der vorgestellten Experimente betrug der Durchmesser der Öffnung des Skimmers etwa 1 mm, allerdings stehen weitere Skimmer mit verschiedenen Öffnungsgrößen zur Verfügung.

Für die Vakuumerzeugung innerhalb der Hauptkammer werden zwei *Edwards*-Turbopumpen der *nEXT*-Reihe, die mit einer als Vorpumpe eingesetzten *ACP 28* Wälzkolbenpumpe

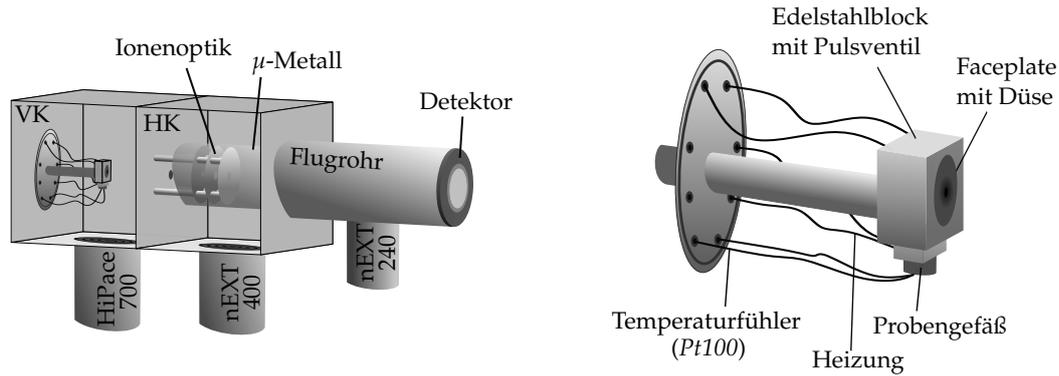


Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau der Vakuumapparatur (links) sowie vergrößerte Darstellung der für Experimente an Feststoffproben verwendeten Hochtemperaturquelle (rechts).

der Firma Pfeiffer gekoppelt sind, verwendet. Die Turbopumpen der Modelle *nEXT400* bzw. *nEXT240* sind direkt unterhalb der Hauptkammer bzw. unterhalb des Flugrohrs befestigt. Das Vorpumpenvakuum beträgt etwa $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, wohingegen im Hochvakuum Drücke von bis zu $6 \cdot 10^{-8}$ mbar erreicht werden. Der Messbetrieb findet gewöhnlicherweise im Druckbereich von $1-2 \cdot 10^{-7}$ mbar statt. Wie in der Vorkammer wird zur Druckmessung auch in der Hauptkammer ein seitlich am Flugrohr angebrachter Drucksensor *PKR 251* verwendet. Um beide Drucksensoren synchron auslesen zu können, steht ein Zweikanal-Messgerät (Modell *TPG 262*, Pfeiffer) zur Verfügung. Innerhalb der Hauptkammer befindet sich zudem die Ionenoptik, die durch vier Polyetheretherketon-Stangen (PEEK) an der zur Vorkammer gewandten Seite fixiert ist. Seitlich verfügt die Hauptkammer auf mittlerer Höhe über zwei Fenster ($\varnothing = 25.0$ mm), durch die der Laserstrahl in die Apparatur gelangen und mit dem Molekularstrahl gekreuzt werden kann. Die Fenster sind so konstruiert, dass der Einfallswinkel des Laserstrahls etwa 45° beträgt. Dadurch werden Reflexionen im Bereich der Ionenoptik verringert und das von Streuelektronen erzeugte Hintergrundsignal minimiert. Eines der beiden Fenster kann bei Bedarf durch eine VUV-Zelle, die mit Xenon-Gas befüllt werden kann, ersetzt werden. Dieser Aufbau ermöglicht die Erzeugung von 118.3 nm Photonen ($\hat{=} 10.48$ eV) durch Frequenzverdreifung von 355 nm Laserpulsen und bietet damit Zugang zu Einphotonen-Ionisationsexperimenten. Eine Voraussetzung zur Detektion von Photoelektronen stellt die Abschirmung äußerer Magnetfelder dar. Um diese zu gewährleisten, ist am VMI-Detektor ein zylindrisches, 1.5 mm dickes μ -Metall, das bis zur Ionenoptik reicht und damit die komplette Flugstrecke der geladenen Teilchen umgibt, verschraubt.

2.1.2 Hochtemperaturquelle

Damit Feststoffproben untersucht werden können, müssen diese zunächst in die Gasphase überführt werden. Dafür erhitzt man die Probe über ihren Schmelzpunkt und lässt diese von einem Trägergas durchströmen. Durch den Gasstrom werden einzelne

Moleküle der nun flüssigen Probe aufgenommen und zusammen mit dem Trägergas ins Vakuum expandiert, was als *seeded beam*-Technik bezeichnet wird (siehe Kapitel 1.3.1). Um auch hochschmelzende Feststoffe untersuchen zu können, wurde eine von *Dr. Christoph Schon*^[145] eigens dafür konzipierte und von der Feinmechanikabteilung des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie gefertigte Hochtemperaturquelle verwendet. Wie im rechten Teil von Abbildung 2.1 zu erkennen ist, besteht diese aus einem Pulsventil (Firma *Parker*, Modell *General Valve Series 9*), an dessen Vakuumseite ein Edelstahlblock angeschraubt werden kann. Innerhalb des Edelstahlblocks befindet sich die zu untersuchende Probe, ein *Pt100*-Temperaturfühler sowie eine Heizvorrichtung, mit der die Probe auf bis zu etwa 250 °C erhitzt werden kann. Oberhalb der Probe sind ein Bypass, durch den das verwendete Trägergas (Argon oder Helium) strömt, sowie eine Faceplate mit einer kleinen Düsenöffnung, durch die die Expansion ins Vakuum geschieht, angebracht. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde in der Regel eine konisch geformte Faceplate mit einer Düsenöffnung von 300 μm verwendet, allerdings stehen auch weitere Faceplates verschiedener Bauformen mit Düsendurchmessern im Bereich von 200 – 1000 μm zur Verfügung.

An der Nichtvakuumseite des Pulsventils schließt sich ein *Swagelok*-Rohr, an dessen Ende das Trägergas eingeleitet wird, an. Das Rohr wird durch einen modifizierten DN 160 ISO-K-Flansch, mit dem die Molekularstrahlquelle an der Vorkammer der Apparatur befestigt werden kann, geführt. Die spezielle Bauweise ermöglicht eine Justage in Richtung des Skimmers (*z*-Richtung), wobei der Abstand zwischen Skimmer und Düse typischerweise 1 – 3 *cm* beträgt. Durch T-Schrauben, die an der Außenseite der Vakuumapparatur angebracht sind, kann die Hochtemperaturquelle zudem in *x*- und *y*-Richtung ausgerichtet werden. Die elektronische Ansteuerung des Pulsventils erfolgt über einen von der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie entwickelten Pulsgenerator. Dieser betreibt das Pulsventil im 10 *Hz* Takt und erlaubt es, die zeitliche Dauer der Molekularpulse, deren Halbwertsbreite (engl.: *Full Width at Half Maximum*, FWHM) in der Regel im Bereich von 150 – 450 μs liegt, explizit einzustellen.

2.2 Ionisation der Probenmoleküle

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente stand ein Pikosekunden-Lasersystem der Firma *Ekspla* zur Verfügung. Mit diesem können durchstimmbare Laserpulse mit einer zeitlichen Dauer von etwa 4 ps und einer spektralen Bandbreite von $10\text{--}20 \text{ cm}^{-1}$ im Wellenlängenbereich von $210\text{--}2300 \text{ nm}$ erzeugt werden. Durch die geringe Bandbreite können Schwingungsstrukturen elektronisch angeregter Zustände aufgelöst werden, während die kurzen Pulsdauern die Verfolgung nichtstrahlender Relaxationsprozesse auf Zeitskalen im unteren Pikosekundenbereich ermöglichen. Die Kombination der spektralen und temporalen Eigenschaften des Lasersetups bietet somit die Möglichkeit, einzelne vibronische Zustände gezielt anzuregen und deren Desaktivierung zu untersuchen. Dadurch können sowohl Informationen über die Struktur, als auch über photoinduzierte Dynamiken angeregter Moleküle gewonnen werden. Das Lasersystem besteht im Wesentlichen aus drei Komponenten: Einem Nd:YLF-Laser (Kapitel 2.2.1), der zunächst Pulse der Fundamentalwellenlänge von 1053 nm erzeugt, einer Harmonischen Einheit (HE, Kapitel 2.2.2) zur Frequenzvervielfachung, sowie einem optisch-parametrischen Generator (OPG, Kapitel 2.2.3), in dem durch nichtlineare optische Prozesse durchstimmbare, schmalbandige Laserpulse erzeugt werden. Die grundlegenden Funktionsprinzipien der einzelnen Komponenten sollen in den nun folgenden Kapiteln 2.2.1-2.2.3 vorgestellt werden. Für eine detailliertere Beschreibung sei an dieser Stelle allerdings auf die Dissertation von Dr. *Thiemo Gerbich*,^[146] die unter anderem die Inbetriebnahme des Lasersystems beinhaltet, verwiesen. In Kapitel 2.2.4 wird abschließend der Einsatz der erzeugten Laserpulse in zeitaufgelösten Studien besprochen und dabei besonders auf den optischen Strahlengang, der den durchgeführten Pump-Probe-Experimenten zugrunde liegt, eingegangen.

2.2.1 Nd:YLF-Laser

Der Aufbau des im Lasersetup integrierten Nd:YLF Lasers (Modell *PL3143*) der Firma *Ekspla* ist in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Der Startpunkt der Pulserzeugung findet in einem Masteroszillator (MO), der einen modengekoppelten Faserlaser (engl.: *Mode-Locked Fiber Laser*, MLFL) mit einem Neodym-dotierten Yttrium-Lithiumfluorid-Kristall (Nd:YLF) als aktives Medium enthält, statt. Dieser erzeugt bei einer Repetitionsrate von 30 MHz zunächst Pulse mit einer Wellenlänge von 1053 nm , einer Pulslänge von unter 100 ps und geringen Pulsenergien von weniger als 10 nJ . Die Pulse durchlaufen anschließend eine Pockelszelle (PZ), an der im 10 Hz Takt kurzzeitig eine Hochspannung von etwa 6000 V angelegt wird. Durch den elektrooptischen Effekt wird die Polarisation eines Pulses, der die Pockelszelle zu dieser Zeit passiert, verändert. Dadurch werden einzelne Pulse aus dem 30 MHz Pulszug selektiert und über einen Dünnschicht-Polarisator (P) in einen regenerativen Verstärker (RV) eingekoppelt. Dieser besteht aus einem 1.5 m langen Resonator mit einem Nd:YLF-Stab, der von einer Blitzlampe gepumpt wird und dadurch

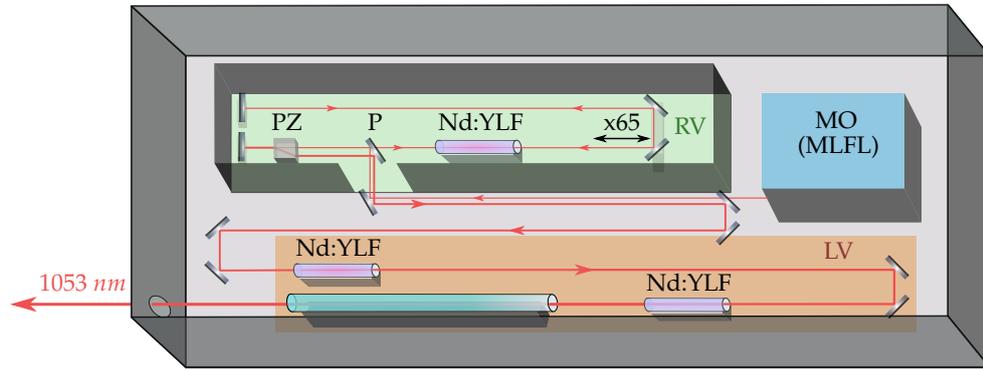


Abbildung 2.2 Schematische Darstellung des optischen Aufbaus des PL3143-Lasers. Die im MO (blau) erzeugten 1053 nm Pulse durchlaufen einen regenerativen Verstärker (RV, grün) sowie einen Leistungsverstärker (LV, orange), in denen sie durch stimulierte Emission in besetzungsinvertierten Nd:YLF-Kristallen sukzessiv verstärkt werden.

eine Besetzungsinversion aufweist. Ein eingekoppelter Puls durchläuft den Resonator etwa 65 mal und wird bei jeder Durchquerung des Nd:YLF-Kristalls sukzessiv mittels stimulierter Emission verstärkt. Weiterhin wird die Pulsdauer durch aktive Modenkopplung innerhalb der Pockelszelle komprimiert. Damit stehen nach dem RV Pulse mit einer Repetitionsrate von 10 Hz , einer Pulslänge von etwa 10 ps sowie einer Energie von etwa $700\text{ }\mu\text{J}$ pro Puls zur Verfügung. Diese passieren anschließend einen Leistungsverstärker (LV) mit zwei weiteren, durch Blitzlampen gepumpten Nd:YLF-Kristallen, sodass letztendlich Pulsenergien von etwa 20 mJ erreicht werden. Zudem wird das Strahlprofil fortlaufend optimiert, indem der Laserstrahl im Verlauf des Strahlengangs mehrmals durch Lochblenden sowie in eine Vakuumzelle fokussiert wird.

2.2.2 Harmonische Einheit

Der ausgekoppelte 1053 nm Laserstrahl wird anschließend über zwei hochreflektierende Spiegel in eine Harmonische Einheit (HE, Modell H400) geleitet. Deren in Abbildung 2.3 (links) dargestellter Aufbau zeigt, dass in einem doppelbrechenden Kaliumdideuteriumphosphat-Kristall (K^*DP , KD_2PO_4) zunächst eine Frequenzverdopplung (engl.: *Second Harmonic Generation* SHG) zur zweiten Harmonischen (527 nm) erfolgt, bevor in einem weiteren K^*DP -Kristall durch Frequenzmischung (engl.: *Sum-Frequency Generation* SFG) mit der verbliebenen Fundamentalen schließlich Pulse mit einer Wellenlänge von 351 nm (dritte Harmonische) erzeugt werden. Um eine effiziente Frequenzumwandlung zu gewährleisten, müssen die Phasenanpassungsbedingungen (engl.: *Phase Matching*) erfüllt sein. Dafür müssen der Laserstrahl und die optischen Achsen der Kristalle in einem bestimmten Winkel zueinander stehen. Dieser Winkel wird als Phasenanpassungswinkel bezeichnet und ist abhängig von der Temperatur der K^*DP -Kristalle. Um konstante Phasenanpassungsbedingungen zu gewährleisten und um die Kristalle vor Luftfeuchtigkeit zu schützen, werden diese dauerhaft beheizt, auch wenn sich das Lasersystem im

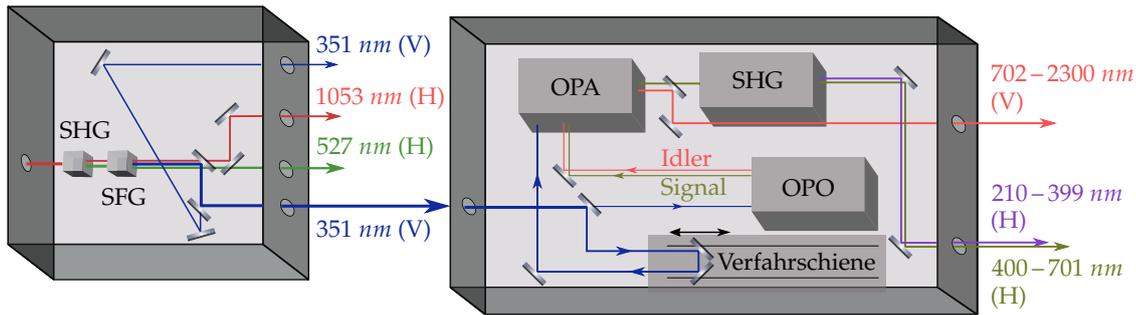


Abbildung 2.3 Strahlengang innerhalb der Harmonischen Einheit (HE) und des optisch-parametrischen Generators (OPG). In ersterer (links) werden durch SHG- und SFG-Prozesse zunächst die zweite und dritte Harmonische der eingekoppelten 1053 nm Pulse gebildet. Ein Großteil der 351 nm Photonen wird anschließend zur im OPG (rechts) stattfindenden Erzeugung von durchstimmbaren Laserpulsen verwendet.

Standby-Modus befindet. Nach der Frequenzkonversion werden die unterschiedlichen Wellenlängen durch mehrere Spiegel und Strahlteiler voneinander separiert und getrennt ausgekoppelt. Etwa 85 % der dritten Harmonischen (351 nm, etwa 5–6 mJ) werden dabei in den optisch-parametrischen Generator (OPG) eingekoppelt, in dem mittels weiterer nichtlinearer optischer Prozesse durchstimmbare Laserpulse erzeugt werden können.

2.2.3 Optisch-parametrischer Generator

Innerhalb des OPG, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 2.3 (rechts) dargestellt ist, werden zunächst etwa 10 % des eingekoppelten 351 nm Strahls abgetrennt und in einen optisch-parametrischen Oszillator (OPO) geleitet. Mittels Frequenzabkonversion (engl.: *Frequency Down-Conversion*) in einem β -Bariumborat-Kristall (BBO) werden darin aus einem 351 nm Photon zwei Photonen geringerer Energie, die als *Signal* und *Idler* bezeichnet werden, erzeugt. Welches Frequenzpaar gebildet wird, hängt von den Phasenanpassungsbedingungen ab und kann durch Änderung der Orientierung eines im OPO enthaltenen BBO-Kristalls vorgegeben werden. Der *Signal*-Puls kann dabei Wellenlängen im Bereich von 410–709 nm annehmen, der *Idler*-Puls entsprechend der Energieerhaltung Wellenlängen im Bereich von 710–2300 nm. Die beiden als *Seed* bezeichneten Pulse werden nach ihrer Erzeugung in einen optisch-parametrischen Verstärker (engl.: *Optical Parametric Amplifier*, OPA) eingekoppelt und zusammen mit dem restlichen Anteil (90 %) des ursprünglichen 351 nm Strahls in einem weiteren BBO-Kristall überlappt. Darin findet ein DFG-Prozess (Differenzfrequenzerzeugung, engl.: *Difference-Frequency Generation*), durch den die *Signal*- und *Idler*-Pulse verstärkt werden, statt. Die erforderliche zeitliche Synchronisation erfolgt über eine Verfahrsschiene (engl.: *Delay Stage*), die im Strahlengang der 351 nm Pulse integriert ist. Um Zugang zu Wellenlängen im UV-Bereich von 210–399 nm zu erlangen, werden die verstärkten *Signal*-Pulse anschließend in eine SHG-Einheit geleitet und dort nochmals frequenzverdoppelt.

Die Energie der im OPG erzeugten Pulse variiert je nach betrachtetem Spektralbereich. Während Pulse im UV-Bereich von 210–350 nm typischerweise Pulsenergien von 70–120 μJ aufweisen, können für Pulse im sichtbaren Spektralbereich von 400–700 nm deutlich höhere Energien von bis zu 1.0 mJ erhalten werden. Die Bandbreite der Laserpulse liegt je nach Wellenlänge bei 10–20 cm^{-1} , sodass sich diese in Kombination mit dem großen durchstimmbaren Spektralbereich hervorragend als Anregepulse in zeitaufgelösten Pump-Probe-Experimenten eignen. Als Abfragepulse stehen hingegen die in der Harmonischen Einheit erzeugten Pulse mit festen Wellenlängen von 527 (zweite Harmonische) und 351 nm (dritte Harmonische) zur Verfügung.

2.2.4 Optischer Aufbau zeitaufgelöster Experimente

Da die Größe der aus zeitaufgelösten Experimenten erhaltenen transienten Signale von verschiedensten Faktoren abhängt, bringen solche einige experimentelle Herausforderungen mit sich. Zunächst müssen die Pump- und Probe-Pulse sowohl räumlich, als auch zeitlich präzise überlagert werden können. Zudem spielen auch Faktoren wie die Pulsintensitäten, die Stärke der Fokussierung oder speziell in VMI-Experimenten auch die Polarisierungen der Laserpulse eine wichtige Rolle, sodass zeitaufgelöste Messungen einen auf die Anforderung des Experiments abgestimmten optischen Aufbau erfordern. Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgebaute Strahlengang ist in Abbildung 2.4 dargestellt und soll im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die aus dem OPG ausgekoppelten Pulse werden zur Anregung der Probenmoleküle verwendet und sind in horizontaler Richtung (\leftrightarrow) polarisiert. Die VMI-Detektion anisotroper Photoelektronenverteilungen (siehe Kapitel 1.4.3) und die folgende Rekonstruktion der 3D-Newtonsphäre (siehe Kapitel 2.4.1 und 2.4.2) setzen jedoch eine vertikale Polarisation (\updownarrow) der Laserpulse voraus, weswegen diese nach Austritt aus dem OPG zunächst eine für die jeweilige Wellenlänge geeignete Halbwellenplatte passieren. Anschließend wird der Pumpstrahl über vier hochreflektierende Spiegel zur Vakuumapparatur geleitet und moderat in den Molekularstrahl fokussiert. Dafür wird in der Regel eine Linse mit einer Brennweite von $f = 1000 \text{ mm}$ oder ein 2:1-Teleskop zur Kollimierung des Strahls in ebendiesem Verhältnis verwendet.

Als Probe-Wellenlänge dient die zweite (527 nm) oder dritte Harmonische (351 nm) des 1053 nm Nd:YLF-Lasers, die beide in der Harmonischen Einheit (HE, siehe Kapitel 2.2.2) erzeugt werden. Die jeweiligen Pulse werden im Verlauf des Strahlengangs zunächst über vier hochreflektierende Spiegel in einen auf einer Verfahrsschiene (engl.: *Delay Stage*) befestigten Retroreflektor eingekoppelt. Dieser kann auf der 1.5 m langen Schiene in minimalen Schritten von 1.27 μm verfahren werden und ermöglicht damit eine maximale Verzögerung der Probe-Pulse gegenüber den Pump-Pulsen von 10 ns bei einer Schrittweite von 8.5 fs. Ein weiterer hochreflektierender Spiegel leitet die Probe-Pulse anschließend zur Vakuumapparatur, wo sie mittels eines Strahlteilers oder eines dichroitischen Spiegels

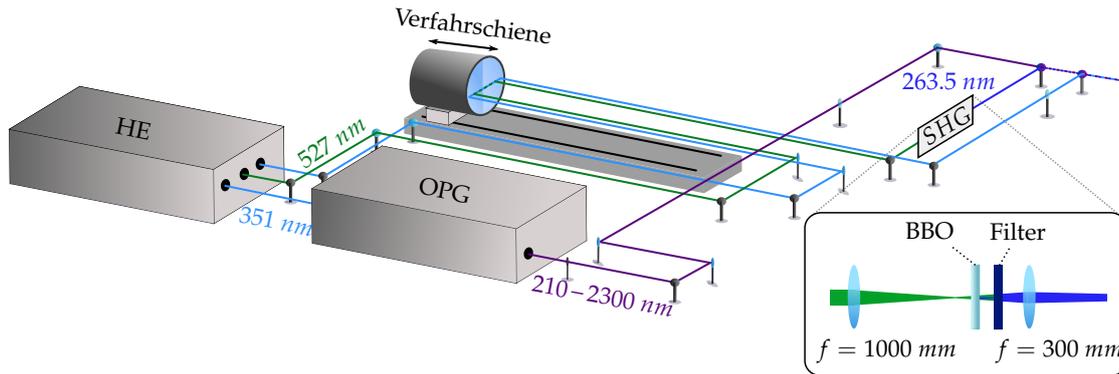


Abbildung 2.4 Darstellung des im Rahmen von Pump-Probe-Experimenten verwendeten optischen Aufbaus. Als Pump-Pulse dienen die durchstimmbaren Laserpulse aus dem OPG, die Probe-Wellenlängen liegen bei 351 bzw. 263.5 nm. Erstere wird direkt in der HE erzeugt, während letztere durch Frequenzverdopplung von 527 nm Pulsen entsteht.

räumlich mit den Pump-Pulsen überlagert werden. Die in der HE erzeugten 351 nm Pulse werden vorher durch eine Sammellinse mit einer Brennweite von $f = 500 \text{ mm}$ fokussiert. Um Fragmentationsprozesse zu vermeiden, ist dabei darauf zu achten, dass der Fokus nicht direkt im Molekularstrahl liegt. Pulse der zweiten Harmonischen (527 nm) wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht direkt als Probe-Pulse verwendet, sondern nochmals frequenzverdoppelt.[†] Dabei wird der 527 nm Strahl nach Auskopplung aus der Verfahrschiene mit einer Sammellinse ($f = 1000 \text{ mm}$) in einen BBO-Kristall fokussiert und der mittels SHG erzeugte 263.5 nm Strahl durch eine weitere Sammellinse mit einer Brennweite von $f = 300 \text{ mm}$ anschließend wieder kollimiert. Um verbliebene 527 nm Photonen aus dem Probe-Strahlengang zu entfernen, ist nach dem BBO-Kristall zudem ein geeigneter Filter angebracht. Die 527 nm Pulse sind nach ihrer Erzeugung in der HE in der für VMI-Experimente ungünstigen horizontalen Richtung polarisiert, allerdings weisen im SHG-Prozess entstehende 263.5 nm Photonen aufgrund der Phasenanpassungsbedingungen eine vertikale Polarisation auf. Die 351 nm Photonen sind nach der Auskopplung aus der HE bereits in vertikaler Richtung polarisiert und können daher direkt in VMI-Experimenten eingesetzt werden.

[†] Die Verwendung höherenergetischer Probe-Photonen bietet oftmals die Möglichkeit, Moleküle in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess zu ionisieren und damit die intermediäre Population (siehe Kapitel 1.3.4) von Rydberg-Zuständen zu umgehen. Der Vorteil gegenüber Multiphotonen-Ionisationsprozessen besteht darin, dass die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen direkt mit den zum Ionisationszeitpunkt besetzten Zuständen korreliert.

2.3 Detektionsprinzipien

Nach der Ionisation der zu untersuchenden Probenmoleküle besteht der nächste Schritt eines spektroskopischen Experiments in der Detektion der dadurch entstandenen Photoionen oder -elektronen. Dafür werden die geladenen Teilchen zunächst durch eine Ionenoptik, deren Beschreibung in Kapitel 2.3.1 erfolgt, in Richtung eines Detektors beschleunigt. Im vorliegenden experimentellen Setup handelt es sich bei diesem um einen kommerziell erhältlichen Detektor (Kapitel 2.3.2), der sowohl Messungen im TOF-Modus, als auch via *Velocity Map Imaging* (VMI) erlaubt. Beiden Methoden liegen unterschiedliche Signaldetektionstechniken zugrunde, die in den Kapiteln 2.3.3 und 2.3.4 vorgestellt werden sollen. Aus diesen Kapiteln wird außerdem hervorgehen, dass die Detektion eine zeitliche Abstimmung verschiedener daran beteiligter Prozesse erfordert. Auf das der Synchronisation zugrundeliegende Prinzip wird schließlich im letzten Abschnitt (2.3.5) des vorliegenden Kapitels eingegangen.

2.3.1 Ionenoptik

Der geometrische Aufbau der in der Vakuumapparatur verbauten Ionenoptik ist in Abbildung 2.5 (Panel **A**), links) dargestellt. Die Ionenoptik besteht aus drei 1 mm dicken, kreisrunden Edelstahlplatten mit einem Durchmesser von 100 mm, die als Repeller- (R), Extraktor- (E) und Ground-Elektrode (G) in der nach A. Eppink und D. Parker^[13] entwickelten VMI-Konfiguration angeordnet sind. In der Mitte der Platten sind konzentrische Löcher ausgeschnitten, durch die die zu untersuchenden Moleküle die Ionenoptik passieren können. Der Lochdurchmesser beträgt im Falle der Extraktor- und Ground-Elektrode 20 mm, im Falle der Repeller-Elektrode hingegen nur 2 mm, was zu einer weiteren Kollimierung des Molekularstrahls führt. Die Platten weisen einen Abstand von jeweils 15 mm zueinander auf und sind an PEEK-Stangen fixiert, wobei die Ionisation der Probenmoleküle zwischen der Repeller- und der Extraktor-Platte erfolgt. Wenn an den einzelnen Elektroden externe Spannungen angelegt werden, kann die Ionenoptik geladene Teilchen beschleunigen und dadurch als elektrostatische Linse fungieren. Dafür sind an der Repeller- und Extraktor-Platte Lötflächen angebracht, die durch Kabel mit einer SHV-Durchführung an der Wand der Vakuumapparatur verbunden sind. Die Ground-Elektrode ist an der Apparatur geerdet, um eine feldfreie Flugstrecke der geladenen Teilchen bis zum Detektor zu gewährleisten. Als Spannungsversorgungen für Repeller und Extraktor dienen zwei Hochspannungsgeneratoren (Modell PS350) der Firma *Stanford Research Systems*. Diese erlauben es, Spannungen von bis zu 5000 V beliebiger Polarität mit einer Genauigkeit von 1 V anzulegen. Für VMI-Experimente wurde ein optimales Verhältnis von Repeller- zu Extraktorspannung U_{Rep}/U_{Ext} von 1.439 bestimmt (siehe Kapitel 3.1.1), für TOF-MS-Experimente beträgt dieses Verhältnis hingegen 1.190.^[22] Um Photoelektronen beschleunigen zu können, ist ein positiver Spannungsgradient von der Repeller- zur

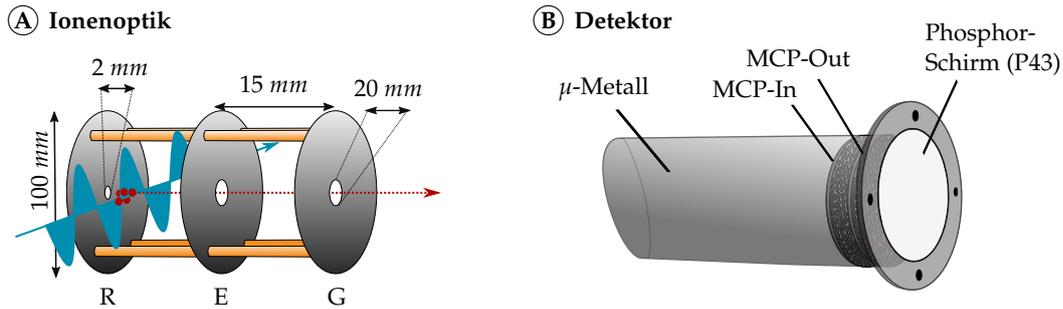


Abbildung 2.5 Schematischer Aufbau der nach A. Eppink und D. Parker^[13] angeordneten Ionenoptik (A) und des positionssensitiven VMI-Detektors (B).

geerdeten Ground-Elektrode und daher Spannungen negativer Polarität erforderlich, wohingegen für die Detektion von Kationen positive Spannungen angelegt werden müssen. Die Absolutwerte der angelegten Spannungen beeinflussen sowohl die in einem VMI-Experiment maximal detektierbare kinetische Energie der Photoelektronen, als auch das experimentelle Auflösungsvermögen und die Messgenauigkeit, wie Kapitel 3.2 zeigen wird. Nach der Beschleunigungsphase beträgt die feldfreie Flugstrecke der geladenen Teilchen zum Detektor 50 cm. Dieser Bereich ist mit einem zylindrischen, 1,5 mm dicken μ -Metall abgeschirmt, um störende Einflüsse externer Magnetfelder zu minimieren, was für die Detektion von Photoelektronen essentiell ist.

2.3.2 VMI-Detektor

Die Detektion der geladenen Teilchen erfolgt mit einem kommerziellen VMI-Detektor (Modell VID240) der Firma Photek. Wie Abbildung 2.5 (Panel B) zeigt, enthält dieser zwei Mikrokanalplatten (engl.: *Microchannel Plate*, MCP), die in der *Chevron*-Anordnung^[147] zueinander orientiert sind, sowie einen P43-Phosphorschirm. Die von Hamamatsu gefertigten MCPs besitzen einen Durchmesser von 40 mm und bestehen aus dünnen kapillarischen Kanälen mit einer Breite von 10 μ m. Die erste MCP (MCP-In) ist durch einen speziellen SHV-Terminator geerdet und gewährleistet damit die feldfreie Flugstrecke zwischen Ionenoptik und Detektor. Das Prinzip der Signalverstärkung innerhalb des VMI-Detektors ist in Abbildung 2.6 dargestellt: Die beschleunigten Teilchen treffen zunächst auf die MCP-In, wodurch Sekundärelektronen aus dieser herausgelöst werden. Diese werden durch die positive Spannung, die an der zweiten MCP (MCP-Out) angelegt ist, beschleunigt und bewegen sich dadurch innerhalb der Mikrokanäle fort. Durch Kollisionen mit deren Wänden werden weitere Elektronen freigesetzt, sodass eine Elektronenkaskade entsteht und das ursprüngliche Signal letztendlich um einen Faktor im Bereich von $1 \cdot 10^6$ verstärkt wird. Je größer die an der MCP-Out angelegte Spannung, desto größer ist auch der Verstärkungsfaktor, allerdings sollten Spannungen von 1800 V nicht überschritten werden, um Schäden an den MCPs zu vermeiden. Die entstandene Elektronenlawine

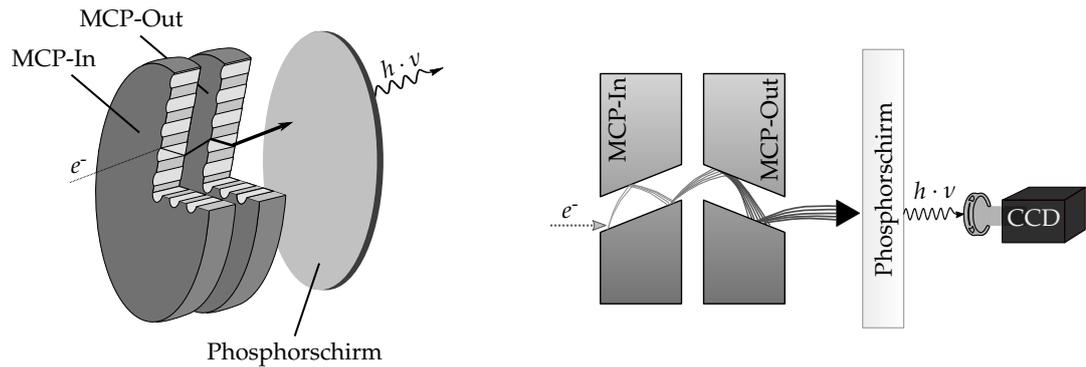


Abbildung 2.6 Aufbau und Funktionsweise eines aus zwei MCPs und einem Phosphorschirm bestehenden VMI-Detektors. Das Auftreffen geladener Teilchen auf der MCP-In löst eine Elektronenlawine aus, die anschließend am ortssensitiven Phosphorschirm detektiert wird. Da dadurch erzeugten Photonen können letztendlich von einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden.

wird anschließend auf einen P43-Phosphorschirm, der ebenfalls mit einer positiven Spannung von maximal 5000 V betrieben wird, beschleunigt und auf diesem abgebildet. Bei P43 handelt es sich um mit Terbium-Kationen dotiertes Gadoliniumsulfid mit der Zusammensetzung $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$. Dieses emittiert am Auftreffort der Elektronen Photonen mit einer Zentralwellenlänge von 545 nm, die wiederum von einer außerhalb der Apparatur positionierten CCD-Kamera (siehe Kapitel 2.3.4) aufgezeichnet werden können. Die Signalabklingzeit von P43-Phosphorschirmen auf 1 % der ursprünglichen Intensität beträgt in etwa 3 ms und ist damit ausreichend kurz für den Einsatz in Experimenten mit einer Repetitionsrate von 10 Hz.

2.3.3 Time-of-Flight-Detektion

Bei der Durchführung von TOF-MS-Experimenten werden die in der Photoionisation gebildeten Kationen in Richtung des VMI-Detektors beschleunigt und anschließend von diesem detektiert. Die Flugzeit, die die Ionen für die 50 cm lange Flugstrecke benötigen, hängt – wie Gleichung 1.24 bereits zu entnehmen war – von deren Masse ab. Die Masseselektivität der TOF-MS-Methode beruht nun darauf, Ionensignale als Funktion der Flugzeit zu detektieren und diese dadurch verschiedenen schweren kationischen Spezies zuordnen zu können. Dafür wird an der MCP-Out des VMI-Detektors je nach erforderlicher Signalverstärkung dauerhaft eine konstante Spannung von 1500–1700 V angelegt. Trifft ein Teilchen auf die erste MCP, verursacht die dadurch ausgelöste Elektronenlawine bei deren Auftreffen auf der zweiten MCP einen kurzzeitigen Spannungsabfall. Somit können die Flugzeiten und damit letztendlich die Massen der ionischen Spezies anhand des zeitabhängigen Spannungsverlaufs bestimmt werden. Für dessen Messung wird ein von der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie hergestellter Strommonitor verwendet, der gemäß Abbildung 2.7 zwischen die Eingangs-

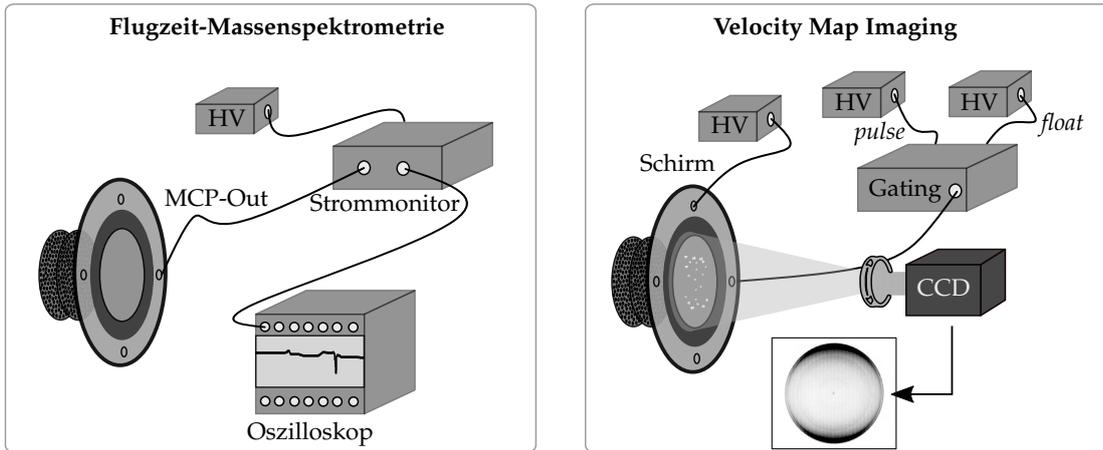


Abbildung 2.7 Versuchsaufbauten für TOF-MS- und VMI-Experimente. In ersteren wird ein zeitabhängiger Spannungsverlauf gemessen, während letztere auf der bildgebenden Detektion der vom Phosphorschirm emittierten Photonen beruhen.

buchse der MCP-Out und deren Spannungsversorgung geschaltet ist. Der Strommonitor besitzt eine SHV-Eingangsbuchse für die vom Spannungsgenerator (*PS350* von *Stanford Research Systems*) bereitgestellte Hochspannung und eine SHV-Ausgangsbuchse, um diese an die MCP-Out weiterzugeben. Weiterhin ist eine BNC-Ausgangsbuchse verbaut, durch die der zeitabhängige Spannungsverlauf von einem Oszilloskop (*Teledyne LeCroy*, Modell *Waverunner 6100*) ausgelesen werden kann. Da die Signaldetektion und -verstärkung in TOF-MS-Experimenten ausschließlich elektronisch erfolgt, wird der im Detektor integrierte Phosphorschirm – anders als im Falle der im Folgenden betrachteten VMI-Detektion – nicht verwendet.

2.3.4 Detektion via Velocity Map Imaging

Bei der Detektion von Photoelektronen oder -ionen via *Velocity Map Imaging* (siehe Abbildung 2.7, rechts) wird auf die Gating-Methode zurückgegriffen. Dafür wird an der MCP-Out des Detektors eine dauerhafte Hintergrundspannung (*float*-Spannung), die für eine effektive Signalverstärkung jedoch nicht ausreicht, angelegt. Zum Zeitpunkt, an dem die zu untersuchenden Teilchen auf den Detektor treffen, wird die Spannung für ein Zeitintervall von 300 ns kurzzeitig soweit erhöht (*pulse*-Spannung), dass eine Signaldetektion erfolgen kann. Diese Prozedur bietet zwei Vorteile: Zum einen wird der Detektor aufgrund der kurzen Gating-Zeiten einen Großteil der Zeit bei niedriger Spannung betrieben, womit das Hintergrundrauschen extrem verringert wird. Zum anderen kann bei der Detektion von Photoionen das Gating-Zeitintervall so eingestellt werden, dass nur Signale von Ionen mit einer bestimmten Flugzeit verstärkt werden. Die dadurch gewährleistete massenselektive VMI-Detektion von Kationen bietet unter anderem Vorteile bei der Untersuchung stark fragmentierender Cluster, wie der dritte Teil der vorliegenden Arbeit zeigen wird. Die *float*-Spannung betrug in den durchgeführten Experimenten in der

Regel 800 V, die *pulse*-Spannung lag je nach benötigter Signalverstärkung hingegen im Bereich von 1400–1500 V. Durch höhere *pulse*-Spannungen kann das Signal zwar weiter verstärkt werden, allerdings geschieht dies auf Kosten des räumlichen Auflösungsvermögens des Detektors. Das schnelle Umschalten zwischen *float*- und *pulse*-Spannung wird durch einen speziellen Hochtransistorschalter der Firma *Behlke* (Modell *HTS 31-03-GSM*), der von der Elektronikwerkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie den experimentellen Anforderungen entsprechend modifiziert wurde, realisiert. Für die Spannungsversorgung stehen zwei *PS325*-Hochspannungsgeneratoren der Firma *Stanford Research Systems* zur Verfügung. Zudem wird ein weiterer *PS350*-Spannungsgenerator für den Betrieb des Phosphorschirms, an den während der Experimente dauerhaft eine konstante Spannung im Bereich von 4500–4700 V angelegt wird, eingesetzt. Zur Detektion der vom Phosphorschirm emittierten Photonen wird eine *Prosilica GC1380H* CCD-Kamera von *Allied Vision*, die außerhalb der Vakuumapparatur angebracht ist und Rohbilder mit einer Größe von 1000x1000 Pixeln aufnimmt, verwendet. Um die Bildqualität zu optimieren, wird die Belichtungszeit der Kamera mit dem Auftreffzeitpunkt der zu untersuchenden Teilchen am Detektor abgestimmt. Damit dies gelingt, ist eine genaue zeitliche Steuerung des Experiments, auf deren Konzept im nun folgenden Kapitel gesondert eingegangen werden soll, erforderlich.

2.3.5 Temporale Synchronisation

Zur Durchführung eines gepulsten Molekularstrahlexperiments muss die zeitliche Abfolge der einzelnen Schritte klar strukturiert und aufeinander abgestimmt sein: Für den Photoionisationsprozess muss zunächst gewährleistet sein, dass Molekular- und Laserpulse zeitgleich am Ionisationsort ankommen, zur VMI-Detektion der Elektronen bzw. Ionen muss zudem die zeitliche Steuerung des Gating-Prozesses und die Belichtung der CCD-Kamera mit der Ankunftszeit der geladenen Teilchen am Detektor synchronisiert sein. Weiterhin muss der Nullpunkt der Zeitskala des in TOF-MS-Experimenten zur Datenaufnahme verwendeten Oszilloskops definiert werden. Es macht daher Sinn, als

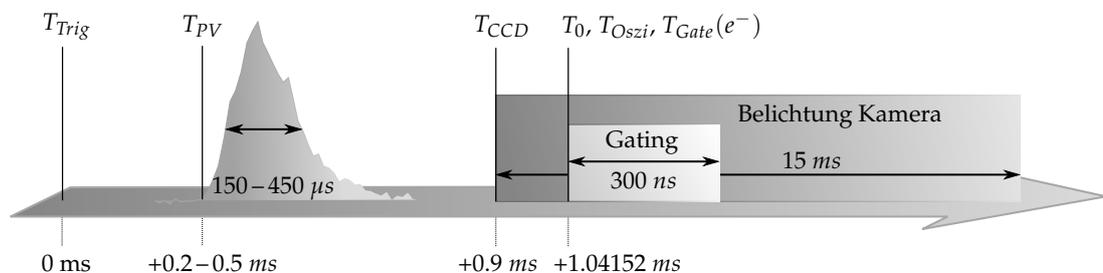


Abbildung 2.8 Graphische Darstellung der zeitlichen Abfolge der in einem VMI-Experiment erfolgenden Teilschritte.

Tabelle 2.1 Übersicht über die zeitliche Abfolge der einzelnen an einem VMI-Experiment beteiligten Prozesse sowie deren zeitliche Dauern.

Bezeichnung	Ereignis	Startzeitpunkt	Dauer
T_{Trig}	Start-Triggersignal	0 ms	–
T_{PV}	Öffnung Pulsventil	+0.2–0.5 ms	150–450 μ s
T_{CCD}	Kamerabelichtung	+0.9 ms	15 ms
T_0	Ionisationszeitpunkt	+1.04152 ms	–
T_{Oszi}	Nullpunkt der Zeitskala	+1.04152 ms	–
$T_{Gate}(e^-)$	Gating für Elektronen	+1.04152 ms	300 ns
$T_{Gate}(Ion)$	Gating für Ionen	+1.04152 ms + T_{TOF}	300 ns

Bezugspunkt zunächst einen Zeitnullpunkt des Experiments T_0 zu definieren, relativ zu dem dann die Synchronisation der einzelnen Prozesse erfolgen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dafür der Ionisationszeitpunkt, der der Ankunftszeit der Laserpulse am Ionisationsort innerhalb der Vakuumapparatur entspricht, gewählt. Als Startzeitpunkt der zeitlichen Steuerung T_{Trig} wird hingegen ein vom Lasersystem ausgesandtes Triggersignal benutzt.[†] Dieses wird an zwei Delay-Generatoren der Modelle *DG535* und *DG645* der Firma *Stanford Research Systems* weitergegeben. Von diesen werden wiederum verzögerte Triggersignale, mit denen die einzelnen Komponenten angesteuert und die verschiedenen Prozesse synchronisiert werden können, erzeugt. Eine schematische Darstellung sowie eine Zusammenstellung der einzelnen Signale ist in Abbildung 2.8 und Tabelle 2.1 gegeben. Die Laserpulse erreichen die Vakuumapparatur 1.04152 ms nach Aussenden des Start-Triggersignals T_{Trig} , womit diese Zeit dem Ionisationszeitpunkt entspricht und gleichzeitig als Zeitnullpunkt der Oszilloskop-Skala T_{Oszi} definiert ist (*DG535*, Kanal B). Damit den Molekularpulsen ausreichend Zeit bleibt, um die Strecke vom Pulsventil zum Ionisationsort zurückzulegen, muss deren Erzeugung bereits vorher stattfinden. Die Öffnung des Pulsventils zum Zeitpunkt T_{PV} erfolgt daher etwa 200–500 μ s nach Aussenden des Triggersignals T_{Trig} (*DG535*, Kanal C). Der Startzeitpunkt des Gating-Prozesses T_{Gate} in VMI-Experimenten ist abhängig von der Flugzeit T_{TOF} der zu untersuchenden Teilchen. Aufgrund der kleinen Masse von Photoelektronen ist deren Flugzeit sehr kurz, sodass im Falle von Photoelektronen-Imaging-Experimenten der Gating-Startzeitpunkt $T_{Gate}(e^-)$ dem Zeitpunkt der Photoionisation T_0 entspricht (*DG645*, Kanal C). Bei der Detektion von Photoionen kann $T_{Gate}(Ion)$ aus dem Ionisationszeitpunkt und der Flugzeit der betrachteten ionischen Spezies ($T_{Gate}(Ion) = T_0 + T_{TOF}$) abgeschätzt werden. Nichtsdestotrotz sollte jeweils eine experimentelle Optimierung basierend auf der Größe des

[†] Es handelt sich hierbei um das Pre-Triggersignal des Lasers, das bereits zum Start der Pulserzeugung im MO und damit vor der Auskopplung der Laserpulse ausgesandt wird. Dadurch ist es möglich, Laserpulse und Molekularpulse so zu synchronisieren, dass der erste erzeugte Laserpuls mit dem ersten erzeugten Molekularpuls interagiert.

detektierten Photoionensignals erfolgen. Die Länge des Gating-Intervalls beträgt sowohl in Photoelektronen-, als auch in Photoionen-VMI-Experimenten 300 ns (DG645, Kanal D) und ist damit ausreichend lang, um alle auftreffenden Teilchen einer zu untersuchenden Spezies zu detektieren und gleichzeitig kurz genug, um das Hintergrundsignalrauschen des Detektors deutlich zu reduzieren. Die Belichtungszeit der CCD-Kamera ist auf 15.0 ms eingestellt (DG645, Kanal B), um das Detektorleuchten komplett abzubilden und gleichzeitig Hintergrundsignale bestmöglich zu minimieren. Da diese Zeit wesentlich länger als die Gating-Zeit und damit die Zeitspanne der Teilchendetektion ist, beginnt die Belichtung unabhängig von der Art der untersuchten Spezies bei $T_{CCD} = +0.9\text{ ms}$ (DG645, Kanal A) und damit bereits vor der Ionisation der Probenmoleküle.

2.4 Datenverarbeitung und -analyse

Im bisherigen Verlauf des Kapitels lag der Fokus vor allem auf den technischen Aspekten, die der Aufnahme von Photoelektronen- bzw. Photoionen-Images via VMI zugrunde liegen. Zum Abschluss soll nun die Verarbeitung und Analyse der im Rahmen zeitaufgelöster Photoelektronen-Imaging-Experimente aufgenommenen Rohdaten besprochen werden. Einen wichtigen Punkt stellt dabei die Rekonstruktion einer 3D-Newtonsphäre aus deren experimentell gemessener 2D-Projektion dar. Dieser Schritt ist notwendig, um alle potentiell in der Newtonsphäre enthaltenen Informationen der Geschwindigkeits-, Winkel-, und Intensitätsverteilung der Photoelektronen verwerten zu können. Die Rekonstruktion kann durch mathematische Inversionsmethoden, wie beispielsweise der inversen *Abel*-Transformation, deren Prinzip in Kapitel 2.4.1 besprochen wird, erfolgen. Eine Alternative dazu bieten die BASEX- sowie die im Rahmen dieser Arbeit verwendete pBASEX-Rekonstruktionsmethode (Kapitel 2.4.2), die zwar auf der inversen *Abel*-Transformation basieren, jedoch einige Vorteile gegenüber dieser bieten. Gerade die in zeitaufgelösten VMI-Experimenten erhaltenen Rohdaten beinhalten eine große Menge verwertbarer Informationen, müssen zur Auswertung jedoch zunächst in eine dafür geeignete Datenstruktur überführt werden. Aus diesem Grund wird in Kapitel 2.4.3 die im Rahmen dieser Arbeit implementierte Software zur Datenaufnahme und -verarbeitung vorgestellt, bevor abschließend (Kapitel 2.4.4) auf Fitroutinen, mit denen die aufbereiteten Messdaten schließlich analysiert werden können, eingegangen werden soll.

2.4.1 Inverse Abel-Transformation

Auf Inversionsmethoden zur Rekonstruktion der 3D-Newtonsphäre kann dann zurückgegriffen werden, wenn diese eine zylinderförmige Symmetrie parallel zur Detektorebene aufweist, da die gemessene 2D-Projektion in diesem speziellen Fall alle Informationen der ursprünglichen 3D-Verteilung enthält. Experimentell wird diese Symmetriebedingung

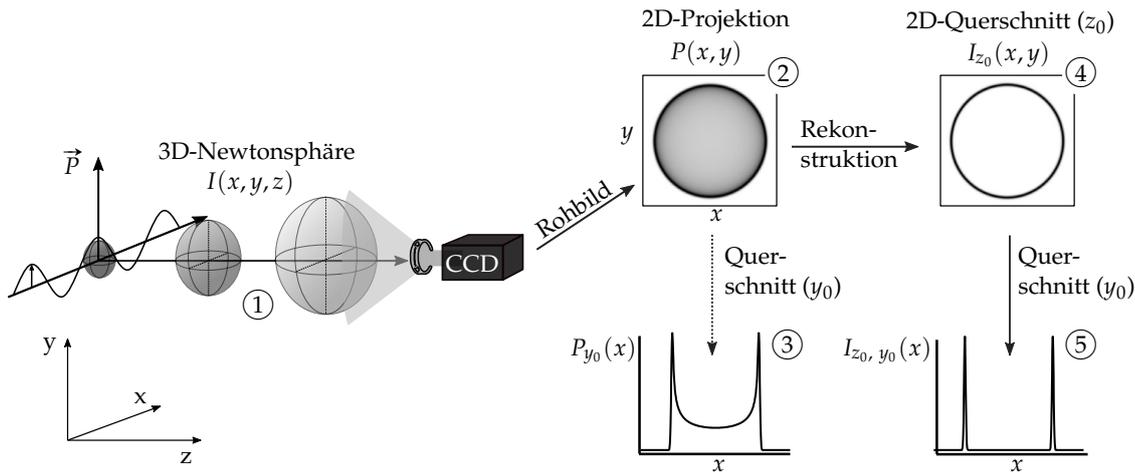


Abbildung 2.9 Prinzip des im Rahmen von VMI-Experimenten notwendigen Rekonstruktionsschrittes. Aus der gemessenen 2D-Projektion $P(x, y)$ wird zunächst die 3D-Newtonsphäre rekonstruiert. Ein Querschnitt durch deren Mittelpunkt entlang der xy -Ebene liefert ein rekonstruiertes 2D-Bild $I_{z_0}(x, y)$, aus dem durch einen weiteren Querschnitt entlang der x -Achse schließlich die Radialverteilung der Photoelektronen $I_{z_0, y_0}(x)$ erhalten werden kann.

erfüllt, wenn die verwendeten Laserpulse parallel zur Detektorebene polarisiert sind, was in der Geometrie des betrachteten Versuchsaufbaus einer vertikalen Polarisation (\updownarrow , siehe Kapitel 2.2.4) entspricht. Die Ausrichtung des Koordinatensystems kann Abbildung 2.9 entnommen werden und gleicht der aus dem bisherigen Verlauf der Arbeit bereits bekannten Anordnung: Die Beschleunigung der geladenen Teilchen erfolgt in z -Richtung, der Laserstrahl propagiert in x -Richtung und ist dabei in y -Richtung polarisiert. Die erforderliche zylinderförmige Symmetrieachse entspricht damit der y -Achse, der Detektor liegt parallel dazu in der xy -Ebene. Die Projektion $P(x, y)$ (siehe Abbildung 2.9, (2)) der dreidimensionalen Verteilungsfunktion $I(x, y, z)$ ((1)) auf die Detektorebene kann demnach durch Integration über die z -Koordinate erhalten werden:^[134,140]

$$P(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, z) dz \quad (2.1)$$

Betrachtet man nur einen einzigen Querschnitt $s(x, y_0, z)$ der Newtonsphäre an einer Position y_0 , entspricht dies der Abbildung einer Scheibe mit xz -Ausdehnung auf die senkrecht dazu stehende xy -Detektorebene, also einer einzelnen Zeile im aufgenommenen 2D-Bild. Die Projektionsfunktion $P_{y_0}(x) = f(x)$ ((3)) ist dann nach Gleichung 2.2a gegeben, in der die x -Koordinate das einzige Argument darstellt. Gibt man die Verteilungsfunktion des Querschnitts $s(x, z)$ in Polarkoordinaten an, erhält man Gleichung 2.2b, wobei der winkelabhängige Anteil aufgrund der Zylindersymmetrie um die y -Achse entfällt. Im Argument r ist sowohl die x -, als auch die z -Koordinate enthalten, da $r^2 = x^2 + z^2$ gilt. Gleichung 2.2b stellt eine *Abel'sche* Integralgleichung, also die Abbildung der zweidimen-

sionalen Funktion $s(r)$ auf deren eindimensionale Projektionsfunktion $f(x)$, was als *Abel-Transformation* von $s(r)$ bezeichnet wird, dar.^[134,140]

$$f(x) = P_{y_0}(x) = 2 \int_0^{\infty} s(x, z) dz \quad (2.2a)$$

$$f(x) = 2 \int_x^{\infty} \frac{s(r) r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.2b)$$

Durch Anwendung des Faltungstheorems der *Fourier-Transformation* (engl.: *Fourier Transform Convolution Theorem*) auf Gleichung 2.2b erhält man deren als inverse *Abel-Transformation* bekannte Umkehrfunktion, die entsprechend die Berechnung der höherdimensionalen Funktion $s(r)$ aus der Funktion $f(x)$ ermöglicht (siehe Gleichung 2.3). Da dies der Problemstellung der Rekonstruktion einer 3D-Sphäre aus einer gemessenen 2D-Projektion entspricht, eignet sich die inverse *Abel-Transformation* zur Rekonstruktion der Photoelektronenverteilung aus den gemessenen zweidimensionalen Rohbildern.^[134]

$$s(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{\frac{d}{dx} f(x)}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (2.3)$$

Ein Querschnitt durch den Mittelpunkt der rekonstruierten Newtonsphäre entlang der xy -Detektorebene an der Position z_0 ergibt dann zunächst die rekonstruierten 2D-Bilder $I_{z_0}(x, y)$ (siehe Abbildung 2.9, (4)), mittels eines weiteren Querschnitts durch deren Mittelpunkte (Position y_0) erhält man wiederum die rekonstruierten Radialverteilungen $I_{z_0, y_0}(x)$ ((5)). Diese stellen dementsprechend eindimensionale Schnitte durch den Mittelpunkt der dreidimensionalen Photoelektronenverteilung entlang der x -Achse dar.

In der Praxis ergeben sich bei der Rekonstruktion mittels der inversen *Abel-Transformation* jedoch einige Schwierigkeiten, da Gleichung 2.3 zum einen für $x^2 = r^2$ nicht definiert ist und die Ableitung im Zähler zum anderen zu verstärktem Rauschen in der rekonstruierten Verteilung führt. Weiterhin erfordert die inverse *Abel-Transformation* streng symmetrische Rohdaten, die aufgrund experimenteller Artefakte nicht immer gewährleistet werden können. Damit ist eine numerische Berechnung der 3D-Verteilung basierend auf ihrer Projektion gerade bei Datensätzen mit schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis oftmals unpraktikabel.^[134] Aus diesem Grund haben sich zunehmend alternative, allerdings dennoch auf der inversen *Abel-Transformation* basierende Rekonstruktionsmethoden etabliert. Auf zwei dieser Methoden, die BASEX-Methode^[148] sowie die pBASEX-Methode,^[149] welche eine Weiterentwicklung ersterer darstellt, soll im nun folgenden Kapitel näher eingegangen werden.

2.4.2 BASEX- und pBASEX-Rekonstruktion

Die Intensitätsverteilung innerhalb einer Newtonsphäre kann in einem kartesischen Koordinatensystem als Funktion der Raumkoordinaten $I(r, y)$, mit $r^2 = x^2 + z^2$, beschrieben werden. Die BASEX-Methode beruht auf der Beschreibung dieser Funktion $I(r, y)$ durch eine Summe aus K bekannten Basisfunktionen $f_k(r, y)$ und den zugehörigen Expansionskoeffizienten C_k (siehe Gleichung 2.4a), was als Basissatzexpansion (engl.: *Basis Set Expansion*, BASEX) bezeichnet wird. Die Basisfunktionen können in eine r - und eine y -Komponente separiert werden und besitzen eine Gauß-ähnliche Form (Gleichung 2.4b), wobei σ einen experimentellen Auflösungsparameter darstellt.^[148]

$$I(r, y) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k \cdot f_k(r, y) = \sum_{k=0}^{K-1} \sum_{m=0}^{K-1} C_{km} \cdot \rho_k(r) \cdot \zeta_m(y) \quad (2.4a)$$

$$\rho_k(r) = (e/k^2)^{k^2} \cdot (r/\sigma)^{2k^2} \cdot e^{-(r/\sigma)^2}, \quad \zeta_m(y) = (e/m^2)^{m^2} \cdot (y/\sigma)^{2m^2} \cdot e^{-(y/\sigma)^2} \quad (2.4b)$$

Das Prinzip der BASEX-Methode besteht darin, die den Basisfunktionen $f_k(r, y)$ zugehörigen Expansionskoeffizienten C_k anhand der gemessenen 2D-Projektion zu bestimmen und damit die Newtonsphäre durch Berechnung nach Gleichung 2.4a zu rekonstruieren. Dazu wird auf die Basisfunktionen zunächst die *Abel*-Transformation angewandt (siehe Gleichung 2.5), wodurch die zugehörigen Projektionsfunktionen $g_k(x, y)$ analytisch bestimmt werden können.^[148]

$$g_k(x, y) = 2 \int_x^{\infty} \frac{f_k(r, y) r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (2.5)$$

Mit diesen wird nun die gemessene 2D-Projektion $P(x, y)$, die nach Gleichung 2.6 analog zu ihrer 3D-Verteilung $I(r, y)$ durch eine Basissatzexpansion der Projektionsfunktionen $g_k(x, y)$ mit den zugehörigen Koeffizienten C_k beschrieben werden kann, angefitet. Die freien Fitparameter sind dabei die Expansionskoeffizienten C_k , durch deren Bestimmung letztendlich die 3D-Newtonsphäre nach Gleichung 2.4a rekonstruiert werden kann.^[134,148]

$$P(x, y) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k \cdot g_k(x, y) \quad (2.6)$$

Die BASEX-Methode eignet sich zur Rekonstruktion von Datensätzen mit starkem Signalrauschen besser als die inverse *Abel*-Transformation, hat aber den Nachteil, dass das Rauschen entlang der Symmetrieachse kumuliert und dadurch die Winkelverteilung innerhalb der Newtonsphäre verfälscht wird.^[149]

Eine Verbesserung der BASEX-Methode stellt die von *G. Garcia et al.*^[149] entwickelte und auch im Rahmen dieser Arbeit verwendete pBASEX-Rekonstruktionsmethode (engl.: *polar Basis Set Expansion*) dar. Wie der Name bereits andeutet, besteht der Unterschied zur BASEX-Methode in der Wahl der Art des Koordinatensystems. Während in ersterer

die Newtonsphäre durch drei kartesische Raumkoordinaten ($I(r, y)$) beschrieben wird, beschreibt die pBASEX-Methode diese mit Polarkoordinaten ($I(R, \theta)$), wobei der Winkel θ relativ zur Polarisationsrichtung der Laserpulse (y -Richtung) angegeben wird. Die verwendeten Basisfunktionen $f_{kl}(R, \theta)$ setzen sich dann gemäß Gleichung 2.7a und 2.7b aus einem radialen und einem winkelabhängigen Teil zusammen. Der radiale Anteil wird durch Gauß-Funktionen mit der Breite σ und dem Zentrum R_k beschrieben, die Winkelverteilung innerhalb der Newtonsphäre kann – wie bereits in Kapitel 1.4.3 besprochen – durch *Legendre*-Polynome $P_l(\theta)$ verschiedener Ordnungen l ausgedrückt werden.^[149]

$$I(R, \theta) = \sum_{k=0}^{k=k_{max}} \sum_{l=0}^{l=l_{max}} C_{kl} \cdot f_{kl}(R, \theta) \quad (2.7a)$$

$$f_{kl}(R, \theta) = e^{\frac{-(R-R_k)^2}{\sigma}} \cdot P_l(\theta) \quad (2.7b)$$

Durch die Wahl eines polaren Koordinatensystems ergeben sich einige Vorteile gegenüber der ursprünglichen BASEX-Methode. Je nach Polarisation der Laserpulse und Art des Ionisationsprozesses müssen zur Beschreibung der Winkelverteilung innerhalb der Newtonsphäre nur bestimmte *Legendre*-Polynome P_l in Betracht gezogen werden (siehe Kapitel 1.4.3), wodurch sich die Anzahl der benötigten Basisfunktionen und damit auch die für die Rekonstruktion benötigte Zeit erheblich verringert. Da die Anisotropieparameter β_l in den Expansionskoeffizienten C_{kl} enthalten sind (siehe Gleichung 1.23), sind diese zudem direkt zugänglich und müssen nicht explizit berechnet werden. Weiterhin zeigen die rekonstruierten Verteilungen bessere Energie- und Winkelauflösungen, da das Rauschen anders als im Falle der BASEX-Rekonstruktion nicht entlang der Symmetrieachse, sondern in der Bildmitte, die für die weitere Auswertung meist nicht verwendet wird, kumuliert wird.^[149]

2.4.3 Datenaufnahme und -verarbeitung

Neben der Aufnahme der Messdaten kann auch deren Verarbeitung und Evaluierung als Teil eines spektroskopischen Experiments angesehen werden. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Auswerteroutine implementiert, deren wichtigste Schritte nun vorgestellt werden sollen. Dies geschieht am Beispiel des zeitaufgelösten Photoelektronen-imaging, (engl.: *Time-Resolved Photoelectron Imaging*, TR-PEI), da ebendiese Experimente einen Großteil der vorliegenden Arbeit darstellen. Die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie beruht auf der Messung der kinetischen Energieverteilung $I(E_{kin})$ der Photoelektronen als Funktion der Verzögerungszeit Δt zwischen einem Pump- und einem Probe-Puls. Für die Datenaufnahme wird das *LabView*-Programm *TR_VMI_final.vi* verwendet, das die im Versuchsaufbau integrierte Verfahrsschiene ansteuert und die bei verschiedenen Verzögerungszeiten von der CCD-Kamera aufgenommenen 2D-Projek-

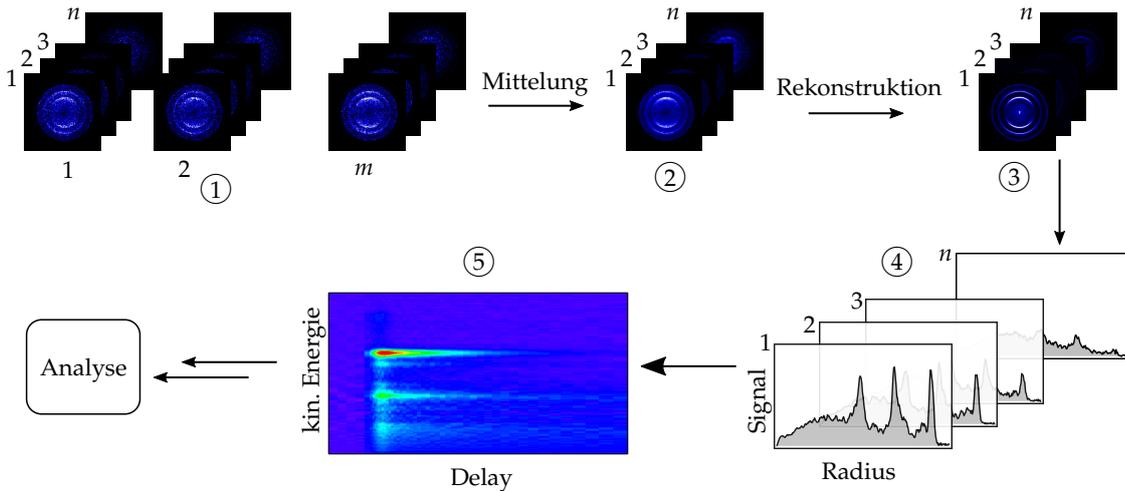


Abbildung 2.10 Einzelne Schritte der Verarbeitung der aus einem TR-PEI-Experiment erhaltenen Messdaten. Die Rohdaten (①) werden zunächst gemittelt (②), anschließend werden durch pBASEX-Rekonstruktion^[149] (③) die Radialverteilungen der Photoelektronen (④) bestimmt und deren Zeitverhalten schließlich in einer 2D-Intensitätsmap (⑤) dargestellt.

tionen der Photoelektronenverteilungen ausliest. Die 2D-Rohbilder werden dabei als Intensitätsarray mit einer Größe von 1000×1000 Werten, was der Anzahl der von der Kamera verwendeten Pixel entspricht, gespeichert (Dateiendung *.PCO*). Parallel dazu wird jeweils eine log-Datei generiert (Dateiendung *.PCP*), in der experimentelle Parameter wie Druck oder Laserpower, die während der Bildaufnahme mit ausgelesen werden, enthalten sind. Um die Qualität der Rohbilder zu verbessern, werden Signale mit einer Intensität unter einem einstellbaren Schwellenwert (engl.: *Threshold*) als Hintergrundrauschen identifiziert und in Echtzeit ausgefiltert. Für eine detaillierte Beschreibung des Bildaufnahme- und Verarbeitungsalgorithmus sei an dieser Stelle auf die Bachelorarbeit von *Dr. Jens Giegerich* verwiesen.^[150] Abbildung 2.10 zeigt die einzelnen Schritte der Verarbeitung der aufgenommenen Messdaten: In einer TR-PEI-Messung mit N Durchläufen und n Verzögerungsschritten erhält man zunächst $N \cdot n$ Rohbilder (siehe Abbildung 2.10, ①), die anschließend weiterverarbeitet und evaluiert werden müssen. Mit der von *Dr. Lionel Poisson* (CEA Paris-Saclay) bereitgestellten *LabView*-Anwendung *Imaging_run_Analyse.vi* (Version *v7.8a*) werden zunächst die bei gleichen Verzögerungszeiten Δt aufgenommenen Projektionen gemittelt, wodurch für jeden der n Verfahrensschritte ein einzelnes 2D-Bild (②) entsteht. Diese werden anschließend verwendet, um mittels der pBASEX-Methode die den Projektionen zugrundeliegenden 3D-Newtonsphären zu rekonstruieren. Aus Querschnitten durch deren Mittelpunkte (③) werden schließlich die eindimensionalen radialen Intensitätsverteilungen $I(R)$ der Photoelektronen (④), deren radiale Achse aus 256 Datenpunkten mit einem äquidistanten Abstand ΔR besteht, erhalten. Diese werden nun in das *LabView*-Programm *Auswertung_TR-VMI_final.vi* eingelesen, das zum einen die radiale Verteilungsfunktion $I(R)$ in die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen

$I(E_{kin})$ umrechnet und zum anderen aus den n eindimensionalen Verteilungen eine (n, m) -Matrix (mit $m = 256$) erstellt. Durch Subtraktion der zeitunabhängigen Signalbeiträge vor dem Zeitnullpunkt wird letztendlich eine 2D-Intensitätsverteilung $I(\Delta t, E_{kin})$ (⑤) des transienten Photoelektronensignals als Funktion der Verzögerungszeit Δt und der kinetischen Energie E_{kin} erhalten. Aufgrund ihrer temporalen und energetischen Auflösung enthält diese 2D-Photoelektronenmap sowohl Informationen über die Dynamik stattfindender Übergänge, als auch über die Struktur der daran beteiligten Zustände und kann daher zur weiteren Analyse der Messdaten herangezogen werden. Auf diese wird im folgenden Kapitel näher eingegangen, wobei vor allem verschiedene Fit-Methoden zur Evaluierung zeitaufgelöster Messdaten vorgestellt werden sollen.

2.4.4 Analyse zeitaufgelöster Messdaten

Mit dem *LabView*-Programm *Integrate_2DMap_final* können einzelne Zeit- bzw. Energieintervalle innerhalb einer Photoelektronenmap integriert und als eindimensionales Spektrum dargestellt werden. Die Integration über verschiedene Zeitintervalle ergibt jeweils Photoelektronenspektren $I(E_{kin})$, aus denen Informationen über die zu dieser Zeit bevölkerten Zustände und damit über stattfindende elektronische Übergänge gewonnen werden können. Analog dazu erhält man bei der Integration über einen Energiebereich die zeitliche Entwicklung des Photoelektronensignals $I(\Delta t)$ im betrachteten Intervall. Aus dieser können verschiedene Informationen, wie beispielsweise die Lebensdauern populierter Zustände, erhalten werden, indem der temporale Verlauf des Signals mit einer geeigneten Fitfunktion beschrieben wird. Dafür werden multiexponentielle Zerfallsfunktionen $f(\Delta t)$, die am Zeitnullpunkt t_0 mit dem Beitrag einer Instrumentenfunktion (engl.: *Instrument Response Function*, IRF) gefaltet sind, verwendet. Der allgemeine Funktionsausdruck ist in Gleichung 2.8 gegeben, wobei A_i und τ_i die Amplituden bzw. die Zeitkonstanten der einzelnen exponentiellen Zerfälle darstellen und σ die Breite der IRF modelliert. Für eine detaillierte Beschreibung der Herleitung der Funktionen sei auf die Dissertation von Dr. Juliane Köhler verwiesen.^[151]

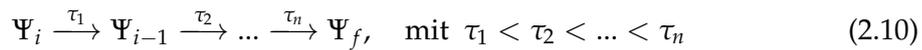
$$f(\Delta t) = A_0 + \sum_{i=1}^l \frac{A_i}{2} \cdot e^{\left(\frac{-(\Delta t - t_0)}{\tau_i} + \frac{\sigma^2}{2\tau_i^2}\right)} \cdot \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{(\Delta t - t_0) - \frac{\sigma^2}{\tau_i}}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right] \quad (2.8)$$

Eine weitere Möglichkeit der Analyse eines zweidimensionalen Datensatzes bieten globale Fit-Methoden (engl.: *Global Fit*), die im Rahmen dieser Arbeit mit dem Programm *GlobalFit*^[152] ausgeführt wurden. Solche beschreiben das komplette transiente Signal basierend auf einem vorgegebenen kinetischen Modell ohne vorherige Integration über einzelne Energie- oder Verzögerungsbereiche. Das Prinzip globaler Fits beruht auf der Annahme, dass das transiente Photoelektronensignal $I(\Delta t, E_{kin})$ als Summe der spektralen Beiträge $\varepsilon_n(E_{kin})$ aller n an der Relaxation beteiligten Zustände ausgedrückt werden kann. Diese

werden nach deren zeitabhängigen Besetzungen $f_n(\Delta t)$, die wiederum nach Gleichung 2.8 (mit $l = 1$) beschrieben werden können, gewichtet, womit sich Gleichung 2.9 ergibt.^[153]

$$I(\Delta t, E_{kin}) = \sum_{n=1}^n \varepsilon_n(E_{kin}) \cdot f_n(\Delta t) \quad (2.9)$$

Die Fitroutine basiert nun darauf, die Zeitabhängigkeit des zweidimensionalen Signals $I(\Delta t, E_{kin})$ zunächst mit einer möglichst geringen Anzahl n voneinander unabhängigen, monoexponentiellen Zerfallsfunktionen zu beschreiben und diese dann mit einer Amplitudenfunktion $A_n(E_{kin})$ zu gewichten, um so den zweidimensionalen Datensatz anzunähern. Je nach zugrundeliegendem kinetischen Modell können die verschiedenen Gewichtungsfunktionen $A_n(E_{kin})$ allerdings voneinander abhängen und damit sehr kompliziert werden. Dem Fall der betrachteten photoinduzierten Relaxationen kann in der Regel jedoch ein vergleichsweise simples Modell zugrunde gelegt werden: Die Anregung erfolgt in einen einzelnen Zustand Ψ_i , der anschließend in einem mehrstufigen sequentiellen Mechanismus zurück in den elektronischen Grundzustand bzw. einen auf der Zeitskala des Experiments langlebigen Zustand Ψ_f relaxiert.^[153]



Im Rahmen des Modells wird außerdem angenommen, dass die Zeitkonstanten τ mit jedem Relaxationsschritt ansteigen (siehe Gleichung 2.10) und damit Rückreaktionen ($\Psi_i \leftarrow \Psi_{i-1}$) sowie auch Verzweigungen (engl.: *branching*) vernachlässigt werden können. In diesem speziellen Fall werden die Funktionen $A_n(E_{kin})$ als *Evolution Associated Spectra* (EAS_n) bezeichnet und können den intermediär besetzten Zuständen Ψ_n zugeordnet werden. Im betrachteten TR-PEI-Experiment können die EAS_n damit als Photoelektronenspektren der Ionisation aus dem jeweiligen Zustand interpretiert werden.^[153] Die Vorteile der Datenauswertung mittels globaler Fits liegen klar auf der Hand: Zum einen werden alle experimentell verfügbaren Daten verwertet, zum anderen liefert der Fit neben den temporalen Informationen auch die zugehörigen energetischen Gewichtungen, womit spektrale Beiträge verschiedener besetzter Zustände letztendlich voneinander separiert werden können. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Ergebnisse sowie deren Interpretation vom vorgegebenen kinetischen Modell abhängen. Dieses muss daher zumindest ansatzweise bekannt sein und entsprechend sorgsam gewählt werden.

INBETRIEBNAHME DES SETUPS

»» **B**evor das VMI-Setup in Betrieb genommen werden konnte, musste dieses zunächst kalibriert und charakterisiert werden. Dazu mussten zum einen die an der Ionenoptik angelegten Abzugsspannungen (Kapitel 3.1.1) optimiert und zum anderen eine Kalibrierfunktion zur Umrechnung der Radialverteilung der Photoelektronen in deren kinetische Energieverteilung ermittelt werden (Kapitel 3.1.2). Weiterhin kam der experimentellen Bestimmung wichtiger Kenngrößen des Setups, wie dem energetischen Auflösungsvermögen (Kapitel 3.2.1) und der Messgenauigkeit (Kapitel 3.2.2), eine wichtige Rolle zu. Dafür wurden Experimente an Methyljodid durchgeführt, da dieses einerseits spektroskopisch bereits sehr gut untersucht^[154,155] ist und aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften andererseits gute Signalstärken erwarten ließ. Weiterhin zeigen Photoelektronenspektren von Methyljodid klar strukturierte und gut auflösbare Banden,^[154] die hervorragend zur Kalibrierung und Optimierung des Setups genutzt werden können. Um dessen Funktionalität auch unter Realbedingungen zu verifizieren, wurden anschließend erste zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente an Pyridin durchgeführt (Kapitel 3.3). Pyridin gehört zur Klasse der im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend untersuchten organischen Heteroaromaten und zeigt nach Photoanregung eine strahlungslose Relaxation auf einer Zeitskala im niedrigen Pikosekundenbereich,^[55,57,156] womit das vorliegende experimentelle Setup zur Untersuchung des Moleküls geeignet sein sollte.

3.1 Optimierung und Kalibrierung

Die Qualität der in VMI-Experimenten aufgenommenen 2D-Projektion der Photoelektronenverteilung wird maßgeblich von den an der Ionenoptik angelegten Spannungen beeinflusst. Das Verhältnis zwischen der Repeller- und der Extraktorspannung (U_{Rep} und U_{Ext}) wirkt sich dabei auf die Form der Images aus, wohingegen die Absolutwerte der angelegten Spannungen deren Größe bestimmen. Die erste Aufgabe im Rahmen der Inbetriebnahme des Setups bestand daher darin, zunächst das optimale Spannungsverhältnis U_{Rep}/U_{Ext} , bei dem kreisrunde Abbildungen erhalten werden, zu ermitteln (Kapitel 3.1.1). Anschließend konnten Experimente zur Bestimmung der Kalibrierfunktion (Kapitel 3.1.2), die zur Umrechnung der gemessenen Radialverteilung in eine kinetische Energieverteilung der Elektronen benötigt wird, durchgeführt werden. In den nun vorgestellten Experimenten wurde Methyljodid mit einer Wellenlänge von 339.5 nm in einem $[2 + 1]$ -REMPI-Prozess ionisiert, wodurch im ersten Schritt der Schwingungsgrundzustand des $6p[2]$ -Rydberg-Zustands[†] angeregt wird. Die sich ergebende Verteilung der kinetischen Energie der Photoelektronen wurde bereits spektroskopisch untersucht und weist zwei stark ausgeprägte Banden bei 1.420 und 1.313 eV auf. Erstere kommt durch den $0 \leftarrow 0$ -Übergang in den elektronischen Grundzustand des Kations ($^2E_{3/2}$) zustande, wohingegen letztere aus der Anregung der $\text{CH}_3\text{-I}$ -Biegeschwingung (ν_6 , $E_{vib} = 863 \text{ cm}^{-1}$) resultiert. Ein weiteres charakteristisches Signal tritt zudem bei 0.801 eV auf und kann der Besetzung des Schwingungsgrundzustands des elektronisch angeregten, kationischen $^2E_{1/2}$ -Zustands zugeordnet werden.^[154] Damit ist die Struktur der Photoelektronenspektren nach Ionisation aus dem $6p[2]$ -Rydberg-Zustand bereits sehr gut verstanden, sodass die erhaltenen experimentellen Daten direkt mit der Literatur verglichen werden können.

3.1.1 Spannungsverhältnis zwischen Repeller- und Extraktor-Elektrode

Zur Bestimmung des optimalen Verhältnisses zwischen Repeller- und Extraktorspannung wurde am Repeller eine konstante Spannung von -5000 V angelegt. Die Extraktorspannung wurde systematisch variiert und dabei jeweils ein 2D-Image aufgenommen, das anschließend mit der pBASEX-Methode (siehe Kapitel 2.4.2) rekonstruiert wurde. Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch einige der bei verschiedenen Spannungsverhältnissen aufgenommenen Rohbilder sowie deren rekonstruierte Radialverteilungen. Es wird deutlich, dass die besten Ergebnisse bei einer Extraktorspannung von -3475 V erhalten werden. Das optimale Spannungsverhältnis U_{Rep}/U_{Ext} besitzt daher einen Wert von 1.439 , was eine signifikante Abweichung von dem von *Dr. Hans-Christian Schmitt* mit dem Programm *SIMION 8.0* im Vorfeld simulierten Spannungsverhältnis von 1.419 ^[22] darstellt. Das si-

[†] Beim Übergang eines Elektrons aus einem am Iodatomb lokalisierten p -Orbital in einen Rydberg-Zustand entsteht ein ionenähnlicher Molekülumpf mit einem Bahndrehimpuls von $l = 1$ und einem Gesamtspin von $s = 1/2$. Durch Spin-Bahn-Kopplung kommt es zur Aufspaltung in Zustände mit Gesamtdrehimpulsen von $J = 1/2$ und $J = 3/2$, die als [1] und [2] bezeichnet werden.^[157,158]

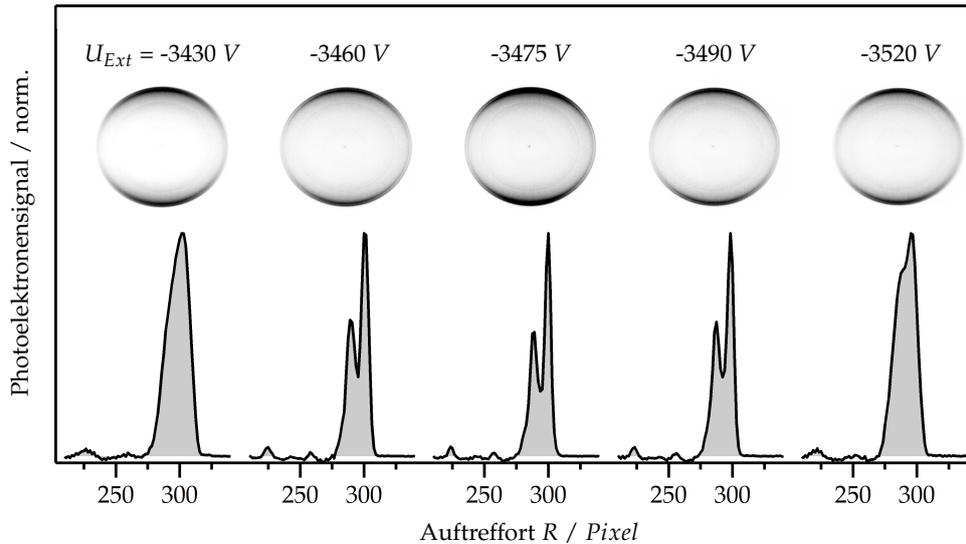


Abbildung 3.1 Rohbilder und rekonstruierte Radialverteilungen der aus der $[2 + 1]$ -Ionisation von Methylodid ($\lambda = 339.5 \text{ nm}$) stammenden Photoelektronen. Es wurden verschiedene Extraktorspannungen angelegt, wohingegen die Repellerspannung stets -5000 V betrug. Die beiden Peaks resultieren aus der Besetzung des vibronischen Grundzustands und der ν_6 -Schwingungsmode ($E_{vib} = 863 \text{ cm}^{-1}$) des Kations.^[154]

multierte Verhältnis entspricht einer Extraktorspannung von -3524 V und liefert deutlich schlechter aufgelöste Radialverteilungen. Diese Diskrepanz ist auf externe magnetische Störfelder sowie Abweichungen der tatsächlichen Geometrie der Apparatur von der in der Simulation angenommenen idealen Geometrie zurückzuführen. Die im Folgenden beschriebenen Kalibrierexperimente sowie alle weiteren VMI-Messungen wurden demzufolge mit dem experimentell bestimmten Optimalverhältnis von 1.439 durchgeführt.

3.1.2 Berechnung kinetischer Energieverteilungen

Die Absolutwerte der angelegten Spannungen bestimmen die Stärke des externen Abzugsfeldes und damit die Beschleunigung der Photoelektronen nach dem Ionisationsprozess. Je größer der Betrag der Spannungen ist, desto größer ist auch das angelegte elektrische Feld und desto stärker werden die Elektronen auf den Detektor fokussiert. Dies wirkt sich auf die Größe der aufgenommenen Radialverteilungen aus, die bei größeren Spannungen entsprechend kleiner werden, wie Abbildung 3.2 anhand ausgewählter Spannungspaare demonstriert. Die Kalibrierfunktion $E_{kin}(R)$ zur Umrechnung der gemessenen Radialverteilung in eine kinetische Energieverteilung muss demnach in Abhängigkeit von den angelegten Spannungen bestimmt werden. Um eine allgemeingültige Funktion zu erhalten, wurden die Abzugsspannungen systematisch variiert, wobei das Verhältnis von Repeller- zu Extraktorspannung von $U_{Rep}/U_{Ext} = 1.439$ beibehalten wurde. Im Folgenden wird deshalb nur die den Messdaten zugehörige Repellerspannung genannt.

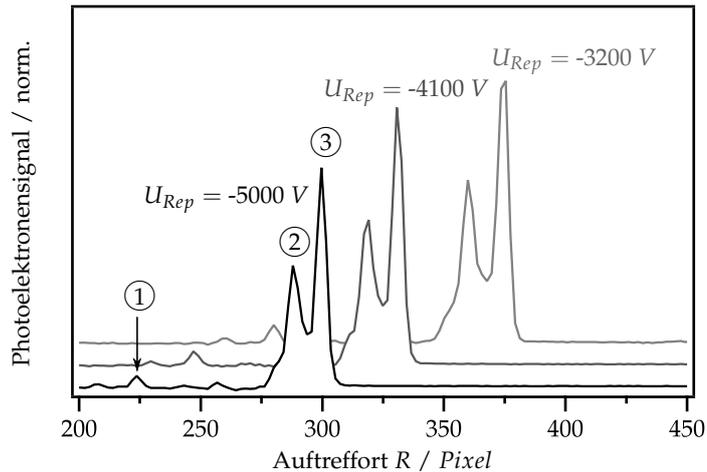


Abbildung 3.2 Rekonstruierte Radialverteilungen der Photoelektronen bei verschiedenen Abzugsspannungen, wobei stets $U_{Rep}/U_{Ext} = 1.439$ gilt.

Die in Abbildung 3.2 gezeigten Radialverteilungen weisen drei Banden ①, ② und ③ auf, die den aus der Literatur bekannten Photoelektronenenergien von 0.801, 1.313 und 1.420 eV^[154] zugeordnet werden können. Trägt man diese Energien gegen das Quadrat des gemessenen Auftrefforts der Photoelektronen R^2 auf (siehe Abbildung 3.3), kann durch einen linearen Fit der Kalibrierfaktor $A(U_{Rep})$ gemäß Gleichung 1.21 bestimmt werden.

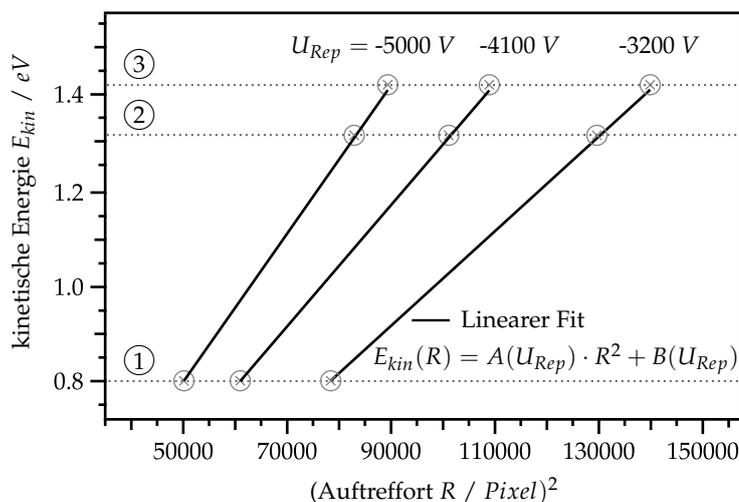


Abbildung 3.3 Auftragung der Literaturwerte der Photoelektronenenergien^[154] gegen das Quadrat des Auftrefforts R^2 bei ausgewählten Abzugsspannungen. Die erhaltenen Graphen können mit einem linearen Fit gemäß Gleichung 3.1 beschrieben werden.

Die so erhaltenen Geraden gehen allerdings nicht exakt durch den Ursprung des Koordinatensystems, sondern schneiden die y -Achse im Bereich von ca. 10–20 meV. Da solche Energien im Optimalfall innerhalb der Messgenauigkeit des Setups liegen (siehe Kapitel 3.2.2), muss diese Abweichung berücksichtigt und zusätzlich ein korrigierender Kalibrierfaktor $B(U_{Rep})$ miteinbezogen werden. Die Berechnung der kinetischen Energie-

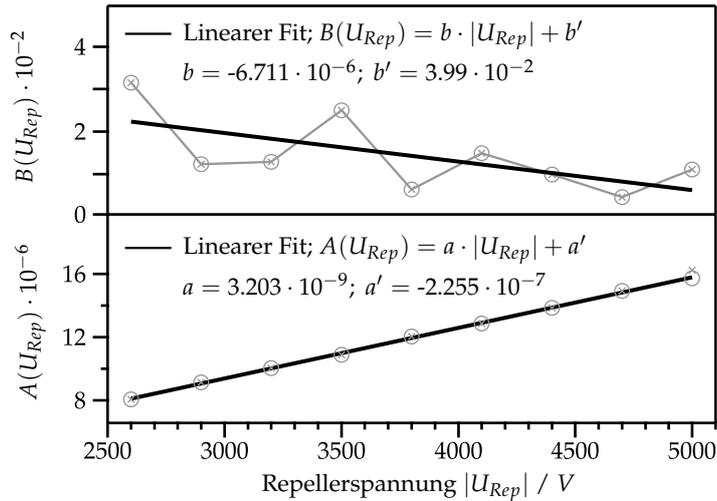


Abbildung 3.4 Auftragung der gemäß Abbildung 3.3 ermittelten Faktoren $A(U_{Rep})$ und $B(U_{Rep})$ gegen den Betrag der jeweiligen Repellerspannung U_{Rep} . Lineare Fits ergeben die Parameter a und a' bzw. b und b' .

verteilung erfolgt dann nach Gleichung 3.1, wobei beide Umrechnungsfaktoren $A(U_{Rep})$ und $B(U_{Rep})$ abhängig von den angelegten Spannungen sind.

$$E_{kin}(R) = A(U_{Rep}) \cdot R^2 + B(U_{Rep}) \quad (3.1)$$

Um die Spannungsabhängigkeit zu quantifizieren, wurden die aus den Fits erhaltenen Werte der Koeffizienten $A(U_{Rep})$ und $B(U_{Rep})$ gegen den Betrag der jeweils angelegten Repellerspannung U_{Rep} aufgetragen und erneut mit einem linearen Fit beschrieben (siehe Abbildung 3.4). Die dadurch erhaltenen Funktionen

$$A(U_{Rep}) = a \cdot |U_{Rep}| + a' \quad \text{und} \quad B(U_{Rep}) = b \cdot |U_{Rep}| + b' \quad (3.2)$$

können anschließend in die Kalibrierfunktion (Gleichung 3.1) eingesetzt werden, wodurch sich Gleichung 3.3 ergibt. Mit dieser kann die Energieverteilung $E_{kin}(R)$ (in eV) bei beliebigen Abzugsspannungen berechnet werden, solange das Verhältnis zwischen Repeller- und Extraktorspannung 1.439 beträgt. Obwohl die Funktion mittels Photoelektronenimaging bestimmt wurde, gilt diese unabhängig von der Masse und dem Ladungsvorzeichen der detektierten Teilchen (siehe Kapitel 1.4.2) und kann daher auch im Rahmen von Photoionen-Imaging-Experimenten an einfach geladenen Kationen verwendet werden.

$$E_{kin}(R) = (a \cdot |U_{Rep}| + a') \cdot R^2 + (b \cdot |U_{Rep}| + b'), \quad (3.3)$$

mit $a = 3.203 \cdot 10^{-9}$; $a' = -2.255 \cdot 10^{-7}$
und $b = -6.711 \cdot 10^{-6}$; $b' = 3.99 \cdot 10^{-2}$.

3.2 Charakterisierung

Das Auflösungsvermögen und die Messgenauigkeit eines experimentellen Setups sind zwei Kenngrößen, die entscheidend für eine korrekte Interpretation der erhaltenen Messergebnisse sind. Unter dem Auflösungsvermögen eines VMI-Experiments versteht man den minimalen energetischen Abstand, den zwei Signale zueinander aufweisen müssen, um voneinander unterschieden werden zu können. Die Messgenauigkeit beschreibt hingegen die maximale Abweichung eines gemessenen Wertes vom tatsächlichen physikalischen Wert, der der Messung zugrunde liegt. Da die Einordnung der Messdaten auf der Kenntnis dieser beiden Größen beruht, wurden einige Experimente durchgeführt, die deren Abschätzung erlauben sollen. Dabei zeigte sich, dass sowohl das Auflösungsvermögen, als auch die Messgenauigkeit des Setups von den an der Ionenoptik angelegten Spannungen sowie von der kinetischen Energie der detektierten Photoelektronen abhängt. Das Ziel der im Folgenden vorgestellten Experimente bestand daher darin, einen allgemeingültigen Ausdruck zu finden, der eine quantitative Abschätzung von Auflösungsvermögen (Kapitel 3.2.1) und Messgenauigkeit (Kapitel 3.2.2) als Funktion der beiden genannten Parameter erlaubt. Dies soll dabei helfen, experimentelle Bedingungen – wie beispielsweise die Repeller- und Extraktorspannungen – bereits im Voraus so wählen zu können, dass anschließend bestmögliche Ergebnisse erzielt werden.

3.2.1 Auflösungsvermögen

Das Auflösungsvermögen einer Messung hängt von der Halbwertsbreite (engl.: *Full Width at Half Maximum*, FWHM) der detektierten Signale ab. Um diese experimentell zu bestimmen, wurde Methyljodid erneut in einem $[2 + 1]$ -REMPI-Prozess ionisiert, wobei als Ionisationswellenlänge 342.8 nm gewählt wurden. Die daraus resultierende Photoelektronenverteilung zeigt nur einen einzelnen, stark ausgeprägten Peak bei 1.312 eV , der dem $0 \leftarrow 0$ -Übergang aus dem zunächst angeregten $6p[1]$ -Rydberg-Zustand in den kationischen $^2E_{3/2}$ -Grundzustand entspricht.^[154] Dadurch können Überlagerungen verschiedener Banden ausgeschlossen und die Signalthalbwertsbreite des VMI-Setups exakt bestimmt werden. Während sich aus den rekonstruierten Radialverteilungen der Photoelektronen unabhängig von der angelegten Repellerspannung jeweils eine FWHM von $\omega \approx 5.5$ Pixeln ergab, lieferte die Umrechnung in die Energiedomäne schmalere Peaks bei kleineren Abzugsfeldern. Um diesen Zusammenhang quantifizieren zu können, muss die energetische Halbwertsbreite E_{FWHM} eines Peaks mit dem Zentralradius R und der Breite ω durch Verwendung der bereits ermittelten Kalibrierfunktion $E_{kin}(R)$ (siehe Kapitel 3.1.2, Gleichung 3.1) berechnet werden:

$$E_{FWHM}(R) = E_{kin}\left(R + \frac{\omega}{2}\right) - E_{kin}\left(R - \frac{\omega}{2}\right) = 2 \cdot \omega \cdot R \cdot A(U_{Rep}) \quad (3.4)$$

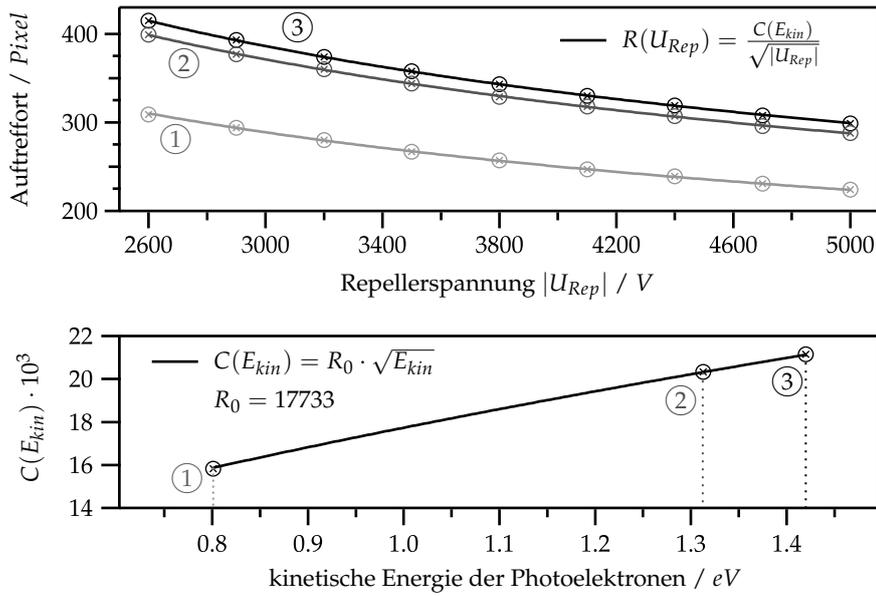


Abbildung 3.5 Oberes Panel: Auftragung der radialen Maxima der detektierten Signale (siehe Abbildung 3.2) gegen den Betrag der Repellerspannung sowie Ermittlung der Koeffizienten $C(E_{kin})$. Unteres Panel: Auftragung dieser Koeffizienten als Funktion der kinetischen Energie der Signale und Bestimmung des Koeffizienten R_0 .

Die Faktoren $A(U_{Rep})$ und ω sind bereits bekannt bzw. konstant, also stellt der Auftreffort der Photoelektronen R die einzige Unbekannte zur Berechnung von E_{FWHM} dar. Da dieser sowohl von deren kinetischer Energie E_{kin} , als auch von der angelegten Repellerspannung U_{Rep} abhängt, muss R als Funktion beider Faktoren $R(U_{Rep}, E_{kin})$ bestimmt werden. Dafür kann auf die Messdaten der Ionisation von Methyljodid mit 339.5 nm zurückgegriffen und die erhaltenen radialen Maxima der Banden ① - ③ (siehe Kapitel 3.1.2, Abbildung 3.2) zunächst gegen den Betrag der jeweiligen Repellerspannung aufgetragen werden, wie aus Abbildung 3.5 (oberes Panel) hervorgeht. Der inverse Zusammenhang zwischen R und der Quadratwurzel des Betrags der angelegten Spannung $\sqrt{|U_{Rep}|}$ (siehe Kapitel 1.4.2, Gleichung 1.21) erlaubt eine Beschreibung der Messdaten nach Gleichung 3.5, wodurch die Koeffizienten $C(E_{kin})$ ermittelt werden können.

$$R(U_{Rep}, E_{kin}) = \frac{C(E_{kin})}{\sqrt{|U_{Rep}|}} \quad (3.5)$$

Da der Auftreffort der Elektronen mit der Wurzel ihrer kinetischen Energie skaliert, erhält man für die Banden unterschiedlicher kinetischer Energien erwartungsgemäß unterschiedliche Koeffizienten $C(E_{kin})$. Um diese Abhängigkeit quantitativ zu beschreiben, trägt man deren Werte gegen die jeweilige kinetische Energie^[154] der zugehörigen Bande (① - ③) auf (siehe Abbildung 3.5, unteres Panel). Der Fit mit einer Wurzelfunktion $C(E_{kin}) = R_0 \cdot \sqrt{E_{kin}}$ liefert schließlich den Koeffizienten R_0 , auf dem basierend der

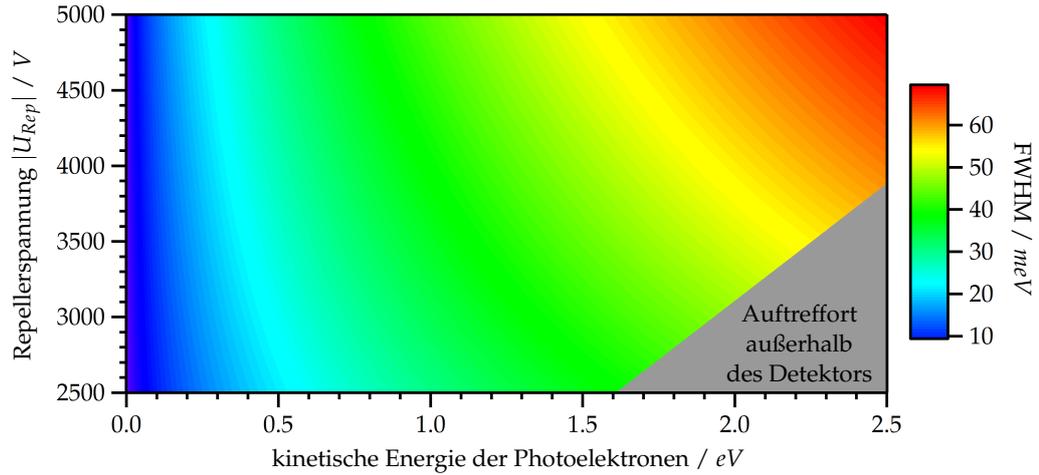


Abbildung 3.6 Graphische Darstellung der nach Gleichung 3.7 berechneten energetischen Halbwertsbreite (FWHM) eines Signals als Funktion des Betrags der angelegten Repellerspannung und der kinetischen Energie der Photoelektronen.

Auffreffort R eines Teilchens als Funktion dessen kinetischer Energie (in eV) und des Betrags der angelegten Repellerspannung (in V) nach Gleichung 3.6 berechnet werden kann. R_0 stellt bildlich gesprochen die (virtuelle) Entfernung zur Detektormitte (in Pixeln) dar, bei der ein Teilchen mit einer kinetischen Energie von $1 eV$ bei einer Repellerspannung von $1 V$ detektiert würde und ist charakteristisch für die verwendete VMI-Apparatur.

$$R(U_{Rep}, E_{kin}) = R_0 \cdot \sqrt{\frac{E_{kin}}{|U_{Rep}|}} \quad (3.6)$$

Anhand dieses Zusammenhangs kann nun zur eigentlichen Fragestellung des Auflösungsvermögens des Setups zurückgekehrt werden: Einsetzen von Gleichung 3.6 sowie des spannungsabhängigen Kalibrierfaktors $A(U_{Rep})$ (Gleichungen 3.2 und 3.3) in Gleichung 3.4 liefert Gleichung 3.7, mit der die energetische FWHM eines beliebigen Signals als Funktion dessen kinetischer Energie und der Repellerspannung abgeschätzt werden kann.

$$E_{FWHM}(E_{kin}, U_{Rep}) = 2 \cdot \omega \cdot R_0 \cdot \sqrt{\frac{E_{kin}}{|U_{Rep}|}} \cdot (a \cdot |U_{Rep}| + a') \quad (3.7)$$

Die graphische Darstellung dieses Zusammenhangs in Abbildung 3.6 offenbart eine Zunahme der FWHM mit steigender kinetischer Energie und stärkeren Abzugsfeldern, was den experimentellen Beobachtungen entspricht. Der dominierende Peak im Photoelektronenspektrum von Methyljodid bei einer Ionisationswellenlänge von $342.8 nm$ liegt bei $1.312 eV$,^[154] bei einer Repellerspannung von $-5000 V$ würde man demnach eine FWHM von $50 meV$ erwarten. Experimentell wurde ein Wert von $48 meV$ bestimmt, was eine exzellente Übereinstimmung darstellt und damit die Eignung von Gleichung 3.7 zur Abschätzung der Peakbreite demonstriert.

Die FWHM einzelner Peaks erlaubt zwar Rückschlüsse auf das Auflösungsvermögen eines Setups, ist jedoch nicht mit diesem gleichzusetzen. Eine aus der Massenspektrometrie stammende Definition besagt, dass zwei benachbarte Signale dann als voneinander getrennt angesehen werden können, wenn die Höhe des Tals, das sich zwischen beiden Peaks ausbildet, höchstens 50 % derer Maxima beträgt.^[159] Damit dies gewährleistet ist, müssen zwei gleich intensive, Gauß-förmige Signale etwa den 2.35-fachen Abstand ihrer FWHM zueinander aufweisen. Betrachtet man die Ionisation von Methyljodid mit 339.5 nm , ergeben sich im Photoelektronenspektrum unter anderem Signale bei 1.313 und 1.420 eV .^[154] Da die berechneten FWHMs beider Peaks bei 50 bzw. 52 meV liegen (mit $U_{Rep} = -5000 \text{ V}$), müsste deren energetischer Abstand theoretisch etwa 120 meV betragen, um die 50 %-Tal-Bedingung zu erfüllen. Wie Abbildung 3.2 zeigt, wird diese jedoch trotz des kleineren, tatsächlichen Energieunterschieds von nur 107 meV unabhängig von der angelegten Spannung eingehalten. Damit kann davon ausgegangen werden, dass das tatsächliche Auflösungsvermögen des Setups die theoretische Abschätzung eher übersteigt.

3.2.2 Messgenauigkeit

Neben dem Auflösungsvermögen stellt auch die maximale Messgenauigkeit des VMI-Setups eine wichtige experimentelle Kenngröße dar. In den vorliegenden Experimenten wird diese durch die Schrittweite ΔR der Radialverteilung der Photoelektronen, welche im Rahmen der pBASEX-Methode (siehe Kapitel 2.4.2) mit 256 äquidistanten Datenpunkten rekonstruiert wird, limitiert.[†] Damit entspricht die maximale Genauigkeit ΔE , mit der ein Messergebnis angegeben werden kann, dem Betrag der Differenz aus der dem gemessenen Zentralradius R zugehörigen kinetischen Energie $E_{kin}(R)$ und dem Energiewert $E_{kin}(R + 1/2 \cdot \Delta R)$. Unter Berücksichtigung der Kalibrierfunktion (siehe Gleichung 3.1) ergibt sich somit der qualitative Zusammenhang 3.8a. Mit den bereits bekannten Beschreibungen des Auftrefforts R nach Gleichung 3.6 und des Kalibrierfaktors $A(U_{Rep})$ nach den Gleichungen 3.2 und 3.3 kann der Absolutwert von ΔE_{kin} gemäß Gleichung 3.8b abgeschätzt werden.

$$\Delta E_{kin} = E_{kin}(R + 1/2 \Delta R) - E_{kin}(R) = A(U_{Rep}) \cdot \left(R \cdot \Delta R + \frac{(\Delta R)^2}{4} \right) \quad (3.8a)$$

$$\Delta E_{kin}(E_{kin}, U_{Rep}) = (a \cdot |U_{Rep}| + a') \cdot \left(R_0 \cdot \sqrt{\frac{E_{kin}}{|U_{Rep}|}} \cdot \Delta R + \frac{(\Delta R)^2}{4} \right) \quad (3.8b)$$

Daraus geht hervor, dass die Messungenauigkeit ΔE_{kin} mit steigendem Radius R zunimmt. Kinetische Energien von in der Detektormitte aufkommenden Photoelektronen können

[†] Der für die Rekonstruktion benötigte Maximalradius R_{max} hängt von der maximalen kinetischen Energie der Photoelektronen ab und ist in der Regel größer als 256 Pixel, womit $\Delta R = R_{max}/256 > 1$ Pixel gilt.

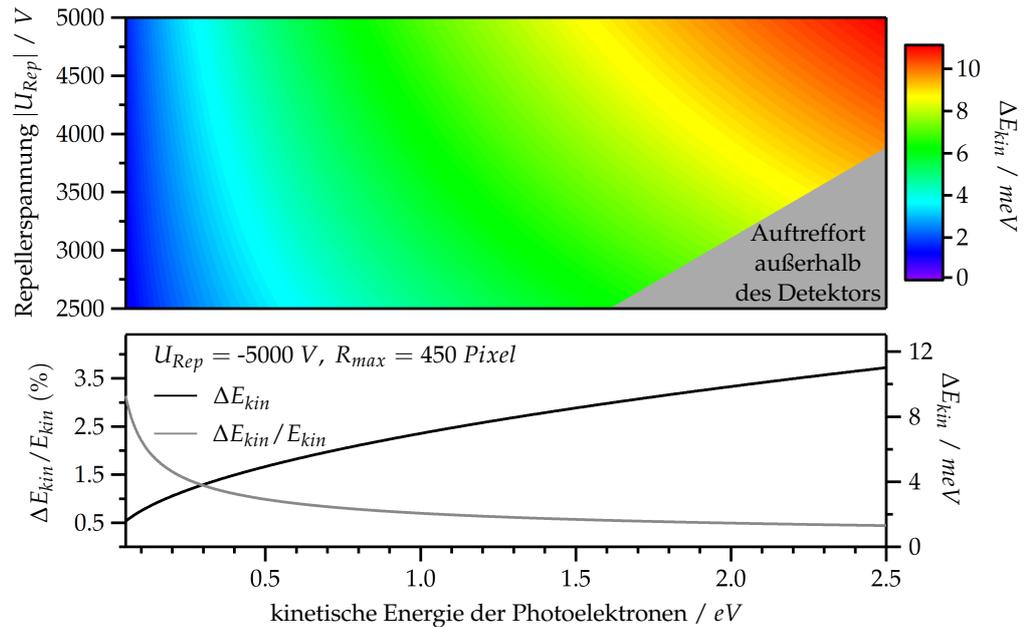


Abbildung 3.7 Oberes Panel: Graphische Darstellung der nach Gleichung 3.8b berechneten Messgenauigkeit als Funktion des Betrags der Repellerspannung und der kinetischen Energie der Photoelektronen. Unteres Panel: Berechnung der absoluten und relativen Messgenauigkeit bei $U_{Rep} = -5000 \text{ V}$ und $R_{max} = 450 \text{ Pixel}$.

daher genauer bestimmt werden als solche von am äußeren Rand des Detektors auftreffenden Photoelektronen. Anhand der graphischen Darstellung in Abbildung 3.7 (oberes Panel) wird zudem deutlich, dass mit niedrigeren Repellerspannungen $|U_{Rep}|$ generell genauere Messergebnisse erzielt werden können. In der Praxis bringen Experimente bei niedrigen Repellerspannungen jedoch einige Schwierigkeiten mit sich. Zum einen ist die Wahl der Abzugsspannungen durch die kinetische Energie der Photoelektronen E_{kin} und die endliche Detektorgröße ($\varnothing = 40 \text{ mm}$) limitiert. Zum anderen erfordert die größere Ausdehnung der 2D-Projektionen bei kleineren Spannungen größere Maximalradien R_{max} , womit sich die Schrittweite der Radialverteilung ΔR und damit gleichermaßen die Messgenauigkeit ΔE erhöht. Des Weiteren treten Abweichungen von der perfekten Zylindersymmetrie der Newtonsphäre aufgrund der Größe der Abbildungen stärker in Erscheinung, was die Rekonstruktion der Photoelektronenverteilung erschwert. Nicht zuletzt sollte auch die Ungenauigkeit der Kalibrierfunktion, die aus deren mathematischer Bestimmung resultiert (siehe Kapitel 3.1.2) und sich durch den quadratischen Zusammenhang zwischen Energie- und Radialverteilung ($E_{kin}(R) \sim R^2$) bei größeren Radien R deutlich stärker auswirkt, berücksichtigt werden. Basierend auf diesen Überlegungen und der Tatsache, dass mit höheren Abzugsfeldern aufgrund der stärkeren Beschleunigung der Photoelektronen generell größere Signale erhalten werden, wurden die Photoelektronen-Imaging-Experimente im Rahmen dieser Arbeit zumeist bei einer Repellerspannung von -5000 V durchgeführt, womit sich eine berechnete Messgenauigkeit von bis zu 10 meV ergibt (siehe Abbildung 3.7, unteres Panel). Es muss allerdings berücksichtigt werden,

dass es sich bei dieser Berechnung um die Untergrenze der Energieabweichung und damit um die maximal mögliche Messgenauigkeit handelt. Um die Genauigkeit und das Auflösungsvermögen des Setups unter Realbedingungen zu verifizieren, wurden erste zeitaufgelöste Experimente zunächst an Pyridin als Testmolekül durchgeführt. Die daraus erhaltenen Resultate sollen im nun folgenden Kapitel vorgestellt und diskutiert werden.

3.3 Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging an Pyridin

Der erste elektronisch angeregte Zustand von Pyridin besitzt ($n\pi^*$)-Charakter und relaxiert hauptsächlich strahlungslos, wie die nahezu vernachlässigbare Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ_F von $5.9 \cdot 10^{-5}$ verdeutlicht.^[56] Den Hauptpfad der Desaktivierung stellt die Innere Umwandlung (IC) in den elektronischen Grundzustand dar, in Konkurrenz dazu steht ein ISC-Übergang in die Triplet-Umgebung mit einer ebenfalls signifikanten Quantenausbeute von $\Phi_{ISC} = 0.3$.^[57] Die Lebensdauer des S_1 -Zustands wurde mittels verschiedener spektroskopischer Methoden auf 20–40 ps bestimmt,^[55,57,156,160] womit dessen Desaktivierung mit dem vorhandenen Pikosekunden-Laser-setup zeitaufgelöst untersucht werden kann. Dafür wurden in verschiedenen Experimenten der Ursprung des S_1 -Zustands (engl.: *Origin*) bei 34769 cm^{-1} ($\lambda_{Pump} = 287.6 \text{ nm}$) sowie die $6a_0^1$ -Schwingungsmode bei $+542 \text{ cm}^{-1}$,^[161] was einer Pump-Wellenlänge von 283.2 nm entspricht, angeregt und jeweils mit 351 nm Probe-Photonen ionisiert. Da die Ionisierungsenergie von Pyridin 9.267 eV ^[48] beträgt, ist für die Ionisation der Moleküle ein $[1 + 2']$ -REMPI-Prozess von Nöten. Dadurch kommt es zur intermediären Population von Rydberg-Zuständen, die die Struktur der erhaltenen Photoelektronenspektren bestimmen.^[55] Abbildung 3.8 zeigt die transiente Photoelektronenverteilung nach Anregung des S_1 -Origins, aus der – wie in Kapitel 2.4.4 bereits erläutert – sowohl spektrale als auch temporale Informationen über die nach der Photoanregung populierte Zustände gewonnen werden können. Die erhaltenen Ergebnisse können mit einer zeitaufgelösten Photoelektronen-Imaging-Studie von *T. Suzuki* verglichen werden, in der Pyridin ebenfalls in einem $[1 + 2']$ -REMPI-Prozess nach Anregung des S_1 -Origins ionisiert wurde.^[55] Der Unterschied zwischen beiden Experimenten liegt zum einen in der zeitlichen Auflösung und zum anderen in der Wellenlänge der Probe-Photonen, die in der genannten Studie bei 150 fs bzw. 401 nm lagen. Wie die folgen-

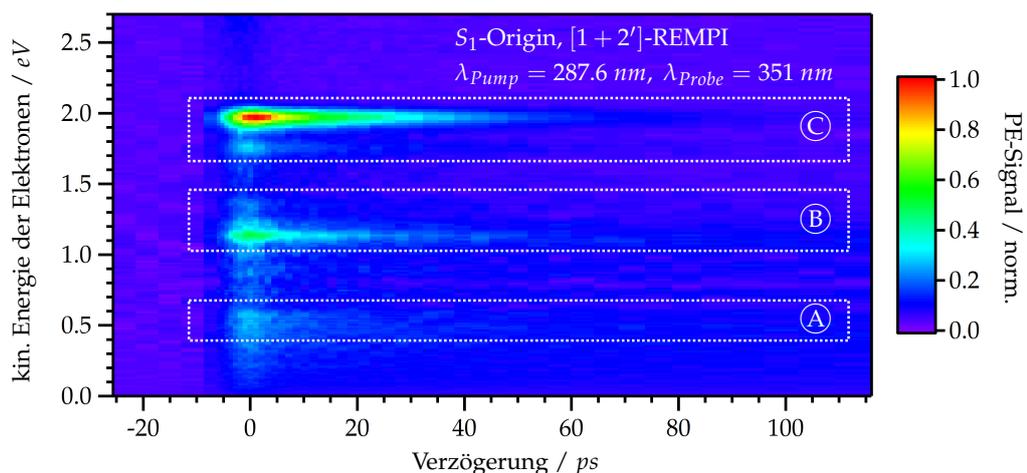


Abbildung 3.8 Transiente Photoelektronenverteilung der $[1 + 2']$ -Ionisation von Pyridin nach Anregung des S_1 -Origins (34769 cm^{-1} , $\lambda_{Pump} = 287.6 \text{ nm}$)^[161] des Moleküls. Die Ionisationswellenlänge betrug 351 nm.

den Kapitel zeigen werden, spiegelt sich dies vor allem in der Struktur der zeitaufgelösten Photoelektronenspektren wider. In Kapitel 3.3.1 wird nun zunächst auf die zeitliche Entwicklung des Gesamtphotoelektronensignals eingegangen, bevor anschließend die Energieverteilung der Photoelektronen bei verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten (Kapitel 3.3.2 und 3.3.3) sowie deren teilweise stark anisotrope Winkelverteilung diskutiert wird (Kapitel 3.3.4).

3.3.1 Desaktivierung des S_1 -Zustands

Die Zeitentwicklungen des Gesamtphotoelektronensignals nach Anregung des S_1 -Origins (34769 cm^{-1}) und der $6a_0^1$ -Schwingungsmode ($+542\text{ cm}^{-1}$)^[161] sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Am Zeitnullpunkt ist zunächst jeweils ein Gauß-förmiger Beitrag zu sehen, bevor das Signal anschließend monoexponentiell auf ein auch nach langen Verzögerungszeiten konstantes Niveau abfällt. Der Gauß-Anteil besitzt eine temporale Breite von 4.5 ps und kann daher als IRF-Beitrag des Lasersystems (engl.: *Instrument Response Function*), der durch den Multiphotonen-Ionisationsprozess zustande kommt, angesehen werden. Der konstante Signaloffset ist auf die Population eines auf der Zeitskala des Experiments langlebigen Zustands zurückzuführen. Dabei handelt es sich aufgrund der signifikanten ISC-Desaktivierung des S_1 -Zustands ($\Phi_{ISC} = 0.3$)^[57] vermutlich um den T_1 -Zustand,^[156] der eine Lebensdauer von 72 ns ^[162] besitzt. Der monoexponentielle Signalabfall, dessen Zeitkonstante τ_{S_1} auf 27 (Origin) bzw. 36 ps ($6a_0^1$) bestimmt wurde, kann damit der strahlungslosen Desaktivierung des S_1 -Zustands zugeschrieben werden. Die Bestimmung der Zerfallskonstanten innerhalb der in Abbildung 3.8 hervorgehobenen Energieintervalle (A)–(C) der Photoelektronenverteilungen lieferte Werte von 26 (Origin) bzw. von $34\text{--}37\text{ ps}$ ($6a_0^1$), was sowohl in Einklang mit den Zerfallskonstanten des jeweiligen Gesamtphotoelektronensignals (siehe Tabelle 3.1), als auch mit den aus der Literatur bereits bekannten

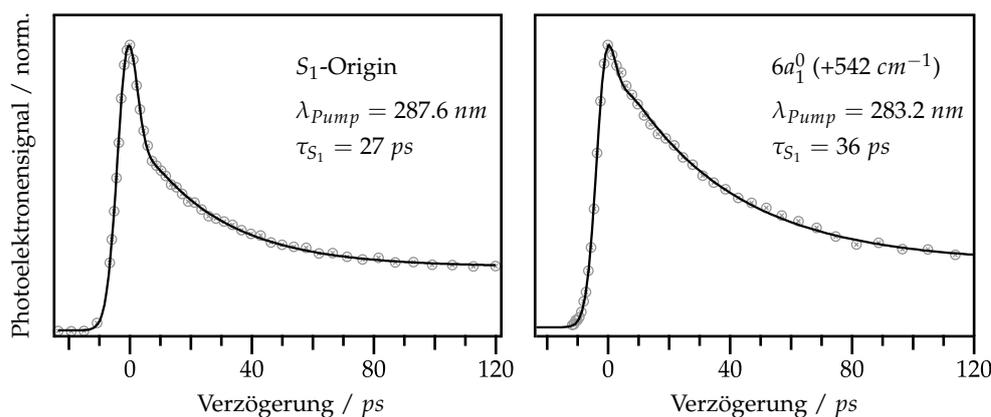


Abbildung 3.9 Zeitentwicklung des Gesamtphotoelektronensignals nach Anregung des S_1 -Origins sowie der $6a_0^1$ -Schwingungsmode des Zustands und folgender $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Die der S_1 -Relaxation zugeordneten Zeitkonstanten τ_{S_1} wurden auf 27 und 36 ps bestimmt.

Tabelle 3.1 Zeitkonstanten der S_1 -Desaktivierung nach Anregung des Origins und der $6a_0^1$ -Schwingungsmode. Die Bestimmung erfolgte anhand der Gesamtphotoelektronensignale, anhand der Zeitentwicklungen innerhalb verschiedener Energiebereiche der Photoelektronenverteilungen (siehe Abbildung 3.8, (A)-(C)) sowie durch deren Analyse mittels globaler Fits.

Anregung		Zeitkonstante τ_{S_1} in ps				
		Gesamtsignal	(A)	(B)	(C)	Globaler Fit
S_1 -Origin	(34769 cm^{-1})	27	26	26	26	26
$6a_0^1$	(+542 cm^{-1})	36	37	36	34	34

Zeitkonstanten der S_1 -Desaktivierung^[55,57,156] steht.

Aus Abbildung 3.9 geht hervor, dass bei der Anregung des S_1 -Origins der IRF-Beitrag deutlicher ausgeprägt ist, während nach Anregung der $6a_0^1$ -Mode der Signaloffset etwas stärker in Erscheinung tritt. Die unterschiedliche Gewichtung der beiden Beiträge kann auf verschiedene Intensitätsverhältnisse zwischen den Pump- und Probe-Pulsen im Rahmen der jeweiligen Experimente zurückgeführt werden. Um die einzelnen Beiträge voneinander trennen und die zugehörigen Energieverteilungen der Photoelektronen extrahieren zu können, wurde die transiente 2D-Photoelektronenmap mit einem globalen Fit (siehe Kapitel 2.4.4) analysiert. Dafür wurde die *Glotaran*-Software^[152] verwendet und ein sequentielles Relaxationsschema vorgegeben, wobei die Langlebigkeit des T_1 -Zustands mit einer auf der Experiment-Zeitskala langsamen Zerfallskonstante im *ns*-Bereich simuliert wurde. In Übereinstimmung mit den Werten aus den eindimensionalen Fits (siehe Tabelle 3.1) wurden für die Desaktivierung des S_1 -Zustands Zeitkonstanten τ_{S_1} von 26 (Origin) und 34 ps ($6a_0^1$) erhalten. Außerdem lieferte der globale Fit die *Evolution Associated Spectra* EAS_{S_1} und EAS_{T_1} , die im Rahmen des vorgegebenen sequentiellen Relaxationsmodells als Photoelektronenspektren der Ionisation aus dem S_1 - bzw. T_1 -Zustand interpretiert werden können.^[153] Anhand dieser wird in den nun folgenden Kapiteln die im Ionisationsschritt stattfindende Population verschiedener (n^{-1})-Rydberg-Zustände[†], deren Eigenschaften die Struktur der erhaltenen Photoelektronenspektren bestimmen,^[55] diskutiert.

3.3.2 Ionisation aus dem S_1 -Zustand

Die aus dem globalen Fit erhaltenen EAS_{S_1} beider Anregungsenergien sind in Abbildung 3.10 zu sehen. Obwohl die einzelnen Banden unterschiedliche Intensitätsverhältnisse aufweisen, treten diese in beiden Spektren bei gleichen kinetischen Energien der Photoelektronen $E_{kin}(e^-)$ auf. Wie in Kapitel 1.3.4 bereits ausführlich diskutiert wurde, ist dies damit zu erklären, dass die aus der Ionisation von Rydberg-Zuständen resultierenden

[†] Stickstoffhaltige Heteroaromaten besitzen zwei unterschiedliche Rydberg-Serien mit (n^{-1})- bzw. (π^{-1})-Elektronenkonfiguration. In Pyridin sind diese um nur etwa 1000 cm^{-1} ^[163] voneinander getrennt, durch die ($n\pi^*$)-Anregung in den S_1 -Zustand werden allerdings ausschließlich Rydberg-Zustände der (n^{-1})-Serie beobachtet.^[55]

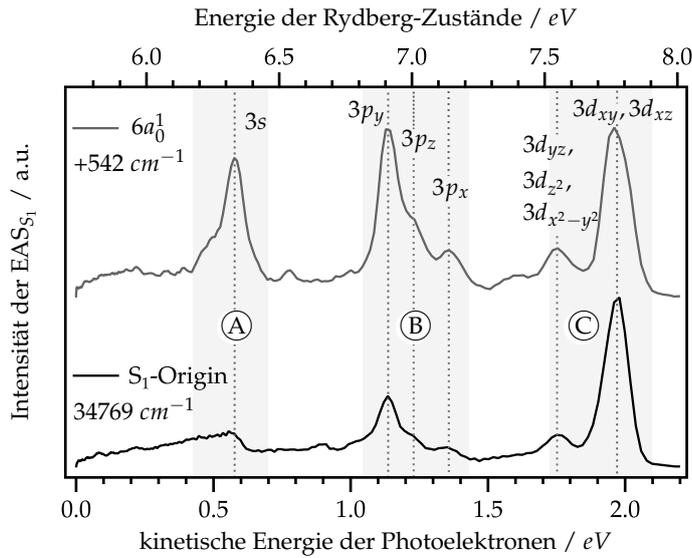


Abbildung 3.10 Evolution Associated Spectra (EAS_{S_1}) der $[1 + 2']$ -Ionisation von Pyridin ($\lambda_{probe} = 351 \text{ nm}$) nach Anregung des S_1 -Origins sowie der $6a_0^1$ -Schwingungsmode des Zustands. Die verschiedenen Signale können der Ionisation aus $3s$ -, $3p$ - und $3d$ -Rydberg-Zuständen zugeordnet werden.

Photoelektronenverteilungen durch die Energie der Probe-Photonen, die jeweils 3.532 eV ($\lambda_{probe} = 351 \text{ nm}$) betrug, bestimmt werden. Aus den kinetischen Energien der Photoelektronen kann gemäß den Gleichungen 1.15, 1.16 und 1.17 die energetische Lage der Rydberg-Zustände $E_{el}(Ryd)$, deren Bindungsenergie $BE(Ryd)$ sowie der Quantendefekt δ bestimmt werden.^[123–126] Eine Übersicht der dadurch erhaltenen Werte ist in Tabelle 3.2 gegeben. Anhand der Größe des Quantendefekts^[121,123] von $\delta = 0.854$ kann der Peak im Energiebereich (A) (siehe Abbildungen 3.8 und 3.10) der Ionisation aus dem $3s$ -Zustand zugeordnet werden. Die Signale in den Energieintervallen (B) und (C) repräsentieren hingegen die $3p$ - ($\delta = 0.499 - 0.617$) und die $3d$ -Rydberg-Zustände ($\delta = 0.049 - 0.235$). Durch den Vergleich mit quantenchemischen CASPT2-Rechnungen^[164] können die Signale, wie in Tabelle 3.2 aufgeführt, den einzelnen Zuständen der jeweiligen Rydberg-Serien zugeordnet werden. Um Fehler in den berechneten absoluten Energiewerten der Rydberg-Zustände zu kompensieren, wurden die Bindungsenergien der Zustände verglichen, da diese relativ zur ebenfalls berechneten Ionisierungsenergie von 9.54 eV ^[164] angegeben werden. Dabei zeigt sich, dass die berechneten Werte systematisch zwar um jeweils etwa $0.1 - 0.2 \text{ eV}$ unter den gemessenen Bindungsenergien liegen, sich abgesehen davon jedoch eine qualitativ gute Übereinstimmung ergibt. Die $3p$ -Banden im Bereich von $1.136 - 1.357 \text{ eV}$ können daher gemäß der berechneten energetischen Reihenfolge innerhalb der $3p$ -Serie den $3p_y$ -, $3p_z$ -, und $3p_x$ -Zuständen zugeordnet werden.[†] Im Bereich der $3d$ -Serie werden im Experi-

[†] Die Orientierung des kartesischen Koordinatensystems ist so gewählt, dass – anders als in der Arbeit von J. Lorentzon *et al.*^[164] – die C_2 -Drehachse des Moleküls der z -Achse entspricht und die x -Achse senkrecht auf die Molekülebene steht. Zur eindeutigen Zuordnung der Zustände sind in Tabelle 3.2 die Orbitalsymmetrien mit angegeben.

Tabelle 3.2 Auflistung der elektronischen Energien $E_{el}(Ryd)$, der Bindungsenergien $BE(Ryd)$ und der Quantendefekte δ der im Multiphotonen-Ionisationsschritt besetzten Rydberg-Zustände sowie Vergleich mit experimentellen VMI^[55]- und theoretischen CASPT2^[164]-Literaturwerten.

Zustand	$E_{kin}(e^-)$ [eV]	$E_{el}(Ryd)$ [eV] ^a	VMI _{Lit} ^[55] [eV]	δ ($n = 3$)	$BE(Ryd)$ [eV]	CASPT2 _{Lit} ^[164] [eV] ^b
3s (A_1)	0.577	6.312	6.326	0.854	2.955	2.84
3p _y (B_2)	1.136	6.871	6.867	0.617	2.396	2.33
3p _z (A_1)	1.229	6.964	6.958	0.569	2.303	2.19
3p _x (B_1)	1.357	7.084	7.092	0.499	2.175	2.09
3d _{yz} (B_2),						1.61
3d _{z²} (A_1),	1.752	7.487	–	0.235	1.780	1.59
3d _{x²-y²} (A_1)						1.55
3d _{xy} (A_2),	1.970	7.705	–	0.049	1.562	1.41
3d _{xz} (B_1)						1.39

^a Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde analog zur Studie von *T. Suzuki*^[55] zur Berechnung eine Ionisierungsenergie von 9.267 eV ^[48] verwendet.

^b Die Berechnung erfolgte aus den publizierten Energien $E_{el}(Ryd)$ der Zustände und der ebenfalls mittels CASPT2 berechneten Ionisierungsenergie^[164] $IE_{calc} = 9.54 \text{ eV}$.

ment nur zwei Banden bei kinetischen Energien von 1.752 und 1.970 eV gefunden. Diese stammen vermutlich aus Überlagerungen der Signale der $3d_{yz}$ -, $3d_{z^2}$ - und $3d_{x^2-y^2}$ - sowie der $3d_{xy}$ - und $3d_{xz}$ -Zustände. Deren berechnete Energien $E_{el}(Ryd)$ liegen innerhalb von 60 bzw. 20 meV , womit eine Trennung der einzelnen Signale aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens (siehe Kapitel 3.2.1) des Setups nicht möglich ist.

Der Vergleich der experimentell bestimmten Energien der Rydberg-Zustände $E_{el}(Ryd)$ mit den ebenfalls in Tabelle 3.2 aufgeführten publizierten Daten von *T. Suzuki*^[55] liefert eine exzellente Übereinstimmung im Bereich der $3p$ -Serie, wohingegen sich für den $3s$ -Zustand eine leichte Abweichung ergibt. Dies liegt daran, dass der $3s$ -Peak bei der Anregung des S_1 -Origins sowohl in den hier gezeigten Daten (siehe Abbildung 3.10), als auch in der Literatur nur schwach ausgeprägt ist und eine breite Form aufweist. Nach Anregung der $6a_0^1$ -Schwingung wird allerdings eine deutlich besser aufgelöste Bande bei $E_{el}(Ryd) = 6.312 \text{ eV}$ erhalten, die der mittels Multiphotonen-Ionisation bestimmten Energie des $3s$ -Rydberg-Zustands von 6.282 eV ^[165] sehr nahe kommt. In der Arbeit von *T. Suzuki*^[55] wurden die Zustände der $3p$ -Serie basierend auf einer MRD-CI-Studie von *I. Walker et al.*^[166] zugeordnet. Dadurch unterscheidet sich deren Zuordnung von der hier getroffenen, bei der die CASPT2-Studie von *J. Lorentzon et al.*^[164] die mit den experimentellen Daten der $3d$ -Serie deutlich besser übereinstimmt, zu Rate gezogen wurde. Im Experiment von *T. Suzuki* konnten die intensiven Signale der $3d$ -Zustände allerdings nicht detektiert werden und standen zur Interpretation daher nicht zur Verfügung. Der

Grund dafür liegt in der niedrigeren Energie der verwendeten 401 nm Probe-Photonen (3.092 eV), die zur intermediären Population der 3d-Zustände nicht ausreicht. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden VMI-Experimenten besteht in der Intensitätsverteilung der 3p-Signale, wobei das 3p_x-Signal in der Literatur stärker in Erscheinung tritt. Die Intensitätsverteilung ergibt sich aus den FC-Faktoren der Übergänge aus dem S₁-Zustand in die jeweiligen Rydberg-Zustände, womit die Abweichung vermutlich ebenso auf die unterschiedlichen Probe-Photonenenergien zurückgeführt werden kann. Alternativ können sich Unterschiede aufgrund der verschiedenen zeitlichen und spektralen Auflösungen der beiden Experimente ergeben. Während in den vorliegenden Experimenten (IRF ≈ 4.5 ps) Relaxationsprozesse kurzlebiger Rydberg-Zustände^[123–126] ($\tau_{3s} \approx 700$ fs)^[167] die Intensitätsverteilungen innerhalb der Photoelektronenspektren beeinflussen können, müssen in Experimenten mit spektral breiteren fs-Laserpulsen auch Kopplungen verschiedener angeregter Zustände verstärkt in Betracht gezogen werden.

3.3.3 Ionisation aus der Triplett-Umgebung

Neben den EAS_{S₁} lieferte der globale Fit auch die EAS_{T₁}, die den Photoelektronenspektren bei langen Pump-Probe-Verzögerungszeiten und damit der Ionisation aus dem zu dieser Zeit populierte T₁-Zustand^[156] entsprechen. Analog zur Ionisation aus der Singulett-Umgebung werden auch bei der Multiphotonen-Ionisation von Triplett-Zuständen intermediär (Triplett-)Rydberg-Zustände besetzt,^[168–170] deren zugehörige Banden dementsprechend in den EAS_{T₁} enthalten sind. Der Vergleich der nach der Anregung der 6a₀¹-Mode erhaltenen EAS_{S₁} und EAS_{T₁} (siehe Abbildung 3.11) zeigt, dass die ³(3d)-Rydberg-Zustände bei der Ionisation aus dem T₁-Zustand nicht populierte werden. Durch den ISC-Übergang aus dem S₁-Zustand wird der T₁-Zustand in einem hochangeregten Schwingungszustand ($E_{vib}(T_1) \approx 0.7$ eV) gebildet,^[171] sodass sich für Übergänge in tiefliegende Schwingungsniveaus der ³(3d)-Rydberg-Zustände niedrige FC-Faktoren ergeben. Da Übergänge in höher angeregte Schwingungsmoden der ³(3d)-Zustände aufgrund der zu geringen Probe-Photonenenergie energetisch nicht möglich sind, enthalten die Photoelektronenspektren keine der ³(3d)-Serie zugehörigen Signale. Ähnlich verhält es sich mit den Zuständen der ³(3p)-Rydberg-Serie, die zwar beobachtet werden, jedoch weniger intensiv als bei der Ionisation aus der Singulett-Umgebung in Erscheinung treten. Die energetische Lage der ³(3p)-Zustände erlaubt zwar deren Anregung aus dem T₁-Zustand auch unter Erhalt der T₁-Schwingungsenergie, allerdings zeigten Experimente an Pyrazin,^[168,172] dass die FC-Faktoren der ³(3p) ← T₁-Übergänge ihr Maximum erst bei Übergängen in höherliegende Schwingungsniveaus der ³(3p)-Rydberg-Zustände erreichen. Dies kann auf vibronische Kopplungen innerhalb der Triplett-Umgebung, die im schwingungsangeregten T₁-Zustand stärker als im quasi-kationischen ³(3p)-Rydberg-Zustand in Erscheinung treten, zurückgeführt werden.^[168] Bei einer Probe-Wellenlänge von 351 nm ist die Über-

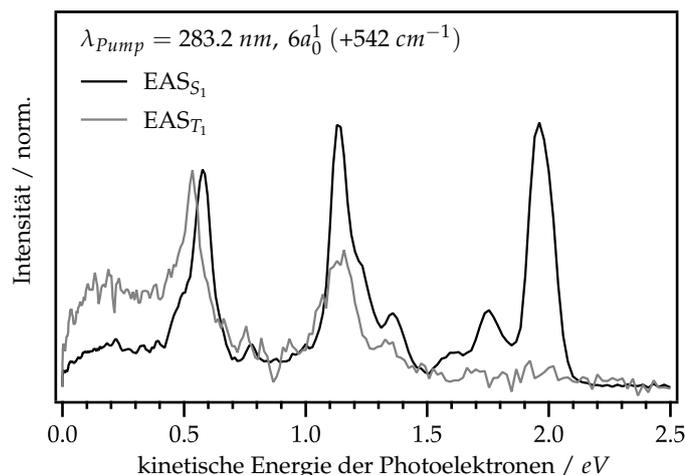


Abbildung 3.11 Aus dem globalen Fit erhaltene EAS_{S_1} und EAS_{T_1} nach Anregung der $6a_0^1$ -Schwingungsmode und folgender $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Die Spektren sind auf die Signale der jeweiligen $3s$ -Rydberg-Zustände nominiert.

gangswahrscheinlichkeit in die $3p$ -Rydberg-Serie innerhalb der Triplett-Umgebung damit kleiner als in der Singulett-Umgebung, womit die $3p$ -Signale in den EAS_{T_1} schwächer als in den EAS_{S_1} ausgeprägt sind.

Da der positive Molekülrumpf und das weit entfernte Valenzelektron nur schwach miteinander wechselwirken, hat dessen Spin nur geringen Einfluss auf die Energie eines Rydberg-Zustands. Dies führt dazu, dass der Energieunterschied ΔE_{S-T} zweier Rydberg-Zustände unterschiedlicher Multiplizität relativ klein ist, sodass die Absenkung der $^3(3s)$ - und $^3(3p)$ -Rydberg-Zustände gegenüber ihren Singulett-Pendants in Pyrazin lediglich etwa $500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.^[168] Die vorliegenden Experimente an Pyridin zeigen ebenfalls eine leichte Verschiebung der Banden der $^3(3p)$ -Zustände hin zu niedrigeren Energien, eine Quantifizierung dieser ist aufgrund der breiten Signale jedoch nicht möglich. Betrachtet man hingegen die schärferen Banden der $3s$ -Rydberg-Zustände, so findet man eine energetische Absenkung des Triplett-Zustands um $\Delta E_{S-T} = 0.046 \text{ eV}$ bzw. 370 cm^{-1} (siehe Abbildung 3.11), was mit dem von *T. Suzuki* angegebenen Wert von 420 cm^{-1} ^[55] übereinstimmt. Dieser wurde allerdings nicht experimentell aufgelöst, sondern lediglich basierend auf einer diffusen Bande im Photoelektronenspektrum sowie vorherigen Messungen an Pyrazin^[168] abgeschätzt. Die $^3(3p)$ -Zustände konnten in der Studie von *T. Suzuki* aufgrund der zu geringeren Energie der Probe-Photonen hingegen nicht detektiert werden und wurden damit im Rahmen der hier durchgeführten Experimente erstmals experimentell beobachtet.

3.3.4 Anisotropie der Photoelektronenverteilung

Da Rydberg-Zustände größtenteils atomaren Charakter mit definierten Orbitalsymmetrien aufweisen, ergeben sich bei deren Ionisation oftmals anisotrope Photoelektronenvertei-

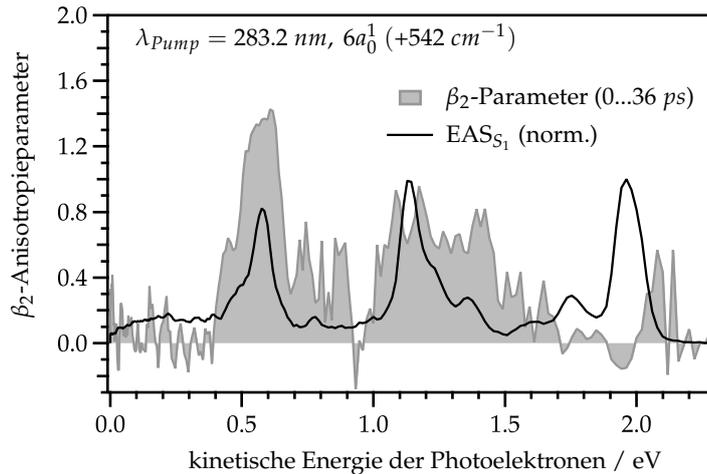


Abbildung 3.12 β_2 -Anisotropieparameter bei Verzögerungszeiten im Bereich von 0–36 ps. Der Vergleich mit dem zugehörigen EAS_{S_1} offenbart eine starke Anisotropie der Photoelektronenverteilung im Energiebereich der 3s- und 3p-Rydberg-Zustände.

lungen mit ausgeprägten β_2 -Anisotropieparametern.^[129,137,173] Photoelektronen aus der Ionisation von s-Rydberg-Zuständen zeigen dabei besonders stark anisotrope Verteilungen, da aufgrund der Auswahlregel des Bahndrehimpuls ($\Delta l = \pm 1$) ausschließlich Übergänge in Zustände mit p-Charakter (also $\Delta l = +1$) erlaubt sind. Bei der Ionisationen aus p- bzw. d-Orbitalen können hingegen ionische Zustände mit s- oder d- bzw. mit p- oder f-Charakter gebildet werden, was zur Überlagerung von Photoelektronenwellenfunktionen unterschiedlicher Symmetrien führt.^[135,168] Dadurch ergeben sich tendenziell isotropere Verteilungen mit weniger signifikanten β_2 -Faktoren. Abbildung 3.12 zeigt die experimentell ermittelten Anisotropieparameter als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen bei Verzögerungszeiten im Bereich von 0–36 ps. In diesem Zeitintervall befinden sich die Moleküle größtenteils im S_1 -Zustand, sodass die erhaltenen β_2 -Faktoren den Ionisationen aus den Singulett-Rydberg-Zuständen zugeordnet werden können. Dem atomaren Bild entsprechend werden die stärksten Anisotropien im Bereich des 3s-Zustands ($\beta_2 \approx +1.4$), gefolgt von kleineren Werten im Bereich der 3p-Serie ($\beta_2 \approx +0.7 - 0.8$), gefunden. Die Rydberg-Zustände der 3d-Serie zeigen hingegen eine annähernd isotrope Verteilung mit nur leicht negativen β_2 -Werten. Dies steht mit den Experimenten von T. Suzuki in Einklang, die für den 3s-Rydberg-Zustand ebenfalls einen β_2 -Faktor von $\beta_2 = +1.4$ lieferten, wohingegen die für den 3p-Bereich gefundenen Werte mit $+0.9 - 1.1$ etwas größer als in den vorliegenden Experimenten sind.^[55] Da die bei der Ionisation aus atomaren 3p-Orbitalen erhaltenen Anisotropieparameter abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen sind,^[168] kommt die Abweichung zwischen beiden Experimenten möglicherweise durch die unterschiedlichen Wellenlängen der jeweils verwendeten Probe-Photonen zustande.

Um Informationen über die Winkelverteilung der Photoelektronen bei der Ionisationen aus der Triplett-Umgebung zu erhalten, wurde die Entwicklung des β_2 -Faktors als

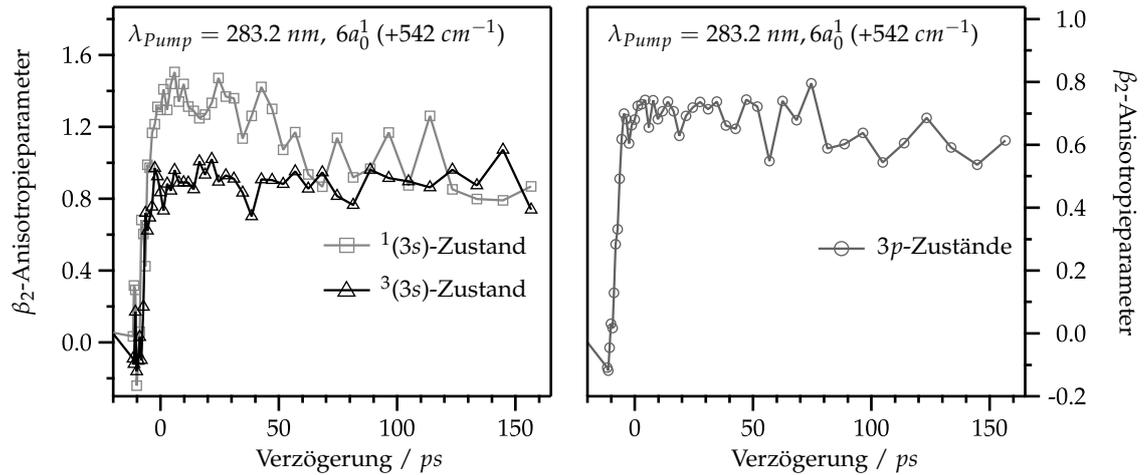


Abbildung 3.13 Zeitliche Entwicklung des β_2 -Anisotropieparameters innerhalb verschiedener Energiebereiche der transienten Photoelektronenverteilung. Der konträre Signalverlauf in den Bereichen des $1(3s)$ - und des $3(3s)$ -Rydberg-Zustands deutet den nach S_1 -Anregung eintretenden ISC-Übergang an.

Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit betrachtet. Abbildung 3.13 (links) zeigt das Zeitverhalten des Anisotropieparameters in den Energiebereichen des Singulett- und des Triplett-($3s$)-Rydberg-Zustands. Im $3(3s)$ -Energiebereich nimmt die Anisotropie mit steigender Verzögerungszeit leicht zu, wohingegen im Bereich des $1(3s)$ -Zustands ein deutlicher Abfall beobachtet werden kann. Dieses konträre Verhalten steht mit dem ISC-Übergang aus dem S_1 -Zustand in die Triplett-Umgebung und der damit einhergehenden energetischen Verschiebung der anisotropen $3s$ -Rydberg-Bande (siehe Abbildung 3.11) in Einklang. Bei großen Verzögerungszeiten stellt sich ein Wert von $\beta_2 \approx +0.9$, der der Ionisation aus dem $3(3s)$ -Zustand zugeordnet werden kann, ein. Da der T_1 -Zustand am Zeitnullpunkt noch nicht populiert bzw. der S_1 -Zustand bei langen Verzögerungszeiten komplett depopuliert ist, sollten die jeweiligen Anisotropieparameter zu diesen Zeiten im Idealfall einen Wert von $\beta_2 = 0$ annehmen, was aufgrund der energetischen Überlagerung beider Signale jedoch nicht gegeben ist. Ähnlich verhält es sich im Bereich der $3p$ -Rydberg-Serien, in dem die unterschiedlichen Beiträge ebenfalls nicht voneinander separiert werden können. Aufgrund der vollständigen Depopulation des S_1 -Zustands bei großen Pump-Probe-Verzögerungen kann der final erreichte Wert von $\beta_2 \approx +0.6$ (siehe Abbildung 3.13, rechts) allerdings dennoch der Ionisation aus der $3(3p)$ -Rydberg-Serie zugeschrieben werden.

3.4 Zusammenfassung und Fazit

Die im Rahmen des vorliegenden Kapitels vorgestellten Kalibrierexperimente sollten dazu dienen, einige wichtige experimenteller Parameter des VMI-Setups zu optimieren und zu charakterisieren. Durch erste Messungen an Methyljodid gelang es dabei zunächst, das optimale Verhältnis zwischen Repeller- und Extraktorspannung, dessen Wert bei $U_{Rep}/U_{Ext} = 1.439$ liegt, zu ermitteln. Anschließend konnte anhand bei verschiedenen Absolutspannungen aufgenommenen Photoelektronenspektren eine allgemeingültige Funktion $E_{kin}(R)$, die die Umrechnung der gemessenen Radialverteilung der Photoelektronen in deren kinetische Energieverteilung ermöglicht, bestimmt werden. Eine detailliertere Analyse der Messdaten erlaubte zudem eine quantitative Abschätzung des Auflösungsvermögens und der Messgenauigkeit des Setups: Bei einer angelegten Repellerspannung von -5000 V und der Detektion von Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von 1.0 eV liegt das Auflösungsvermögen bei $\Delta E_{kin}/E_{kin} = 4.4\%$ und damit im Bereich typischer für VMI-Apparaturen bekannter Werte von etwa 5% .^[106] Die Genauigkeit, mit der die kinetische Energie der Photoelektronen bestimmt werden kann, kann unter genannten Bedingungen auf $\Delta E_{kin}/E_{kin} = 0.7\%$, was einem Absolutwert von $\Delta E_{kin} = 7\text{ meV}$ entspricht, angegeben werden.

Um diese Werte unter möglichst realistischen Versuchsbedingungen zu verifizieren, wurden anschließend erste zeitaufgelöste Messungen an Pyridin, das zur Gruppe der im Rahmen dieser Arbeit vorwiegend untersuchten organischen Heteroaromaten gehört, durchgeführt. Dabei konnte die strahlungslose Desaktivierung dessen S_1 -Zustands auf einer Zeitskala im niedrigen Pikosekundenbereich nachverfolgt und einige bereits literaturbekannte Ergebnisse reproduziert werden.^[55] Zusätzlich erlaubte die Analyse der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen die Identifikation der während der Multiphotonen-Ionisation besetzten Rydberg-Zustände. Es wurde deutlich, dass die Ionisation aus der Singulett-Umgebung über die Zustände der $^1(3s)$ - $^1(3p)$ - und der $^1(3d)$ -Serie verläuft, wohingegen an der Ionisation aus der Triplett-Umgebung aufgrund ungünstiger FC-Faktoren des $^3(3d) \leftarrow T_1$ -Übergangs nur die $^3(3s)$ - und $^3(3p)$ -Zustände beteiligt sind. Die Abweichungen der gemessenen Energien der $^1(3s)$ - und $^1(3p)$ -Zustände von den literaturbekannten Daten^[55] liegen im Bereich der vorhergesagten Messgenauigkeit des Setups, womit diese auch unter realistischen Versuchsbedingungen erreicht wurde. Dadurch konnte auch die Eignung der zur Berechnung der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen vorab bestimmten Umrechnungsfunktion $E_{kin}(R)$ in einem unabhängigen Experiment nachgewiesen werden.

Durch die Analyse der zeitaufgelösten Messdaten mittels eines globalen Fits konnten die den $^1(3s)$ - und $^3(3s)$ -Rydberg-Zuständen zugehörigen Photoelektronensignale voneinander separiert und deren energetischer Abstand auf etwa 370 cm^{-1} (46 meV) bestimmt werden. Damit wurde das vorab abgeschätzte Auflösungsvermögen des Setups unter realen Versuchsbedingungen sogar übertroffen. Weiterhin wurde deutlich, dass mit Hilfe

geeigneter Analysemethoden auch elektronische Übergänge, in Folge derer sich die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen nur geringfügig ändert, nachverfolgt werden können. Zuletzt konnte die für die Ionisation aus Rydberg-Zuständen charakteristische Anisotropie der Photoelektronenverteilung beobachtet und anhand dieser der Anisotropieparameter β_2 in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten^[55] ermittelt werden. Damit steht ein weiteres wichtiges Tool zur Charakterisierung von Zuständen, die im Zuge photoinduzierter Relaxationsprozesse besetzt werden, zur Verfügung. Insgesamt konnte der Nachweis der Funktionstüchtigkeit sowohl des VMI-Setups, als auch der im Rahmen dieser Arbeit implementierten Datenaufnahme- und -auswerterroutinen erbracht und damit die Grundlage für die Durchführung von Experimenten an bisher weniger gut untersuchten Molekülen – die in den folgenden Teilen dieser Thesis vorgestellt werden sollen – geschaffen werden.

II

Desaktivierungsprozesse in organischen Aromaten und Heteroaromaten



HINTERGRUND

»» **O**rganische Moleküle mit ausgedehnten, aromatischen π -Systemen besitzen oftmals halbleitende Eigenschaften und damit ein erhebliches Potential für den Einsatz in optoelektronischen Bauteilen.^[23,174] Bei solchen handelt es sich beispielsweise um organische Solarzellen (engl.: *Organic Photovoltaik*, OPV) oder Leuchtdioden (engl.: *Organic Light Emitting Diode*, OLED), deren Funktionsprinzipien auf gegensätzlichen Mechanismen basieren: Während in einer Solarzelle elektromagnetische Strahlung der Sonne in nutzbare Energie in Form von Strom umgewandelt wird, werden OLEDs zur Beleuchtung verwendet und kommen daher in modernen Geräten wie Smartphones oder Fernsehern zum Einsatz. Die Funktionsweise einer organischen Donor-Akzeptor-Solarzelle ist in Abbildung II (links) dargestellt und beruht darauf, dass das aktive Medium – im betrachteten Fall ein organischer Farbstoff – zunächst ein Photon absorbiert und in einen angeregten Zustand übergeht. Dadurch entsteht ein auch als Exziton bezeichnetes Elektronen-Loch-Paar, das anschließend zur Donor-Akzeptor-Grenzschicht diffundieren kann. An dieser kommt es zur Dissoziation und damit zur Ladungstrennung, wobei die negative Teilladung auf die Akzeptor-Komponente übergeht und in der Donor-Komponente im Gegensatz dazu eine formal positiv geladene Fehlstelle zurückbleibt. Die beiden separierten Ladungsträger werden innerhalb der jeweiligen organischen Halbleiter schließlich zu verschiedenen Elektroden transportiert, sodass letztendlich ein Stromfluss, der zur Erzeugung elektrischer Energie genutzt werden kann, entsteht. Je nach Polarität der transportierten Ladung unterscheidet man zwischen *p*- und *n*-Halbleitern, die sich insbesondere hinsichtlich der energetischen Lagen ihrer Grenzorbitale unterscheiden.^[175]

Im Gegensatz zum Funktionsprinzip organischer Solarzellen werden in OLEDs die Ladungsträger durch Anlegen einer externen Spannung an den Elektroden erzeugt und anschließend zur Donor-Akzeptor-Grenzschicht transportiert. An dieser kommt es zur Rekombination und zur Bildung eines Exzitons, das im Folgenden mittels strahlender Desaktivierung wieder zerfallen kann (siehe Abbildung II, rechts). Die Energie des dadurch emittierten Photons und damit die von der OLED ausgestrahlte Wellenlänge hängt von der energetischen Lage des exzitonischen Zustands ab und kann somit durch die Wahl des

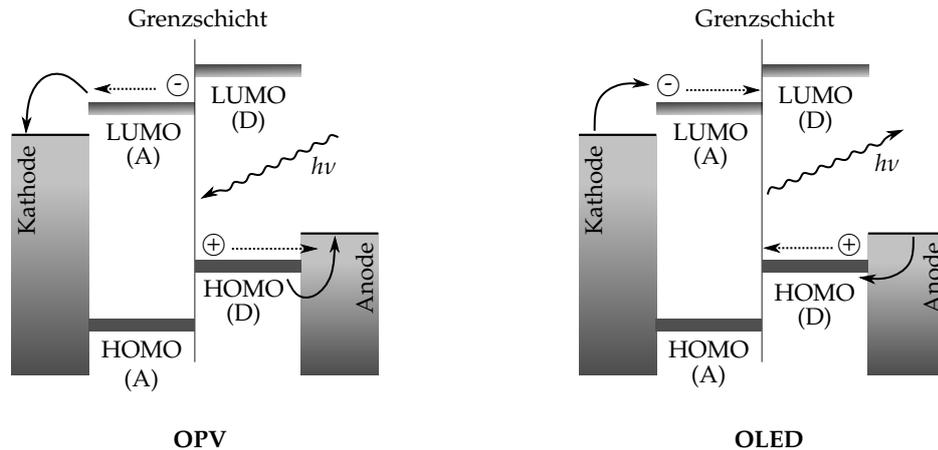


Abbildung II Schematische Darstellung der Funktionsweisen einer organischen Solarzelle (OPV, links) und einer organischen Leuchtdiode (OLED, rechts), die jeweils aus einem Donor (D) und einem Akzeptor (A) bestehen. Die Abbildung ist an T. Greiner und Z. Lu angelehnt.^[182]

aktiven Mediums beeinflusst werden.^[176] Trotz der entgegengesetzten Funktionsweisen der beiden Bauteile werden die Wirkungsgrade von organischen Solarzellen und von Leuchtdioden von ähnlichen Faktoren bestimmt. Neben Eigenschaften wie der Ladungsträgermobilität innerhalb der Halbleitermaterialien, dem Absorptionsquerschnitt oder der Effizienz der Lichtauskopplung gehört zu diesen insbesondere auch die Lebensdauer der exzitonischen Zustände.^[174] Im Fall organischer Solarzellen muss diese lange genug sein, um die Diffusion der Exzitonen zur Donor-Akzeptor-Grenzschicht und deren Dissoziation in separierte Ladungsträger zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu muss in OLEDs eine zur effizienten strahlenden Desaktivierung ausreichend lange Lebensdauer gewährleistet sein. Daran wird deutlich, dass sich nichtstrahlende Relaxationsprozesse, die die Lebensdauern angeregter Zustände verringern und gleichermaßen deren Lumineszenz quenchen, negativ auf die Effizienz beider Arten optoelektronischer Bauteile auswirken können.^[24,176,177] Um solche erfolgreich optimieren und designen zu können, ist also ein grundlegendes Verständnis der photoinduzierten Dynamiken in deren potentiellen Bausteinen erforderlich. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nichtstrahlende Desaktivierungsprozesse in einigen organischen Aromaten untersucht. Bei diesen handelt es sich um Acenaphthylen,^[178] Tolan,^[179] welches als Monomereinheit in makroskopischen Dendrimern zum Einsatz kommt,^[180,181] sowie um 4-(Dimethylamino)benzethin. Obwohl *p*- und *n*-Halbleiter gleichermaßen interessante Eigenschaften für optoelektronische Anwendungsgebiete besitzen,^[183,184] werden in entsprechenden Bauteilen gegenwärtig vor allem erstere eingesetzt.^[185] Ein Grund hierfür liegt in den komplexen chemischen Anforderungen, denen potentielle *n*-Halbleiter gerecht werden müssen: Um Elektronen effizient transportieren zu können, müssen die neutralen Moleküle einerseits leicht zu reduzieren sein. Andererseits müssen die dadurch gebildeten Radikalanionen unter Umgebungsbedingungen stabil, also unempfindlich gegenüber der Oxidation mit

Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff sein. Einen Ansatz, diese beiden Voraussetzungen zu erfüllen, stellt der Einbau elektronegativer Substituenten in bereits bestehende Halbleitersysteme dar, da dadurch die energetische Lage des LUMO herabgesetzt und somit die Elektronenaffinität der Moleküle erhöht wird.^[183,186] Weiterhin muss jedoch auch auf die Anordnung der Moleküle im Festkörper, die die Ladungsträgermobilität innerhalb der Materialien entscheidend mitbestimmt, geachtet werden.^[187] Als besonders vielversprechende *n*-Halbleiter-Kandidaten haben sich stickstoffhaltige Acene erwiesen, da durch Variation der Anzahl und Position der Stickstoffatome sowohl die elektronischen, als auch die strukturellen Eigenschaften der Moleküle optimiert werden können.^[188] So handelt es sich bei Pentacen um den Prototyp eines *p*-Halbleiters,^[23] wohingegen in einer Reihe dessen azasubstituierter Derivate *n*-halbleitende Eigenschaften nachgewiesen werden konnten.^[189–192]

Um die Auswirkungen des Einbaus von Stickstoffatomen in ein weiteres aromatisches Ringsystem – dem des Phenanthrens – zu untersuchen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit sowohl Experimente an Phenanthren selbst, als auch an dessen Azaderivaten Benzo[h]quinolin und Phenanthridin durchgeführt. Vorangegangene Studien beschäftigten sich bereits mit dem Relaxationsverhalten einiger organischer Heteroaromaten^[193–197] und zeigten, dass dieses oftmals von einer Konkurrenzsituation zwischen der IC- und der ISC-Desaktivierung des ersten angeregten Singulett-Zustands bestimmt wird. Dies kann durch die Existenz von ($n\pi^*$)-Zuständen, die effiziente, *El-Sayed*-erlaubte ISC-Übergänge^[71] ermöglichen, erklärt werden und führt zu einem teils stark von der Anregungsenergie abhängigen Relaxationsverhalten der Moleküle. Die in Kapitel 7 vorgestellten Gasphasenexperimente sollen dazu beitragen, eine solche Situation auch in stickstoffhaltigen Phenanthren-Derivaten zu beleuchten und zugleich die Möglichkeit bieten, die photophysikalischen Eigenschaften der isolierten Moleküle mit akkuraten quantenchemischen Rechnungen zu vergleichen. Ein Vorteil gegenüber den bisher durchgeführten TOF-MS-Studien besteht darin, dass die neu in Betrieb genommene VMI-Apparatur die Detektion von Photoelektronen und damit die Durchführung zeitaufgelöster Photoelektronen-Imaging-Experimente erlaubt. Da es sich hierbei um eine zustandsselektive Messmethode handelt, liefern die Untersuchungen detaillierte Informationen über im Zuge von Relaxationsprozessen besetzte Zustände und eignen sich daher besonders zur Aufklärung photoinduzierter Dynamiken in organischen Molekülen.

ACENAPHTHYLEN

»» **A**cenaphthylen stellt einen Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (engl.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAH) dar. Diese organische Stoffgruppe zeichnet sich durch ein planares Molekülgerüst, das aus mindestens zwei kondensierten aromatischen Ringsystemen besteht, aus. PAH entstehen unter anderem als Abfallprodukte bei der unvollständigen Verbrennung organischer Verbindungen in technischen Prozessen^[198] und rückten aufgrund ihrer teils kanzerogenen und umweltschädlichen Eigenschaften zunehmend in den Fokus der Öffentlichkeit. Ein aktuelles Forschungsthema stellt daher beispielsweise die Minimierung der Bildung von PAH in Verbrennungsprozessen, wie sie unter anderem in Dieselmotoren ablaufen, dar.^[199,200] Abgesehen von anthropogenen Emissionen existieren allerdings auch natürliche Quellen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. So sind diese einerseits Bestandteile von Kohle und Erdöl, konnten andererseits aber auch im interstellaren Raum nachgewiesen werden.^[202,203] Da die Bildung größerer organischer Moleküle eine Voraussetzung für die Entwicklung komplexer Lebensformen ist, kommt der Untersuchung der Bildungsmechanismen interstellarer PAH eine wichtige Rolle in der Astrochemie zu.^[204–206] Für eine ausführliche Diskussion hierzu sei auf den Review-Artikel von *A. Tielens*^[207] verwiesen. Wie in der vorangegangenen Einführung bereits angesprochen wurde, besitzen gerade größere PAH mit ausgedehnten π -Systemen teils halbleitende Eigenschaften und verfügen damit über großes Potential für den Einsatz in Anwendungsbereichen der organischen Halbleitertechnik.^[23,208,209] Das Verständnis

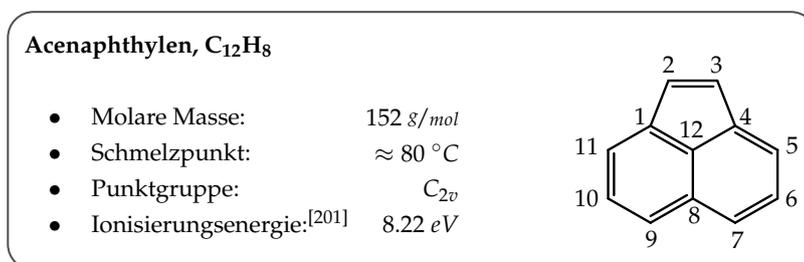


Abbildung 4.1 Grundlegende physikalische Eigenschaften und Strukturformel von Acenaphthylen ($C_{12}H_8$).

der photophysikalischen Eigenschaften grundlegender PAH-Bausteine ist somit für verschiedene Forschungsbereiche von großem Interesse und daher Gegenstand zahlreicher aktueller experimenteller und theoretischer Studien.^[210]

4.1 Motivation und Kenntnisstand

Acenaphthylen rückte in den Fokus einiger Untersuchungen, da sich dessen Photo-physik deutlich von den typischen Eigenschaften polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe unterscheidet. Während das strukturell ähnliche Naphthalin und dessen ethylverbrücktes Derivat Acenaphthen eine intensive Fluoreszenz mit langen Lebensdauern und hohen Quantenausbeuten zeigen,^[211–214] liegt die Fluoreszenz-Quantenausbeute Φ_F von Acenaphthylen unter $1 \cdot 10^{-4}$.^[215] Dies kann direkt von *W. Siebrands* Gesetz der Energielücke^[68] (siehe Kapitel 1.2.1) abgeleitet werden: Die S_1 -Zustände in Naphthalin und Acenaphthen liegen im UV-Bereich bei etwa 3.9 eV ,^[214,216] wohingegen der S_1 -Zustand von Acenaphthylen im sichtbaren Spektralbereich absorbiert und mit 2.7 eV eine deutlich niedrigere Energie aufweist.^[217] Dadurch dominiert im S_1 -Zustand des Moleküls die strahlungslose Relaxation via IC gegenüber der strahlenden Fluoreszenz-Desaktivierung. Diese Besonderheit wird auf eine starke Kopplung der Naphthalin-Einheit mit der Ethylen-Brücke zurückgeführt^[218] und bildete die Grundlage zahlreicher spektroskopischer^[215,217–229] und theoretischer^[218,225–234] Studien. So wurden die Eigenschaften der ersten angeregten Zustände durch Absorptionsmessungen an Acenaphthylen-Kristallen,^[217,220] -Lösungen,^[218,226–229] sowie auch an gasförmigen Molekülen^[217] untersucht. Während Emissionsexperimente eine schwache duale Fluoreszenz aus dem S_1 - und dem S_2 -Zustand^[215,221,223] offenbarten, wurde lange Zeit davon ausgegangen, dass das Molekül nicht phosphoresziert^[219,222,235,236] und nach Photoanregung damit kein Übergang in die Triplett-Umgebung stattfindet. In neueren Studien konnte nach Anregung des S_2 -Zustands jedoch eine schwache Phosphoreszenz (mit $\Phi_P = 0.03$)^[224] beobachtet werden. Dies wurde als erster direkter Beweis für ISC-Übergänge aus elektronisch höher angeregten Singulett-Zuständen interpretiert.

Die kleinen Ratenkonstanten radiativer Desaktivierungsprozesse^[215,224] deuten darauf hin, dass der S_2 -Zustand hauptsächlich strahlungslos zurück in den elektronischen Grundzustand relaxiert. Weiterhin kann aufgrund der kurzen Lebensdauer des Zustands von unter 18 ps ^[223] davon ausgegangen werden, dass im ersten Schritt des Relaxationsmechanismus ein schneller IC-Übergang in den S_1 -Zustand erfolgt. Dessen Lebensdauer wurde in transienten Absorptions- (TA) und Fluoreszenz-Lebensdauer-Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln auf etwa 350 ps bestimmt,^[223] womit der anschließende IC-Übergang in den elektronischen Grundzustand deutlich langsamer vonstatten geht. Trotz dieses für die Gruppe der PAH untypischen Relaxationsverhaltens existieren bislang keine zeitaufgelösten Studien an isolierten Acenaphthylen-Molekülen in der Gasphase.

Zur weiteren Aufklärung der Desaktivierung des S_1 -, sowie auch des S_2 -Zustands wurde Acenaphthylen im Rahmen der vorliegenden Arbeit daher in TOF-MS- und Photoelektronen-Imaging-Experimenten untersucht. Deren Ergebnisse sollen in den nun folgenden Kapiteln vorgestellt und der Fokus dabei besonders auf die postulierte ISC-Desaktivierung des S_2 -Zustands^[224] sowie die sich daraus ergebende Population der Triplett-Umgebung gelegt werden.

4.2 Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente

Um Informationen über die Struktur der ersten angeregten Singulett-Zustände zu erlangen, wurden zunächst REMPI-Spektren des S_1 - und des S_2 -Zustands von Acenaphthylen aufgenommen. Es handelt sich dabei um Zustände mit $(\pi\pi^*)$ -Charakter, die in der C_{2v} -Punktgruppe nach B_2 - bzw. A_1 -Symmetrie transformieren und damit optisch aktiv sind. Der S_1 -Zustand weist eine Energie von etwa 2.7 eV ^[217] auf, sodass die Moleküle ($IE = 8.22 \text{ eV}$ ^[201]) nach dessen Anregung in einem $[1 + 2']$ -REMPI-Prozess mit einer Probe-Wellenlänge von 351 nm (3.532 eV) ionisiert wurden. Im Gegensatz dazu wurde der S_2 -Zustand im Bereich von 3.7 eV ^[217] in einem Einfarben-Experiment mittels eines $[1 + 2]$ -REMPI-Prozesses untersucht. Der Origin des S_1 -Zustands wurde bei 21757 cm^{-1} gefunden, was gut mit dem durch Absorptionsmessungen an heißem Acenaphthylen in einer Gaszelle bestimmten Wert von 21762 cm^{-1} ^[217] übereinstimmt. Weiterhin zeigt

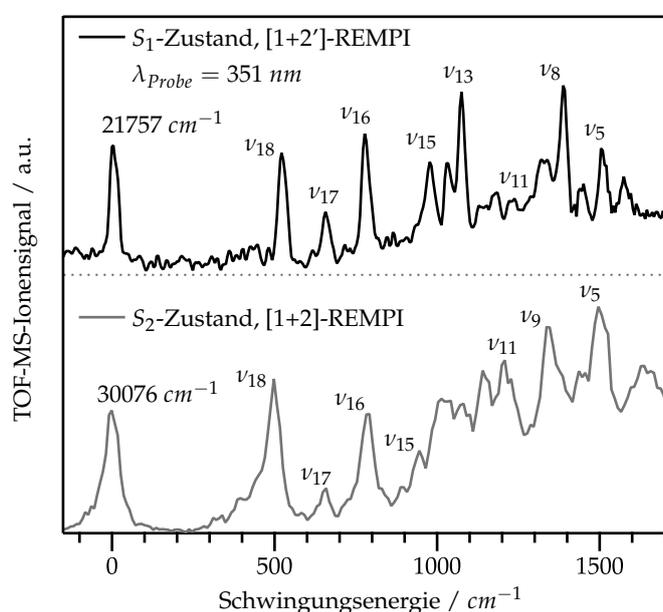


Abbildung 4.2 $[1 + 2']$ -REMPI-Spektrum ($\lambda_{\text{probe}} = 351 \text{ nm}$) des S_1 - sowie $[1 + 2]$ -REMPI-Spektrum des S_2 -Zustands von Acenaphthylen. Die Origins der Zustände wurden bei 21757 und 30076 cm^{-1} detektiert, bei höheren Energien auftretende Banden entsprechen Übergängen in totalsymmetrische Schwingungsmoden des Moleküls (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1 Auflistung der im S_1 - bzw. S_2 -REMPI-Spektrum enthaltenen totalsymmetrischen a_1 -Schwingungsmoden von Acenaphthylen (C_{2v}). Die Zuordnung der Banden basiert auf mittels TD-DFT (B3LYP^[237]/6-311++G(d,p)^[238]) berechneten Schwingungsenergien, die mit einem Faktor von 0.961 skaliert wurden. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm *Gaussian 09*.^[239]

Schwingungsmode	S_1 -Zustand		S_2 -Zustand	
	Experiment [cm^{-1}]	TD-DFT [cm^{-1}]	Experiment [cm^{-1}]	TD-DFT [cm^{-1}]
Origin	21757	–	30076	–
ν_{18}	+518	+516	+498	+521
ν_{17}	+652	+644	+659	+637
ν_{16}	+773	+763	+792	+776
ν_{15}	+972	+972	+946	+976
$2 \nu_{18}$	+1029	–	+1023	–
ν_{13}	+1071	+1052	–	–
$\nu_{18} + \nu_{17}$	+1175	–	+1140	–
ν_{11}	+1228	+1218	+1209	+1227
$2 \nu_{17}$	+1324	–	–	–
ν_9	–	–	+1337	+1346
ν_8	+1383	+1346	–	–
$\nu_{17} + \nu_{16}$	+1442	–	–	–
ν_5	+1506	+1542	+1496	+1556

das in Abbildung 4.2 (oben) dargestellte S_1 -REMPI-Spektrum einige scharfe Banden, die vibronischen Übergängen in totalsymmetrische Schwingungsmoden des Moleküls sowie deren Kombinationen und Obertönen zugeordnet werden können. Einige davon wurden auch in den Gaszellen-Absorptionsmessungen beobachtet,^[217] konnten im vorliegenden Molekularstrahlexperiment jedoch deutlich besser aufgelöst werden. Eine Aufführung sowie die auf TD-DFT-Berechnungen basierende Zuordnung der einzelnen Banden ist in Tabelle 4.1 gegeben.

Der Ursprung des $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergangs liegt bei 30076 cm^{-1} und stimmt damit ebenfalls mit dem publizierten Wert von 30066 cm^{-1} ^[217] überein. Während sich die REMPI-Spektren der ersten beiden angeregten Zustände bis zu Schwingungsenergien von etwa $+1000 \text{ cm}^{-1}$ ähneln, treten im höherenergetischen Bereich einige Unterschiede zu Tage. Diese können anhand der an den jeweiligen Übergängen beteiligten Molekülorbitale erklärt werden: Wie Abbildung 4.3 zeigt, wird beim Übergang in den S_1 -Zustand ein Elektron aus dem HOMO in das LUMO überführt, wohingegen der S_2 -Zustand die Anregung eines Elektrons aus dem HOMO-1 in das LUMO darstellt. Da letzteres antibindend bezüglich der exozyklischen C_2 - C_3 -Doppelbindung (zur Nummerierung der Kohlenstoffatome siehe Abbildung 4.1) ist, führt die Anregung aus dem bindenden HOMO zu einer Verringerung der Bindungsordnung und einer Vergrößerung der C_2 - C_3 -Bindungslänge um 0.10 \AA

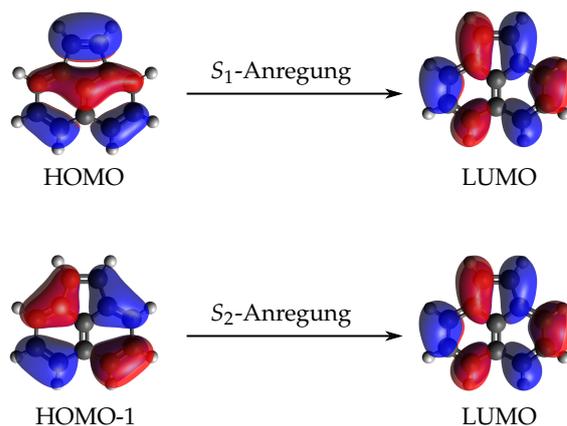


Abbildung 4.3 Darstellung der am S_1 - und am S_2 -Übergang beteiligten, mittels TD-DFT (B3LYP^[237]/6-311++ G(d,p)^[238]) berechneten Molekülorbitale.

(S_0 : 1.36 Å; S_1 : 1.46 Å). Gleichzeitig werden die Bindungen zwischen C_1 und C_2 sowie zwischen C_3 und C_4 gestärkt, sodass deren Bindungslängen um 0.08 Å abnehmen (S_0 : 1.47 Å; S_1 : 1.39 Å). Durch die starke Geometrieänderung innerhalb des exozyklischen Rings sind die Schwingungen ν_{13} (+1071 cm^{-1}) und ν_8 (+1383 cm^{-1}), deren Aktivität größtenteils in diesem Bereich des Moleküls liegt, im S_1 -REMPI-Spektrum besonders stark ausgeprägt. Im Fall der S_2 -Anregung ändert sich die Geometrie des exozyklischen Rings aufgrund der ähnlichen Orbitalkoeffizienten von HOMO-1 und LUMO hingegen nur geringfügig ($\Delta R_{C_2-C_3} = +0.02$ Å; $\Delta R_{C_1-C_2/C_3-C_4} = -0.01$ Å), wodurch Übergänge in die genannten Schwingungsmoden wesentlich schwächer in Erscheinung treten.

Die im niederenergetischen Bereich beider REMPI-Spektren ($E_{vib} < +1000$ cm^{-1}) auftretenden Banden können vibronischen Übergängen in die Moden $\nu_{15} - \nu_{18}$, die hauptsächlich Aktivität innerhalb der Naphthalin-Einheit zeigen, zugeordnet werden. Die Banden treten jeweils bei annähernd gleichen Schwingungsenergien auf (siehe Tabelle 4.1), was auf ähnliche Geometrien der beiden angeregten Zustände in diesem Molekülbereich schließen lässt. Dies wird auch durch die vergleichbare Bindungssituation des HOMO und des HOMO-1 innerhalb der Naphthalin-Einheit deutlich. Im Allgemeinen sind die Banden des S_2 -REMPI-Spektrums gegenüber denen des S_1 -Spektrums stark verbreitert. Ein Grund hierfür kann möglicherweise in der kurzen Lebensdauer des S_2 -Zustands^[223] liegen. Um diesen Sachverhalt genauer zu beleuchten, wurden im nächsten Schritt zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente, auf die im nun folgenden Kapitel näher eingegangen werden soll, durchgeführt.

4.3 Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente

Im Rahmen der zeitaufgelösten Studien wurden einige der in den REMPI-Experimenten identifizierten Schwingungsmoden selektiv angeregt und die Moleküle anschließend mit

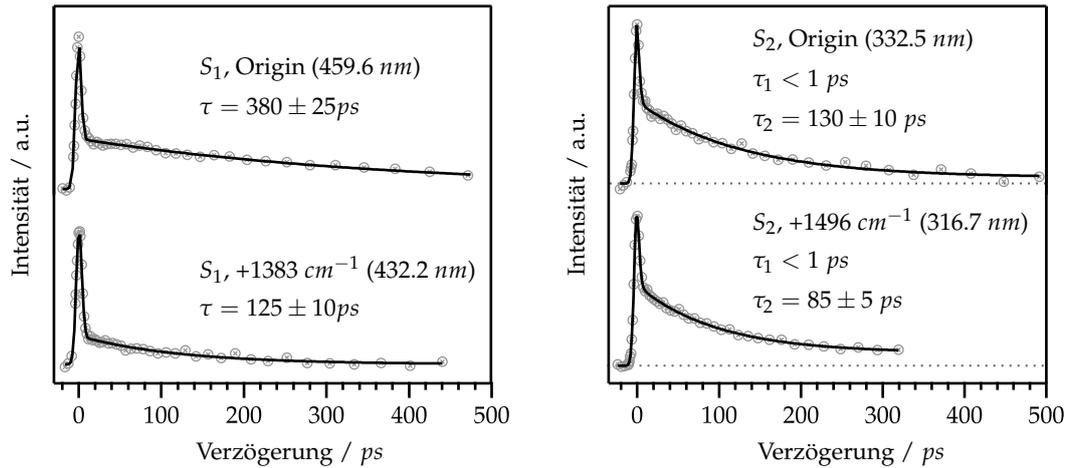


Abbildung 4.4 Zeitliche Entwicklung des Gesamtphotoelektronensignals nach Anregung des S_1 - (links) bzw. des S_2 -Zustands (rechts) und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Die Bestimmung der Zeitkonstanten τ erfolgte durch Fits mit mono- bzw. biexponentiellen Zerfallsfunktionen mit einem zusätzlichen IRF-Beitrag am Zeitnullpunkt.

einer Probe-Wellenlänge von 351 nm in einem $[1 + 2']$ -REMPI-Prozess ionisiert. Durch Verzögerung der Probe-Pulse relativ zu den Pump-Pulsen konnten zeitliche Entwicklungen des Gesamtphotoelektronensignals nach Anregung verschiedener vibronischer Zustände erhalten werden. Wie aus Abbildung 4.4 hervorgeht, zeigen alle Zerfallskurven am Zeitnullpunkt zunächst einen stark ausgeprägten, kurzlebigen Gauß-Beitrag, bevor das transiente Signal anschließend monoexponentiell abklingt. Unterschiede zwischen den nach S_1 - und S_2 -Anregung erhaltenen Zerfallskurven können vor allem bei längeren Verzögerungszeiten erkannt werden: Während erstere auf das Ausgangsniveau zurückfallen, bildet sich nach Anregung von Banden innerhalb des S_2 -Zustands ein signifikanter Signaloffset aus. Dies ist auf die Bevölkerung eines auf der Zeitskala des Experiments langlebigen Zustands, möglicherweise eines Triplett-Zustands, zurückzuführen. Das nach S_1 -Anregung beobachtete Zeitverhalten kann mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion mit einem Gauß-förmigen IRF-Beitrag am Zeitnullpunkt beschrieben werden. Für die korrekte Beschreibung der nach S_2 -Anregung erhaltenen Kurven wird hingegen eine zusätzliche Zeitkonstante τ_1 , deren Wert im Bereich von unter 1 ps liegt, benötigt. Die Zeitkonstanten des monoexponentiellen Abfalls sinken mit steigender Anregungsenergie und reichen von 380 ps am S_1 -Origin bis zu 55 ps bei einer Anregungsenergie von $+6906\text{ cm}^{-1}$ oberhalb des S_2 -Origins ($\lambda_{\text{pump}} = 270.4\text{ nm}$). Die Befunde deuten somit auf eine schnelle Relaxation des S_2 -Zustands innerhalb des zeitlichen Auflösungsvermögens des Setups (ca. 4 ps), gefolgt von einem langsamerem Übergang, dessen Zeitkonstante τ_2 im Bereich von 100 ps liegt, hin.

4.4 Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging

Um die aus den TOF-MS-Experimenten erhaltenen Zeitkonstanten den zugrundeliegenden Relaxationsprozessen zuordnen zu können, wurden im Folgenden zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente durchgeführt. Als Anregungswellenlängen wurden 459.6 (S_1 -Origin) und 316.7 nm (S_2 , $+1496\text{ cm}^{-1}$) gewählt, da dadurch einerseits die Desaktivierungen des S_1 - und des S_2 -Zustands miteinander verglichen und andererseits Informationen über den sich bei höheren Anregungsenergien ausbildenden Signaloffset (siehe Abbildung 4.4) erhalten werden können. Zur Analyse der Messdaten wurden die aufgenommenen transienten 2D-Photoelektronenverteilungen einem globalen Fit, dem ein sequentielles Relaxationsmodell vorgegeben wurde, unterzogen. In Übereinstimmung mit den Werten aus den eindimensionalen Fits (380 und 85 ps, siehe Abbildung 4.4) lieferte dieser Zeitkonstanten von 415 ($\lambda_{pump} = 459.6\text{ nm}$) und 81 ps ($\lambda_{pump} = 316.7\text{ nm}$) sowie einen IRF-Beitrag, dessen zeitliche Breite dem Auflösungsvermögen des Setups von ca. 4 ps entspricht. Ein Vergleich der EAS- und IRF-Signale bei beiden Anregungswellenlängen ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Es wird deutlich, dass erstere (linkes Panel) eine stark ähnliche Form mit deutlich ausgeprägten Banden ① - ③ bei Energien von 1.02, 1.41 und 1.67 eV aufweisen. Da die Ionisation über einen $[1 + 2']$ -REMPI-Prozess erfolgt, ist dies auf die intermediäre Population von Rydberg-Zuständen zurückzuführen. Die Probe-Wellenlänge betrug in beiden Experimenten 351 nm, womit die den Rydberg-Zuständen zugehörigen Banden entsprechend bei gleichen kinetischen Energien der Photoelektronen auftreten. Vergleicht man die kinetischen Energieverteilungen innerhalb der beiden Gauß-Beiträge

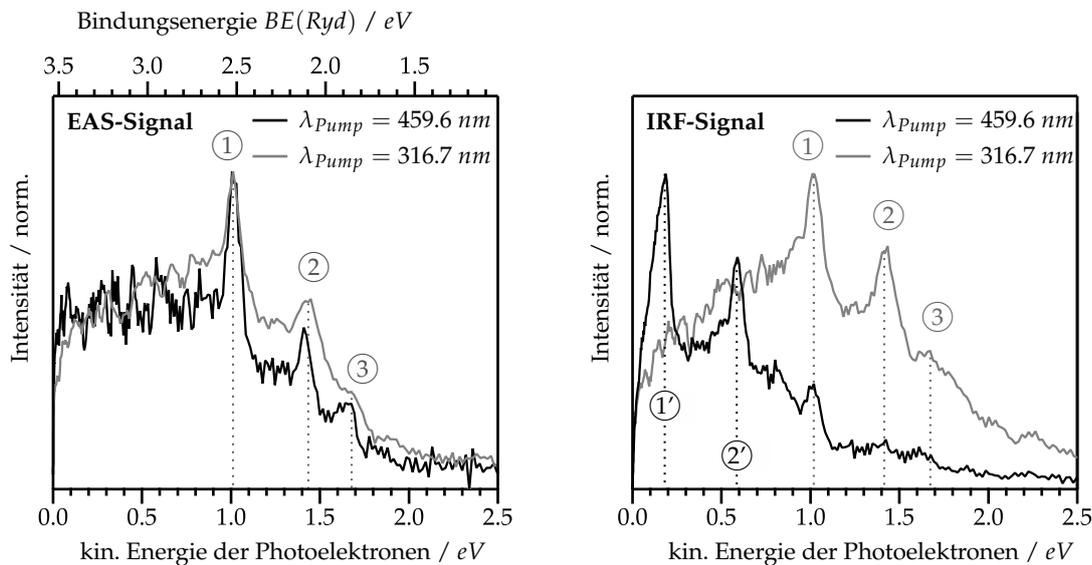


Abbildung 4.5 Vergleich der aus den globalen Fits erhaltenen EAS- und IRF-Signale bei Anregungswellenlängen von $\lambda_{pump} = 459.6$ (S_1 -Origin) und 316.7 nm (S_2 , $+1496\text{ cm}^{-1}$). Die Probe-Wellenlänge betrug in beiden Fällen 351 nm, die zugehörigen Zeitkonstanten liegen bei 415 und 81 ps.

(siehe Abbildung 4.5, rechts), so sind deutliche Unterschiede erkennbar: Im Falle der Anregung des S_1 -Origins werden zwei scharfe Peaks bei 0.18 und 0.59 eV (① und ②) beobachtet. Diese sind gegenüber den in den EAS enthaltenen Signalen ① und ② um etwa 0.83 eV verschoben. Da dies dem Energieunterschied der 459.6 nm Pump- und der 351 nm Probe-Photonen ($\Delta E = 0.835$ eV) entspricht, können die Signale einem transienten $[1 + 1' + 1]$ -Ionisationsprozess zugeordnet werden: Nach Anregung des S_1 -Zustands wird zunächst ein 351 nm Photon absorbiert, bevor durch Absorption eines weiteren 459.6 nm Photons die Ionisation aus den intermediär bevölkerten Rydberg-Zuständen stattfindet. Solche Mischprozesse können nur am Zeitnullpunkt, wenn beide Pulse zeitgleich am Ionisationsort ankommen, stattfinden und treten in zeitaufgelösten Experimenten deshalb als Gauß-förmiger IRF-Signalbeitrag in Erscheinung. Der nach Anregung des S_2 -Zustands mit 316.7 nm erhaltene kurzlebige Beitrag offenbart ebenfalls zwei signifikante Banden, die jedoch bei gleichen Energien wie die Signale innerhalb der bereits betrachteten EAS auftreten und daher ebenfalls durch $[1 + 2']$ -Ionisation mit den 351 nm Probe-Photonen entstehen. Beiträge aus Mischprozessen, die aufgrund der höheren Energie der 316.7 nm Photonen bei größeren kinetischen Energien der Photoelektronen erscheinen müssten, können hingegen nicht beobachtet werden und tragen damit nicht signifikant zur kurzlebigen Gauß-Komponente bei.

4.5 Diskussion

Nach Anregung des S_1 -Zustands von Acenaphthylen steigt das transiente Photoelektronensignal zunächst stark an und fällt anschließend monoexponentiell auf das Ausgangsniveau zurück. Die am Origin gefundene Zeitkonstante von 380 ps stimmt mit den durch TA- und Fluoreszenz-Lebensdauer-Messungen in Cyclohexan bestimmten S_1 -Lebensdauern von 345 und 360 ps^[223] überein und kann damit dem IC-Übergang zurück in den elektronischen Grundzustand zugeordnet werden. Die Abnahme der Zeitkonstante mit steigender Anregungsenergie erklärt sich durch *Fermis Goldene Regel*,^[60] die mit zunehmender Zustandsdichte ansteigende Ratenkonstanten nichtradiativer Desaktivierungsprozesse erwarten lässt. Aufgrund des $[1 + 2']$ -REMPI-Prozesses kommt es bei der Ionisation aus dem S_1 -Zustand zur intermediären Population energetisch hochliegender Rydberg-Zustände, deren Bindungsenergien $BE(Ryd)$ und Quantendefekte δ anhand der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen berechnet werden können (siehe Abbildung 4.5 und Tabelle 4.2). Für $n = 3$ werden dabei Quantendefekte von $\delta = 0.67, 0.47$ und 0.30 erhalten, was darauf hindeutet, dass die Banden ① und ② durch Ionisation aus dem $3s$ -, sowie den $3p$ -Rydberg-Zuständen entstehen. Die zugehörigen Bindungsenergien von 2.51 und 2.12 eV stehen in exzellenter Übereinstimmung mit den für das strukturell ähnliche Naphthalin berechneten Werten^[137] von 2.50 (3s) und 2.11–2.14 eV (3p). Für die $3d$ -Rydberg-Serie von Naphthalin wurden in der gleichen Studie Bindungsenergien von

Tabelle 4.2 Auflistung der im Zuge der $[1 + 2']$ -Ionisation von Acenaphthylen besetzten Rydberg-Zustände (siehe Abbildung 4.5). Zur Berechnung derer Bindungsenergien $BE(Ryd)$ und Quantendefekte δ wurde die Probe-Photonenenergie von 3.532 eV ($\lambda = 351 \text{ nm}$) verwendet.

Zustand	$E_{kin}(e^-) / \text{eV}$	$BE(Ryd) / \text{eV}$	$n - \delta$	$\delta (n = 3)$
① 3s	1.02	2.51	2.33	0.67
② 3p	1.41	2.12	2.53	0.47
③ 3p oder 3d	1.67	1.86	2.70	0.30

1.36–1.58 eV berechnet, was deutlich von dem für das verbleibende Signal ③ erhaltenen Wert von $BE(Ryd) = 1.86 \text{ eV}$ abweicht. Damit kann dieses nicht eindeutig zugeordnet werden und könnte sowohl durch Ionisation aus den 3p-, als auch aus den 3d-Rydberg-Zuständen zustande kommen.

Die Lebensdauer des S_2 -Zustands wurde basierend auf der Auflösungsgrenze des in der Studie von A. Samanta et al. verwendeten TA-Setups auf unter 18 ps abgeschätzt.^[223] In den vorliegenden Gasphasenexperimenten zeigt das S_2 -REMPI-Spektrum gegenüber dem S_1 -REMPI-Spektrum deutlich verbreiterte Absorptionsbanden (siehe Abbildung 4.2). Weiterhin wird zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit des Photoelektronensignals nach Anregung des S_2 -Zustands eine biexponentielle Zerfallsfunktion (mit $\tau_1 < 1 \text{ ps}$) benötigt. Beide Befunde deuten auf eine kürzere Lebensdauer des Zustands im sub-Pikosekundenbereich hin. Aus den kinetischen Energieverteilungen der Photoelektronen am Zeitnullpunkt (siehe Abbildung 4.5, rechts) geht hervor, dass der IRF-Beitrag bei der Anregung des S_1 -Zustands überwiegend durch $[1 + 1' + 1]$ -Mischprozesse zustande kommt, während solche nach S_2 -Anregung nur eine untergeordnete Rolle spielen. Stattdessen resultiert der kurzlebige Signalbeitrag in diesem Fall größtenteils aus der $[1 + 2']$ -Ionisation des S_2 -Zustands, bei der die gleichen Rydberg-Zustände wie auch bei der Ionisation aus dem S_1 -Zustand involviert sind. Da die Photoelektronenverteilung nach dem Zeitnullpunkt der nach direkter S_1 -Anregung detektierten Energieverteilung entspricht (siehe Abbildung 4.5, links), kann die schnelle Zeitkonstante $\tau_1 < 1 \text{ ps}$ dem IC-Übergang in ebendiesen Zustand zugeordnet werden. Die sich anschließende Zeitkonstante τ_2 , die bei höherer Schwingungsanregung auf bis zu 55 ps abfällt, stellt dementsprechend den Übergang aus dem schwingungsangeregten S_1 -Zustand zurück in den elektronischen Grundzustand dar. Damit erfolgt die elektronische Relaxation des S_2 -Zustands hauptsächlich strahlungslos mittels des in Abbildung 4.6 dargestellten sequentiellen Mechanismus, was in Übereinstimmung mit den niedrigen Quantenausbeuten strahlender Desaktivierungsprozesse^[215,224] steht. Nach langen Verzögerungszeiten bildet sich bei Anregungen im Bereich des S_2 -Zustands ein konstanter Signaloffset mit einer breiten, unstrukturierten Photoelektronenverteilung aus. Aufgrund der Langlebigkeit des transienten Signals und der Abwesenheit der charakteristischen Banden der Rydberg-Zustände kommt dieses vermutlich durch Ionisation aus einem hoch schwingungsangeregten Triplett-Zustand zustande. Dies steht in Ein-

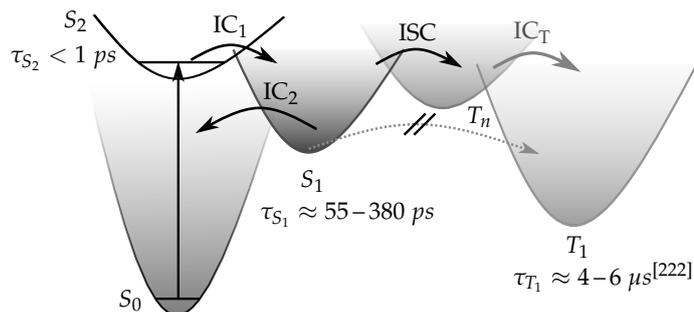


Abbildung 4.6 Vorgeschlagenes Relaxationsmodell nach S_2 -Anregung von Acenaphthylen. Den Hauptdesaktivierungspfad stellen zwei sequentielle IC-Übergänge (IC_1 und IC_2) zurück in den elektronischen Grundzustand dar. Bei ausreichender Schwingungsanregung des S_1 -Zustands gewinnt zusätzlich ein ISC-Übergang in die Triplett-Umgebung an Bedeutung.

klank mit der in den Studien von *A. Samanta* beobachteten Population des T_1 -Zustands nach Photoanregung mit 266 nm (S_2 , $+7518\text{ cm}^{-1}$),^[224] die als erstmaliger direkter Beweis eines ISC-Übergangs aus einem höher angeregten Singulett-Zustand interpretiert wurde. Für eine direkte Bevölkung der Triplett-Umgebung aus dem S_2 -Zustand müsste der $T_n \leftarrow S_2$ -Übergang jedoch mit dem schnellen $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang konkurrieren können. Dies erscheint angesichts der *El-Sayed*-Regeln,^[71] die für ISC-Übergänge zwischen Zuständen gleichen Charakters kleine Ratenkonstanten vorhersagen, jedoch eher unwahrscheinlich.

Ein alternatives Relaxationsmodell stellt stattdessen ein ISC-Übergang ausgehend vom schwingungsangeregten S_1 -Zustand gemäß Abbildung 4.6 dar. Dabei wird vermutlich zunächst ein elektronisch höher angeregter Triplett-Zustand T_n bevölkert, bevor durch IC-Desaktivierung innerhalb der Triplett-Umgebung (IC_T) letztendlich der T_1 -Zustand erreicht wird. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Population der Triplett-Umgebung nach direkter Anregung des S_1 -Zustands in den vorliegenden Experimenten nicht beobachtet werden konnte, sondern dafür eine energetische Barriere überwunden werden muss. Dies gelingt, wenn hochangeregte S_1 -Schwingungsmoden im Zuge der Desaktivierung des S_2 -Zustands bevölkert werden. Durch die Beteiligung von *out-of-plane*-Schwingungsmoden können formal *El-Sayed*-verbotene ISC-Übergänge dabei zusätzlich an Effizienz gewinnen,^[67] sodass diese mit dem $S_0 \leftarrow S_1$ -Übergang in Konkurrenz treten können. Die stärkere Ausprägung des Signaloffsets bei der Anregung mit 316.7 nm im Vergleich zur Anregung des S_2 -Origins mit 332.5 nm (siehe Abbildung 4.4) lässt zudem auf steigende ISC-Quantenausbeuten mit zunehmender S_1 -Schwingungsanregung schließen.

4.6 Fazit und Ausblick

In frequenz aufgelösten REMPI-Experimenten konnten die Schwingungsstrukturen der ersten beiden angeregten Singulett-Zustände in isoliertem Acenaphthylen aufgelöst werden. Im niederenergetischen Bereich ($E_{vib} < +1000 \text{ cm}^{-1}$) ähneln sich die S_1 - und S_2 -REMPI-Spektren und werden durch Übergänge in Schwingungsmoden, deren Aktivität vor allem in der Naphthalin-Einheit des Moleküls liegt, dominiert. Bei höheren Anregungsenergien zeigen sich hingegen Unterschiede, die auf die unterschiedlichen Charaktere der an den Übergängen beteiligten Molekülorbitale zurückzuführen sind. Anhand der kinetischen Energieverteilungen der Photoelektronen konnte gezeigt werden, dass die Multiphotonen-Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen über die intermediäre Besetzung energetisch hochliegender Rydberg-Zustände verläuft. Bei diesen handelt es sich sowohl nach Anregung des S_1 -, als auch des S_2 -Zustands um die Rydberg-Zustände der $3s$ -, der $3p$ - sowie möglicherweise der $3d$ -Serie.

Zeitaufgelöste Experimente offenbarten eine strahlungslose Desaktivierung des S_1 -Zustands, die mit einer von der Anregungsenergie abhängigen Zeitkonstante im Bereich von 55–380 ps erfolgt. Für den S_2 -Zustand konnte ein sequentielles Relaxationsmodell, in dem zunächst ein schneller Übergang in den S_1 -Zustand stattfindet, beobachtet werden. Die Zeitkonstante τ_1 dieses IC-Übergangs liegt vermutlich im Femtosekundenbereich und kann mit dem vorhandenen Setup daher nicht aufgelöst werden. Ein langlebiger, unstrukturierter Signaloffset in der transienten Photoelektronenverteilung deutet zudem auf einen Ionisationsbeitrag aus der Triplett-Umgebung, deren Population mit steigender Anregungsenergie an Effizienz zu gewinnen scheint, hin. Anders als von A. Samanta postuliert^[224] wird allerdings davon ausgegangen, dass der ISC-Übergang nicht direkt aus dem S_2 -, sondern stattdessen aus dem hoch schwingungsangeregten S_1 -Zustand stattfindet. Dies liegt in der Lebensdauer des S_2 -Zustands, die deutlich kürzer als bisher angenommen zu sein scheint, begründet.

Zur genaueren Aufklärung der Desaktivierung des S_2 -Zustands könnten Experimente mit Femtosekunden-Zeitauflösung in Kombination mit quantenchemischen Simulationen der photoinduzierten Dynamiken des Zustands beitragen. Zudem könnten auch durch Ionisation der Moleküle in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess weitere Einblicke in deren Relaxationsverhalten gewonnen werden, da dadurch die Population intermediärer Rydberg-Zustände umgangen werden kann und die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen somit direkt mit den zum Ionisationszeitpunkt besetzten elektronischen Zuständen korreliert. Aufgrund der niedrigen energetischen Lage des S_1 -Zustands (2.70 eV) und der Ionisierungsenergie von 8.22 eV^[201] ist dafür jedoch der Einsatz hochenergetischer Probe-Photonen von Nöten.

TOLAN

»» **E**inen weiteren Vertreter aromatischer Kohlenwasserstoffe stellt das ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte Tolan (Diphenylacetylen, $C_{14}H_{10}$) dar. Tolan ist D_{2h} -symmetrisch und besteht aus zwei Benzolringen, die über eine Acetylen-Einheit miteinander verknüpft sind. Es weist damit eine rigide Struktur auf und wird deswegen unter anderem als Linker in konjugierten Polymeren^[240,241] sowie als Baustein in Dendrimeren^[180,181] verwendet. Bei letzteren handelt es sich um organische Makromoleküle, die vielversprechende Eigenschaften für den Einsatz in elektronischen Bauteilen wie molekularen Schaltern^[242,243] oder Lichtantennen^[244,245] besitzen. Untersuchungen an aus Tolan-Monomereinheiten aufgebauten Phenylacetylen-Dendrimeren zeigten, dass die Struktur derer Absorptionsspektren nicht von der Größe der Dendrimeren abhängt.^[246,247] Dies wird auf lokale Anregungen der monomeren Bausteine, die damit als Photoantennen innerhalb der Dendrimerstruktur dienen, zurückgeführt. Daher ist das Verständnis der Photophysik dieser Monomereinheiten von elementarer Bedeutung, um die Eigenschaften besagter Systeme beschreiben zu können. Trotz zahlreicher theoretischer^[248–253] und spektroskopischer^[248,254–268] Untersuchungen sind bisher jedoch weder das Absorptions-, noch das Relaxationsverhalten von Tolan vollständig aufgeklärt. Daher sollten die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Gasphasenexperimente die photophysikalischen Eigenschaften des Moleküls weiter beleuchten und zu einem besseren Verständnis dieser beitragen. Ein Teil der im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurde bereits unter dem Titel „*A time-resolved photoelectron imaging study on isolated tolane: observation of the biradicalic 1A_u state*“^[179] veröffentlicht.

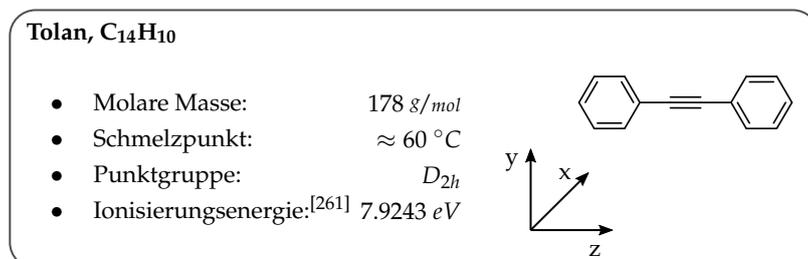


Abbildung 5.1 Grundlegende physikalische Eigenschaften und Strukturformel von Tolan ($C_{14}H_{10}$).

5.1 Absorptionsverhalten von Tolan

Das Absorptionsspektrum von isoliertem Tolan im Anregungsbereich um 4.4 eV setzt sich aus vibronischen Übergängen in verschiedene, eng benachbarte elektronische Zustände zusammen. Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)- und [2 + 2]-REMPI-Molekularstrahl-experimente ließen zunächst den Schluss zu, dass es sich dabei um drei Zustände mit Ursprüngen bei 34960 cm^{-1} (A_g -Symmetrie), $< 35051\text{ cm}^{-1}$ (B_{2u}) und 35248 cm^{-1} (B_{1u}) handelt.^[262] Da die Anregung des A_g -Zustands mit einem einzelnen Photon in der D_{2h} -Punktgruppe symmetrieverboten ist, wurde davon ausgegangen, dass die in den LIF-Experimenten beobachteten Banden Übergänge in den B_{2u} - und den B_{1u} -Zustand repräsentieren. Die Zuordnung erfolgte dabei basierend auf Progressionen niederfrequenter Torsionsschwingungen (T_0^2), die je nach Bande bei unterschiedlichen Schwingungsenergien ($+96$ und $+86\text{ cm}^{-1}$) auftraten und sich daher zur Identifikation der zugehörigen elektronischen Zustände eigneten.^[262] Neuere, hochauflösendere LIF-Studien von *D. Borst et al.*^[263] zeigten jedoch, dass die Banden innerhalb des Absorptionsspektrums von Tolan durch Übergänge in nur zwei elektronisch angeregte Zustände, einen A_g - und einen B_{1u} -Zustand, zustande kommen. Bei den vorher dem B_{2u} -Zustand zugeordneten Banden handelt es sich laut den Autoren stattdessen um b_{1u} -Schwingungsmoden des A_g -Zustands, die durch vibronische Kopplung mit dem B_{1u} -Zustand optische Aktivität erlangen. Dies wurde aus den Rotationsstrukturen von vier intensiven Banden bei 35051 (*a*), 35248 (*A*), 35281 (*b*) und 35589 cm^{-1} (*B*) (siehe Abbildung 5.2) geschlussfolgert. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Banden *A* und *B* sowie die Banden *a* und *b* den gleichen elektronischen Zuständen angehören und der der Bande *B* zugehörige vibronische Zustand b_{1u} -Symmetrie besitzt.^[263]

Trotz unterschiedlicher Interpretationen wird in beiden LIF-Studien davon ausgegangen, dass die bei 34960 cm^{-1} beobachtete zwei-Photonen-aktive Bande^[262] den Ursprung des A_g -Zustands darstellt.^[262,263] Die Lage des B_{1u} -Origins ist hingegen nicht abschließend geklärt. *K. Okuyama et al.*^[262] gehen davon aus, dass dieser bei 35248 cm^{-1} liegt und von der Bande *A* repräsentiert wird. Die Bande *B* würde damit einer a_g -Schwingungsmode des B_{1u} -Zustands ($+341\text{ cm}^{-1}$) entsprechen, wohingegen *a* und *b* verschiedenen b_{1u} -Moden des A_g -Zustands zuzuordnen wären ($+91\text{ cm}^{-1}$ und $+321\text{ cm}^{-1}$). Dieses Modell (siehe Tabelle 5.1, Zuordnung ①) wird auch von *D. Borst et al.*^[263] in Betracht gezogen, alternativ dazu wird allerdings eine weitere Zuordnung (②), welche die Bande *a* als Origin des B_{1u} -Zustands definiert, vorgeschlagen. Gemäß dieser wäre *b* eine a_g -Schwingungsmode dieses Zustands ($+230\text{ cm}^{-1}$) und die beiden intensiven Banden *A* und *B* stattdessen b_{1u} -Schwingungsmoden des A_g -Zustands ($+288\text{ cm}^{-1}$ und $+629\text{ cm}^{-1}$). Diese Unklarheit erschwert die Zuordnung der ein-Photonen-aktiven Banden und damit die Interpretation des Absorptionsspektrums von Tolan erheblich. Daher wurden im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente frequenz aufgelöste [1 + 1]- und [2 + 2]-REMPI-Spektren aufgenommen und zudem die kinetische Energieverteilung der

Tabelle 5.1 Energien^[262] und mögliche Zuordnungen^[263] der in den LIF-Spektren von Tolan auftretenden Absorptionsbanden *a*, *A*, *b* und *B*. Der Ursprung des ein-Photonen-inaktiven A_g -Zustands liegt bei 34960 cm^{-1} .^[262]

Energie / cm^{-1}	35051 (<i>a</i>)	35248 (<i>A</i>)	35281 (<i>b</i>)	35589 (<i>B</i>)
Zuordnung ①	$A_g, +91\text{ cm}^{-1}$	B_{1u} -Origin	$A_g, +321\text{ cm}^{-1}$	$B_{1u}, +341\text{ cm}^{-1}$
Zuordnung ②	B_{1u} -Origin	$A_g, +288\text{ cm}^{-1}$	$B_{1u}, +230\text{ cm}^{-1}$	$A_g, +629\text{ cm}^{-1}$

Photoelektronen nach Anregung verschiedener vibronischer Zustände bestimmt. Daraus kann die Schwingungsenergieverteilung innerhalb der kationischen Spezies berechnet werden, die anhand des FC-Prinzips wiederum Rückschlüsse auf die Schwingungsenergie des initial angeregten vibronischen Zustands erlaubt. Dadurch sollte die Bestimmung der Nullpunktsenergien der elektronischen Zustände und letztendlich die Zuordnung der detektierten Absorptionsbanden ermöglicht werden.

5.1.1 Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente

Zur Detektion der ein-Photonen-aktiven Banden wurden die Moleküle, deren Ionisierungsenergie 7.9243 eV ^[261] beträgt, zunächst im Bereich um 4.4 eV angeregt und in einem $[1 + 1]$ -REMPI-Prozess ionisiert. Das so erhaltene schwingungsaufgelöste Absorptionsspektrum ist zusammen mit dem von *K. Okuyama et al.* aufgenommenen LIF-Spektrum^[262] in Abbildung 5.2 dargestellt. Die beiden Spektren zeigen im niederenergetischen Bereich eine ähnliche Struktur, wobei die einzelnen Absorptionsbanden im LIF-Spektrum allerdings deutlich besser aufgelöst sind. Dies ist auf die schmalere Bandbreite des in den LIF-Experimenten verwendeten *ns*-Lasers ($\bar{\nu} \approx 1\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu der des vorliegenden *ps*-Lasersystem ($\bar{\nu} \approx 20\text{ cm}^{-1}$) zurückzuführen. Der intensive Peak *A*, der in den Experimenten von *K. Okuyama et al.* als Ursprung des B_{1u} -Zustands angesehen und bei einer Anregungsenergie von 35248 cm^{-1} detektiert wurde,^[262] liegt in den vorliegenden Experimenten bei 35238 cm^{-1} , was im Rahmen des spektralen Auflösungsvermögens eine gute Übereinstimmung darstellt. Deutliche Unterschiede zwischen beiden Spektren ergeben sich jedoch bei höheren Anregungsenergien. Im REMPI-Spektrum treten in diesem Bereich einige intensive Übergänge, die weder mittels Fluoreszenz-Detektion in LIF-Experimenten,^[262,263] noch in $[1 + 1]$ -REMPI-Experimenten mit *ns*-Laserpulsen^[262] beobachtet werden konnten, auf. Dies deutet darauf hin, dass mit steigender Anregungsenergie ein nicht-radiativer Desaktivierungsprozess an Bedeutung gewinnt und sich die Lebensdauer der vibronisch angeregten Zustände dadurch deutlich verkürzt.

Da die Anregung des A_g -Zustands mit einem einzelnen Photon innerhalb der D_{2h} -Punktgruppe symmetrieverboten ist, wurden die Moleküle zur Untersuchung dieses Zustands in einem $[2 + 2]$ -REMPI-Prozess ionisiert. Dabei wurde das in Abbildung 5.2 (oben) dargestellte REMPI-Spektrum erhalten. Der Ursprung des A_g -Zustands wurde bei einer

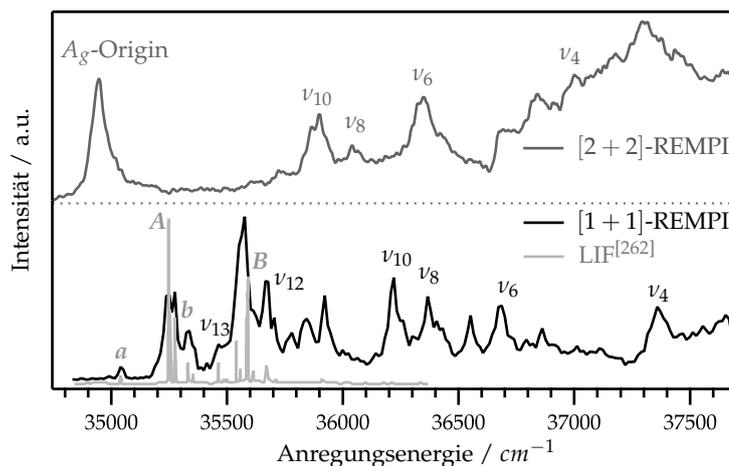


Abbildung 5.2 Darstellung des [1 + 1]- und des [2 + 2]-REMPI-Spektrums sowie des literaturbekannten LIF-Spektrums^[262] von Tolan. Dem Origin des A_g - und dem des B_{1u} -Zustands wurden die Banden bei 34946 und 35238 cm^{-1} zugewiesen, die Zuordnung höherenergetischer Signale basiert auf den LIF-Experimenten^[262] sowie quantenchemischen Berechnungen (siehe Tabelle 5.2).

Energie von 34946 cm^{-1} gefunden, was ebenso wie die Energien einiger vibronischer Übergänge (siehe Tabelle 5.2) mit den literaturbekannten Daten von *K. Okuyama et al.*^[262] übereinstimmt. Der Vergleich zwischen [1 + 1]- und [2 + 2]-REMPI-Spektrum zeigt, dass die einzelnen Banden nur in jeweils einem der beiden Spektren auftreten und damit das Ausschluss-Prinzip erfüllen. Dieses gilt für inversionssymmetrische Moleküle und besagt, dass Einphotonen-Anregungen aus dem totalsymmetrischen Grundzustand in Zustände mit u -Symmetrie erlaubt, in Zustände mit g -Symmetrie hingegen verboten sind. Für Zweiphotonen-Anregungen gilt das genaue Gegenteil, sodass nur Übergänge in g -Zustände auftreten und die Spektren sich deshalb gegenseitig ausschließen. Dies unterstützt die Interpretation von *D. Borst et al.*, wonach sich das Einphotonen-Absorptionsspektrum von Tolan aus Übergängen in totalsymmetrische a_g -Schwingungsmoden des B_{1u} -Zustands sowie b_{1u} -Moden des A_g -Zustands, die damit jeweils b_{1u} -symmetrische vibronische Zustände darstellen, zusammensetzt.^[263] Da die Zuordnung der Banden zu den jeweiligen elektronischen Zuständen sowie die Lage derer energetischer Ursprünge bisher jedoch nicht abschließend geklärt ist, wurden im nächsten Schritt einzelne vibronische Übergänge in Photoelektronen-Imaging-Experimenten untersucht.

5.1.2 Spektral aufgelöstes Photoelektronenimaging

Im Rahmen dieser wurden die Tolan-Moleküle bei den Energien der Banden *a* (35040 cm^{-1}) und *A* (35248 cm^{-1}) angeregt und in einem [1 + 1]-REMPI-Prozess ionisiert. Diese Anregungsenergien wurden gewählt, da laut *D. Borst et al.* potentiell beide Banden als Origin des B_{1u} -Zustands infrage kommen.^[263] Aus der gemessenen kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen kann mit der Photonenenergie und der Ionisierungsenergie

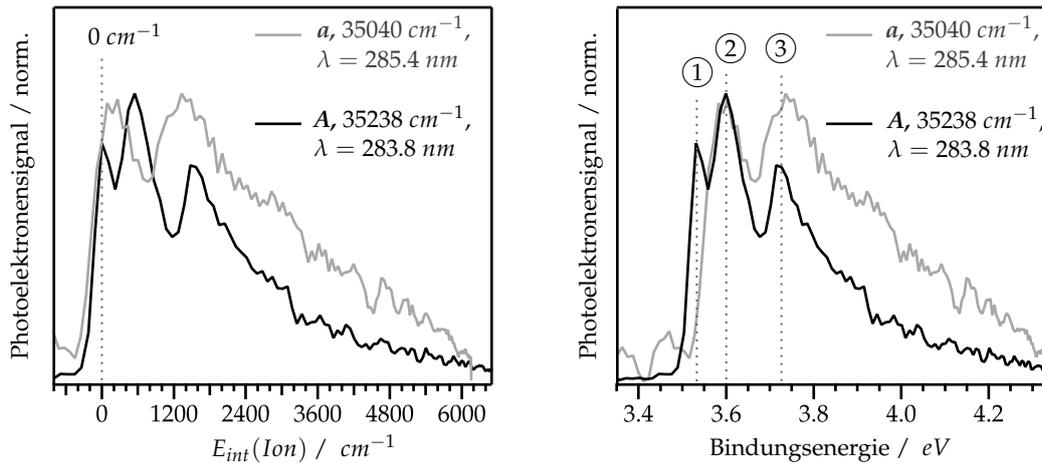


Abbildung 5.3 Links: Interne Energieverteilungen der Kationen nach $[1 + 1]$ -Ionisation der Moleküle mit $\lambda = 285.4$ (a) und $\lambda = 283.8$ nm (A). Rechts: Bindungsenergien der im Zuge der Photoanregung populierte vibronischen Zustände. Die Berechnung erfolgte basierend auf der gemessenen kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen.

der Moleküle (7.9243 eV^[261]) die interne Energie $E_{int}(Ion)$ der entstehenden Kationen berechnet werden. Basierend auf dem FC-Prinzip (siehe Kapitel 1.3.3) sollten Übergänge zwischen gleichen Schwingungsniveaus ($\Delta\nu = 0$) bevorzugt auftreten. Daher sollte anhand der Schwingungsenergie der ionischen Spezies zwischen Ionisationen aus Schwingungsgrundzuständen ($\nu = 0$) und angeregten Schwingungszuständen ($\nu > 0$) innerhalb eines elektronisch angeregten Zustands unterschieden werden können. Der Vergleich der bei beiden Anregungsenergien erhaltenen Photoelektronenspektren (siehe Abbildung 5.3, links) zeigt, dass im Falle der Anregung der Bande A ein deutlicher Peak bei $E_{int}(Ion) \approx 0$ cm^{-1} auftritt, wohingegen das erste Maximum des der Bande a zugehörigen Spektrums bei $E_{int}(Ion) > 0$ cm^{-1} liegt. Dies deutet darauf hin, dass die Bande A den Ursprung des B_{1u} -Zustands, die Bande a hingegen eine b_{1u} -Schwingungsmode des A_g -Zustands darstellt.

Unter der Annahme, dass die Schwingungsenergie der angeregten Zustände während der Ionisation annähernd erhalten bleibt, kann die Bindungsenergie der elektronischen Zustände, aus denen die Ionisation stattfindet, berechnet werden. Wie dem rechten Panel von Abbildung 5.3 zu entnehmen ist, ergeben sich für die Banden ② und ③ in beiden Spektren jeweils gleiche Bindungsenergien, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Signale aus Ionisationen aus dem gleichen elektronischen Zustand resultieren. Da die Bande a energetisch unterhalb des B_{1u} -Origins (A) liegt, muss es sich dabei um den A_g -Zustand handeln. Nach Anregung von A tritt zudem ein zusätzliches Signal ①, das auf den $0 \leftarrow 0$ -Übergang in den vibronischen Grundzustand des Ions zurückzuführen ist und damit der Bindungsenergie des B_{1u} -Zustands entspricht, auf. Demzufolge enthält die Photoelektronenverteilung nach Anregung des B_{1u} -Origins sowohl Beiträge der Ionisation aus dem B_{1u} -, als auch aus dem A_g -Zustand. Es muss daher davon ausgegangen werden,

dass eine selektive Anregung einzelner vibronischer Moden des B_{1u} -Zustands mit dem vorhandenen Lasersetup nicht möglich ist. Der Vergleich der beiden Photoelektronenspektren zeigt weiterhin, dass die relative Intensität des Signals ② im Vergleich zum Signal ③ nach Anregung der Bande A stärker als nach Anregung der Bande a ausgeprägt ist. Dies ist möglicherweise auf einen zusätzlichen Beitrag des Übergangs aus dem B_{1u} -Origin in eine Schwingungsmoden des kationischen Grundzustands, deren Energie in *Zero Electron Kinetic Energy*-Experimenten (ZEKE) auf 259 cm^{-1} bestimmt wurde,^[261] zurückzuführen.

5.1.3 Diskussion

Die Photoelektronen-Imaging-Experimente lassen in Kombination mit den rotationsaufgelösten LIF-Experimenten von *D. Borst et al.*^[263] den Schluss zu, dass es sich bei der als A bezeichneten Bande bei 35238 cm^{-1} um den Origin des B_{1u} -Zustands handelt. Darauf basierend können die im $[1 + 1]$ -REMPI-Spektrum beobachteten Übergänge nun einzelnen vibronischen Zuständen zugeordnet werden (siehe Tabelle 5.2). Im niederenergetischen Bereich wird das Spektrum von den literaturbekannten Signalen^[262,263] a, b, A und B dominiert. Letztere werden von weiteren Banden bei $+100\text{ cm}^{-1}$ und $+101\text{ cm}^{-1}$ begleitet. In den LIF-Experimenten wurden diese bei jeweils $+96\text{ cm}^{-1}$ gefunden und Übergängen in den ersten Oberton T_0^2 der Phenyl-Torsionsschwingung zugeordnet.^[261] Die Schwingungsenergie der Fundamentalen dieser a_u -symmetrischen Mode wurde mittels quantenchemischer TD-DFT-Rechnungen ($\omega\text{B97xD}^{[269]}/\text{cc-pVDZ}^{[270]}$) auf 63 cm^{-1} bestimmt. Da davon ausgegangen werden kann, dass Übergänge in die T_0^2 -Mode auch in Kombination mit den übrigen Banden auftreten, sind solche vermutlich für die Verbreiterung der Banden und das konstante Hintergrundsignal innerhalb des $[1 + 1]$ -REMPI-Spektrums verantwortlich. Die im höherenergetischen Bereich des Spektrums auftretenden Banden können auf Übergänge in totalsymmetrische a_g -Schwingungsmoden des B_{1u} -Zustands sowie deren Kombinationen zurückgeführt werden. Eine mögliche, auf TD-DFT-Rechnungen basierende Zuordnung ist zusammen mit den berechneten Schwingungsenergien, die in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten stehen, in Tabelle 5.2 aufgeführt. Bei den Schwingungsmoden handelt es sich hauptsächlich um Deformationsschwingungen der Phenyl-Einheiten sowie um die symmetrische Streckschwingung entlang der zentralen $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung ($\nu_4, +2120\text{ cm}^{-1}$).

Nicht abschließend geklärt werden kann der Ursprung der Bande B , da Tolan gemäß den TD-DFT-Rechnungen im betrachteten Energiebereich ($+339\text{ cm}^{-1}$) keine totalsymmetrischen Schwingungen aufweist. Prinzipiell könnte das Signal aus einem Übergang in eine durch vibronische Kopplung aktive b_{1u} -Mode des A_g -Zustands stammen, allerdings zeigten die rotationsaufgelösten LIF-Experimente von *D. Borst et al.*, dass die Banden A und B Übergänge in den gleichen elektronischen Zustand darstellen.^[263] Die im Rahmen

Tabelle 5.2 Auflistung der Energien der in den REMPI-Spektren detektierten Absorptionsbanden. Die mögliche Zuordnung basiert auf der Literatur^(a,[262]) sowie auf quantenchemischen Berechnungen^(b) der Schwingungsenergien der totalsymmetrischen Moden des B_{1u} -Zustands (TD-DFT/ ω B97xD^[269]/ cc -pVDZ^[270]). Die Energien wurden mit dem Programm *Gaussian 09*^[239] berechnet und mit einem Faktor von 0.971 skaliert.

Zuordnung	[1 + 1]-REMPI		[2 + 2]-REMPI	
	Experiment [cm^{-1}]	Literatur ^(a,[262]) / TD-DFT ^(b) [cm^{-1}]	Experiment [cm^{-1}]	Literatur ^(a,[262]) [cm^{-1}]
A_g -Origin	–	–	34946	34960
a	-198	-197 ^(a)	–	–
A, B_{1u} -Origin	35238	35248 ^(a)	–	–
b	+37	+33 ^(a)	–	–
$A + T_0^2$	+100	+96 ^(a)	–	–
ν_{13}	+225	+255 ^(b)	–	–
B	+339	+341 ^(a)	–	–
$B + T_0^2$	+440	+437 ^(a)	–	–
ν_{12}	+684	+684 ^(b)	–	–
Abbruch der Fluoreszenz ^[262,263]				
ν_{10}	+983	+968 ^(b)	+956	+946 ^(a)
ν_8	+1128	+1125 ^(b)	+1098	+1100 ^(a)
$B + \nu_{10}$	+1314	–	–	–
ν_6	+1448	+1443 ^(b)	+1400	+1413 ^(a)
$2 \nu_{10}$	–	–	+1897	–
ν_4	+2120	+2119 ^(b)	+2054	+2069 ^(a)
$\nu_6 + \nu_{10}$	–	–	+2358	+2360 ^(a)
$\nu_4 + \nu_{10}$	+3106	–	+3003	–

der vorliegenden Arbeit erzielten Resultate legen zudem die Vermutung nahe, dass es sich bei der Bande A um den Ursprung des B_{1u} -Zustands handelt. Da die selektive Anregung einzelner Banden mit dem vorhandenen ps -Lasersystem mit zunehmender Zustandsdichte nur eingeschränkt möglich ist (siehe Kapitel 5.1.2), kann eine eindeutige Zuordnung von B basierend auf den Photoelektronen-Imaging-Experimenten nicht erfolgen. Eine Möglichkeit hierzu böte die Ionisation der Moleküle mit schmalbandigen ns -Laserpulsen in Kombination mit VMI-Detektion der Photoelektronen. Dadurch könnten auch eng benachbarte vibronische Zustände selektiv angeregt und anhand der kinetischen Energieverteilungen Rückschlüsse auf die Schwingungsenergie der zugehörigen elektronischen Zustände gezogen werden.

Die im [2 + 2]-REMPI-Spektrum (siehe Abbildung 5.2) enthaltenen Banden entsprechen Übergängen in totalsymmetrische Schwingungsmoden des A_g -Zustands. Da diese bei ähnlichen Schwingungsenergien wie die im [1 + 1]-REMPI-Spektrum beobachteten Banden auftreten, handelt es sich dabei möglicherweise um Übergänge in die gleichen Mo-

lekülschwingungen (ν_{10} , ν_8 , ν_6 und ν_4 , siehe Tabelle 5.2) sowie deren Kombinationen. Für den A_g -Zustand liegen jedoch keine berechneten Schwingungsenergien vor, weswegen darüber keine finale Aussage getroffen werden kann. Das vergleichsweise starke Hintergrundsignal des [2 + 2]-REMPI-Spektrums, das vermutlich durch nichtresonante Ionisationsprozesse aufgrund hoher Pulsintensitäten und der notwendigerweise starken Strahlfokussierung zustande kommt, erschwert die Zuordnung einzelner Banden zudem zusätzlich.

5.2 Relaxationsverhalten von Tolan

Der auffälligste Unterschied zwischen dem aufgenommenen $[1 + 1]$ -REMPI- und den literaturbekannten LIF-Spektren^[262,263] von Tolan liegt darin, dass Absorptionsbanden mit Energien oberhalb von etwa 35600 cm^{-1} in letzteren nicht enthalten sind. Daraus kann geschlossen werden, dass mit zunehmender Schwingungsanregung des B_{1u} -Zustands ein nichtradiativer Relaxationsprozess an Bedeutung gewinnt und letztendlich gegenüber der strahlenden Desaktivierung via Fluoreszenz dominiert. Dieses Verhalten bildete die Grundlage zahlreicher theoretischer^[248,250–253] und spektroskopischer^[259,260,264–268] Studien, deren Ziel in der Aufklärung der Relaxation des optisch aktiven B_{1u} -Zustands bestand. Temperaturabhängige TA-Messungen^[259] zeigten, dass die Lebensdauer des Zustands bei 123 K im ns -Bereich liegt, während bei Raumtemperatur ein Wert von lediglich 8 ps gefunden wurde. Anhand eines transienten Signals, das parallel zur Desaktivierung des B_{1u} -Zustands ansteigt und eine Lebensdauer von etwa 200 ps aufweist, wurde auf einen sequentiellen Relaxationsmechanismus, an dessen Ende die Population eines langlebigen Triplett-Zustands steht, geschlossen.^[259] Struktursensitivere IR-^[266,267] und Raman-Experimente^[260,264,265,267] konnten das postulierte Relaxationsmodell bestätigen und anhand der Schwingungsfrequenz der zentralen C-C-Bindung weitere Einblicke in die Struktur der involvierten Zustände liefern: Direkt nach Anregung des B_{1u} -Zustands liegt die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungsenergie bei 2099 cm^{-1} ,^[264,265] bei langen Verzögerungszeiten ($> 100\text{ ns}$) hingegen bei 1970 cm^{-1} .^[260] Damit ist die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungsstärke sowohl im B_{1u} -, als auch im final populierte Triplett-Zustand im Vergleich zu Tolan-Molekülen im elektronischen Grundzustand (2223 cm^{-1} ^[271,272]) zwar etwas herabgesetzt, liegt allerdings immer noch im Bereich von $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen. Im Gegensatz dazu wurden bei mittleren Verzögerungszeiten transiente Signale bei deutlich niedrigeren Energien von $1550–1580\text{ cm}^{-1}$ ^[264,265] und damit im $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungsbereich gefunden. Anhand ihres Zeitverhaltens wurden diese dem intermediär populierte Zustand zugeordnet und daraus eine Stilben-ähnliche, C_{2h} -symmetrische *trans-bent*-Struktur dieses Zustands abgeleitet (siehe Abbildung 5.4, rechts). Quantenchemische Berechnungen konnten schließlich einen A_u -Zustand mit einem energetischen Minimum bei besagter Geometrie identifizieren.^[250–253] Die Potentialfläche dieses Zustands und die des B_{1u} -Zustands

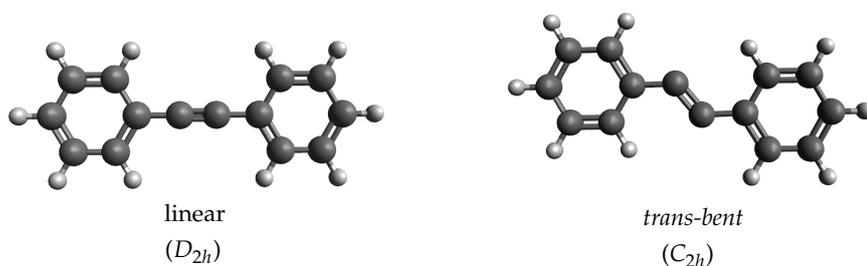


Abbildung 5.4 Molekülstrukturen von Tolan in linearer D_{2h} - und gewinkelter (*trans-bent*) C_{2h} -Geometrie.

überschneiden sich 0.17 eV oberhalb des B_{1u} -Origins,^[250,252] womit zur Population des A_u - aus dem B_{1u} -Zustand eine energetische Barriere überwunden werden muss. Dadurch kann sowohl die temperaturabhängige Lebensdauer des B_{1u} -Zustands,^[259] als auch die bei höheren Anregungsenergien ausbleibende Fluoreszenz^[262,263] erklärt werden. Trotz der zahlreichen Untersuchungen des Relaxationsverhaltens von Tolan wurden bisher allerdings keine zeitaufgelösten Studien an isolierten Molekülen durchgeführt. In Kombination mit dem durchstimmbaren *ps*-Lasersystem boten die im Folgenden vorgestellten zeitaufgelösten TOF-MS-Experimente daher erstmals die Möglichkeit, die Desaktivierung des B_{1u} -Zustands gezielt in Abhängigkeit von dessen Schwingungsenergie zu untersuchen. Durch VMI-Detektion der Photoelektronen sollten zudem weitere Informationen über den intermediär besetzten *trans-bent*-Zustand gewonnen und ein Vergleich mit bereits vorhandenen quantenchemischen Rechnungen^[250–253] ermöglicht werden.

5.2.1 Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente

Zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens der ein-Photonen-aktiven vibronischen Zustände wurden einige der in den REMPI-Experimenten identifizierten Banden angeregt und in einem $[1 + 1']$ -Ionisationsprozess mit einer Probe-Wellenlänge von 263.5 nm ionisiert. Durch Variation der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Pulsen wurden die zeitlichen Entwicklungen der Ionensignale, von denen einige in Abbildung 5.5 dargestellt sind, erhalten. Aus diesen konnten durch Anfitten der Datenpunkte mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion die Lebensdauern τ der einzelnen vibronischen Zustände bestimmt werden. Während bei Anregungsenergien von bis zu 700 cm^{-1} oberhalb des B_{1u} -Origins (Bande A, 35238 cm^{-1}) Lebensdauern im *ns*-Bereich gefunden werden,

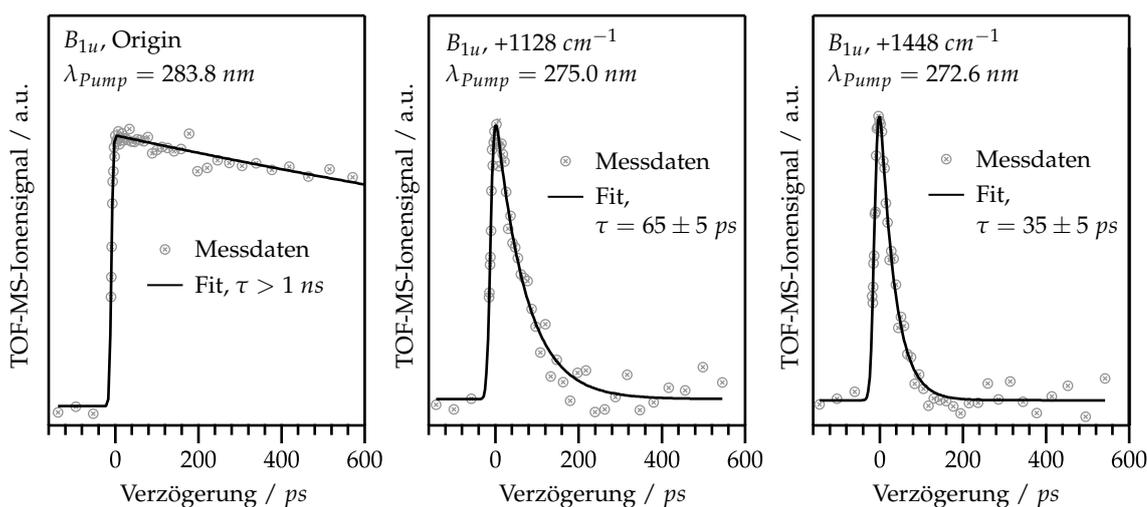


Abbildung 5.5 Zeitentwicklung des TOF-MS-Ionensignals nach Anregung verschiedener vibronischer Zustände und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon. Die Zeitkonstanten τ wurden aus Fits mit monoexponentiellen Zerfallsfunktionen erhalten.

fällt das transiente Signal bei höherer Anregung deutlich schneller ab, sodass sich die Lebensdauer auf bis zu 35 ps ($+1448 \text{ cm}^{-1}$, ν_6) verringert. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den LIF-Experimenten,^[262,263] in denen niederfrequente Schwingungsmoden hohe Fluoreszenz-Quantenausbeuten und damit lange Lebensdauern zeigten, höher angeregte vibronische Zustände ebenso wie in mit *ns*-Laserpulsen durchgeführten REMPI-Experimenten^[262] hingegen jedoch nicht detektiert werden konnten.

Wie in Abbildung 5.5 außerdem zu sehen ist, fällt das transiente TOF-MS-Ionensignal bei längeren Verzögerungszeiten auf das Ausgangsniveau zurück. Ein solches monoexponentielles Verhalten deutet auf einen einstufigen Relaxationsmechanismus hin und steht damit im Widerspruch zu der in Flüssigphasen-Experimenten gefundenen sequentiellen Desaktivierung des B_{1u} -Zustands.^[259,264–268] Die Diskrepanz kann möglicherweise damit erklärt werden, dass die Energie eines 263.5 nm Probe-Photons nicht ausreicht, um weitere nach der B_{1u} -Desaktivierung bevölkerte Zustände zu ionisieren. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente mit 351 nm als Probe-Wellenlänge durchgeführt. Die Energie eines einzelnen Probe-Photons ist damit zwar kleiner als in den 263.5 nm Experimenten, allerdings besteht aufgrund der höheren Pulsenergien der dritten Harmonischen des Laser setups die Möglichkeit, die angeregten Moleküle in Multiphotonen-Ionisationsprozessen zu ionisieren, wie einige bereits vorgestellte Experimente (siehe Kapitel 3.3 und 4.4) zeigen.

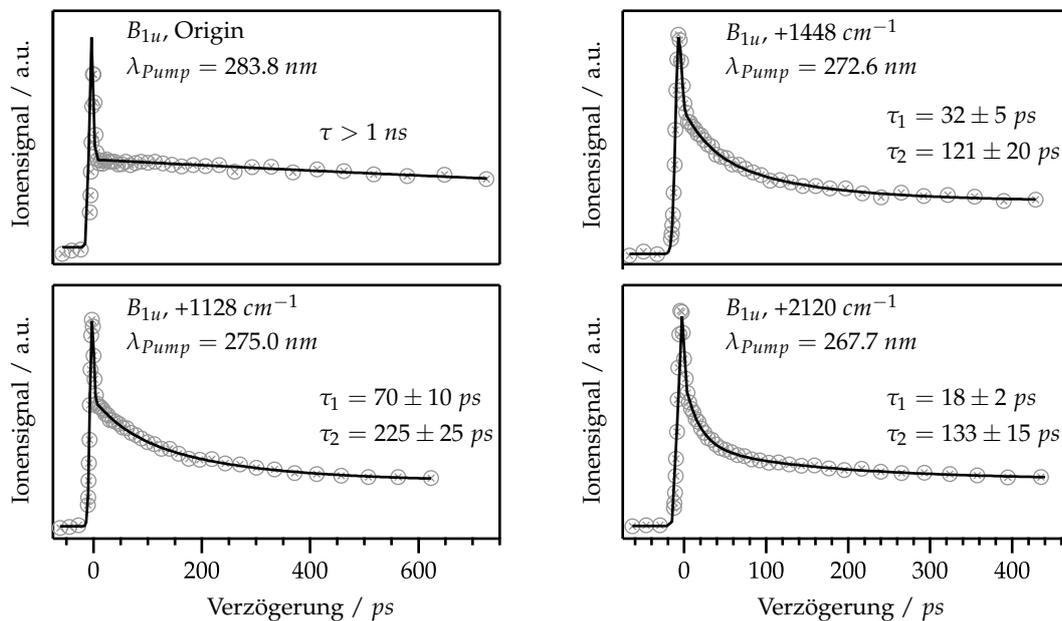


Abbildung 5.6 Zeitentwicklung des TOF-MS-Ionensignals nach Anregung verschiedener Schwingungsmoden des B_{1u} -Zustands und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 wurden aus Fits mit biexponentiellen Zerfallsfunktionen mit einem zusätzlichen IRF-Beitrag am Zeitnullpunkt sowie einem Signaloffset bei längeren Verzögerungszeiten erhalten.

Tabelle 5.3 Zusammenstellung der Zeitkonstanten, die aus den zeitaufgelösten TOF-MS-Experimenten mit Probe-Wellenlängen von 263.5 und 351 nm erhalten wurden.

Anregungsenergie / cm^{-1}	$\lambda_{Probe} = 263.5 \text{ nm}$	$\lambda_{Probe} = 351 \text{ nm}$	
	τ / ps	τ_1 / ps	τ_2 / ps
-198 (<i>a</i>)	> 1 ns	>1 ns	
35238 (<i>A</i>)	> 1 ns	>1 ns	
+339 (<i>B</i>)	> 1 ns	>1 ns	
+440 (<i>B</i> + T_0^2)	> 1 ns	>1 ns	
+684 (ν_{12})	> 1 ns	>1 ns	
Abbruch der Fluoreszenz ^[262,263]			
+983 (ν_{10})	162 ± 10	160 ± 10	–
+1128 (ν_8)	65 ± 5	70 ± 10	225 ± 25
+1314 (<i>B</i> + ν_{10})	46 ± 5	37 ± 5	188 ± 20
+1448 (ν_6)	35 ± 5	32 ± 5	121 ± 20
+2120 (ν_4)	–	18 ± 2	133 ± 15
+3106 ($\nu_4 + \nu_{10}$)	–	10 ± 2	153 ± 15

Die in Abbildung 5.6 dargestellten zeitabhängigen TOF-MS-Ionensignale weisen am Zeitnullpunkt einen IRF-Beitrag auf, der aufgrund seiner temporalen Breite von etwa 4 ps auf die Ionisation der Moleküle durch Mischprozesse zurückzuführen ist. Während bei der Anregung von Banden in der Nähe des B_{1u} -Origins – in Analogie zu den 263.5 nm Experimenten – Lebensdauern im ns-Bereich erhalten werden, tritt im Bereich höherer Anregungsenergien ein deutlich verändertes Zeitverhalten zu Tage: Hier zeigt sich ein biexponentieller Signalabfall mit einer ersten Zeitkonstante τ_1 , deren Wert den in den 263.5 nm Experimenten gefundenen Lebensdauern des B_{1u} -Zustands entspricht, und einer zweiten Zeitkonstante τ_2 , die relativ unabhängig von der Anregungsenergie im Bereich von 100–200 ps liegt (siehe Tabelle 5.3). Die Zeitentwicklung steht damit in Einklang mit der in Lösung gefundenen sequentiellen B_{1u} -Desaktivierung,^[259,264–268] an deren Ende schließlich ein langlebiger Triplet-Zustand besetzt wird. Die Ionisation aus diesem Zustand wird innerhalb der vorliegenden Experimente durch den konstanten Signaloffset bei langen Verzögerungszeiten repräsentiert.

5.2.2 Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging

Um detailliertere Informationen über die an der Relaxation beteiligten Zustände zu erlangen, wurden einige der ein-Photonen-aktiven Banden angeregt und sowohl mit 263.5 nm, als auch mit 351 nm Probe-Photonen ionisiert. Durch Detektion der Photoelektronen in zeitaufgelösten VMI-Experimenten konnten zweidimensionale transiente Photoelektronenmaps erhalten werden. Da diese im Falle der Ionisation mit 263.5 nm Photonen keine zusätzlichen Informationen enthielten, wird auf die diesbezüglichen Experimente im

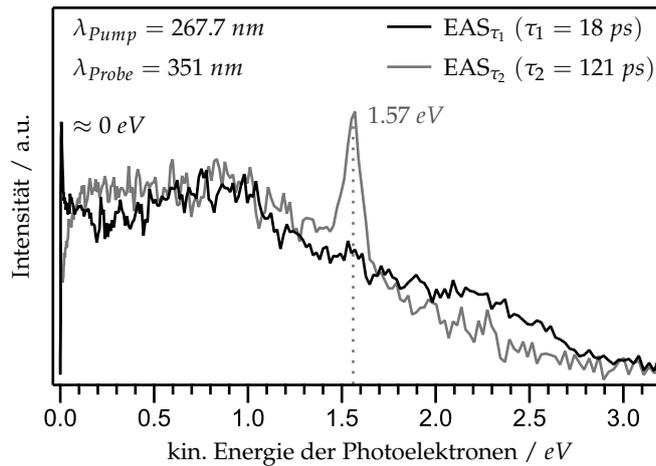


Abbildung 5.7 Darstellung der aus den globalen Fits des transienten Photoelektronensignals erhaltenen EAS bei einer Anregungswellenlänge von 267.7 nm ($\nu_4, +2120 \text{ cm}^{-1}$) und einer Ionisationswellenlänge von 351 nm .

Folgenden jedoch nicht näher eingegangen. Stattdessen wird auf die Zusatzinformationen (engl.: *Supplementary Information, SI*) zur bereits veröffentlichten Studie,^[179] in denen die relevanten Messdaten enthalten sind, verwiesen.

Die durch Ionisation mit 351 nm Pulsen erhaltenen Photoelektronenmaps wurden einem globalen Fit unterzogen, wobei basierend auf den TOF-MS-Experimenten und literaturbekannten Daten^[259,264–268] ein zweistufiges, sequentielles Relaxationsmodell in einen langlebigen Zustand vorgegeben wurde. Bei einer Anregungswellenlänge von 267.7 nm ($\nu_4, +2120 \text{ cm}^{-1}$) lieferte der globale Fit Zeitkonstanten von $\tau_1 = 18$ und $\tau_2 = 121 \text{ ps}$, was in exzellenter Übereinstimmung mit den aus den TOF-MS-Experimenten erhaltenen Werten von 18 und 133 ps steht. Die zugehörigen *Evolution Associated Spectra* EAS_{τ_1} und EAS_{τ_2} , die der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen bei der Ionisation aus den zu den jeweiligen Verzögerungszeiten besetzten Zuständen entsprechen,^[153] sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Da die Energie des B_{1u} -Origins bei 4.37 eV liegt und die Probe-Photonenenergie 3.53 eV beträgt, ist die Gesamtphotonenenergie eines $[1 + 1']$ -REMPI-Prozesses minimal kleiner als die Ionisierungsenergie ($\approx 7.92 \text{ eV}$)^[261] der Moleküle. Aufgrund des *Stark*-Effekts^[273] sollte jedoch auch die Ionisation mit nur einem Probe-Photon und damit die Erzeugung sogenannter Schwellenphotoelektronen mit $E_{kin} \approx 0 \text{ eV}$ möglich sein. Geht man davon aus, dass die Schwingungsenergie des zunächst angeregten B_{1u} -Zustands im Zuge der Ionisation annähernd erhalten bleibt, sollten diese unabhängig von der verwendeten Anregungsenergie gebildet werden. Dies bestätigt sich durch den schmalen Peak bei $E_{kin} \approx 0 \text{ eV}$ innerhalb des in Abbildung 5.7 zu sehenden EAS_{τ_1} , welches die Energieverteilung der Photoelektronen bei der Ionisation aus dem schwingungsangeregten B_{1u} -Zustand darstellt. Aufgrund des unstrukturierten Signals, das bis zu kinetischen Energien von etwa 3 eV reicht, kann allerdings davon ausgegangen werden, dass der Großteil der Ionisation aus dem B_{1u} -Zustand über Multiphotonen-Ionisationsprozesse erfolgt. Das

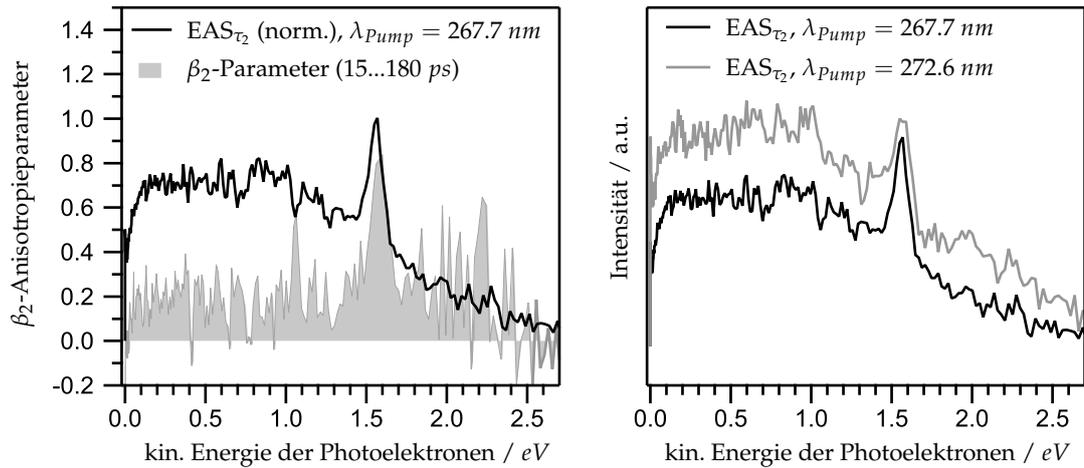


Abbildung 5.8 Links: β_2 -Anisotropieparameter als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen im Verzögerungsbereich von 15–180 ps ($\lambda_{pump} = 267.7 \text{ nm}$). Rechts: Vergleich der EAS $_{\tau_2}$ bei Anregungswellenlängen von 267.7 und 272.6 nm. Die Probenwellenlänge betrug jeweils 351 nm.

ebenfalls in Abbildung 5.7 zu sehende EAS $_{\tau_2}$ entspricht dem Anteil des transienten Photoelektronensignals, der mit der Zeitkonstante τ_1 ansteigt und anschließend mit der zweiten Zeitkonstante τ_2 wieder abklingt. Demnach ergibt sich die Photoelektronenverteilung durch die Ionisation der Moleküle aus dem intermediär populierte Zustand. Der Beitrag der Schwellenphotoelektronen aus der $[1 + 1']$ -Ionisation des B_{1u} -Zustands ist im EAS $_{\tau_2}$ komplett verschwunden, stattdessen ist darin ein deutlicher Peak bei $E_{kin} = 1.57 \text{ eV}$ zu erkennen. Aufgrund seiner kinetischen Energie ist dieser einem $[1 + 2']$ -Ionisationsprozess zuzuordnen. Die scharfe Ausprägung der Bande sowie deren starke Anisotropie ($\beta_2 = +0.84$, siehe Abbildung 5.8, links) lassen außerdem den Schluss zu, dass die Ionisation aus einem im Multiphotonen-Ionisationsprozess besetzten Rydberg-Zustand erfolgt. Um dies zu überprüfen, wurde ein weiteres zeitaufgelöstes Photoelektronen-Imaging-Experiment bei einer veränderten Anregungswellenlänge von 272.6 nm ($\nu_6, +1448 \text{ cm}^{-1}$) durchgeführt. Das aus dem globalen Fit erhaltene EAS $_{\tau_2}$ ist zusammen mit dem der Anregungswelle von 267.7 nm zugehörigen EAS $_{\tau_2}$ in Abbildung 5.8 (rechts) zu sehen. Die scharfe Bande ist in beiden Spektren enthalten und tritt zudem bei gleichen kinetischen Energien auf, was die These der Ionisation aus einem intermediär besetzten Rydberg-Zustand bestätigt. Aus der Bandenposition (1.57 eV) sowie der Energie der Probe-Photonen (3.53 eV) kann die Bindungsenergie des Rydberg-Zustands ($BE(Ryd) = 1.96 \text{ eV}$) und dessen Quantendefekt ($\delta = 0.37$ für $n = 3$) berechnet werden. Wie das nun folgende Kapitel zeigen wird, können anhand dieser für Rydberg-Zustände charakteristischen Größen Rückschlüsse auf die Art des Rydberg-Zustands und damit auch auf den Charakter des im Relaxationsprozess intermediär besetzten Zustands gezogen werden.

5.2.3 Diskussion

Die zeitaufgelösten TOF-MS-Experimente (siehe Kapitel 5.2.1) zeigten, dass die Lebensdauern vibronisch angeregter Zustände in der Nähe des B_{1u} -Origins im ns -Bereich liegen, wohingegen diese bei Schwingungsenergien oberhalb von $+900\text{ cm}^{-1}$ rasch abnehmen und letztendlich auf Werte im unteren ps -Bereich fallen (10 ps bei $+3106\text{ cm}^{-1}$). Die Befunde erklären damit die bei steigender Schwingungsanregung sinkende Fluoreszenz-Quantenausbeute^[262,263] und stimmen zugleich mit der in TA-Experimenten gefundenen Lebensdauer des B_{1u} -Zustands von 8 ps ^[259] überein. Während das transiente TOF-MS-Ionensignal in Experimenten mit 263.5 nm Probe-Photonen monoexponentiell auf das Ausgangsniveau zurückfällt, konnte bei der Ionisation mit 351 nm Pulsen ein biexponentielles Zeitverhalten beobachtet werden. Die zusätzliche Zeitkonstante τ_2 liegt dabei – unabhängig von der Anregungsenergie – im Bereich von $100\text{--}200\text{ ps}$. Dies steht in Einklang mit einem sequentiellen Relaxationsmechanismus, in dessen Verlauf ein intermediärer Zustand mit einer Lebensdauer von 200 ps besetzt wird.^[259,264,265,268] Laut der Literatur handelt es sich dabei um einen biradikalischen A_u -Zustand mit *trans-bent*-Geometrie (C_{2h}),^[264,265,267] der durch eine konische Durchschneidung der A_u - und der B_{1u} -Potentialflächen 0.17 eV ^[250,252] oberhalb des B_{1u} -Origins populiert werden kann. Theoretische Studien zeigten, dass dieser A_u -Zustand dem S_1 -Zustand von Tolan in *trans-bent*-Geometrie, in dem das HOMO und das LUMO mit jeweils einem ungepaarten Elektron besetzt sind, entspricht.^[250–252] Während *M. Zgierski* und *E. Lim*^[251] das in Abbildung 5.9 dargestellte LUMO als σ^* -Orbital ansehen, weisen *M. Krämer et al.* dem Orbital – in Analogie zum isoelektronischen Azobenzol-Dikation^[274] – n^* -Charakter zu.^[250] Unabhängig von der Klassifizierung des LUMO zeigt dieses eine starke nicht-bindende, biradikalische Lokalisierung an den beiden zentralen Kohlenstoffatomen und weist damit einen signifikanten s -Charakter auf.

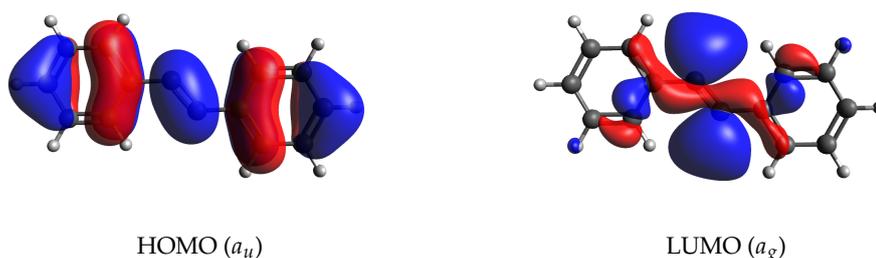


Abbildung 5.9 Grenzorbitale von Tolan in der gewinkelten *trans-bent*-Geometrie (C_{2h} -Punktgruppe). Die Berechnung der Molekülorbitale erfolgte mittels TD-DFT (ω B97xD^[269]/cc-pVDZ^[270]) und stimmt mit literaturbekannten Darstellungen^[250–252] überein.

Das Photoelektronenspektrum der Ionisation aus dem A_u -Zustand zeigt eine überraschend scharfe Bande bei einer kinetischen Energie von 1.57 eV . In Kombination mit der Beobachtung, dass die Bandenposition nicht von der Anregungsenergie abhängt (siehe

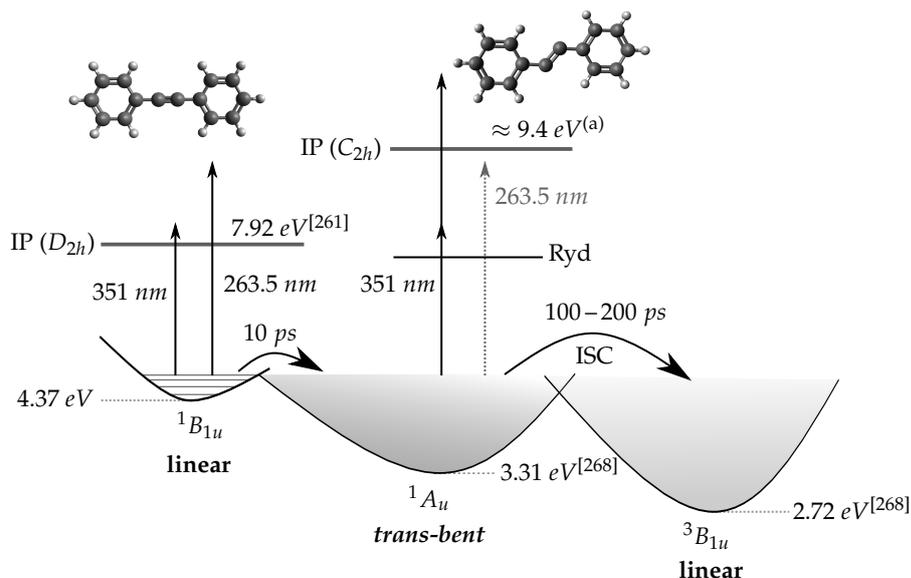


Abbildung 5.10 Energieschema der Ionisation von Tolan nach Anregung des linearen B_{1u} - und anschließender Relaxation des Moleküls in den gewinkelten A_u -Zustand.
 (a) Die Ionisierungsenergie der *trans-bent*-Spezies wurde mittels DFT- (ω B97xD^[269] / def2-TZVPP^[275]) (9.46 eV) und CASPT2-Rechnungen (cc-pVTZ^[276]) (9.35 eV) bestimmt.

Abbildung 5.8), kann darauf geschlossen werden, dass die Multiphotonen-Ionisation der *trans-bent*-Spezies über einen intermediär besetzten Rydberg-Zustand verläuft. Der signifikante *s*-Charakter des LUMO, dessen Elektron im Zuge der Ionisation entfernt wird, legt zudem die Vermutung nahe, dass es sich dabei um einen *p*-Rydberg-Zustand handelt ($\Delta l = +1$). Dies wird von den experimentellen Befunden, die eine für *s*- und *p*-Rydberg-Zustände typische, stark positive Anisotropie^[137] ($\beta_2 = +0.84$) sowie einen Quantendefekt von $\delta = 0.37$ (für $n = 3$) offenbaren, unterstützt. Der A_u -Zustand relaxiert schließlich in einen langlebigen B_{1u} -Triplet-Zustand^[259,268] mit linearer D_{2h} -Geometrie,^[260] dessen Nullpunktsenergie mittels Phosphoreszenz-Messungen auf 2.72 eV bestimmt wurde.^[268] In den zeitaufgelösten Photoelektronen-Imaging-Experimenten wird bei langen Verzögerungszeiten lediglich ein konstanter Signaloffset mit einer breiten, unstrukturierten Energieverteilung beobachtet. Dies ist auf die hohe Schwingungsenergie des Triplet-Zustands zurückzuführen und entspricht den Erwartungen.

Im Gegensatz zu den Experimenten mit 351 nm Probe-Photonen konnte bei der Verwendung von 263.5 nm als Probe-Wellenlänge ausschließlich die Desaktivierung des B_{1u} -Zustands beobachtet werden. Wie bereits angedeutet, liegt die Ursache dafür möglicherweise in der zu niedrigen Energie der Probe-Photonen. Um dies zu überprüfen, muss die Ionisierungsenergie der *trans-bent*-Spezies von Tolan, für die bisher jedoch keine experimentellen Daten verfügbar sind, miteinbezogen werden. Von Dustin Kaiser aus dem Arbeitskreis von Prof. Bernd Engels durchgeführte DFT- (ω B97xD^[269] / def2-TZVPP^[275]) und CASPT2-Rechnungen^[277] (cc-pVTZ^[276]) lieferten Ionisierungsenergien von 9.46 und

9.35 eV relativ zum elektronischen Grundzustand des linearen Moleküls. Damit reicht auch bei der größten verwendeten Anregungsenergie (4.55 eV, 272.6 nm) die Gesamtphotonenenergie eines $[1 + 1']$ -REMPI-Prozesses (9.25 eV) für die Ionisation des A_u -Zustands nicht aus, wie das in Abbildung 5.10 dargestellte Energieschema verdeutlicht. Zudem sollten die FC-Faktoren für Übergänge aus dem hoch schwingungsangeregten A_u -Zustand ($E_{vib} = 1.24$ eV bei $\lambda_{pump} = 272.6$ nm)^[268] in tiefliegende Schwingungsniveaus des kationischen Grundzustands relativ klein sein, sodass auch bei einer signifikanten Abweichung der tatsächlichen von der berechneten Ionisierungsenergie die Ionisation mit nur einem 263.5 nm Probe-Photon unwahrscheinlich erscheint. Da die Energie der Probe-Pulse mit 25–30 μ J relativ niedrig ist, treten Multiphotonen-Ionisationsprozesse anders als bei der Verwendung von 351 nm Probe-Pulsen (300–350 μ J) nicht auf, wodurch die nach der Desaktivierung des B_{1u} -Zustands besetzten Zustände nicht ionisiert und deren Population im Rahmen von 263.5 nm Experimenten damit nicht nachgewiesen werden kann.

5.3 Fazit und Ausblick

Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente an isolierten Tolan-Molekülen ermöglichten die Aufnahme eines $[1 + 1]$ - sowie eines $[2 + 2]$ -REMPI-Spektrums im Bereich der ersten angeregten Zustände des Moleküls. Letzteres zeigt den Origin des ein-Photonen-inaktiven A_g -Zustands bei 34946 cm^{-1} und stimmt größtenteils mit dem literaturbekannten Spektrum^[262] überein, enthält darüber hinaus jedoch keine weitreichenderen Informationen. Die $[1 + 1]$ -REMPI-Experimente offenbarten hingegen einige Übergänge in vibronisch hochangeregte Zustände, die in den bisher bekannten LIF-Spektren^[262,263] nicht enthalten sind. Außerdem deuten Untersuchungen einzelner Banden in Photoelektronen-Imaging-Experimenten stark darauf hin, dass der Origin des B_{1u} -Zustands der intensiven Bande *A* bei 35238 cm^{-1} zuzuordnen ist. Darauf basierend konnten die bei vibronischen Anregungsenergien oberhalb von $+900$ cm^{-1} erstmals beobachteten Übergänge auf Grundlage quantenchemischer Rechnungen einigen totalsymmetrischen Schwingungsmoden des B_{1u} -Zustands zugeordnet werden. Die Zuordnung konnte experimentell jedoch nicht verifiziert werden, da die Bandbreite der verwendeten *ps*-Laserpulse die selektive Anregung von vibronischen Zuständen oberhalb des B_{1u} -Origins nicht erlaubt. Zur eindeutigen Klärung des Ursprungs der bisher nicht endgültig zugeordneten Banden sollten daher Photoionisationsexperimente mit schmalbandigen *ns*-Laserpulsen in Kombination mit VMI-Detektion der Photoelektronen durchgeführt werden. Des Weiteren könnte eine akkurate quantenchemische Berechnung der Schwingungsniveaus des A_g -Zustands hilfreich sein. Von besonderem Interesse sind dabei vor allem die b_{1u} -symmetrischen Schwingungsmoden, da diese aufgrund ihrer Symmetrie mit dem elektronisch angeregten B_{1u} -Zustand koppeln und dadurch optische Aktivität erlangen können.

In zeitaufgelösten TOF-MS-Experimenten konnte das Relaxationsverhalten einiger der

ein-Photonen-aktiven Zustände untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass deren Lebensdauern bei höheren Schwingungsanregungen ($> +900 \text{ cm}^{-1}$) drastisch abnehmen und ein sequentieller Relaxationsmechanismus zunehmend an Bedeutung gewinnt. Dieses Verhalten bestätigt die Ergebnisse einiger theoretischer Studien, die oberhalb des B_{1u} -Origins eine Überschneidung der Potentialfläche des Zustands mit der Potentialfläche eines *trans-bent*- A_u -Zustands vorhersagten.^[250–253] Die Lebensdauer dieses A_u -Zustands konnte in den vorliegenden Gasphasenexperimenten auf 100–200 ps bestimmt werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass dessen Ionisation über die intermediäre Besetzung eines energetisch hochliegenden Rydberg-Zustands erfolgt. Im Photoelektronenspektrum macht sich dies durch eine scharfe Bande mit ausgeprägter positiver Anisotropie ($\beta_2 = +0.84$) bemerkbar, was zusammen mit dem signifikanten *s*-Charakter des A_u -Zustands und dem Quantendefekt des Rydberg-Zustands von $\delta = 0.37$ (für $n = 3$) darauf hindeutet, dass es sich bei letzterem um einen $3p$ -Zustand handelt. Nach längeren Verzögerungszeiten zeigen die transienten Photoelektronenspektren einen unstrukturierten Signaloffset, der aufgrund der in Flüssigphasen-Experimenten beobachteten ISC-Desaktivierung des A_u -Zustands^[259,268] der Ionisation aus der Triplett-Umgebung zugeschrieben wird. Insgesamt stimmen die erzielten Resultate damit gut mit den bereits literaturbekannten Daten überein und bestätigen den sequentiellen Relaxationsmechanismus des B_{1u} -Zustands auch für isolierte Tolan-Moleküle in der Gasphase. Die vorgestellten Experimente stellen zudem eine wertvolle Ergänzung zu den bisherigen Untersuchungen dar, da die Desaktivierung des B_{1u} -Zustands erstmals gezielt in Abhängigkeit von dessen Schwingungsanregung untersucht werden konnte.

Trotz des geringen Energieunterschieds beider Zustände konnte eine Beteiligung des A_g -Zustands an der Relaxation des B_{1u} -Zustands nicht beobachtet werden. Dies ist möglicherweise auf ungünstige FC-Faktoren des $A_g \leftarrow B_{1u}$ -IC-Übergangs oder auf eine – verglichen mit der des hoch schwingungsangeregten A_u -Zustands – zu geringe Zustandsdichte im A_g -Zustand zurückzuführen. Um das Relaxationsverhalten des A_g -Zustands selbst aufzuklären, wurde versucht, auch die im $[2 + 2]$ -REMPI-Spektrum auftretenden Banden in zeitaufgelösten Experimenten zu untersuchen. Dabei konnte allerdings kein transientes Signal detektiert werden, was vermutlich den hohen Energien der Pump-Pulse und der starken Strahlfokussierung, die für die Zweiphotonen-Anregung des A_g -Zustands von Nöten war, geschuldet ist.

4-(DIMETHYLAMINO)BENZETHIN

»» **W**ie die an Tolan durchgeführten Experimente zeigten, ist die Population eines Zustands mit *trans-bent*-Geometrie dafür verantwortlich, dass die Fluoreszenz des Moleküls mit steigender Anregungsenergie erlischt und sich die Lebensdauer des initial angeregten ($\pi\pi^*$)-Zustands drastisch verringert. Gemäß der Klassifizierung von M. Zgierski *et al.* besitzt der *trans-bent*-Zustand ($\pi\sigma^*$)-Charakter^[251] und wird formal durch den Übergang eines Elektrons aus dem aromatischen π -System in ein an der Acetylen-Brücke lokalisiertes σ^* -Orbital gebildet. Da σ^* -Orbitale stark antibindend sind, kann deren Besetzung signifikante Geometrieänderungen bis hin zu Photodissoziationen mit sich bringen.^[39–41] Ist das σ^* -Orbital an einer Dreifachbindung lokalisiert, wie es beispielsweise in aromatischen Nitrilen oder Ethynylen der Fall ist, kann es so zur Rehybridisierung ($sp \rightarrow sp^2$) der Kohlenstoffatome und zur Ausbildung gewinkelter *trans-bent*-Strukturen kommen.^[278,279] Die daraus resultierenden ($\pi\sigma^*$)-Zustände können als Vorläufer intramolekularer *Charge-Transfer*-Zustände (CT) dienen, wie zahlreiche Untersuchungen an 4-(Dimethylamino)benzotrinitril (DMABN) zeigten.^[280–285] Das zu diesem Molekül isoelektronische 4-(Dimethylamino)benzethin (DMABE, siehe Abbildung 6.1) besitzt anstelle der Nitrilgruppe eine am Benzolring gebundene Acetylen-Einheit, womit die photoinduzierte Ausbildung einer *trans-bent*-Struktur, wie sie auch in Tolan beobachtet wurde, denkbar ist. Durch den +M-Effekt der in *para*-Position gebundenen Dimethylamino-Gruppe sollte die Elektronendichte innerhalb des Benzolrings erhöht und der Übergang eines Elektrons aus dem aromatischen System in das σ^* -Orbital der

4-(Dimethylamino)benzethin (DMABE), C₁₀H₁₁N

- Molare Masse: 145 g/mol
- Schmelzpunkt: ≈ 50 °C
- Punktgruppe: C₁
- Ionisierungsenergie (calc.): 7.12 eV

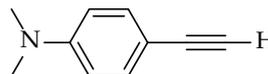


Abbildung 6.1 Grundlegende physikalische Eigenschaften und Strukturformel von 4-(Dimethylamino)benzethin (DMABE, C₁₀H₁₁N).

Acetylen-Einheit zusätzlich begünstigt werden. Die strukturelle Ähnlichkeit mit Tolan erlaubt einen direkten Vergleich beider Moleküle, was die Identifikation möglicherweise besetzter ($\pi\sigma^*$)-Zustände erleichtern sollte. Weiterhin besitzen aromatische Amine gewöhnlicherweise niedrige Ionisierungsenergien,^[286] sodass deren Relaxationsverhalten in zeitaufgelösten $[1 + 1']$ -Photoelektronen-Imaging-Experimenten untersucht werden kann. Solche bringen den Vorteil mit sich, dass das transiente Photoelektronensignal direkt mit den zum Ionisationszeitpunkt besetzten angeregten Zuständen korreliert. Folglich besitzt DMABE ideale Voraussetzungen zur Studie von ($\pi\sigma^*$)-Zuständen und deren Rolle in nichtradiativen Desaktivierungsmechanismen, weshalb das Molekül im Rahmen der vorliegenden Arbeit spektroskopisch untersucht wurde.

6.1 Motivation und Kenntnisstand

Ein charakteristisches Merkmal intramolekularer *Charge-Transfer*-Zustände (CT) stellt eine gegenüber der normalen Fluoreszenz der Moleküle stark rotverschobene Emissionsbande, die durch die strahlende Desaktivierung der CT-Zustände zustande kommt, dar.^[287,288] Obwohl theoretische Studien die photoinduzierte Ausbildung eines CT-Zustands in DMABE vorhersagten,^[289,290] konnte die zugehörige Emissionsbande experimentell bisher nicht beobachtet werden.^[291] Allerdings hängen sowohl die Lebensdauer, als auch die Fluoreszenz-Quantenausbeute des S_1 -Zustands von DMABE stark von der Proben temperatur und der Lösungsumgebung ab,^[291] was auf einen zusätzlich zur Fluoreszenz auftretenden, nichtradiativen S_1 -Desaktivierungspfad schließen lässt. Diese Beobachtungen bildeten die Grundlage einiger spektroskopischer Untersuchungen^[292,293] und führten zu kontroversen Diskussionen bezüglich des Relaxationsverhaltens von DMABE. Durch eine Kombination quantenchemischer Rechnungen^[279] mit zeitaufgelösten TA-Experimenten^[282,294] konnte schließlich ein Relaxationsmodell, das den Großteil der experimentellen Befunde erklärt, etabliert werden.^[282] Nach Anregung des S_2 ($\pi\pi^*$)-Zustands erfolgt dabei zunächst eine parallele Relaxation in den S_1 ($\pi\pi^*$)- und in einen ($\pi\sigma^*$)-Zustand, welcher sich durch eine *trans-bent*-Geometrie^[279] innerhalb der Acetylen-Einheit auszeichnet (siehe Abbildung 6.2). Der S_1 -Zustand besitzt in Hexan eine Lebensdauer von 3.2 ns und desaktiviert sowohl fluoreszierend in den elektronischen Grundzustand, als auch via IC in den ($\pi\sigma^*$)-Zustand. Folglich kann letzterer sowohl aus dem S_1 -, als auch aus dem S_2 -Zustand populiert werden. Die Lebensdauer des ($\pi\sigma^*$)-Zustands, dessen Hauptdesaktivierungspfad ein ISC-Übergang in die Triplett-Umgebung darstellt, wurde ebenfalls in Hexan auf 2.2 ns bestimmt.^[282] Ein $CT \leftarrow (\pi\sigma^*)$ -Übergang, wie er in DMABN beobachtet wird,^[280–285] findet in DMABE aufgrund des größeren Energieunterschieds der Zustände nicht statt,^[279,282] was die Abwesenheit der für CT-Zustände charakteristischen, rotverschobenen Emissionsbande^[291] erklärt.

Weiterführende TA- und Fluoreszenz-Experimente zeigten außerdem, dass sowohl der

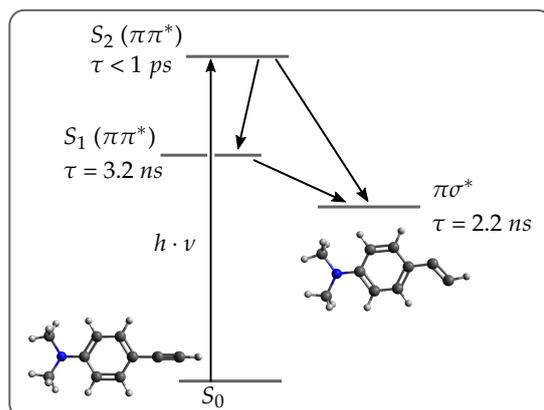


Abbildung 6.2 Postuliertes Relaxationsmodell nach Anregung des S_2 -Zustands von DMABE sowie Lebensdauern der darin involvierten Zustände in Hexan.^[282] Die dargestellten Molekülstrukturen entsprechen den in der Literatur veröffentlichten,^[279] mittels CASPT2^[277] optimierten Geometrien des Grund- und des ($\pi\sigma^*$)-Zustands.

($\pi\sigma^*$) \leftarrow S_1 -, als auch der ($\pi\sigma^*$) \leftarrow S_2 -Übergang mit steigender Lösungsmittelpolarität an Effizienz gewinnt.^[294] Als Ursache dafür wird eine starke energetische Absenkung des ($\pi\sigma^*$)-Zustands in polarer Lösungsumgebung angenommen. Dies deutet darauf hin, dass für dessen Population eine energetische Barriere überwunden werden muss und wirft zugleich die Frage nach dem Relaxationsverhalten isolierter DMABE-Moleküle auf. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Molekularstrahlexperimente sollte durch gezielte Variation der Anregungsenergie daher zum einen die energetische Lage des ($\pi\sigma^*$)-Zustands und zum anderen dessen Rolle im Desaktivierungsmechanismus der photoangeregten Moleküle untersucht werden. Damit sollte ein Vergleich mit aktuellen theoretischen Studien^[279] sowie mit dem Relaxationsverhalten von Tolan, in dem die Besetzung eines ($\pi\sigma^*$)-Zustands eine entscheidende Rolle einnimmt, ermöglicht werden.

6.2 Spektral aufgelöste TOF-MS- und PEI-Experimente

Um den S_1 - und den S_2 -Zustand in zeitaufgelösten Experimenten gezielt untersuchen zu können, musste zunächst deren energetische Lage bestimmt werden. Dafür wurde ein [1 + 1]-REMPI-Spektrum im Bereich der ersten Absorptionsbanden von DMABE aufgenommen. Wie in Abbildung 6.3 zu sehen ist, kann das Spektrum in zwei Bereiche unterteilt werden: Eine erste Absorptionsbande tritt ab etwa 315 nm auf, bevor das Signal unterhalb von 285 nm nochmals deutlich ansteigt. Auf Grundlage eines in Hexan aufgenommenen Absorptionsspektrums^[291] sowie berechneten Energien und Oszillatorstärken^[289] (siehe Tabelle 6.1) der ersten angeregten Zustände des Moleküls können die beiden Bereiche den Anregungen des S_1 - und des S_2 -Zustands zugeordnet werden. Die REMPI-Spektren beider Zustände sind eher unstrukturiert und zeigen ein stetiges Hintergrundsignal, was auf eine starke Kopplung und eine hohe vibronische Zustandsdichte schließen lässt. Ein besser aufgelöstes Spektrum des niederenergetischen Bereichs des S_1 -Zustands konnte

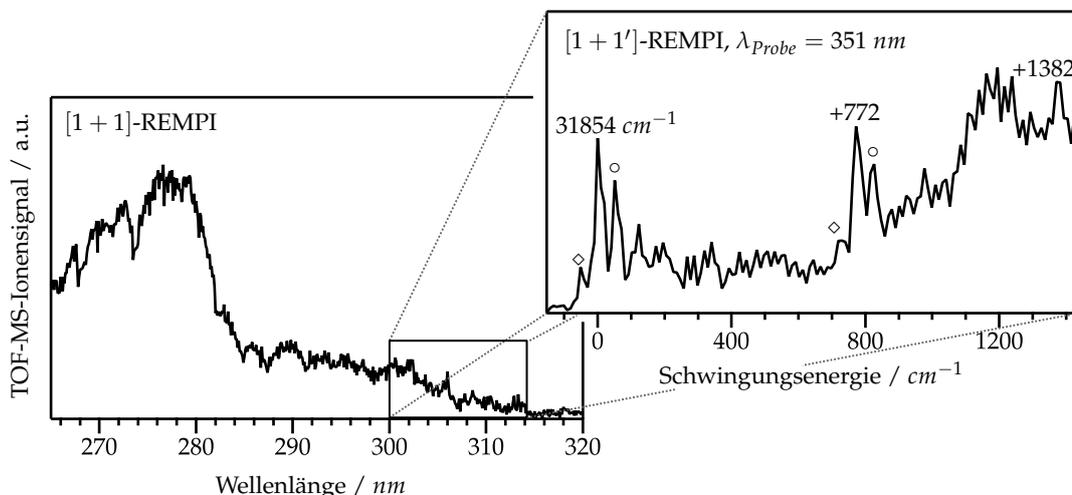


Abbildung 6.3 $[1 + 1]$ -REMPI-Spektrum (links) im Bereich der ersten angeregten Zustände von DMABE sowie $[1 + 1']$ -REMPI-Spektrum ($\lambda_{probe} = 351 \text{ nm}$) des niederenergetischen S_1 -Schwingungsbereichs. Dem S_1 -Origin wurde der Peak bei 31854 cm^{-1} zugeordnet.

jedoch in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Experiment mit einer Ionisationswellenlänge von 351 nm erhalten werden. Anhand des Insets in Abbildung 6.3 wird deutlich, dass die beiden markantesten Peaks jeweils von zwei weiteren Signalen im energetischen Abstand von $51 - 54 \text{ cm}^{-1}$ flankiert werden. DMABE besitzt eine niederfrequente Biegeschwingung der Dimethylamino-Gruppe, deren Schwingungsenergie im Grundzustand auf 65 cm^{-1} berechnet wurde (CBS-QB3^[295,296]). Dies legt die Vermutung nahe, dass Banden, die im Spektrum mit einem Kreis (\circ) gekennzeichnet sind, Übergängen in diese Mode bzw. in Kombinationsschwingungen, die die Mode enthalten, entsprechen. Mit einer Raute (\diamond) gekennzeichnete Banden tauchen hingegen rotverschoben zu den zugehörigen intensiven Peaks auf und könnten daher durch Übergänge aus der thermisch populierte niedrigeren Schwingungsenergie entstehen und somit *hot bands* darstellen. Aus diesem Grund wird der $0 \leftarrow 0$ -Übergang in den S_1 -Zustand dem Peak bei 31854 cm^{-1} zugeordnet, womit die Banden bei $+772$ und $+1382 \text{ cm}^{-1}$ entsprechend Übergänge in vibronisch angeregte Zustände darstellen. Die CBS-QB3-Rechnungen^[295,296] offenbarten Schwingungsmoden mit Energien von 807 cm^{-1} und 1381 cm^{-1} (im elektronischen Grundzustand), die starke Aktivität innerhalb der Phenyl-Einheit des Moleküls zeigen und den beobachteten Banden damit tendenziell zugeordnet werden könnten.

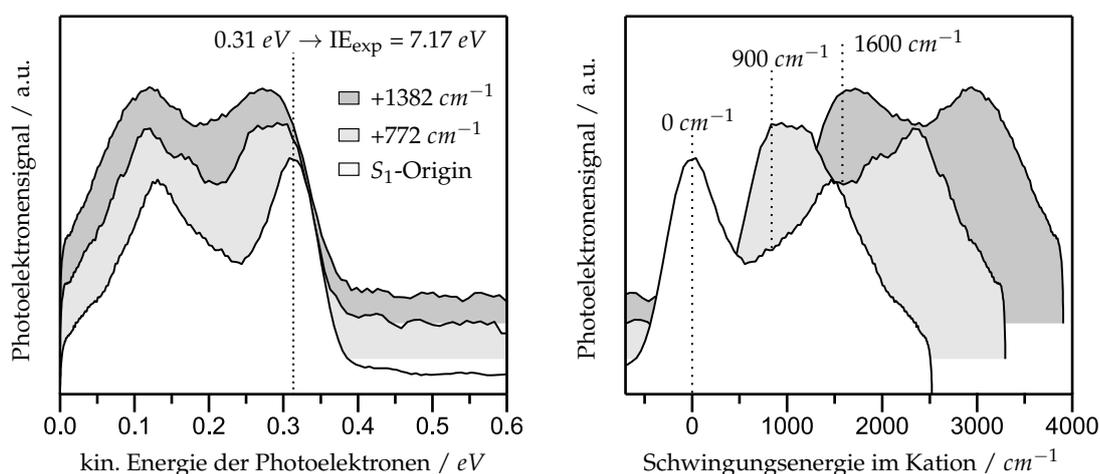
Um die Bandenzuordnung zu überprüfen und die Struktur der Photoelektronenspektren bei der Ionisation aus dem S_1 -Zustand zu ermitteln, wurde DMABE mit verschiedenen Wellenlängen angeregt und erneut in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess ($\lambda_{probe} = 351 \text{ nm}$, 3.53 eV) ionisiert. Die durch VMI-Detektion erhaltenen kinetischen Energieverteilungen der Photoelektronen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Da für die Ionisierungsenergie von DMABE bisher keine experimentellen Daten bekannt sind, wurde diese mit der CBS-QB3-Methode berechnet. Dabei wurde ein Wert von 7.12 eV erhalten, womit die maxi-

Tabelle 6.1 Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Energien der ersten beiden angeregten Singulett-Zustände von DMABE mit literaturbekannten Daten.^[289,291]

Methode	E_{S_1} / eV	E_{S_2} / eV	$\Delta E_{S_1-S_2} / eV$
REMPI	3.95	≈ 4.35	≈ 0.40
Absorption (Hexan) ^[291]	3.85	4.36	0.51
CASPT2 ^[289]	4.07	4.55	0.48
	$(f = 0.020)$	$(f = 0.517)$	

male kinetische Energie der Photoelektronen nach Anregung des S_1 -Origins (31854 cm^{-1} , 3.95 eV) theoretisch 0.36 eV betragen kann. Experimentell wird in guter Übereinstimmung dazu ein ausgeprägter Peak bei 0.31 eV gefunden. Damit kann dieser dem $0 \leftarrow 0$ -Übergang in den ionischen Grundzustand zugeordnet und die Ionisierungsenergie des Moleküls darauf basierend experimentell auf 7.17 eV bestimmt werden. Bei Ionisationen aus schwingungsangeregten Zuständen erreicht die Photoelektronenverteilung ihren maximal möglichen Energiewert hingegen nicht, was auf ungünstige FC-Faktoren für Übergänge in den vibronischen Grundzustand des Kations zurückzuführen ist. Weiterhin kann mit zunehmender Schwingungsanregung des S_1 -Zustands eine Verbreiterung der Banden innerhalb der Photoelektronenspektren beobachtet werden. Dies kann vermutlich durch die hohe Zustandsdichte und die damit verbundene simultane Anregung verschiedener vibronischer Zustände, die sich auch im starken Hintergrundsignal des S_1 -REMPI-Spektrums bemerkbar macht, erklärt werden.

Der rechte Teil von Abbildung 6.4 zeigt die Schwingungsenergieverteilung innerhalb der kationischen Spezies, die aus der gemessenen Energieverteilung der Photoelektronen

**Abbildung 6.4** Photoelektronenverteilungen (links) nach Anregung verschiedener Schwingungsmoden des S_1 -Zustands von DMABE und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 351 nm Probe-Photon. Das rechte Spektrum zeigt die Schwingungsenergieverteilungen im Kation, die mit der experimentell bestimmten Ionisierungsenergie von 7.17 eV berechnet wurden.

und der experimentell bestimmten Ionisierungsenergie (7.17 eV) berechnet wurde. Die ersten Maxima der nach Anregung der Banden bei $+772$ und $+1382 \text{ cm}^{-1}$ erhaltenen Spektren liegen jeweils bei Energien (ca. 900 und 1600 cm^{-1}), die größer als die Schwingungsenergien der initial angeregten vibronischen Zustände sind. Geht man aufgrund des FC-Prinzips davon aus, dass die Maxima Übergänge zwischen gleichen Schwingungsniveaus ($\Delta v = 0$) darstellen, bedeutet dies, dass die zugehörigen Schwingungsenergien in der kationischen Spezies größer als im angeregten Zustand sind. Die Erklärung hierfür liegt im $(\pi\pi^*)$ -Charakter des S_1 -Zustands, durch den bei der Ionisation ein Elektron aus einem antibindenden π^* -Orbital entfernt wird. Dies führt zur Stärkung der Bindungssituation im aromatischen Molekülgerüst und zu erhöhten Schwingungsfrequenzen im Kation. Ein solches Verhalten ist typisch für die Ionisation aus $(\pi\pi^*)$ -Zuständen aromatischer Moleküle, wie auch die im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen an Phenanthren und dessen stickstoffhaltigen Derivaten zeigen werden.

6.3 Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente

Um das Relaxationsverhalten isolierter DMABE-Moleküle zu untersuchen, wurden verschiedene Banden innerhalb des S_1 - und des S_2 -Zustands angeregt und anschließend mit einer Wellenlänge von 351 nm zeitverzögert ionisiert. Einige der dadurch erhaltenen Zeitentwicklungen des transienten TOF-MS-Ionensignals sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Nach Anregungen im Bereich des S_1 -Zustands (links) zeigen diese einen stufenförmigen Verlauf mit nur wenig Aktivität auf der ps -Zeitskala. Daraus geht hervor, dass die Lebensdauern der Banden innerhalb des S_1 -Zustands im ns -Bereich liegen, was in Einklang mit der in TA-Experimenten gefundenen Lebensdauer von 3.2 ns ^[282] und der Fluoreszenz-Desaktivierung^[291,294] des S_1 -Zustands steht. Bei Anregungsenergien, die Übergängen

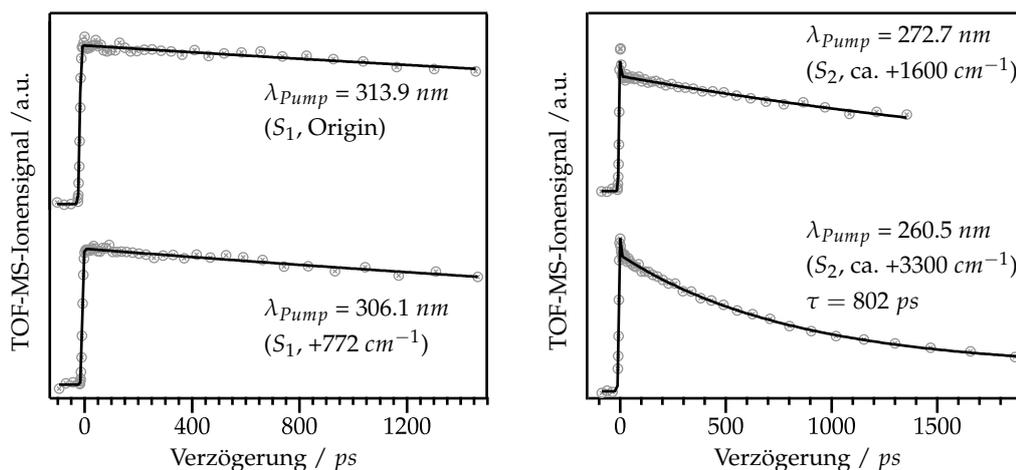


Abbildung 6.5 Zeitentwicklung des TOF-MS-Ionensignals nach Anregung verschiedener Banden innerhalb des S_1 - (links) sowie des S_2 -Zustands (rechts) von DMABE. Die Ionisation erfolgte in $[1 + 1']$ -REMPI-Prozessen mit 351 nm Probe-Photonen.

in den S_2 -Zustand (ab etwa 35000 cm^{-1} bzw. 285 nm) entsprechen, ergibt sich jedoch ein verändertes Zeitverhalten: Zum einen fällt das transiente Signal zunehmend schneller ab, sodass nach Anregung mit 260.5 nm erstmals eine Zeitkonstante im ps -Bereich ($\tau = 802\text{ ps}$) und mit 240.2 nm letztendlich ein Wert von 133 ps erhalten wird. Zum anderen tritt am Zeitnullpunkt zusätzlich ein Gauß-förmiger Signalbeitrag in Erscheinung, der in den nach S_1 -Anregung aufgenommenen Zeitabhängigkeiten nicht enthalten ist. Zuletzt kann beobachtet werden, dass das TOF-MS-Ionensignal auch nach langen Verzögerungszeiten nicht auf das Ausgangsniveau zurückfällt, was auf die Ionisation aus einem auf der Zeitskala des Experiments langlebigen Zustand schließen lässt. Das unterschiedliche Relaxationsverhalten des S_1 - und des S_2 -Zustands von DMABE wird damit bereits anhand der mittels TOF-Detektion erhaltenen Zerfallskurven deutlich. Um die an der Relaxation beteiligten Zustände identifizieren zu können, wurden im nächsten Schritt zusätzlich zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente, deren Ergebnisse im nun folgenden Kapitel vorgestellt werden sollen, durchgeführt.

6.4 Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging

Im Rahmen der VMI-Experimente wurden sowohl Banden innerhalb des S_1 -, als auch des S_2 -Zustands angeregt. Da erstere auf der ps -Zeitskala nur wenig Aktivität zeigen (siehe Abbildung 6.5) und die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen nach $[1 + 1']$ -Ionisation des S_1 -Zustands bereits diskutiert wurde (siehe Kapitel 6.2), wird auf die zugehörigen Experimente an dieser Stelle nicht näher eingegangen. Stattdessen soll das Hauptaugenmerk auf die nach Anregung des S_2 -Zustands erhaltenen Ergebnisse gelegt werden. Dabei ist zum einen die Herkunft des Gauß-förmigen Signalbeitrags am Zeitnullpunkt und zum anderen auch der folgende monoexponentielle Signalabfall von Interesse. Zur Untersuchung des Gauß-Beitrags wurde DMABE – wie bereits in den zeitaufgelösten TOF-MS-Experimenten (siehe Kapitel 6.3, Abbildung 6.5) – bei 272.7 nm angeregt und mit einem 351 nm Probe-Photon zeitverzögert ionisiert. Aus der transienten Photoelektronenverteilung wurden mittels eines globalen Fits anschließend die spektralen Signalbeiträge am Zeitnullpunkt (IRF-Beitrag) sowie bei größeren Verzögerungszeiten (EAS-Beitrag) extrahiert. Beide Beiträge sind ebenso wie einige innerhalb verschiedener Verzögerungsintervalle gemessene Photoelektronenspektren in Abbildung 6.6 dargestellt. Sowohl in den experimentellen, als auch in den aus dem globalen Fit erhaltenen Spektren zeigt sich eine Veränderung der kinetischen Energieverteilung nach dem Zeitnullpunkt, was auf einen innerhalb der Zeitauflösung des Lasersetups stattfindenden Relaxationsprozess hindeutet. Damit kann der kurzlebige, Gauß-förmige Signalbeitrag vermutlich auf die Ionisation des initial angeregten S_2 -Zustands zurückgeführt werden. Das nach längeren Verzögerungszeiten erhaltene Photoelektronensignal (EAS-Beitrag) ist zwar deutlich unstrukturierter als die nach direkter S_1 -Anregung aufgenommenen

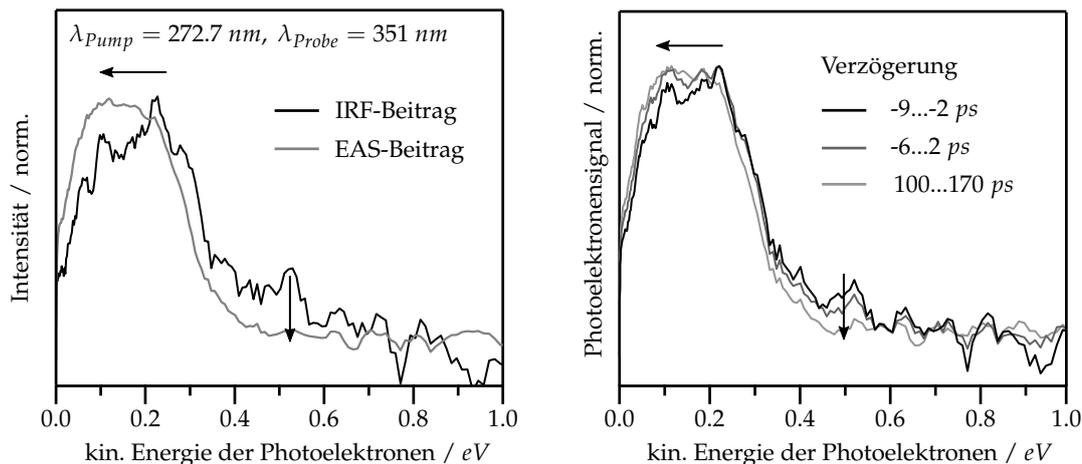


Abbildung 6.6 Aus dem globalen Fit erhaltene IRF- und EAS-Beiträge (links) des transienten Photoelektronensignals sowie zu verschiedenen Verzögerungszeiten gemessene Photoelektronenspektren (rechts). Die Ionisation erfolgte in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess mit einer Anregungswellenlänge von 272.7 nm und einer Ionisationswellenlänge von 351 nm .

Photoelektronenspektren (siehe Abbildung 6.4), kann anhand seiner kinetischen Energie jedoch nichtsdestotrotz der Ionisation aus dem S_1 -Zustand zugeordnet werden.

Um den Ursprung des bei höheren Anregungsenergien eintretenden Signalabfalls zu untersuchen, wurde ein weiteres Photoelektronen-Imaging-Experiment durchgeführt. Darin wurde DMABE mit einer Wellenlänge von 260.5 nm , bei welcher in den TOF-MS-Experimenten eine Zeitkonstante von $\tau = 802 \text{ ps}$ erhalten wurde, angeregt und abermals mit 351 nm Probe-Photonen ionisiert. Zunächst wurde versucht, die resultierende transiente Photoelektronenverteilung mit einem auf einem einstufigen Relaxationsmodell basierenden globalen Fit zu beschreiben. Da damit jedoch kein zufriedenstellendes Ergebnis erhalten werden konnte, wurde dem globalen Fit in Anlehnung an die TA-Experimente

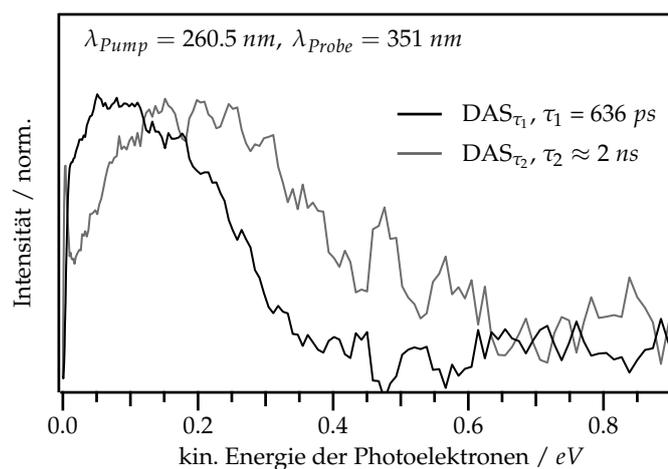


Abbildung 6.7 Spektrale Beiträge (DAS_{τ_1} und DAS_{τ_2}) der unterschiedlichen Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 , mit denen das nach Anregung mit $\lambda_{\text{pump}} = 260.5 \text{ nm}$ und folgender Ionisation mit $\lambda_{\text{probe}} = 351 \text{ nm}$ erhaltene Photoelektronensignal abklingt.

in Hexan, die nach Anregung mit 305 nm eine schnelle, simultane Besetzung des S_1 - und eines ($\pi\sigma^*$)-Zustands offenbarten,^[282] anschließend stattdessen ein paralleles Relaxationsmodell vorgegeben. Dieses Modell eignete sich deutlich besser zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit des Photoelektronensignals und zeigte, dass dieses innerhalb verschiedener Energiebereiche unterschiedlich schnell abklingt. Daraus kann geschlossen werden, dass sich das transiente Signal aus den Ionisationsbeiträgen zweier verschiedener Zustände mit unterschiedlichen Lebensdauern zusammensetzt. Die den beiden Zeitkonstanten τ_1 (636 ps) und τ_2 (≈ 2 ns) zugehörigen spektralen Beiträge, die im Falle eines parallelen Relaxationsmodells als *Decay Associated Spectra* (DAS) bezeichnet werden,^[153] sind in Abbildung 6.7 dargestellt. Das DAS_{τ_1} kann anhand seiner Energieverteilung der Ionisation aus dem S_1 -Zustand zugeordnet werden, wohingegen das bei höheren kinetischen Energien auftretende DAS_{τ_2} -Signal die Ionisation aus einem bisher nicht identifizierten Zustand widerspiegelt.

6.5 Relaxationsverhalten von DMABE

Bereits die zeitaufgelösten TOF-MS-Experimente zeigten ein von der Anregungsenergie abhängiges Relaxationsverhalten von DMABE. Während das transiente TOF-MS-Ionensignal nach Anregung von Banden innerhalb des S_1 -Zustands lediglich einen stufenförmigen Verlauf mit wenig Aktivität auf der ps-Zeitskala zeigt, tritt bei Anregungswellenlängen unterhalb von 286.1 nm am Zeitnullpunkt eine deutlich zu erkennende Gauß-Komponente auf. Diese kann entweder durch einen innerhalb der Zeitauflösung des Lasersetups stattfindenden Relaxationsprozess oder durch einen von Multiphotonen-Ionisationsprozessen hervorgerufenen IRF-Beitrag zustande kommen. Wäre letzteres die Ursache des Gauß-Beitrags, so würde man eine Abhängigkeit der Stärke des Signals von den eingesetzten Pulsenergien erwarten. Ein solches Verhalten konnte jedoch nicht beobachtet werden, da gerade im Bereich des S_1 -Zustands aufgrund dessen schwächerer Absorption höhere Pump-Pulsenergien verwendet werden mussten, während die Probe-Pulsenergie in allen Experimenten annähernd konstant war. Da der Gauß-Beitrag jedoch ausschließlich im Energiebereich der S_2 -Absorption auftritt, kann stattdessen davon ausgegangen werden, dass dieser die Desaktivierung des S_2 -Zustands repräsentiert. Obwohl deren Zeitkonstante nicht aufgelöst werden kann, zeigen die VMI-Experimente, dass sich die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen nach dem Zeitnullpunkt zu kleineren Energien verschiebt (siehe Abbildung 6.6), was dem erwarteten Verhalten eines Übergangs aus dem S_2 - in den schwingungsangeregten S_1 -Zustand entspricht.^[131] Die relativ kleine Änderung innerhalb der transienten Photoelektronenverteilung deutet zudem auf ähnliche Eigenschaften beider Zustände hin, was angesichts des ($\pi\pi^*$)-Charakters beider Zustände ebenfalls plausibel erscheint.

Während die TOF-MS-Experimente lediglich einen monoexponentiellen Signalabfall, des-

sen Zeitkonstante τ mit steigender Anregung auf bis zu 133 ps sinkt, offenbarten, zeigten die Photoelektronen-Imaging-Experimente, dass sich das transiente Signal bei Anregungswellenlängen unterhalb von 267.3 nm aus zwei unterschiedlich schnell abklingenden Signalbeiträgen zusammensetzt. Dabei kann die kurzlebigere der beiden Komponenten anhand der Energieverteilung der Photoelektronen der Desaktivierung des S_1 -Zustands zugeordnet werden. Die aus den globalen Fits erhaltenen zugehörigen Zeitkonstanten τ_1 sind etwas kleiner als die in den TOF-MS-Experimenten gefundenen Werte, da letztere lediglich eine effektive Zeitkonstante τ , die sich aus den Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 der beiden Einzelbeiträge zusammensetzt, liefern. Für die längere der beiden Zeitkonstanten (τ_2) lieferten die globalen Fits Werte im ns-Bereich, die aufgrund der begrenzten maximalen Verzögerungszeit allerdings nur als ungefähre Größenangabe verstanden werden sollten. Die der Zeitkonstante τ_2 zugehörigen kinetischen Energieverteilungen DAS_{τ_2} sind im Vergleich zum S_1 -Ionisationsbeitrag DAS_{τ_1} zu größeren Energien verschoben (siehe Abbildung 6.7) und repräsentieren die Ionisation aus einem bisher nicht identifizierten Zustand. Da fs-zeitaufgelöste TA-Experimente in Hexan eine parallele Besetzung des S_1 - und eines ($\pi\sigma^*$)-Zustands bereits 0.6 ps nach Anregung von DMABE mit 305 nm offenbarten,^[282] könnte der ($\pi\sigma^*$)-Zustand auch in der Gasphase populiert werden und der DAS_{τ_2} -Beitrag damit durch dessen Ionisation zustande kommen. Dafür spräche zum einen die Lebensdauer des Zustands, die in den TA-Experimenten auf 2.2 ns^[282] bestimmt wurde und somit in der Größenordnung der aus den vorliegenden Experimenten erhaltenen Werte (2 - 3 ns) liegt. Zum anderen zeigten aktuelle theoretische Studien, dass zur Population des ($\pi\sigma^*$)-Zustands eine energetische Barriere überwunden werden muss. Deren Höhe wurde auf 0.4 eV relativ zur Energie des S_2 - bzw. 0.7 eV zur Energie des S_1 -Zustands berechnet,^[279] was in erstaunlich guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Gasphasenexperimenten, in denen eine parallele S_2 -Relaxation erstmals bei einer Anregungsenergie 0.69 eV ($\lambda_{pump} = 267.3$ nm, 4.64 eV) oberhalb des S_1 -Origins (3.95 eV) beobachtet werden konnte, steht. Anders als bei der Multiphotonen-Ionisation des *trans-bent*-Zustands von Tolan, bei der die intermediäre Population eines Rydberg-Zustands für eine scharfe Bande im Photoelektronenspektrum sorgt,^[179] zeigt das DAS_{τ_2} lediglich eine unstrukturierte Energieverteilung. Dies deutet zusammen mit den relativ kleinen kinetischen Energien der Photoelektronen ($E_{max} \approx 0.7$ eV, siehe Abbildung 6.7) darauf hin, dass die Ionisation in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess erfolgt. Damit dies möglich ist, müsste – anders als im Falle von Tolan – die Ionisierungsenergie von DMABE in *trans-bent*-Geometrie im Bereich der Ionisierungsenergie des Moleküls in seiner Grundzustandsgeometrie liegen. Eine detaillierte Berechnung der *trans-bent*-Ionisierungsenergie, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurde, könnte demnach Aufschluss darüber geben, ob der ($\pi\sigma^*$)-Zustand prinzipiell in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess ionisiert werden und die Energieverteilung der Photoelektronen im DAS_{τ_2} durch dessen Ionisation zustande kommen kann.

6.6 Fazit und Ausblick

In frequenz aufgelösten REMPI-Experimenten konnten zunächst die energetischen Lagen des S_1 - und des S_2 -Zustands in isoliertem DMABE bestimmt werden. Dem Origin des S_1 -Zustands wird dabei eine Bande bei 31854 cm^{-1} zugeordnet, während die Energie des S_2 -Origins basierend auf einem deutlichen Signalanstieg im REMPI-Spektrum auf etwa 35000 cm^{-1} abgeschätzt werden kann. Ein solcher steht in Einklang mit quantenchemischen Berechnungen, die für die S_2 -Anregung eine etwa 25 mal höhere Oszillatorstärke als für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang vorhersagten.^[289] Die Spektren beider Zustände sind relativ unstrukturiert und weisen ein breites Hintergrundsignal auf, was auf eine hohe vibronische Zustandsdichte schließen lässt. Bei direkter Anregung von Banden innerhalb des S_1 -Zustands zeigt das transiente TOF-MS-Ionensignal einen stufenförmigen Verlauf, während bei Anregungen im Bereich des S_2 -Zustands ein zusätzlicher Gauß-Beitrag am Zeitnullpunkt auftritt. Damit kann in Einklang mit literaturbekannten Daten^[282] auf eine *ns*-Lebensdauer des S_1 -Zustands geschlossen werden, wohingegen die Lebensdauer des S_2 -Zustands möglicherweise im *sub-ps*-Bereich liegt und mit dem vorhandenen Setup somit nicht aufgelöst werden kann. Nichtsdestotrotz konnte der $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang im Rahmen zeitaufgelöster Photoelektronen-Imaging-Experimente anhand einer Veränderung der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen nach dem Zeitnullpunkt beobachtet werden.

Bei höherenergetischen Anregungen mit Wellenlängen unterhalb von 267.3 nm zeigte sich, dass das transiente Photoelektronensignal innerhalb verschiedener Energiebereiche unterschiedlich schnell abklingt. Dies kann durch ein paralleles Relaxationsmodell, in dem der angeregte S_2 -Zustand in zwei Zustände mit unterschiedlichen Lebensdauern relaxiert, erklärt werden. Einer der beiden Zustände kann anhand der Energieverteilung der Photoelektronen als der S_1 -Zustand identifiziert werden, während es sich bei dem zweiten Zustand möglicherweise um den gewinkelten ($\pi\sigma^*$)-Zustand handeln könnte. Da das zugehörige Photoelektronenspektrum nur eine unstrukturierte Energieverteilung zeigt, konnte dessen Population experimentell jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden. Alternativ könnte das Signal beispielsweise aus einem Ionisationsbeitrag aus der Triplett-Umgebung stammen, da auch ISC-Übergänge in DMABE-Molekülen in unpolarer Lösungsumgebung bereits beobachtet wurden.^[282] Unabhängig von der Art des besetzten Zustands legt die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen die Vermutung nahe, dass dessen Ionisation in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess erfolgt. Um zu überprüfen, ob eine $[1 + 1']$ -Ionisation des ($\pi\sigma^*$)-Zustands energetisch möglich ist, könnten detaillierte Berechnungen der Ionisierungsenergie von DMABE in *trans-bent*-Geometrie durchgeführt werden. Eine experimentelle Möglichkeit zur Identifikation des ($\pi\sigma^*$)-Zustands könnte zudem der Einsatz niederenergetischer Probe-Photonen bieten, da – wie die Untersuchungen an Tolan zeigten – anhand der im Multiphotonen-Ionisationsschritt besetzten Rydberg-Zustände ggf. Rückschlüsse auf zum Ionisationszeitpunkt populierte Zustände gezogen

werden könnten. Da die Lebensdauer des S_1 -Zustands mit steigender Anregungsenergie abnimmt, könnten zur besseren Trennung der beiden zeitabhängigen Signalbeiträge außerdem zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente bei höheren Anregungsenergien durchgeführt werden. Zum Zeitpunkt der vorliegenden Experimente war dies aufgrund eines bei hohen Photonenenergien zu starken Streuelektronen-Hintergrundsignals nicht möglich. Durch eine Modifikation der seitlich an der Vakuumapparatur angebrachten Fenster konnte dieses jedoch deutlich verringert werden, sodass aktuell auch Messungen im höherenergetischen Anregungsbereich durchgeführt werden können. Zur genaueren Untersuchung der Relaxation des S_2 -Zustands und zur Bestimmung von dessen Lebensdauer könnten hingegen zum einen fs -zeitaufgelöste Gasphasenexperimente und zum anderen auch quantenchemische Berechnungen photoinduzierter Dynamiken in DMABE beitragen.

PHENANTHREN, BENZO[H]QUINOLIN UND PHENANTHRIDIN

» **E**inige dieser Arbeit vorangegangene Studien beschäftigten sich bereits mit photoinduzierten Dynamiken in verschiedenen organischen Heteroaromaten.^[193–197] Dabei konnte gezeigt werden, dass das Relaxationsverhalten der ersten angeregten Zustände solcher Verbindungen oftmals von einer Konkurrenzsituation zwischen IC- und ISC-Desaktivierungsprozessen bestimmt wird. Um diesen Sachverhalt weiter zu beleuchten und die Reihe der untersuchten Moleküle auszudehnen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Experimente an Benzo[h]quinolin und Phenanthridin durchgeführt. Die Strukturen der beiden Azaaromaten leiten sich von der des Phenanthrens ab und unterscheiden sich lediglich in der Position des Stickstoffatoms innerhalb des aromatischen Ringsystems, wie Abbildung 7.1 entnommen werden kann. Phenanthren selbst stellt einen Prototyp der Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH) dar und ist daher bereits entsprechend gut untersucht.^[131,297–310] In Molekularstrahlexperimenten konnte gezeigt werden, dass der energetische Abstand der ersten beiden angeregten ($\pi\pi^*$)-Zustände etwa 6050 cm^{-1} ^[303,304,306] beträgt und diese stark miteinander koppeln, sodass ein effizienter $S_1 \leftarrow S_2$ -IC-Übergang auftritt.^[303,304] Dadurch liegt die Lebensdauer des S_2 -Zustands im Femtosekundenbereich,^[131,304] während

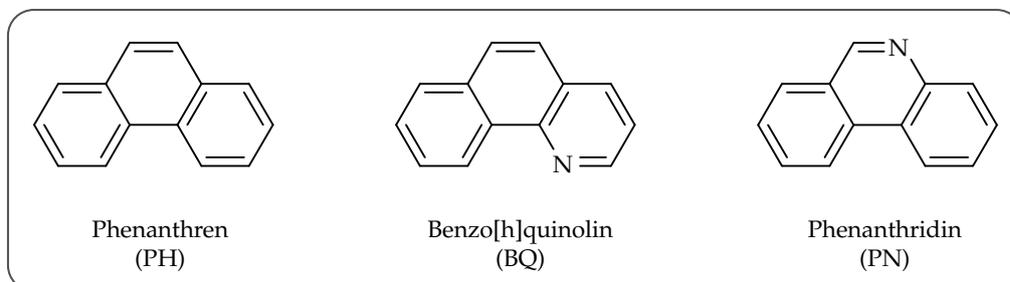


Abbildung 7.1 Strukturformeln von Phenanthren (PH), Benzo[h]quinolin (BN) und Phenanthridin (PN).

der S_1 -Zustand im Gegensatz dazu deutlich langlebiger ist und eine stark ausgeprägte Fluoreszenz aufweist.^[298,302–304] Trotz der strukturellen Ähnlichkeit der Moleküle können sich die photophysikalischen Eigenschaften von Benzo[h]quinolin (BQ) und Phenanthridin (PN) deutlich von denen des Phenanthrens (PH) unterscheiden. Dies zeigt sich unter anderem am Beispiel von Acridin, das sich zwar von Anthracen ableitet, im Gegensatz zu diesem unter isolierten Bedingungen jedoch nicht fluoresziert.^[311,312]

Durch die Substitution einer aromatischen CH-Einheit mit einem Stickstoffatom existieren in BQ und PN – anders als in PH – zusätzlich ($n\pi^*$)-Zustände, die durch Anregung eines Elektrons des am Stickstoffatom lokalisierten *lone-pairs* besetzt werden können. Quantenchemische Berechnungen zeigten bereits, dass die energetisch niedrigsten ($n\pi^*$)-Zustände in beiden Molekülen im Energiebereich der ersten angeregten $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände liegen.^[313] Daher ist anzunehmen, dass die ($n\pi^*$)-Zustände, obwohl diese selbst optisch inaktiv sind, die Desaktivierung der optisch aktiven $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände beeinflussen können. Um dies zu überprüfen, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit sowohl das Relaxationsverhalten von Phenanthren (Kapitel 7.1), als auch das der beiden Azaaromaten Benzo[h]quinolin (Kapitel 7.2) und Phenanthridin (Kapitel 7.3) unter isolierten Bedingungen untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen im Folgenden vorgestellt und anhand eines Vergleichs (Kapitel 7.4) schließlich Rückschlüsse auf den Einfluss der ($n\pi^*$)-Zustände auf die photophysikalischen Eigenschaften der Moleküle gezogen werden.

7.1 Phenanthren

Bevor mit den Experimenten an Benzo[h]quinolin und Phenanthridin begonnen wurde, wurden zunächst einige Untersuchungen an deren PAH-Muttermolekül Phenanthren durchgeführt. Dessen erster angeregter Singulett-Zustand besitzt ($\pi\pi^*$)-Charakter und entspricht einer Linearkombination des LUMO \leftarrow HOMO-1 und des LUMO+1 \leftarrow HOMO-Übergangs, wohingegen der Übergang in den S_2 -Zustand durch die LUMO \leftarrow HOMO-Anregung zustande kommt^[131,302,314] und deutlich intensiver auftritt.^[315] Die Schwingungsstrukturen der ersten beiden angeregten Zustände wurden in hochauflösenden LIF-^[298,302–304] und Absorptionsstudien^[306,309] bereits spektroskopisch untersucht, wohingegen deren Desaktivierung Gegenstand einer *fs*-zeitaufgelösten Photoelektronen-Imaging-Studie^[131] war. Damit ist sowohl das Absorptions-, als auch das Relaxationsverhalten von Phenanthren bereits sehr gut aufgeklärt und verstanden, weswegen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente größtenteils Reproduktionen bereits veröffentlichter Studien darstellen. Daher werden in den folgenden Kapiteln lediglich die grundlegenden Ergebnisse vorgestellt und für eine detailliertere Diskussion stattdessen jeweils auf die Primärliteratur verwiesen. Nichtsdestotrotz sind die erhaltenen Resultate von großer Bedeutung, da sie direkt mit den Befunden aus den Experimenten an den azaaromatischen Verbindungen Benzo[h]quinolin und Phenanthridin verglichen werden können. Dadurch können wiederum Rückschlüsse darauf gezogen werden, inwiefern sich der Einbau eines Stickstoffatoms in das aromatische Ringsystem polyzyklischer Kohlenwasserstoffe auf deren photophysikalische Eigenschaften auswirkt.

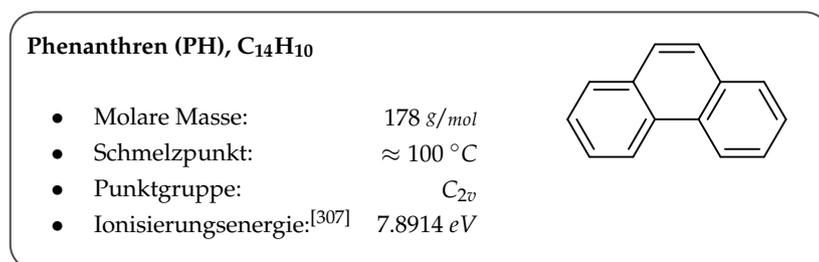


Abbildung 7.2 Grundlegende physikalische Eigenschaften und Strukturformel von Phenanthren (PH, C₁₄H₁₀).

7.1.1 Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente

Bevor das Relaxationsverhalten von Phenanthren untersucht werden konnte, musste die energetische Lage der ersten beiden angeregten Zustände des Moleküls bestimmt werden. Dafür wurde die Anregungswellenlänge des Lasers im Bereich von 265–345 nm durchgestimmt und ein Einfarben-REMPI-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 7.3, links). Aus diesem geht hervor, dass die Origins des S_1 - und des S_2 -Zustands bei 29342 und

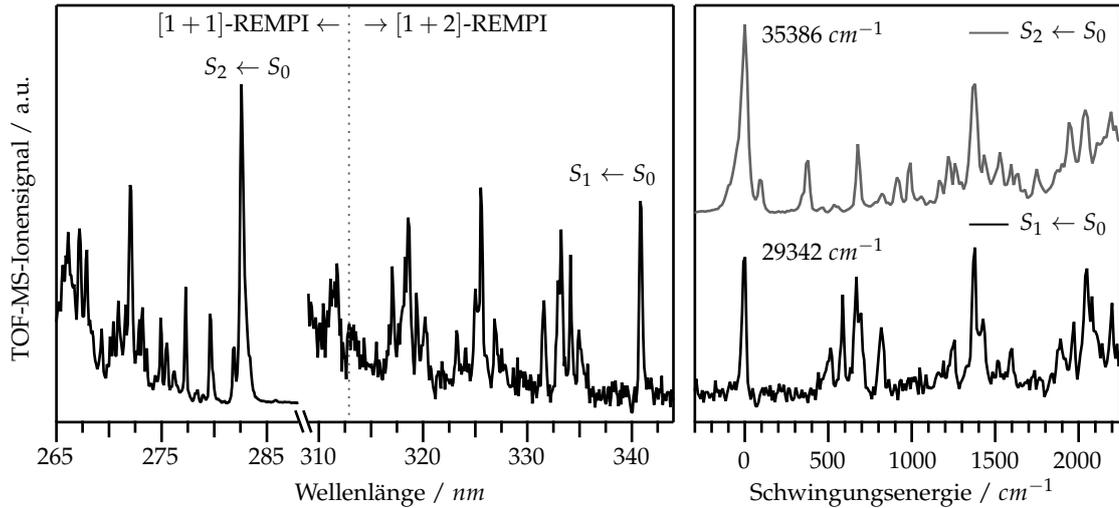


Abbildung 7.3 REMPI-Spektrum von Phenanthren im Bereich von 265–345 nm als Funktion der Anregungswellenlänge (links) sowie der Schwingungsenergie (rechts) des jeweils angeregten Zustands. Die Absorption des S_2 -Zustands ist deutlich stärker ausgeprägt, zur besseren Veranschaulichung wurden die Intensitäten der hier abgebildeten Spektren jedoch entsprechend skaliert.

35386 cm^{-1} liegen und beide Zustände eine gut aufgelöste Schwingungsstruktur zeigen. Die Spektren entsprechen insgesamt denen der Literatur,^[298,302–304,306] weswegen für eine ausführliche Zuordnung und Diskussion einzelner vibronischer Übergänge an dieser Stelle lediglich auf die Publikationen der Gruppe von *M. Baba* aus den Jahren 1986^[303] und 2012^[302] verwiesen wird. Die beiden LIF-Studien beschäftigen sich eingehend mit der Schwingungsstruktur der ersten beiden angeregten Zustände und zeigen, dass die Banden im Bereich des S_1 -Zustands (1A_1) aus Übergängen in a_1 - und b_2 -symmetrische Schwingungsmoden hervorgehen, wobei letztere optische Aktivität durch eine vibronische Kopplung mit dem S_2 -Zustand (1B_2) erlangen.^[302,303] Das Spektrum des S_2 -Zustands setzt sich hingegen aus Übergängen in a_1 - und a_2 -Moden, deren Aktivität aus der Kopplung mit einem B_1 -symmetrischen ($\pi\sigma^*$)-Zustand resultiert, zusammen.^[303] Wie in den LIF-Spektren^[303,304] sind auch im REMPI-Spektrum (siehe Abbildung 7.3) die Banden im Bereich des S_2 -Zustands gegenüber denen des S_1 -Bereichs etwas verbreitert, was bereits die kurze Lebensdauer des S_2 -Zustands und dessen Kopplung mit dem S_1 -Zustand andeutet. Zur genaueren Untersuchung dieses Sachverhalts wurden zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente durchgeführt. Dabei wurden die Origins der beiden Zustände in verschiedenen Experimenten selektiv angeregt und jeweils mit 263.5 sowie mit 351 nm Probe-Photonen ionisiert. Die Resultate der Untersuchungen sollen in den nun folgenden beiden Kapiteln vorgestellt werden.

7.1.2 Zeitaufgelöstes $[1 + 1']$ -Photoelektronenimaging

Relaxation des S_1 -Zustands

Da die Ionisierungsenergie von Phenanthren 7.8914 eV beträgt,^[307] bietet der Einsatz von 263.5 nm (4.71 eV) als Ionisationswellenlänge die Möglichkeit, die Moleküle sowohl nach Anregung des S_1 - ($\lambda = 340.8 \text{ nm}$, 3.64 eV), als auch des S_2 -Origins ($\lambda = 282.6 \text{ nm}$, 4.39 eV) in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess zu ionisieren. Wie in Abbildung 7.4 (links) zu sehen ist, zeigt die Zeitentwicklung des transienten Photoelektronensignals nach S_1 -Anregung dabei lediglich einen stufenförmigen Verlauf. Dem rechten Teil der Abbildung ist zudem zu entnehmen, dass die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen über den gesamten Verzögerungsbereich hinweg nahezu unverändert bleibt.

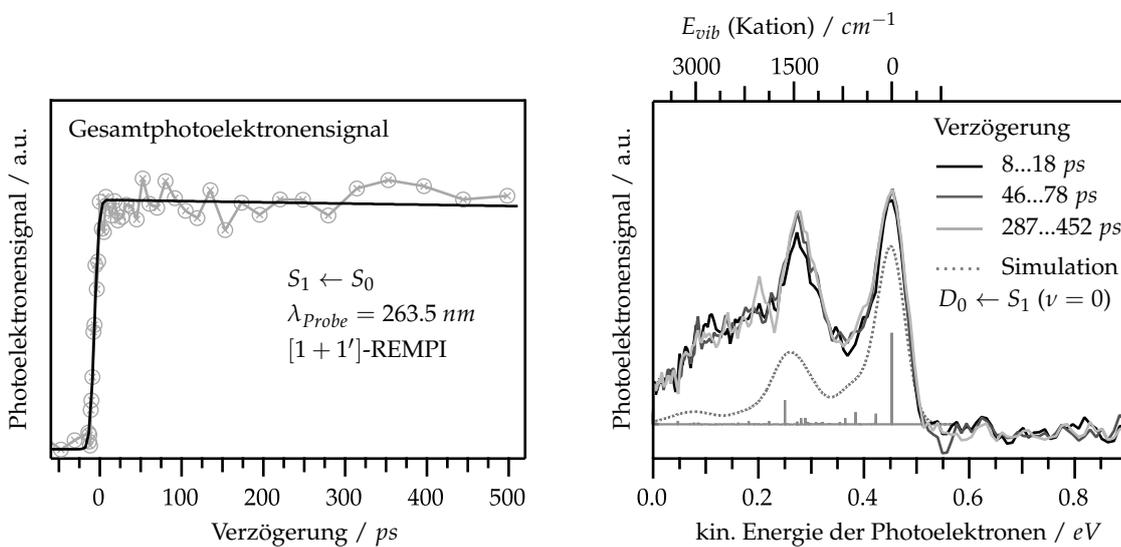


Abbildung 7.4 Zeitabhängigkeit des Gesamtphotoelektronensignals (links) sowie kinetische Energieverteilung der Photoelektronen innerhalb verschiedener Pump-Probe-Verzögerungsintervalle (rechts) nach $[1 + 1']$ -Ionisation des S_1 -Origins von Phenanthren ($\lambda_{\text{Pump}} = 340.8 \text{ nm}$) mit einem 263.5 nm Probe-Photon.

Dies entspricht den Erwartungen, da die Lebensdauer des S_1 -Zustands an dessen Origin etwa 80 ns beträgt^[302,303] und damit deutlich größer als die maximale Pump-Probe-Verzögerungszeit von 500 ps ist. Die in den Photoelektronenspektren am stärksten ausgeprägte Bande tritt bei 0.45 eV auf, was der maximal möglichen kinetischen Energie der Photoelektronen nach der $[1 + 1']$ -Ionisation entspricht. Daran kann festgestellt werden, dass der $0 \leftarrow 0$ -Übergang in den kationischen Grundzustand (D_0 , $\nu = 0$) die größte Übergangswahrscheinlichkeit aufweist. Eine weitere intensive Bande tritt im Abstand von etwa 1500 cm^{-1} auf und kommt durch die Besetzung kationischer Schwingungszustände zustande. Um diese identifizieren zu können, wurden die Geometrien der an der Ionisation beteiligten Zustände mittels TD-DFT- bzw. DFT-Rechnungen (B3LYP^[237]/6-311G^{**}^[238]) optimiert und darauf basierend eine FC-Simulation durchgeführt. Das dadurch erhaltene,

simulierte Photoelektronenspektrum des $D_0 \leftarrow S_1$ ($\nu = 0$)-Übergangs ist ebenfalls in Abbildung 7.4 dargestellt und stimmt größtenteils mit dem experimentellen Spektrum überein, wobei die leichte Verschiebung im höherenergetischen Schwingungsbereich auf die Anharmonizität der Schwingungen, die in den quantenchemischen Berechnungen nicht berücksichtigt wurde, zurückzuführen ist. Aus der Simulation geht hervor, dass vor allem der Übergang in die totalsymmetrische $6a_1$ -Ringdeformationsmode des Kations, deren unskalierte Schwingungsenergie bei 1638 cm^{-1} liegt, zum Signal um 1500 cm^{-1} beiträgt.

Relaxation des S_2 -Zustands

In einem weiteren zeitaufgelösten Experiment, dessen Ziel die Beobachtung des schnellen $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergangs darstellte, wurde anschließend der S_2 -Origin von Phenanthren ($\lambda = 282.6 \text{ nm}$, 4.39 eV) angeregt. Aus Abbildung 7.5 (links) geht hervor, dass das transiente Gesamtphotoelektronensignal genau wie nach Anregung des S_1 -Zustands lediglich einen stufenförmigen Verlauf zeigt und ein Beitrag der Ionisation aus dem S_2 -Zustand, den man aufgrund der kurzen Lebensdauer des Zustands ($522 \text{ fs}^{[131]}$) als Gauß-förmiges Signal am Zeitnullpunkt erwarten würde, somit nicht beobachtet werden kann. Dies ist neben der schnellen S_2 -Desaktivierung vermutlich auf ähnliche Querschnitte der $[1 + 1']$ -Ionisationen aus dem S_2 - und dem schwingungsangeregten S_1 -Zustand zurückzuführen. Um die Zeitentwicklung der kinetischen Energieverteilung genauer analysieren zu können, wurde das transiente Photoelektronensignal einem globalen Fit unterzogen. Dadurch gelang es, dieses in einen kurzlebigen Gauß-Beitrag sowie einen nach dem Zeitnullpunkt auftretenden EAS-Beitrag zu separieren.

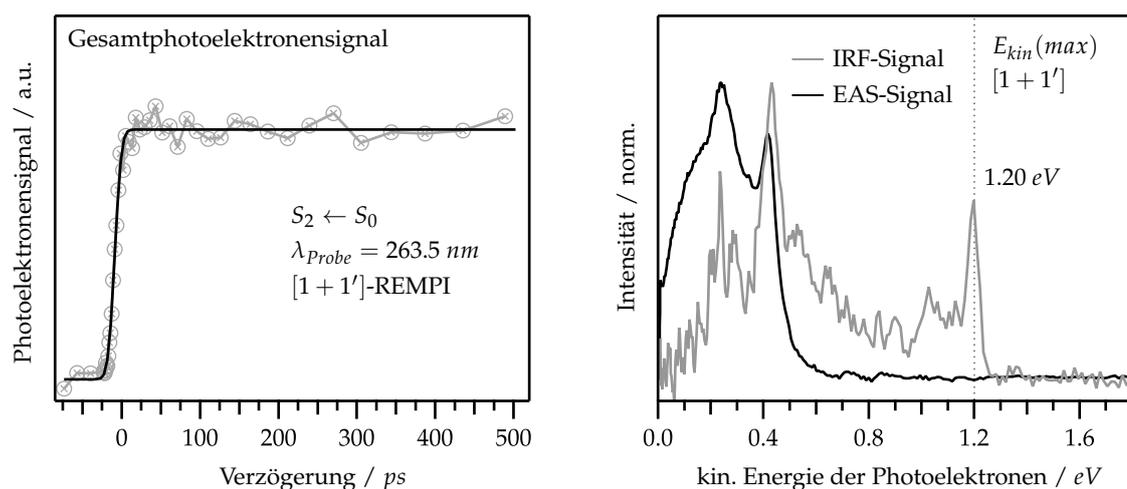


Abbildung 7.5 Zeitabhängigkeit des Gesamtphotoelektronensignals (links) sowie Energieverteilung der Photoelektronen innerhalb des IRF- und des EAS-Signals (rechts) nach Anregung des S_2 -Origins ($\lambda_{\text{pump}} = 282.6 \text{ nm}$) von Phenanthren und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon.

Abbildung 7.5 (rechts, IRF-Signal) zeigt in der Gauß-Komponente eine scharfe Bande bei der maximalen kinetischen Energie der Photoelektronen von 1.20 eV , die damit eindeutig dem $0 \leftarrow 0$ -Übergang aus dem S_2 - in den ionischen D_0 -Zustand zugeordnet werden kann. Die Energieverteilung innerhalb des EAS-Beitrags stimmt hingegen qualitativ mit den Photoelektronenspektren, die nach direkter S_1 -Anregung erhalten wurden (siehe Abbildung 7.4), überein und kommt daher durch Ionisation aus diesem zustande. Aufgrund der Pulsdauer des ps -Lasersystems von ca. 4 ps kann die Lebensdauer des S_2 -Zustands nicht aufgelöst werden. Nichtsdestotrotz kann der $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang anhand der Veränderung der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen eindeutig nachgewiesen werden, obwohl in der Zeitentwicklung des Gesamtphotoelektronensignals kein kurzlebiger Signalbeitrag enthalten ist.

7.1.3 Zeitaufgelöstes $[1 + 2']$ -Photoelektronenimaging

Relaxation des S_1 -Zustands

Neben den 263.5 nm Experimenten wurden weiterhin zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente mit 351 nm als Probe-Wellenlänge durchgeführt. Aufgrund der geringeren Energie der Probe-Photonen (3.53 eV) ist nach Anregung des S_1 -Origins ($\lambda = 340.8 \text{ nm}$, 3.64 eV) dabei ein $[1 + 2']$ -REMPI-Prozess zur Ionisation der Moleküle notwendig. Dies wirkt sich sowohl auf das Zeitverhalten des Gesamtphotoelektronensignals, als auch auf die Struktur der Photoelektronenverteilung aus, wie Abbildung 7.6 verdeutlicht. Trotz der Langlebigkeit des S_1 -Zustands zeigt das transiente Photoelektronensignal (links) einen deutlich ausgeprägten IRF-Beitrag, der auf Mischprozesse im Zuge

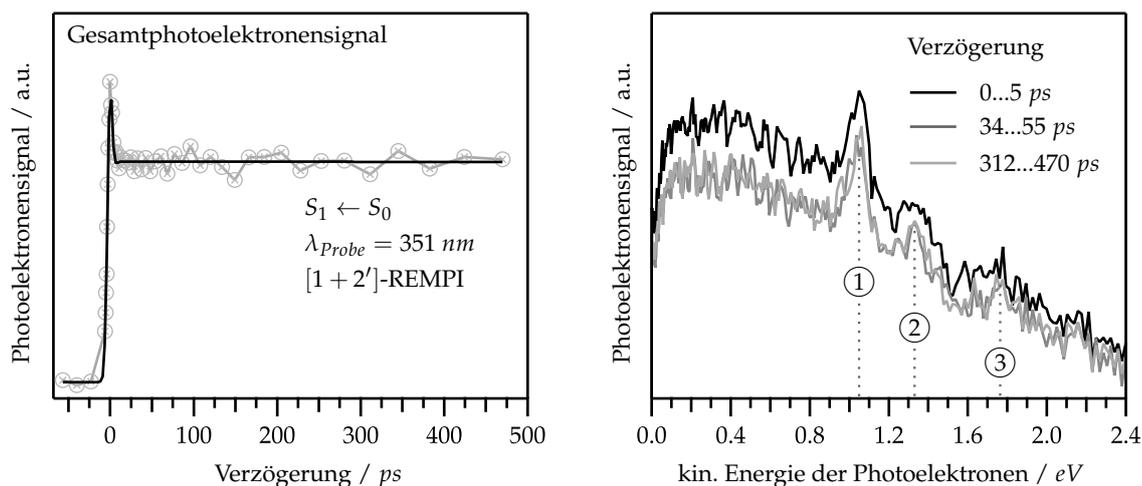


Abbildung 7.6 Zeitabhängigkeit des Gesamtphotoelektronensignals (links) sowie kinetische Energieverteilung der Photoelektronen innerhalb verschiedener Pump-Probe-Verzögerungsintervalle (rechts) nach $[1 + 2']$ -Ionisation des S_1 -Origins ($\lambda_{pump} = 340.8 \text{ nm}$) von Phenanthren mit 351 nm Probe-Photonen.

der Multiphotonen-Ionisation zurückzuführen ist. Aufgrund der hohen maximalen kinetischen Energie von 2.81 eV , die die Photoelektronen durch den $[1 + 2']$ -Ionisationsprozess erlangen können, sind deren Energieverteilungen (rechts) gegenüber denen aus den $[1 + 1']$ -Experimenten stark verbreitert und deutlich unstrukturierter. Nichtsdestotrotz können einige relativ gut aufgelöste Banden (① - ③), die auf die für Multiphotonen-Ionisationsprozesse typische intermediäre Besetzung von Rydberg-Zuständen zurückzuführen sind, identifiziert werden. Genau wie in den 263.5 nm Experimenten verändert sich die Energieverteilung der Photoelektronen auch nach langen Verzögerungszeiten nur unwesentlich, was wiederum die Langlebigkeit des angeregten S_1 -Origins bestätigt.

Relaxation des S_2 -Zustands

Während zur Ionisation des S_1 -Zustands von Phenanthren zwei 351 nm Probe-Photonen absorbiert werden müssen, reicht die Gesamtphotonenenergie nach Anregung des S_2 -Origins knapp dazu aus, um die Moleküle in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess zu ionisieren. Dadurch ist der Querschnitt der Ionisation aus dem S_2 -Zustand wesentlich größer als der der Multiphotonen-Ionisation aus dem hoch schwingungsangeregten S_1 -Zustand. Dies wird durch die in Abbildung 7.7 (links) dargestellte Zeitabhängigkeit des Gesamtphotoelektronensignals, die am Zeitnullpunkt einen deutlichen Signalbeitrag aufweist, bestätigt.

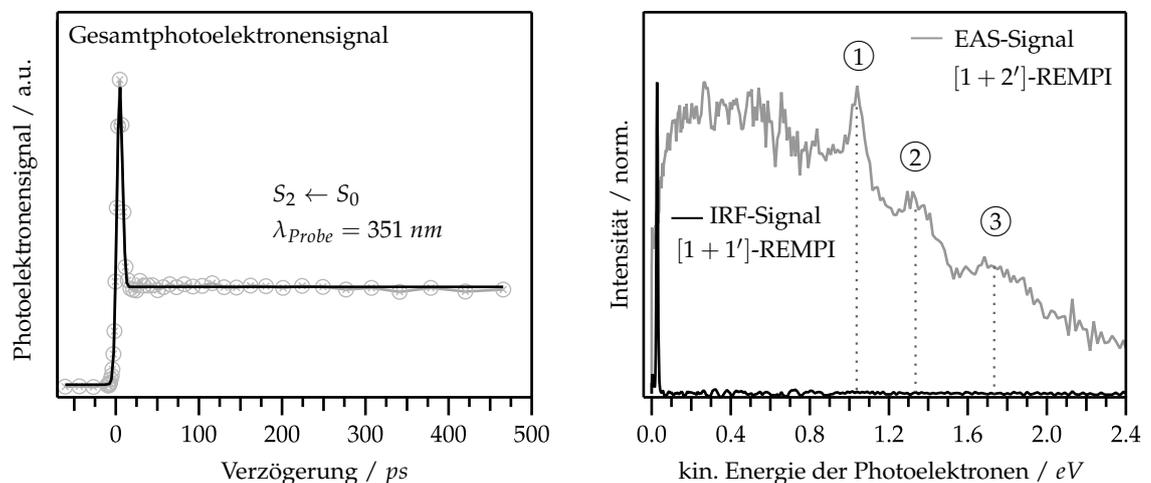


Abbildung 7.7 Zeitabhängigkeit des Gesamtphotoelektronensignals (links) sowie Energieverteilung der Photoelektronen innerhalb des IRF- und des EAS-Signals (rechts) nach Anregung des S_2 -Origins ($\lambda_{\text{pump}} = 282.6 \text{ nm}$) von Phenanthren und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen.

Betrachtet man die kinetische Energieverteilung innerhalb dieses kurzlebigen Beitrags, so kann ein stark ausgeprägter Peak nahe 0 eV (siehe Abbildung 7.7, rechts) erkannt werden. Dieser kommt durch die geringe Überschussenergie der $[1 + 1']$ -Ionisation des

S_2 -Zustands, die lediglich 217 cm^{-1} ($\approx 27\text{ meV}$) beträgt und damit zur Erzeugung von Schwellenphotoelektronen führt, zustande. Bei höheren kinetischen Energien treten keine weiteren Signale auf, womit davon ausgegangen werden kann, dass Mischprozesse anders als bei der Multiphotonen-Ionisation des S_1 -Zustands nicht zur Gauß-förmigen Signalkomponente beitragen. Nach dem Zeitnullpunkt bildet das transiente Gesamtphotoelektronensignal einen konstanten Signaloffset, der auf die Ionisation aus dem langlebigen S_1 -Zustand zurückgeführt werden kann, aus. Wie nach direkter S_1 -Anregung weisen die Photoelektronen in diesem Verzögerungsbereich eine breite Energieverteilung auf, die ebenfalls die für die Ionisation aus Rydberg-Zuständen charakteristischen Banden ①-③ enthält (siehe Abbildung 7.7, EAS-Signal).

7.1.4 Diskussion

Durch spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente konnten zunächst REMPI-Spektren des S_1 - und des S_2 -Zustands von Phenanthren aufgenommen und die energetischen Lagen derer Origins bestimmt werden. Dadurch konnten letztere in zeitaufgelösten Experimenten anschließend selektiv angeregt und das Relaxationsverhalten des Moleküls nach S_1 - und S_2 -Anregung gezielt untersucht werden. *fs*-zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente zeigten bereits, dass die Lebensdauer des S_2 -Zustands bei 522 fs liegt,^[131] wohingegen der S_1 -Zustand langlebig ist und auf der *ns*-Zeitskala deaktiviert.^[302,303] Obwohl die zeitaufgelösten Experimente damit letztendlich größtenteils Reproduktionen literaturbekannter Studien darstellen, enthalten diese einige für die folgenden Untersuchungen relevante Informationen. So konnte die Lebensdauer des S_2 -Zustands im Rahmen der durchgeführten Experimente zwar nicht aufgelöst, die Ionisation aus diesem Zustand anhand der Veränderung der transienten kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen allerdings nichtsdestotrotz eindeutig nachgewiesen werden. Daran lässt sich erkennen, dass auch die Population kurzlebiger Zustände trotz der begrenzten Zeitauflösung des *ps*-Lasersystems prinzipiell beobachtet werden kann. Außerdem zeigt sich, dass die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen deutlich weitreichendere Informationen als das reine Zeitverhalten des Gesamtphotoelektronensignals enthält, was den Vorteil der VMI- gegenüber der TOF-Detektionsmethode unterstreicht.

Zur Demonstration des Einflusses der verwendeten Ionisationswellenlänge auf die Resultate zeitaufgelöster Experimente wurden sowohl Untersuchungen mit 263.5 nm , als auch mit 351 nm Probe-Photonen durchgeführt. Während in den 263.5 nm Experimenten der S_1 - und der S_2 -Zustand von Phenanthren in $[1 + 1']$ -REMPI-Prozessen ionisiert werden können, ist für die Ionisation des S_1 -Zustands mit 351 nm eine Multiphotonen-Ionisation erforderlich. Da der Querschnitt der $[1 + 2']$ -Ionisation des S_1 -Zustands deutlich kleiner als der der $[1 + 1']$ -Ionisation des S_2 -Zustands ist, gelang es, den S_1 -Multiphotonen-Ionisationsbeitrag durch Reduktion der Laserleistung und schwächerer Strahlfokussierung

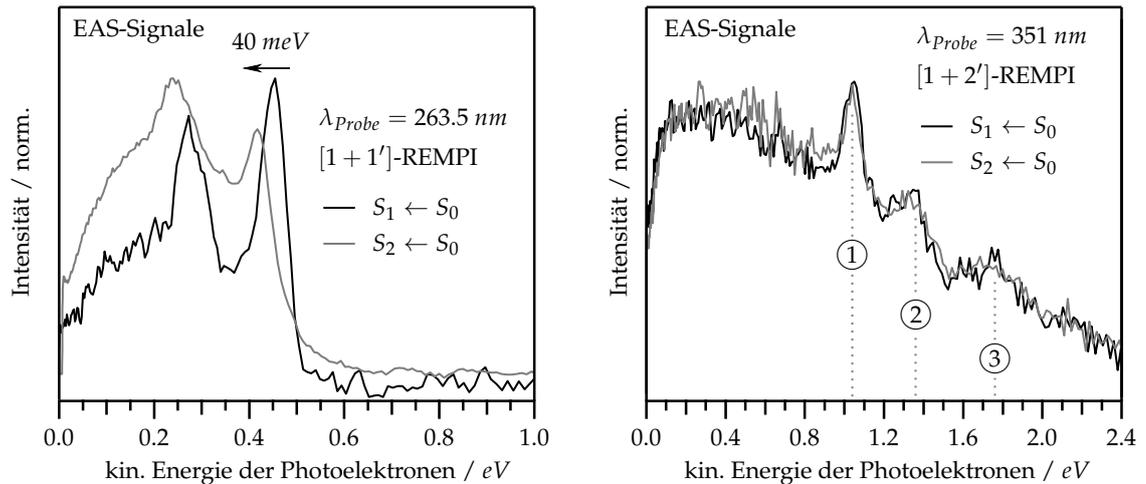


Abbildung 7.8 Vergleich der Photoelektronenverteilungen der $[1 + 1']$ - und $[1 + 2']$ -Ionisation des S_1 -Origins mit den Photoelektronenverteilungen der entsprechenden Ionisationen aus hochangeregten Schwingungsmoden des S_1 -Zustands ($E_{vib}(S_1) = 0.75 \text{ eV}$). Links: $[1 + 1']$ -Ionisation mit 263.5 nm Probe-Photonen; rechts: $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen.

komplett zu unterdrücken und dadurch Photoelektronenspektren, die lediglich Beiträge der S_2 -Ionisation enthalten, aufzunehmen. Daran wird deutlich, dass die Wahl geeigneter experimenteller Parameter und Bedingungen die Möglichkeit bieten kann, auch kurzlebige Zustände selektiv zu untersuchen.

Die starke Absorption des S_2 -Zustands und der darauffolgende effektive $S_1 \leftarrow S_2$ -IC-Übergang führen zu einer effizienten Besetzung hochangeregter Schwingungsmoden des S_1 -Zustands ($E_{vib}(S_1) = 0.75 \text{ eV}$). Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die Photoelektronenverteilung aus der Ionisation des schwingungsangeregten S_1 -Zustands direkt mit der aus der Ionisation des S_1 -Origins zu vergleichen. Aus Abbildung 7.8 geht hervor, dass die nach $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm erhaltenen Photoelektronenspektren nahezu identisch sind, wohingegen sich bei der $[1 + 1']$ -Ionisation mit 263.5 nm Probe-Photonen klar erkennbare Unterschiede ergeben. Dies kann direkt auf die den jeweiligen Ionisationen zugrundeliegenden REMPI-Prozesse zurückgeführt werden: Bei der Multiphotonen-Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen kommt es zur intermediären Besetzung von Rydberg-Zuständen, sodass die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen von diesen bestimmt und deshalb keine Abhängigkeit von der Schwingungsanregung des S_1 -Zustands beobachtet wird. Im Gegensatz dazu ergibt sich die Photoelektronenverteilung im Falle der Einphotonen-Ionisation mit 263.5 nm aus dem FC-Überlapp zwischen dem zum Ionisationszeitpunkt besetzten neutralen Zustand und den energetisch zugänglichen kationischen Zuständen (für eine ausführliche Beschreibung des FC-Prinzips siehe Kapitel 1.3.3). Während bei der Ionisation aus dem S_1 -Origin ein Peak bei der maximal möglichen kinetischen Energie der Photoelektronen auftritt, ist dies bei der Ionisation aus schwingungsangeregten Zuständen nicht der Fall. Daran ist zu erkennen, dass der

vibronische Grundzustand des Kations in diesem Fall nicht besetzt wird und stattdessen dem FC-Prinzip entsprechend bevorzugt Übergänge in höhere Schwingungsniveaus auftreten. Weiterhin geht aus Abbildung 7.8 (links) hervor, dass die resultierende Photoelektronenverteilung im Vergleich zur Ionisation aus dem S_1 -Origin um etwa 40 meV zu kleineren kinetischen Energien verschoben ist. Geht man davon aus, dass $\Delta\nu = 0$ gilt, kann daraus geschlossen werden, dass die Schwingungsniveaus im kationischen D_0 -Zustand energetisch höher als im neutralen S_1 -Zustand liegen. Dies kann auf eine Stärkung der Bindungssituation im aromatischen Ringsystem durch die Ionisation eines Elektrons aus einem antibindenden π^* -Orbital zurückgeführt werden.

7.2 Benzo[h]quinolin

Insgesamt konnten im Rahmen der Untersuchungen an Phenanthren gute Resultate erzielt und die Ergebnisse einiger bereits literaturbekannter Studien erfolgreich reproduziert werden. Darauf aufbauend wurden anschließend Experimente an den deutlich weniger gut untersuchten stickstoffhaltigen Phenanthren-Derivaten Benzo[h]quinolin (BQ) und Phenanthridin (PN) durchgeführt. Die Resultate der Experimente an Phenanthren selbst sollten dabei als Benchmark dienen und etwaige Abweichungen von diesen Rückschlüsse auf den Einfluss des Stickstoffatoms im aromatischen Ringsystem auf die photophysikalischen Eigenschaften der Azaaromaten erlauben. Zunächst wurde mit den Untersuchungen an Benzo[h]quinolin, dessen Strukturformel zusammen mit einigen grundlegenden Daten des Moleküls in Abbildung 7.9 dargestellt ist, begonnen. Die Schwingungsstruktur des S_1 ($\pi\pi^*$)-Zustands von BQ wurde experimentell bereits in LIF-,^[316,317] und REMPI-Studien^[318] untersucht und darüber hinaus mittels FC-Simulationen^[317–319] quantenchemisch berechnet. ZEKE-Experimente lieferten weiterhin Informationen über die Struktur des kationischen Grundzustands und erlaubten die exakte Bestimmung der Ionisierungsenergie des Moleküls auf $65064 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$.^[318] Aus zeitaufgelösten Fluoreszenz-Messungen ging zudem hervor, dass der S_1 -Zustand eine Lebensdauer im *ns*-Bereich besitzt,^[320–322] wohingegen über die Relaxation elektronisch höher angeregter Zustände bisher wenig bekannt ist. Quantenchemischen Berechnungen zufolge handelt es sich bei dem S_3 -Zustand des Moleküls, der etwa 0.17 eV oberhalb des S_2 -Zustands liegt, um den ersten angeregten Zustand mit $^1(n\pi^*)$ -Charakter.^[313] Um dessen Einfluss auf das Absorptions- und Relaxationsverhalten der ersten beiden angeregten $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände zu untersuchen, wurden sowohl spektral aufgelöste REMPI-, als auch zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente durchgeführt. Die daraus erhaltenen Resultate sollen in den nun folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert werden.

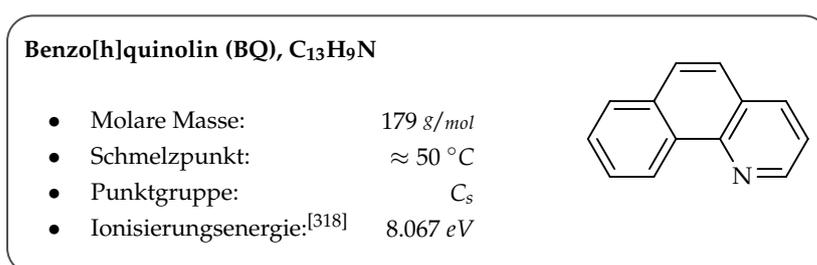


Abbildung 7.9 Grundlegende physikalische Eigenschaften und Strukturformel von Benzo[h]quinolin (BQ, $C_{13}H_9N$).

7.2.1 Spektral aufgelöste TOF-MS- und PEI-Experimente

In den LIF-Experimenten von *J. Prochorow et al.*^[316] wurde der $S_1 \leftarrow S_0$ -Origin einem Peak bei 29226 cm^{-1} , der in dem in Abbildung 7.10 dargestellten REMPI-Spektrum nicht enthalten ist, zugeordnet. In aktuelleren REMPI-Experimenten^[318] ist dieser Peak jedoch deutlich schwächer ausgeprägt und wurde daher als *hot band* angesehen. Als $0 \leftarrow 0$ -Übergang wurde stattdessen ein intensiver Peak bei 29410 cm^{-1} identifiziert. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen REMPI-Spektrum, dessen erste Bande bei 29405 cm^{-1} auftritt. Die Abwesenheit der *hot band* bei -183 cm^{-1} in den vorliegenden Experimenten ist vermutlich auf eine effizientere Kühlung im Molekularstrahl zurückzuführen, da im Gegensatz zur LIF-Studie von *J. Prochorow et al.*^[316] Argon anstelle von Helium als Trägergas verwendet wurde.

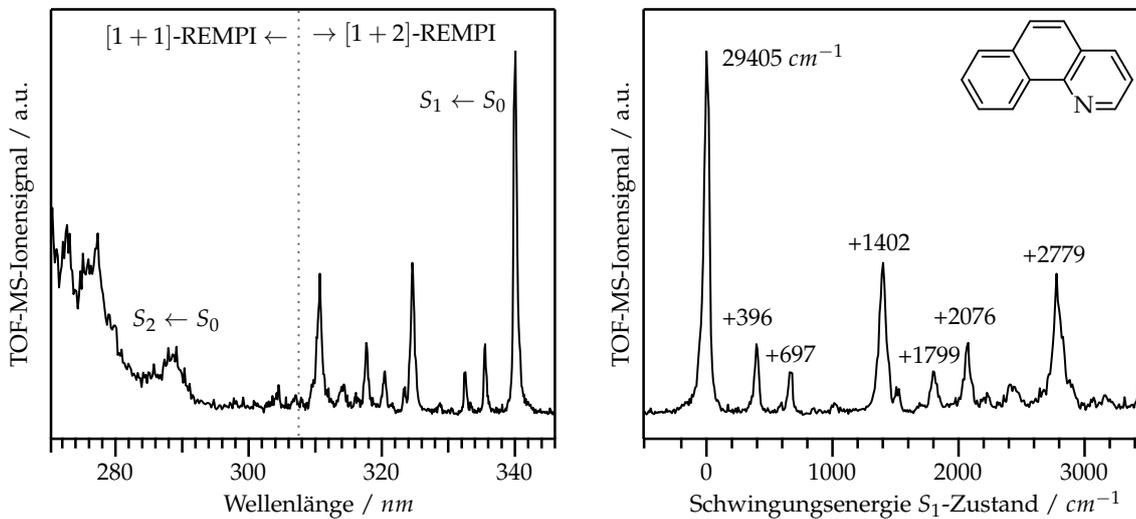


Abbildung 7.10 REMPI-Spektrum von Benzo[h]quinolin (BQ) im Bereich von $275\text{--}345 \text{ nm}$ als Funktion der Anregungswellenlänge (links) sowie der Schwingungsenergie des S_1 -Zustands (rechts). Der Origin des S_1 -Zustands wurde der ersten intensiven Bande bei 29405 cm^{-1} zugeordnet.

Im niederenergetischen Schwingungsbereich des S_1 -Zustands zeigt das REMPI-Spektrum drei deutliche Banden bei $+396$, $+697$ und $+1402 \text{ cm}^{-1}$, während im höherenergetischen Bereich weitere Signale bei $+1799$, $+2076$ und $+2779 \text{ cm}^{-1}$ auftreten, welche vermutlich Kombinationen und Obertöne ersterer darstellen. Insgesamt sind die Banden im Vergleich zum Phenanthren-REMPI-Spektrum (siehe Abbildung 7.3) deutlich verbreitert, was durch die Überlagerung verschiedener vibronischer Übergänge erklärt werden kann. Ein Vergleich mit dem Spektrum von *C. Harthcock et al.*^[318] das mit einem *ns*-Laser aufgenommen wurde ($\bar{\nu} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$) und daher deutlich besser aufgelöst ist, zeigt beispielsweise, dass sich der Peak bei $+1402 \text{ cm}^{-1}$ aus acht einzelnen Übergängen im Bereich von $+1365\text{--}1438 \text{ cm}^{-1}$ zusammensetzt. Da die beiden REMPI-Spektren trotz ihrer unterschiedlichen Auflösung qualitativ sehr gut übereinstimmen, sei für die Diskussion einzelner vibronischer Über-

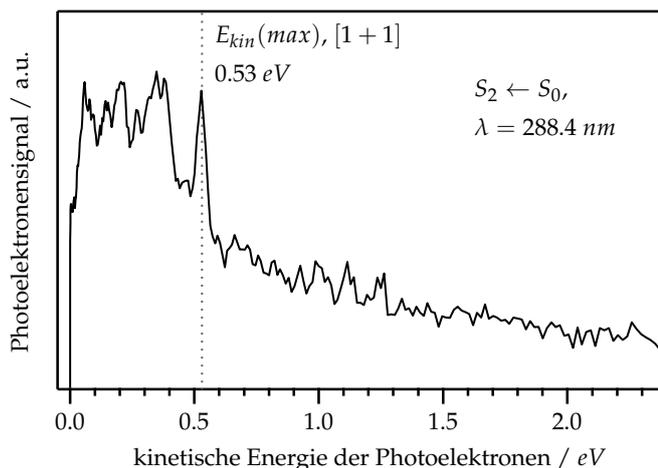


Abbildung 7.11 Kinetische Energieverteilung der Photoelektronen nach Einfarben-Ionisation von BQ mit $\lambda = 288.4 \text{ nm}$. Die maximale Energie der Photoelektronen nach $[1 + 1]$ -Ionisation wurde anhand der Ionisierungsenergie von 8.067 eV ^[318] berechnet und beträgt 0.53 eV (gestrichelte Linie).

gänge an dieser Stelle auf die Literatur, in der eine detaillierte Bandenzuordnung anhand quantenchemischer Rechnungen erfolgt, verwiesen.^[318]

Bei Anregungswellenlängen unterhalb von 290 nm steigt das TOF-MS-Ionensignal deutlich an, was Übergängen in elektronisch höher angeregte Zustände zugeschrieben werden kann. Im Gegensatz zum REMPI-Spektrum von Phenanthren, das im Bereich des S_2 -Zustands eine gut aufgelöste Bandenstruktur zeigt (siehe Abbildung 7.3), ist im vorliegenden Spektrum allerdings lediglich ein unstrukturierter Absorptionsbereich zu erkennen. Dies erschwert die Identifikation des S_2 -Origins, weswegen am Maximum der ersten Absorptionsbande bei 288.4 nm zusätzlich ein Einfarben-Photoelektronenspektrum aufgenommen wurde. Die Ionisierungsenergie von BQ liegt bei 8.067 eV ,^[318] womit die maximale kinetische Energie der Photoelektronen nach einem $[1 + 1]$ -REMPI-Prozess 0.53 eV betragen kann. Der scharfe Peak, den die Energieverteilung der Photoelektronen an dieser Position aufweist (siehe Abbildung 7.11), kann damit dem $D_0(v = 0) \leftarrow S_2(v = 0)$ -Übergang zugeordnet und der S_2 -Origin gemäß dem FC-Prinzip auf 288.4 nm abgeschätzt werden. Das unstrukturierte Hintergrundsignal innerhalb des Photoelektronenspektrums zeigt, dass auch Multiphotonen-Prozesse zur Ionisation beitragen. Diese sind vermutlich auf die Ionisation aus dem schwingungsangeregten S_1 -Zustand zurückzuführen und deuten darauf hin, dass der S_2 -Zustand bereits innerhalb der Laser-Pulsdauer von ca. 4 ps entvölkert wird und damit eine entsprechend kurze Lebensdauer besitzt. Der Grund für der Multiphotonen-Ionisation des S_1 -Zustands liegt darin, dass die Energie eines einzelnen 288.4 nm Photons für Übergänge zwischen gleichen Schwingungsniveaus ($\Delta v = 0$) nicht ausreicht und Übergänge in niederenergetische Schwingungsmoden des kationischen D_0 -Zustands ungünstige FC-Faktoren aufweisen.

7.2.2 Zeitaufgelöstes $[1 + 1']$ -Photoelektronenimaging

Nach der Identifikation des S_1 - (29405 cm^{-1} , 340.1 nm) und des S_2 -Origins ($\approx 34670 \text{ cm}^{-1}$, 288.4 nm) konnte mit den zeitaufgelösten Experimenten, deren Ziel die Untersuchung des Relaxationsverhaltens von Benzo[h]quinolin darstellte, begonnen werden. Dabei wurde zunächst der Origin des S_1 -Zustands bei 340.1 nm angeregt und die Moleküle anschließend mit einem 263.5 nm Photon in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess ionisiert. Zeitaufgelöste Untersuchungen der Fluoreszenz des S_1 -Zustands zeigten bereits,^[320–322] dass dieser eine Lebensdauer im ns -Bereich besitzt. Dies wird durch das stufenförmige Zeitverhalten des Gesamtphotoelektronensignals (siehe Abbildung 7.12, links) sowie durch die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen, die über den gesamten Verzögerungsbereich hinweg unverändert bleibt, bestätigt. Im rechten Teil von Abbildung 7.12 ist die transiente Photoelektronenverteilung zusammen mit dem berechneten Photoelektronenspektrum des Übergangs aus dem S_1 -Origin in den kationischen D_0 -Zustand zu sehen. Letzteres stammt aus einer FC-Simulation, der die mittels TD-DFT- bzw. DFT-Rechnungen (B3LYP^[237]/6-311G^{**}^[238]) optimierten Geometrien der beteiligten Zustände zugrunde gelegt wurden.

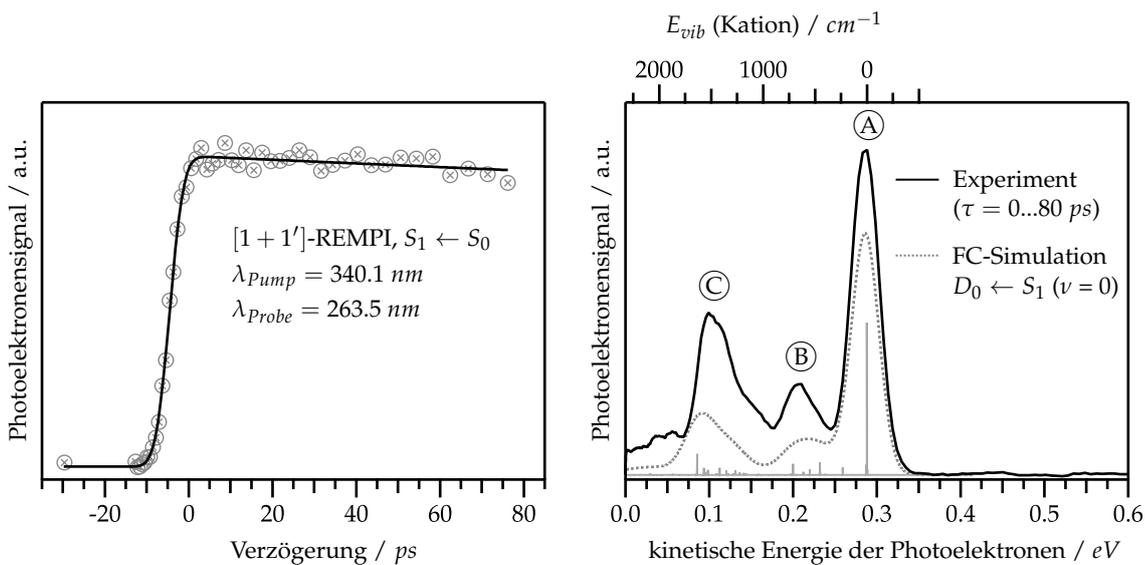


Abbildung 7.12 Links: Zeitentwicklung des Gesamtphotoelektronensignals nach Anregung des S_1 -Origins mit $\lambda_{pump} = 340.1 \text{ nm}$ (29405 cm^{-1}) und anschließender Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon. Rechts: Vergleich der transienten Photoelektronenverteilung im Verzögerungsbereich von 0 – 80 ps mit dem simulierten Photoelektronenspektrum des $D_0 \leftarrow S_1 (v = 0)$ -Übergangs.

Die beiden Spektren zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit einem dominierenden Peak bei 0.29 eV (A), der der maximal möglichen kinetischen Energie der Photoelektronen entspricht und damit die Besetzung des kationischen Schwingungsgrundzustands repräsentiert. Weitere stark ausgeprägte Signale sind bei Schwingungsenergien von ca. 650 (B) und 1500 cm^{-1} (C) zu finden. Dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit dem

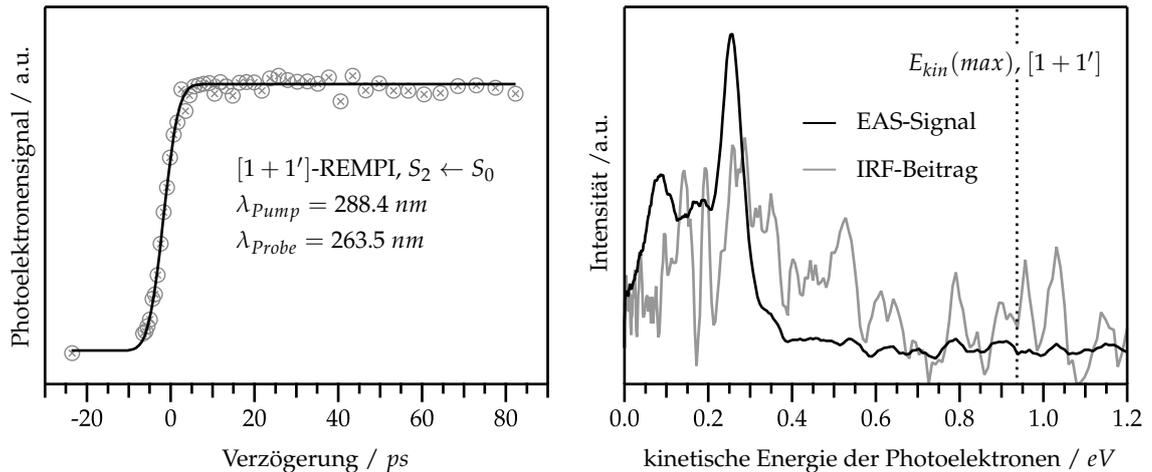


Abbildung 7.13 Links: Zeitentwicklung des Gesamphotoelektronensignals nach Anregung des S₂-Origins mit λ_{Pump} = 288.4 nm und folgender [1 + 1']-Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon. Rechts: Aus einem globalen Fit erhaltene EAS- und IRF-Signalbeiträge zur transienten kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen.

literaturbekanntes ZEKE-Spektrum, das bis zu einer Überschussenergie von +1000 cm⁻¹ aufgenommen wurde und neben der dem 0 ← 0-Übergang zugehörigen Bande einen weiteren Peak bei 688 cm⁻¹ enthält.^[318] Der FC-Simulation zufolge setzen sich die detektierten Signale jeweils aus Übergängen in unterschiedliche totalsymmetrische *in-plane*-Schwingungsmoden zusammen. Im Fall von (B) handelt es sich dabei hauptsächlich um die Ringbiegeschwingung 41a' ($\tilde{\nu} = 452 \text{ cm}^{-1}$, unskaliert) und die Ringatmungsschwingung 37a' ($\tilde{\nu} = 710 \text{ cm}^{-1}$), wohingegen das Signal (C) vor allem durch die Besetzung der kationischen Ringdeformationsschwingung 10a' ($\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$) zustande kommt.

Um die Desaktivierung des S₂-Zustands zu untersuchen, wurde die bereits als S₂-Origin identifizierte Bande bei 288.4 nm angeregt und das Molekül erneut in einem [1 + 1']-REMPI-Prozess ionisiert. Wie auch nach Anregung des S₁-Zustands weist das Zeitverhalten des Gesamphotoelektronensignals dabei allerdings lediglich einen stufenförmigen Verlauf auf (siehe Abbildung 7.13, links), sodass ein Beitrag der Ionisation aus dem S₂-Zustand nicht beobachtet werden kann. Da die Experimente an Phenanthren jedoch zeigten, dass die transiente Energieverteilung der Photoelektronen deutlich detailliertere Informationen über die Relaxation angeregter Zustände enthält, wurde diese zur genaueren Analyse einem globalen Fit unterzogen. Dadurch konnte das zeitabhängige Photoelektronensignal in einen Gauß-Beitrag am Zeitnullpunkt und einen bei größeren Verzögerungszeiten auftretenden, langlebigen EAS-Beitrag, die beide im rechten Teil von Abbildung 7.13 dargestellt sind, aufgetrennt werden. Letzterer kann anhand seiner Struktur eindeutig der Ionisation aus dem S₁-Zustand, der durch einen schnellen S₁ ← S₂-IC-Übergang unmittelbar nach der Photoanregung bevölkert wird, zugeordnet werden. Die Langlebigkeit des Signals zeigt, dass der S₁-Zustand auch bei hoher vibronischer Anregung ($E_{\text{vib}}(S_1) = 0.65 \text{ eV}$) eine Lebensdauer im ns-Bereich besitzt. Der am Zeitnull-

punkt extrahierte Signalbeitrag weist hingegen lediglich eine unstrukturierte Verteilung ohne deutlich ausgeprägte Banden auf. Da in den Einfarbigen-Photoelektronen-Imaging-Experimenten ein dem $D_0 (\nu = 0) \leftarrow S_2 (\nu = 0)$ -Übergang zugehöriger scharfer Peak beobachtet werden konnte (siehe Abbildung 7.11), würde man auch in den zeitaufgelösten Experimenten ein Signal bei der Überschussenergie des $[1 + 1']$ -REMPI-Prozesses von 0.94 eV erwarten. Ein solches kann jedoch nicht beobachtet werden, sodass keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden kann, ob der kurzlebige Signalbeitrag aus der Ionisation des S_2 -Zustands resultiert.

7.2.3 Zeitaufgelöstes $[1 + 2']$ -Photoelektronenimaging

Die $[1 + 1']$ -Experimente zeigen damit zwar, dass der S_1 -Zustand unmittelbar nach der S_2 -Anregung gebildet wird, die Desaktivierung des S_2 -Zustands selbst kann darin allerdings nicht beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden zusätzliche Untersuchungen mit 351 nm als Probe-Wellenlänge, wodurch sowohl die Ionisation aus dem S_1 -, als auch aus dem S_2 -Zustand in einem $[1 + 2']$ -REMPI-Prozess erfolgen muss, durchgeführt. Die Multiphotonen-Ionisation macht sich in der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen, die deutlich breiter und unstrukturierter als in den $[1 + 1']$ -Experimenten ist und zudem einige für die intermediäre Population von Rydberg-Zuständen charakteristische Banden (① - ③) enthält, bemerkbar.

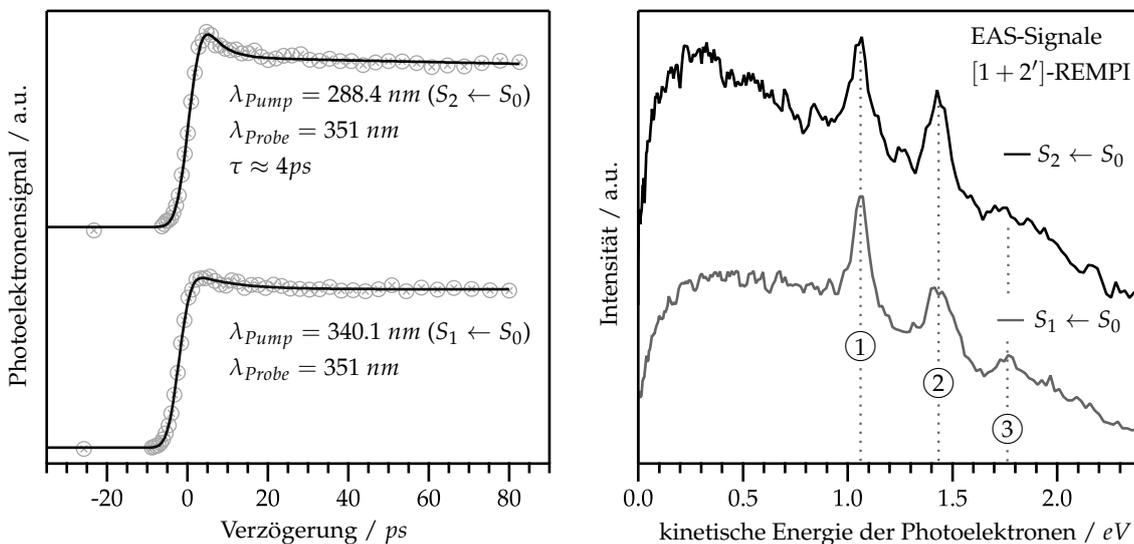


Abbildung 7.14 Links: Zeitentwicklungen des Gesamtphotoelektronensignals nach Anregung des S_1 - und des S_2 -Origins und folgender $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Rechts: Vergleich der zugehörigen, aus globalen Fits erhaltenen EAS-Signale.

Wie in Abbildung 7.14 (rechts) zu sehen ist, gleichen sich die beiden nach Anregung des S_1 - und des S_2 -Zustands erhaltenen langlebigen EAS-Beiträge des transienten Photoelektronensignals. Dies entspricht den Erwartungen, da die schnelle S_2 -Entvölkerung dazu führt,

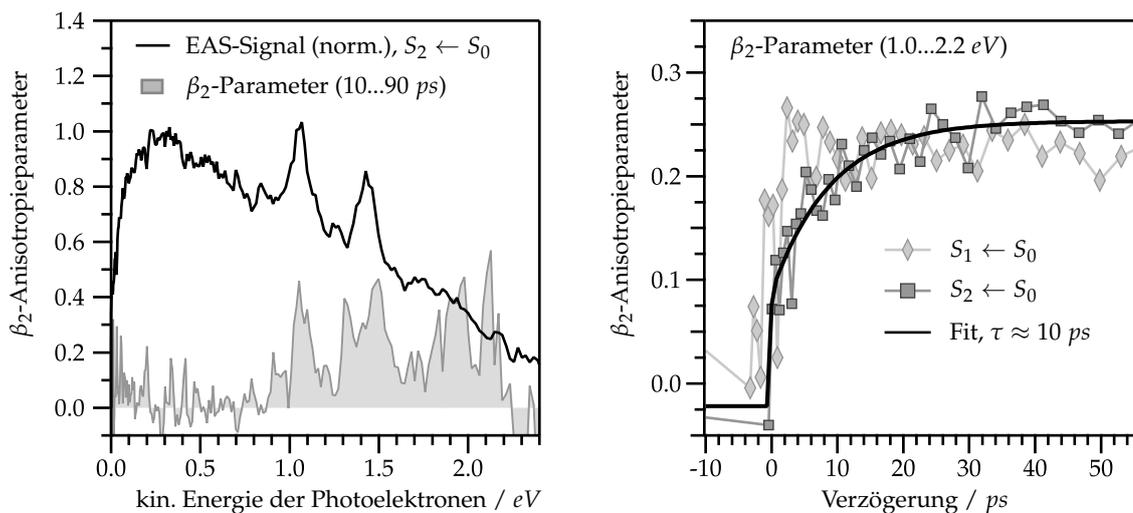


Abbildung 7.15 Links: EAS-Signal sowie β_2 -Anisotropieparameter nach Anregung des S_2 -Origins ($\lambda_{pump} = 288.4 nm$) und folgender $[1 + 2']$ -Ionisation mit $351 nm$ Probe-Photonen. Rechts: Gegenüberstellung der zeitlichen Entwicklungen des β_2 -Faktors im Energiebereich von $1.0 - 2.2 eV$ nach Anregung des S_1 - und des S_2 -Zustands.

dass die Ionisation bereits direkt nach dem Zeitnullpunkt aus dem schwingungsangeregten S_1 -Zustand erfolgt. Die Zeitentwicklung des Gesamtphotoelektronensignals zeigt bei einer Anregungswellenlänge von $288.4 nm$ (S_2 -Origin) einen zusätzlichen kurzlebigen Signalbeitrag, der mit einer Zeitkonstante von etwa $4 ps$ beschrieben werden kann (siehe Abbildung 7.14, links). Da dies der temporalen Dauer der verwendeten ps -Laserpulse entspricht, kann der Beitrag sowohl auf die Ionisation aus dem S_2 -Zustand, als auch auf ausschließlich am Zeitnullpunkt auftretende IRF-Prozesse zurückzuführen sein. Die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen enthält am Zeitnullpunkt allerdings keine zusätzlichen Banden, sondern gleicht den nach längeren Verzögerungszeiten gemessenen Verteilungen. Dies spricht dafür, dass die kurzlebige Gauß-Komponente durch die Ionisation des S_2 -Zustands zustande kommt und dabei die gleichen intermediären Rydberg-Zustände wie bei der S_1 -Ionisation besetzt werden. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der S_2 -Desaktivierung von Acenaphthylen,^[178] die in Kapitel 4.4 bereits ausführlich behandelt wurde, beobachtet.

Die Ionisation aus Rydberg-Zuständen bringt oftmals anisotrope Photoelektronenverteilungen und signifikante β_2 -Anisotropieparameter mit sich.^[137] Aus Abbildung 7.15 (links) geht hervor, dass auch die aus der $[1 + 2']$ -Ionisation von Benzo[h]quinolin resultierende Photoelektronenverteilung im Bereich der den Rydberg-Zuständen zugehörigen Banden (ca. $1.0 - 2.2 eV$) ein stark anisotropes Verhalten zeigt. Die nach S_1 - und S_2 -Anregung erhaltenen zeitlichen Entwicklungen der β_2 -Parameter in diesem Energiebereich sind im rechten Teil der Abbildung dargestellt und offenbaren einen gravierenden Unterschied: Im Falle der Anregung des S_1 -Origins nimmt der β_2 -Faktor direkt am Zeitnullpunkt einen Wert von etwa $+0.2$ an und bleibt anschließend über die gesamte Verzögerungszeit hinweg

annähernd konstant. Nach S_2 -Anregung findet man am Zeitnullpunkt hingegen zunächst eine isotrope Verteilung ($\beta_2 \approx 0$), bevor ein rascher Anstieg ($\tau \approx 10$ ps) des β_2 -Faktors auf einen Wert von +0.25 beobachtet werden kann. Dieses Zeitverhalten legt die Vermutung nahe, dass die Anisotropie in der Photoelektronenverteilung nur bei der Ionisation aus dem S_1 -Zustand auftritt, obwohl bei der Ionisation aus dem S_2 -Zustand die gleichen Rydberg-Zustände beteiligt zu sein scheinen. Die Ursache dieser Beobachtung kann basierend auf den durchgeführten Experimenten zwar nicht aufgeklärt, die Population des S_1 -Zustands anhand der Entwicklung des β_2 -Parameters allerdings dennoch nachverfolgt werden.

7.2.4 Diskussion

In frequenz aufgelösten TOF-MS-Experimenten konnte zunächst ein REMPI-Spektrum der ersten angeregten Zustände von Benzo[h]quinolin aufgenommen werden. Im Bereich des S_1 -Zustands, dessen Origin bei 29405 cm^{-1} gefunden wurde, weist das Spektrum eine definierte Struktur mit einigen deutlich ausgeprägten Banden auf. Der Vergleich mit einem bereits publizierten REMPI-Spektrum^[318] zeigt, dass sich diese aus Übergängen in verschiedene vibronische Zustände, die aufgrund der spektralen Bandbreite des *ps*-Lasersetups nicht einzeln aufgelöst werden können, zusammensetzen. Unterhalb einer Anregungswellenlänge von etwa 290 nm setzt ein breiter Absorptionsbereich, der durch Übergänge in elektronisch höher angeregte Zustände zustande kommt, ein. Trotz des unstrukturierten Spektrums konnte der Origin des optisch aktiven S_2 ($\pi\pi^*$)-Zustands auf 4.30 eV (288.4 nm) bestimmt werden. Dies gelang durch $[1 + 1]$ -Photoelektronen-Imaging-Experimente, die einen scharfen Peak bei der maximal möglichen kinetischen Energie der Photoelektronen offenbarten.

Zeitaufgelöste Untersuchungen des S_1 -Zustands zeigten nur wenig Aktivität auf der *ps*-Zeitskala und konnten damit die *ns*-Lebensdauer^[320–322] des Zustands bestätigen. Zudem ergab die $[1 + 1']$ -Ionisation des S_1 -Origins ein strukturiertes Photoelektronenspektrum, das gut mit dem mittels einer FC-Simulation berechneten Spektrum des $D_0 \leftarrow S_1$ ($\nu = 0$)-Übergangs übereinstimmt. Die Struktur der Photoelektronenverteilung bleibt auch bei der Anregung höherer vibronischer Zustände erhalten, allerdings verschiebt sich das Photoelektronensignal zunehmend zu kleineren kinetischen Energien, wie Abbildung 7.16 zeigt. Daran lässt sich erkennen, dass der $D_0 \leftarrow S_1$ -Übergang bevorzugt zwischen äquivalenten Schwingungsniveaus ($\Delta\nu = 0$) stattfindet und die zugehörigen Schwingungsenergien innerhalb der kationischen Spezies etwas größer sind. Dies steht in Einklang mit Befunden aus ZEKE-Experimenten an Benzo[h]quinolin^[318] und konnte auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits mehrfach beobachtet werden. Nach $[1 + 2']$ -Ionisation des S_1 -Zustands ergibt sich eine deutlich breitere Photoelektronenverteilung mit einigen für die Ionisation aus Rydberg-Zuständen charakteristischen Banden. Diese treten unabhän-

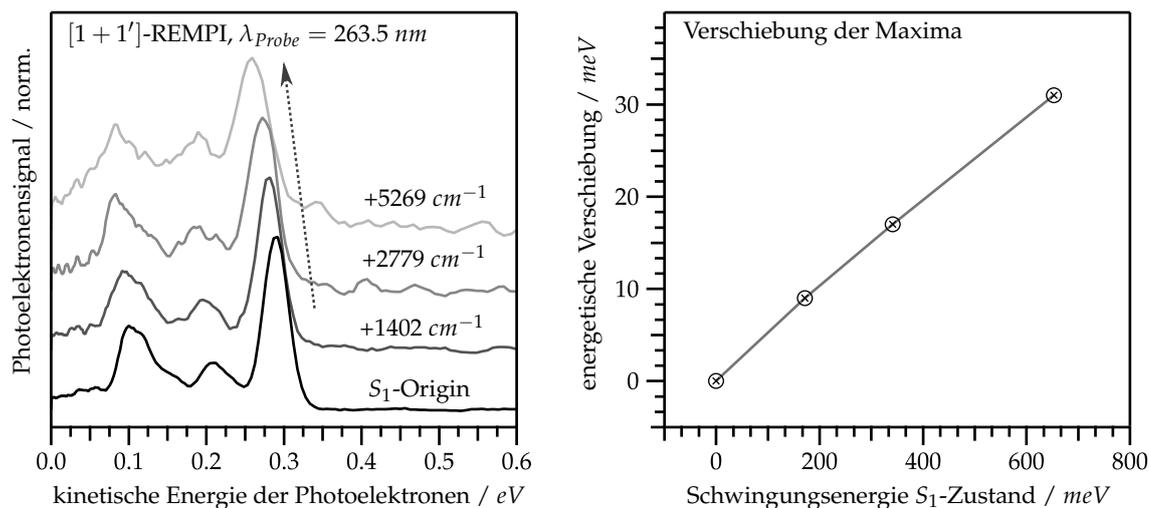


Abbildung 7.16 Links: Kinetische Energieverteilungen der Photoelektronen nach Anregung verschiedener vibronischer Zustände und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon. Rechts: Energetische Verschiebung der Maxima der Photoelektronenverteilungen relativ zur Ionisation aus dem S_1 -Origen.

gig von der Schwingungsanregung des S_1 -Zustands bei gleichen kinetischen Energien auf und zeigen darüber hinaus eine ausgeprägte Anisotropie. Die zeitliche Entwicklung des β_2 -Anisotropieparameters deutet darauf hin, dass der S_1 -Zustand nach S_2 -Anregung mit einer Zeitkonstante im Bereich von etwa 10 ps bevölkert wird. Obwohl dies innerhalb des zeitlichen Auflösungsvermögens des Setups liegt, kann die Desaktivierung des S_2 -Zustands selbst jedoch weder in den $[1 + 1']$ -, noch in den $[1 + 2']$ -Experimenten eindeutig nachgewiesen werden. Dies lässt wiederum vermuten, dass die Lebensdauer des S_2 -Zustands unterhalb der Pulsdauer von 4 ps liegt und damit deutlich kürzer ist. Um diese scheinbare Diskrepanz erklären zu können, muss berücksichtigt werden, dass die Bevölkung des S_1 - und die Entvölkerung des S_2 -Zustands nicht zwingend mit der gleichen Zeitkonstante erfolgen muss. Unterschiede ergeben sich dann, wenn zusätzlich zum $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang weitere parallel ablaufende Relaxationsprozesse zur Desaktivierung des S_2 -Zustands beitragen. Dabei kann es sich beispielsweise um ISC-Übergänge in die Triplett-Umgebung, die bei der Beteiligung von $^3(n\pi^*)$ -Zuständen gemäß den *El-Sayed-Regeln*^[71] hohe Ratenkonstanten erlangen können, handeln. Allerdings konnte weder in den Experimenten mit 263.5 nm, noch in denen mit 351 nm Probe-Photonen ein Ionisationsbeitrag aus der Triplett-Umgebung beobachtet werden. Im Falle der $[1 + 1']$ -Experimente ist dies möglicherweise auf ungünstige FC-Faktoren für Ionisationen aus vibronisch hochangeregten Triplett-Zuständen zurückzuführen. In den $[1 + 2']$ -Experimenten könnte es hingegen zur Überlagerung mit dem breiten Photoelektronensignal der Ionisation aus dem S_1 -Zustand kommen, wodurch beide Komponenten zum Gesamtsignal beitragen würden, aufgrund ihrer Langlebigkeit jedoch nicht voneinander unterschieden werden könnten. Insgesamt offenbaren die zeitaufgelösten Experimente damit eine ns-Lebensdauer des

S_1 -Zustands auch bei hohen Schwingungsanregungen von bis zu 0.65 eV , während die S_2 -Lebensdauer vermutlich im unteren ps -Bereich liegt. Der Einfluss von $(n\pi^*)$ -Zuständen auf das Relaxationsverhalten von Benzo[h]quinolin konnte nicht direkt nachgewiesen werden, könnte sich jedoch durch eine schnelle ISC-Desaktivierung des S_2 -Zustands bemerkbar machen.

7.3 Phenanthridin

Ähnlich wie Benzo[h]quinolin war auch dessen Strukturisomer Phenanthridin bereits Gegenstand verschiedener spektroskopischer Studien. Untersuchungen des Absorptions- und des Fluoreszenzverhaltens^[320] des Moleküls in unterschiedlichen Lösungsmitteln brachten dabei einige Gemeinsamkeiten, gleichermaßen aber auch einige Unterschiede in den photophysikalischen Eigenschaften der beiden Azaaromaten zu Tage. Während die Intensität des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs in BQ mit steigender Lösungsmittelpolarität stark abnimmt (um 47 % beim Übergang von Hexan zu Methanol), wird in PN ein wesentlich schwächerer Rückgang von nur 15 % beobachtet. Allerdings zeigen die Absorptionsspektren von PN in polaren Lösungsmitteln eine signifikante Bandenverbreiterung und sind deutlich stärker rotverschoben ($\Delta E = 235 \text{ cm}^{-1}$) als dies in BQ ($\Delta E = 50 \text{ cm}^{-1}$) der Fall ist. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom in Phenanthridin aufgrund der geringeren sterischen Abschirmung stärker mit der Lösungsumgebung wechselwirken kann.^[320] Insgesamt kann trotz der unterschiedlich starken Ausprägungen der genannten Befunde allerdings ein qualitativ ähnlicher Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf das Absorptionsverhalten der beiden Moleküle festgestellt werden.

Weitaus größere Unterschiede offenbarten hingegen Untersuchungen des Fluoreszenzverhaltens der Azaaromaten in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln. In wässriger Umgebung^[322] sowie in polaren Methanol-Lösungen^[320] zeigen beide Moleküle sowohl nach Anregungen im niederenergetischen S_1 -Bereich ($\lambda = 320 \text{ nm}$), als auch im Bereich höherer Anregungsenergien ($\lambda = 285\text{--}310 \text{ nm}$) eine ausgeprägte Fluoreszenz mit jeweils vergleichbaren Lebensdauern und Ratenkonstanten. In unpolarer Umgebung nimmt die Fluoreszenz-Quantenausbeute von Phenanthridin im Falle höherenergetischer Anregungen hingegen stark ab. Die Fluoreszenz-Lebensdauer sinkt dabei auf unter 500 ps , während diese im Gegensatz dazu in Benzo[h]quinolin weiterhin Werte im ns -Bereich aufweist. Allerdings hängt die Ratenkonstante der Fluoreszenz in beiden Molekülen nur geringfügig von der Lösungsmittelpolarität ab, weswegen davon ausgegangen wird, dass parallel ablaufende, nichtradiative Relaxationsprozesse die Fluoreszenz von PN in unpolarer Umgebung quenchen.^[320] Gasphasen-LIF-Experimente^[316] zeigten jedoch wiederum, dass sol-

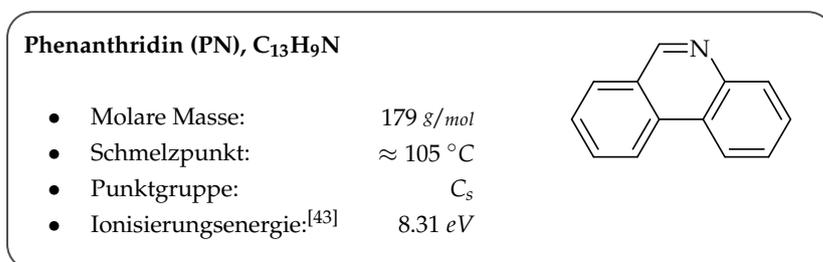


Abbildung 7.17 Grundlegende physikalische Eigenschaften und Strukturformel von Phenanthridin (PN, $C_{13}H_9N$).

che im niederenergetischen Schwingungsbereich des S_1 -Zustands ($E_{vib}(S_1) < 1600 \text{ cm}^{-1}$) nicht auftreten und damit erst mit zunehmender Anregungsenergie an Bedeutung zu gewinnen scheinen. Da in den bereits vorgestellten Experimenten an BQ kein von der Anregungsenergie abhängiges Relaxationsverhalten beobachtet wurde, könnte ein solches Verhalten in PN auf die unterschiedliche Position des Stickstoffatoms innerhalb der beiden Azaaromaten zurückzuführen sein. Die Untersuchung der Relaxation isolierter PN-Moleküle in Abhängigkeit von der Anregungsenergie könnte daher dazu beitragen, den Einfluss der Position der Azasubstitution auf die photophysikalischen Eigenschaften der resultierenden Azaphenanthrene aufzuklären. Dafür wurde zunächst ein REMPI-Spektrum der ersten angeregten Zustände von PN aufgenommen, bevor in Analogie zu den Untersuchungen an PH und BQ zeitaufgelöste $[1 + 1']$ - und $[1 + 2']$ -Photoelektronen-Imaging-Experimente durchgeführt wurden. Die daraus erhaltenen Ergebnisse sollen in den nun folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

7.3.1 Spektral aufgelöste TOF-MS- und PEI-Experimente

In den LIF-Experimenten von *J. Prochorow et al.*^[316] wurde die energetisch niedrigste Absorptionsbande bei 29391 cm^{-1} gefunden und dem $0 \leftarrow 0$ -Übergang in den S_1 -Zustand zugeordnet. Da ein entsprechendes Signal in aktuelleren *Cavity Ring Down*-Absorptionsexperimenten (CRD)^[309] jedoch nicht detektiert wurde, ist davon auszugehen, dass es sich dabei – wie auch bereits im Falle von BQ (siehe Kapitel 7.2.1) – um eine fehlerhafte Zuordnung handelt und die Bande stattdessen eine *hot band* (-220 cm^{-1}) des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs darstellt. In den CRD-Experimenten wurde als S_1 -Origin hingegen ein Signal bei 29609 cm^{-1} , das dem in den LIF-Spektren ebenfalls am stärksten ausgeprägten Peak bei 29611 cm^{-1} entspricht, identifiziert. Dies steht in qualitativ guter Übereinstimmung mit dem in Abbildung 7.18 gezeigten $[1 + 2]$ -REMPI-Spektrum, dessen erstes Signal bei 29602 cm^{-1} auftritt. Die nächste intensive Absorptionsbande des Spektrums ist im Bereich um $+1350 \text{ cm}^{-1}$ zu finden. Das LIF-Spektrum enthält in diesem Energiebereich drei voneinander separierte Peaks, allerdings zeigen die hochauflösenderen CRD-Experimente, dass sich diese aus insgesamt 23 einzelnen vibronischen Übergängen zusammensetzen. Sowohl das LIF-, als auch das CRD-Spektrum enthalten zudem weitere signifikante Banden in den Bereichen um $+520$ und $+675 \text{ cm}^{-1}$. Wie anhand des Insets in Abbildung 7.18 zu erkennen ist, treten diese im vorliegenden REMPI-Spektrum hingegen nur sehr schwach in Erscheinung. Die breiten Signale im Bereich von $+1800$ – 2100 cm^{-1} liegen außerhalb des Messbereichs der LIF-Experimente, werden in den CRD-Experimenten allerdings ebenfalls detektiert. Es handelt sich dabei vermutlich um Kombinationen der Signale bei $+520$ und $+675 \text{ cm}^{-1}$ mit den intensiven Übergängen um $+1350 \text{ cm}^{-1}$, während die Bande um $+2700 \text{ cm}^{-1}$ aus der Anregung der ersten Obertöne letzterer hervorgeht. Da eine Zuordnung der einzelnen vibronischen Übergänge in der Literatur nicht erfolgt, muss

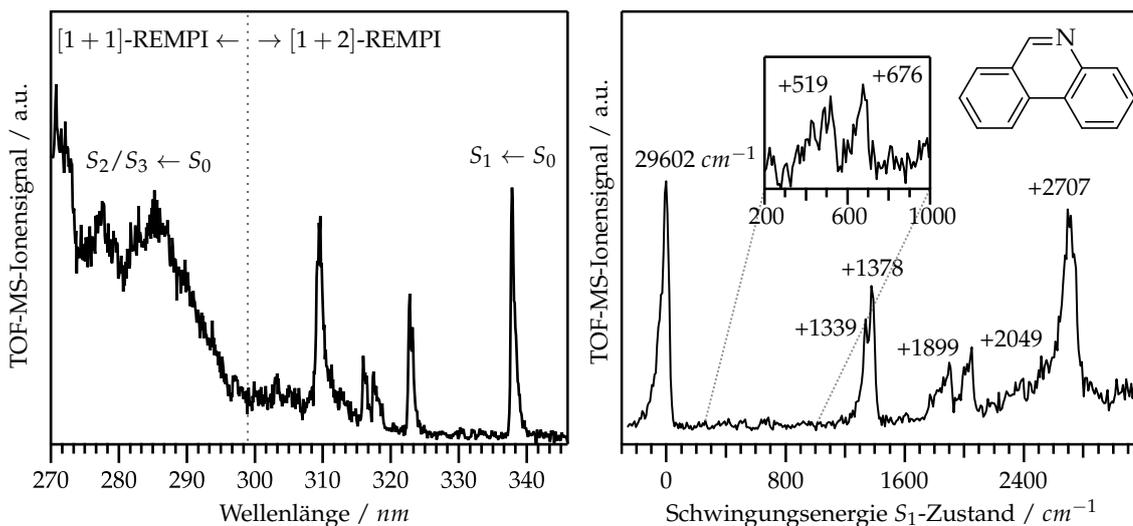


Abbildung 7.18 REMPI-Spektrum von Phenanthridin (PN) im Bereich von 270–345 nm als Funktion der Anregungswellenlänge (links) sowie der Schwingungsenergie (rechts) des S_1 -Zustands. Der Origin des S_1 -Zustands wurde der ersten intensiven Bande bei 29602 cm^{-1} zugeordnet.

dafür auf TD-DFT-Berechnungen (B3LYP^[237]/6-311G^{**}^[238]) der Schwingungsenergien des S_1 -Zustands zurückgegriffen werden. Diese legen die Vermutung nahe, dass es sich bei den schwach ausgeprägten Banden im Bereich um $+519$ und $+676\text{ cm}^{-1}$ um Übergänge in Ringatmungs-Schwingungsmoden handelt, während das Signal um $+1350\text{ cm}^{-1}$ durch Anregungen verschiedener Ringdeformationsschwingungen zustande kommt. Aufgrund der Vielzahl möglicher Übergänge und der Überlagerung der zugehörigen Banden ist eine eindeutige Zuordnung spezifischer Schwingungsmoden jedoch nicht möglich, sodass es sich hierbei lediglich um eine qualitative Aussage handelt.

Unterhalb Anregungswellenlängen von etwa 320 nm zeigt das REMPI-Spektrum ein konstantes Hintergrundsignal, das auf eine hohe vibronische Zustandsdichte, die möglicherweise aus der Kopplung verschiedener elektronischer Zustände resultiert, schließen lässt. Ab etwa 295 nm setzt zudem ein zweiter Absorptionsbereich ein, der durch Übergänge in elektronisch höher angeregte Zustände zustande kommt und auch in Matrix-^[309] und Flüssigphasen-Absorptionsexperimenten^[320] bereits beobachtet wurde. Quantenchemische Berechnungen der Energien und Oszillatorstärken der angeregten Zustände von PN zeigten, dass der zweite $^1(\pi\pi^*)$ -Zustand und der erste $^1(n\pi^*)$ -Zustand nahezu entartet sind, letzterer jedoch optisch inaktiv ($f = 0.001$) ist.^[313] Damit kann die beobachtete Absorptionsbande vermutlich dem Übergang in den zweiten, optisch aktiven $^1(\pi\pi^*)$ -Zustand, bei dem es sich entweder um den S_2 - oder den S_3 -Zustand des Moleküls handelt, zugeordnet werden. Wie auch in den Experimenten an BQ (siehe Kapitel 7.2.1, Abbildung 7.11) wurde zur Identifikation des Origins des Zustands am Maximum der Absorptionsbande ($\lambda = 285.2\text{ nm}$, 4.35 eV) ein Einfarben-Photoelektronenspektrum aufgenommen. Die Ionisierungsenergie von Phenanthridin beträgt 8.31 eV ,^[43] sodass die kinetische Ener-

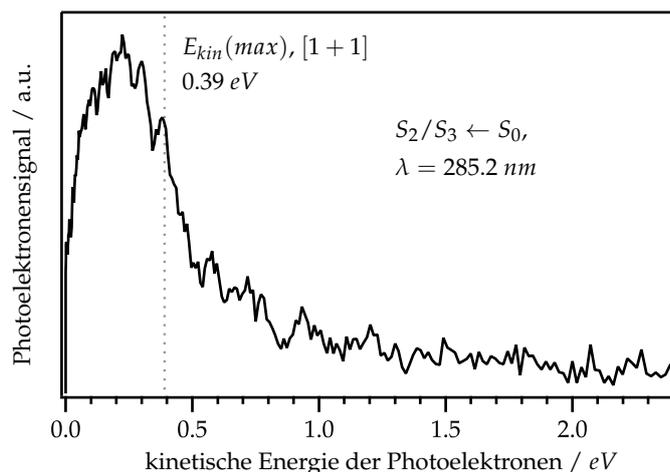


Abbildung 7.19 Kinetische Energieverteilung der Photoelektronen nach Einfarben-Ionisation von PN mit $\lambda = 285.2 \text{ nm}$. Die maximale Energie der Photoelektronen nach $[1 + 1]$ -Ionisation wurde basierend auf der publizierten Ionisierungsenergie von $8.31 \text{ eV}^{[43]}$ berechnet und beträgt 0.39 eV (gestrichelte Linie).

gie, die die Photoelektronen in einem $[1 + 1]$ -REMPI-Prozess maximal erlangen können, bei 0.39 eV liegt. Trotz der relativ unstrukturierten Energieverteilung ist in dem in Abbildung 7.19 dargestellten Spektrum ein Signal bei ebendieser Energie zu erkennen. Somit kommt es im Zuge der Ionisation zur Besetzung des vibronischen Grundzustands der kationischen Spezies und es kann gemäß dem FC-Prinzip davon ausgegangen werden, dass der $^1(\pi\pi^*)$ -Zustand in der Nähe seines Origins, dessen Energie damit auf 4.35 eV (285.2 nm) abgeschätzt werden kann, angeregt wurde. Signalbeiträge oberhalb der maximalen Überschussenergie des $[1 + 1]$ -REMPI-Prozesses können hingegen – wie auch im Falle der Anregung des S_2 -Zustands von BQ (siehe Kapitel 7.2.1) – auf eine Multiphotonen-Ionisation des innerhalb der Pulsdauer populierte, schwingungsangeregten S_1 -Zustands zurückgeführt werden.

7.3.2 Zeitaufgelöstes $[1 + 1']$ -Photoelektronenimaging

Um das Relaxationsverhalten der ersten angeregten Zustände von PN zu untersuchen, wurden einige der in den REMPI-Experimenten identifizierten Absorptionsbanden angeregt und die Moleküle in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess anschließend mit 263.5 nm Probe-Photonen zeitverzögert ionisiert. Anhand Abbildung 7.20, in der einige bei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommene Zeitentwicklungen des Gesamtphotoelektronensignals gezeigt sind, wird deutlich, dass die Lebensdauer der vibronisch angeregten Zustände stark von deren Schwingungsenergie abhängt. Während am S_1 -Origin ein stufenförmiges Verhalten mit einer Signallebensdauer im ns -Bereich beobachtet werden kann, nimmt diese mit steigender Schwingungsanregung rasch ab und erreicht 5457 cm^{-1} oberhalb des S_1 -Origins letztendlich einen Wert von nur noch 9 ps . Auffällig ist zudem, dass das Photoelektronensignal bei Anregungswellenlängen von 309.5 und 285.2 nm nach

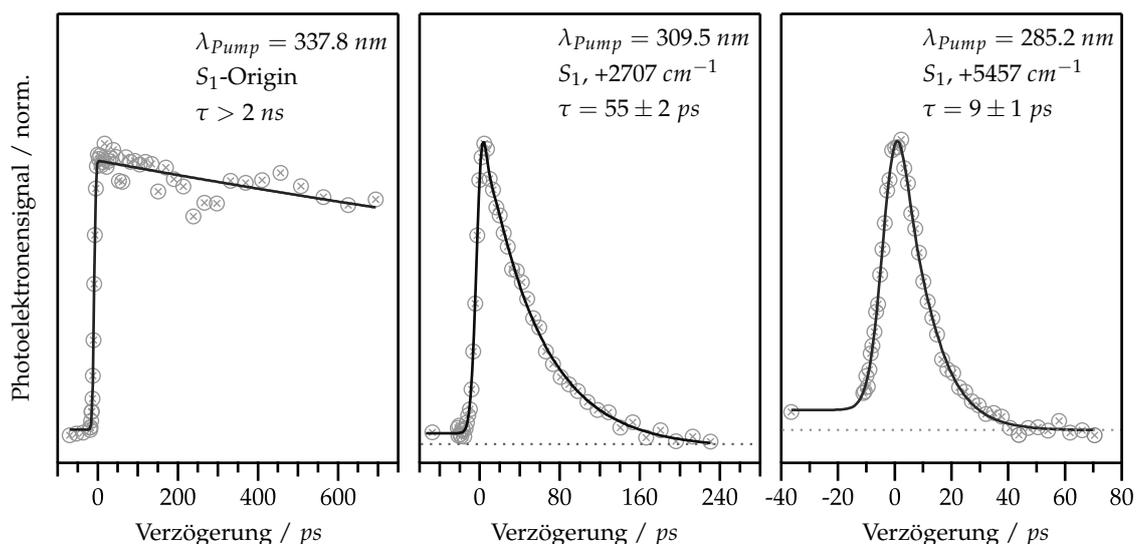


Abbildung 7.20 Zeitentwicklung des Gesamtphotoelektronensignals nach Anregung verschiedener vibronischer Zustände und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon. Die Zeitkonstanten τ wurden aus Fits mit monoexponentiellen Zerfallsfunktionen erhalten.

längeren Verzögerungszeiten unter das Ausgangsniveau absinkt. Dies ist auf einen zusätzlichen transienten Ionisationsbeitrag, der vor dem Zeitnullpunkt auftritt und damit durch Anregung der Moleküle mit 263.5 nm und folgender Ionisation mit der jeweils verwendeten Pump-Wellenlänge zustande kommt, zurückzuführen. Da der Signalbeitrag bereits bei Verzögerungen deutlich vor dem Zeitnullpunkt beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass dieser aus der Ionisation eines langlebigen Triplett-Zustands resultiert. Der dafür erforderliche ISC-Übergang wird im Rahmen des folgenden Kapitels, in dem zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente mit 351 nm Probe-Photonen vorgestellt werden, noch eingehender behandelt werden.

Um Informationen über die dem Signalabfall zugrundeliegenden Relaxationsprozesse zu erlangen, wurden die bei den verschiedenen Anregungsenergien aufgenommenen 2D-Maps des transienten Photoelektronensignals jeweils mit einem globalen Fit analysiert. Die dadurch erhaltenen EAS-Beiträge sind in Abbildung 7.21 dargestellt und repräsentieren die den jeweiligen Zeitkonstanten τ zugehörigen Photoelektronenverteilungen. Im Fall der Ionisation aus dem langlebigen S_1 -Origin ergibt sich ein strukturiertes Spektrum mit einem stark ausgeprägten $0 \leftarrow 0$ -Übergang in den kationischen D_0 -Grundzustand. Aufgrund der geringen maximalen Überschussenergie der Photoelektronen kann die Position des zugehörigen Peaks sehr genau bestimmt ($E_{kin} = 0.080 \text{ eV}$) und darauf basierend die Ionisierungsenergie von Phenanthridin berechnet werden. Der ermittelte Wert von 8.295 eV weicht um 0.015 eV von dem mittels He(I)-Photoelektronenspektroskopie bestimmten Wert von 8.31 eV ,^[43] dessen Genauigkeit allerdings nur auf $\pm 0.02 \text{ eV}$ angegeben wurde, ab. Da die vorliegenden VMI-Experimente ein deutlich besseres Auflösungsvermögen besitzen (siehe Kapitel 3.2.1), kann davon ausgegangen werden, dass diese eine exaktere

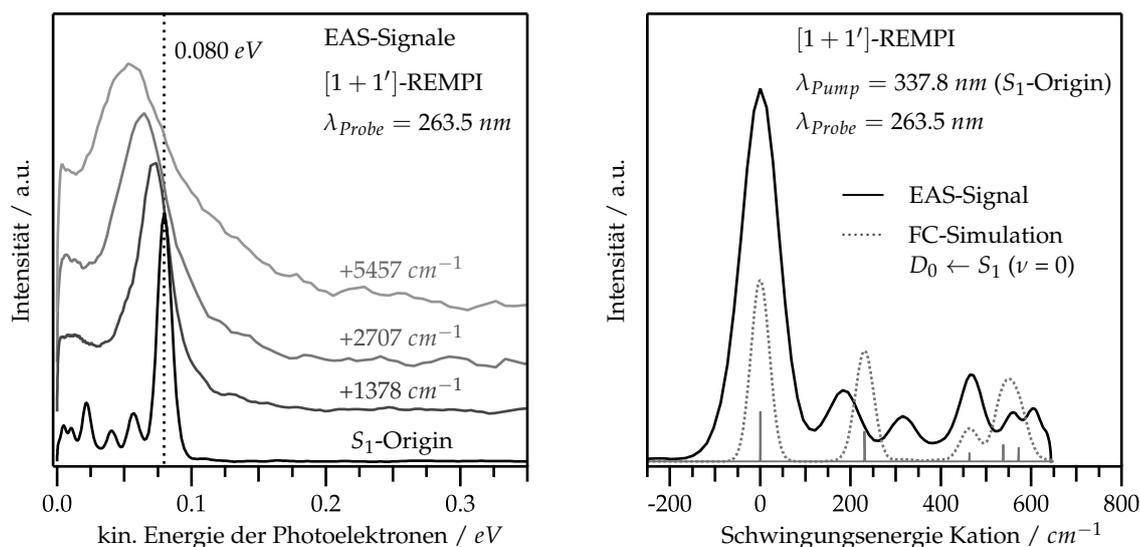


Abbildung 7.21 Links: Aus den globalen Fits erhaltene EAS-Beiträge bei verschiedenen Anregungsenergien und [1 + 1']-Ionisation der PN-Moleküle mit $\lambda_{probe} = 263.5 \text{ nm}$. Rechts: Vergleich der Photoelektronenverteilung nach Ionisation aus dem S₁-Origin mit dem simulierten Photoelektronenspektrum des D₀ ← S₁ (ν = 0)-Übergangs.

Bestimmung der Ionisierungsenergie von PN erlauben.

Eine FC-Simulation (B3LYP^[237]/6-311G^{**[238]}) der aus der D₀ ← S₁ (ν = 0)-Ionisation resultierenden Photoelektronenverteilung zeigt zwei deutlich ausgeprägte Signale bei kationischen Schwingungsenergien von etwa 230 und 550 cm⁻¹ (siehe Abbildung 7.20, rechts). Diese kommen durch Übergänge in die *in-plane*-Ringbiegeschwingung 43a' ($\tilde{\nu} = 231 \text{ cm}^{-1}$, unskaliert) bzw. in die *in-plane*-Ringdeformationsschwingungen 39a' ($\tilde{\nu} = 538 \text{ cm}^{-1}$) und 38a' ($\tilde{\nu} = 572 \text{ cm}^{-1}$) zustande und sind gegenüber den experimentell beobachteten Banden (190 und 470 cm⁻¹) zu etwas größeren Energien verschoben. Die Abweichung kann durch eine Überschätzung der mittels der DFT-Methode berechneten Schwingungsenergien erklärt werden. Diese resultiert aus der Anharmonizität der jeweiligen Schwingungen und ist daher gerade im Fall niederfrequenter Moden stark ausgeprägt.^[323] Nichtsdestotrotz stimmen Theorie und Experiment qualitativ sehr gut überein, sodass die beobachteten Signale den in der Simulation vorhergesagten Übergängen eindeutig zugeordnet werden können.

Das linke Panel in Abbildung 7.8 zeigt, dass sich die Maxima der Photoelektronenverteilungen in Analogie zu den Experimenten an PH und BQ (siehe Abbildungen 7.8 und 7.16) mit steigender Schwingungsanregung des S₁-Zustands zu kleineren kinetischen Energien verschieben. Des Weiteren geht die Schwingungsstruktur der Spektren zunehmend verloren, was vermutlich auf die ansteigende Zustandsdichte sowohl im neutralen, als auch im kationischen Zustand zurückzuführen ist. Nichtsdestotrotz wird anhand der Photoelektronenverteilungen deutlich, dass die Ionisation auch bei höheren Anregungsenergien aus dem S₁-Zustand erfolgt und die gefundenen Zeitkonstanten τ damit dessen Desaktivierung repräsentieren. Um mögliche am Zeitnullpunkt auftretende Ionisationsbeiträge

nachweisen zu können, wurde wie bereits in den Experimenten an PH und BQ versucht, kurzlebige Signalbeiträge aus den transienten Photoelektronenverteilungen zu extrahieren. Diese zeigen jedoch keinerlei Struktur und erlauben daher keinen Rückschluss auf Ionisationsprozesse aus elektronisch höher angeregten Zuständen.

7.3.3 Zeitaufgelöstes $[1 + 2']$ -Photoelektronenimaging

Die Zeitentwicklungen der Gesamtphotoelektronensignale nach Anregung verschiedener Absorptionsbanden und anschließender $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen (siehe Abbildung 7.22) offenbaren wie bereits in den 263.5 nm Experimenten eine mit steigender Anregungsenergie rasch abnehmende Signallebensdauer. Wie der Vergleich in Tabelle 7.1 verdeutlicht, stimmen die gefundenen Zeitkonstanten dabei sehr gut mit den aus den $[1 + 1']$ -Experimenten erhaltenen Werten überein. Die Zerfallskurven weisen am Zeitnullpunkt zudem einen zusätzlichen IRF-Beitrag auf, der jedoch auch nach Anregung des S_1 -Origins auftritt und daher vermutlich auf Mischprozesse im Zuge der Multiphotonen-Ionisation zurückzuführen ist. Ein nach Anregung der Banden bei $+2707$ und $+5457 \text{ cm}^{-1}$ deutlich zu erkennender Signaloffset deutet außerdem auf die finale Population eines auf der Zeitskala des Experiments langlebigen elektronischen Zustands hin. Dies steht in Einklang mit den in den 263.5 nm Experimenten vor dem Zeitnullpunkt beobachteten transienten Signalbeiträgen (siehe Abbildung 7.20), die der Ionisation der Moleküle aus der Triplett-Umgebung nach Anregung mit 263.5 nm zugeschrieben wurden. In den vorliegenden 351 nm Experimenten treten solche Beiträge nicht auf, da die Energie

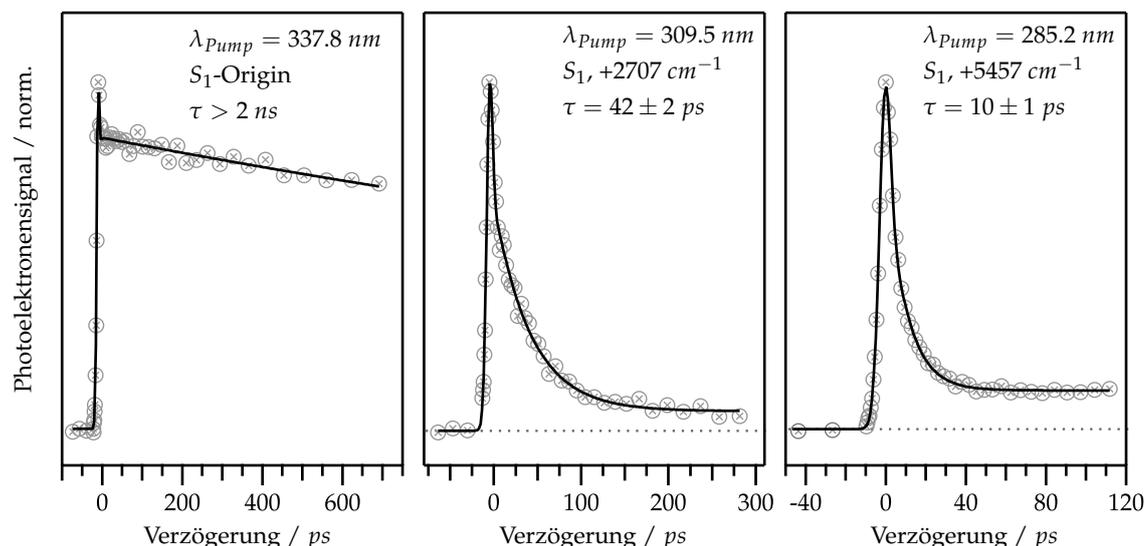


Abbildung 7.22 Zeitentwicklung des Gesamtphotoelektronensignals nach Anregung verschiedener vibronischer Zustände und folgender $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Die Zeitkonstanten τ wurden aus Fits mit monoexponentiellen Zerfallsfunktionen mit einem zusätzlichen IRF-Beitrag sowie einem konstanten Signaloffset erhalten.

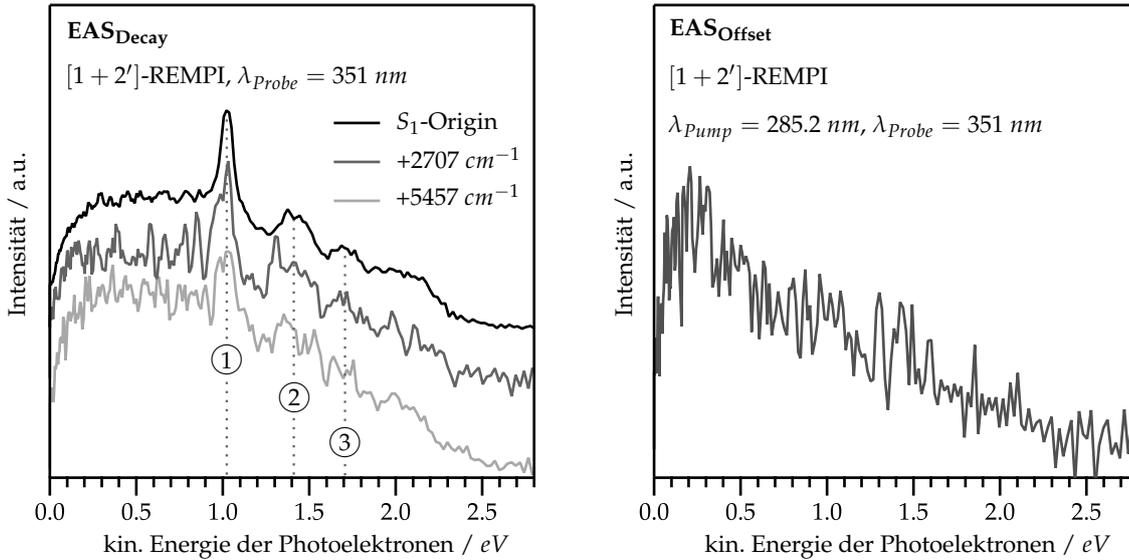


Abbildung 7.23 Links: Spektrale Beiträge der Zeitkonstante τ (EAS_{Decay}) nach Anregung verschiedener vibronischer Zustände und anschließender $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Rechts: Photoelektronenverteilung (EAS_{Offset}) im Verzögerungsbereich des sich nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 285.2 \text{ nm}$ ausbildenden Signaloffsets.

der Probe-Photonen unterhalb der Energie des S_1 -Origins der PN-Moleküle liegt und diese damit nicht angeregt werden können.

Zur weiteren Untersuchung des S_1 -Relaxationsverhaltens wurden die transienten $[1 + 2']$ -Photoelektronenverteilungen erneut jeweils globalen Fits unterzogen. Die daraus erhaltenen spektralen Beiträge EAS_{Decay} der Zeitkonstanten τ sind im linken Panel von Abbildung 7.23 zu sehen und zeigen keinerlei Abhängigkeit von der eingesetzten Anregungsenergie. Ein solches Verhalten wurde bereits in BQ beobachtet (siehe Abbildung 7.14) und entspricht den Erwartungen, da die Multiphotonen-Ionisation des S_1 -Zustands über die intermediäre Population hochliegender Rydberg-Zustände verläuft. Im Falle der Anregung mit 285.2 nm konnte ein weiterer EAS-Beitrag (EAS_{Offset}), der die Energieverteilung der Photoelektronen im zeitlichen Bereich des sich ausbildenden Signaloffsets repräsentiert, erhalten werden. Wie Abbildung 7.23 (rechts) entnommen werden kann, zeigt dieser lediglich eine unstrukturierte Photoelektronenverteilung, die gegenüber der Ionisation aus dem S_1 -Zustand zu etwas kleineren kinetischen Energien verschoben ist. Die charakteristischen Banden der Rydberg-Zustände (siehe Abbildung 7.23, linkes Panel, ① - ③) sind darin nicht enthalten, was dafür spricht, dass die Ionisation der Moleküle aus einem hoch schwingungsangeregten Triplett-Zustand erfolgt. Neben den EAS-Signalen lieferten die globalen Fits außerdem die kinetischen Energieverteilungen innerhalb der am Zeitnullpunkt auftretenden IRF-Beiträge. Daraus konnten jedoch keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden, sodass eine Ionisation aus elektronisch höher angeregten Zuständen wie auch in den $[1 + 1']$ -Experimenten mit 263.5 nm Probe-Photonen nicht nachgewiesen werden konnte.

7.3.4 Diskussion

In spektral aufgelösten TOF-MS-Experimenten konnte der Origin des S_1 -Zustands von Phenanthridin in Übereinstimmung mit den Ergebnissen einer aktuellen CRD-Studie^[309] bei einer Energie von 29602 cm^{-1} detektiert werden. Zudem enthält das aufgenommene REMPI-Spektrum einige verbreiterte Absorptionsbanden, die sich jeweils aus Übergängen in verschiedene, eng benachbarte vibronische Zustände zusammensetzen. Ab Anregungswellenlängen unterhalb von 290 nm setzt ein unstrukturierter Absorptionsbereich mit einem ersten Maximum bei etwa 285 nm ein. Dieser kommt vermutlich durch die Anregung des zweiten optisch aktiven $^1(\pi\pi^*)$ -Zustands, dessen Origin durch Photoelektronen-Imaging-Experimente auf 4.35 eV abgeschätzt werden konnte, zustande. Weiterhin weist das REMPI-Spektrum ab Anregungswellenlängen von etwa 320 nm ein konstantes Hintergrundsignal, das auf eine hohe vibronische Zustandsdichte in diesem Energiebereich schließen lässt, auf. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in einer Kopplung der beiden optisch aktiven $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände mit einem optisch inaktiven ($n\pi^*$)-Zustand. Dies erscheint realistisch, da quantenchemische Berechnungen sowohl die Existenz eines $^1(n\pi^*)$ -, als auch eines $^3(n\pi^*)$ -Zustands in energetischer Nähe der ersten beiden angeregten $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände vorhersagen (siehe Tabelle 7.2, Kapitel 7.4).

Obwohl der Origin des zweiten $^1(\pi\pi^*)$ -Zustands ($\lambda = 285.2\text{ nm}$) in vorangegangenen $[1 + 1]$ -Experimenten identifiziert werden konnte, wurde dessen Ionisation weder in zeitaufgelösten $[1 + 1']$ -, noch in $[1 + 2']$ -Experimenten beobachtet. Dies ist vermutlich einer kurzen Lebensdauer des Zustands sowie der unstrukturierten Photoelektronenverteilung, die sich durch dessen Ionisation ergibt, geschuldet. Während die Desaktivierung elektronisch höher angeregter Zustände damit nicht nachverfolgt werden konnte, offenbarten sowohl die $[1 + 1']$ -, als auch die $[1 + 2']$ -Experimente ein stark von der Anregungsenergie abhängiges Relaxationsverhalten des S_1 -Zustands von PN. Dessen Lebensdauer liegt am Origin im ns -Bereich, sinkt jedoch bereits bei einer Schwingungsanregung von $+1899\text{ cm}^{-1}$ auf etwa 100 ps und erreicht bei $+5457\text{ cm}^{-1}$ schließlich einen Wert von nur noch 10 ps . Ein solches Verhalten steht sowohl mit LIF-Experimenten,^[316] in denen eine strahlende Desaktivierung niedriger Schwingungsmoden des S_1 -Zustands beobachtet wurde, als auch mit spektroskopischen Studien in unpolarer Lösungsumgebung, die die Fluoreszenz-Lebensdauer nach Anregung mit Wellenlängen im Bereich von $285 - 310\text{ nm}$ auf unter 500 ps angeben,^[320] in Einklang.

Bei der $[1 + 1']$ -Ionisation der PN-Moleküle aus dem Origin des S_1 -Zustands ergibt sich ein strukturiertes Photoelektronenspektrum mit einem stark ausgeprägten D_0 ($\nu = 0$) $\leftarrow S_1$ ($\nu = 0$)-Übergang. Mit steigender Schwingungsanregung des S_1 -Zustands geht die Struktur der Spektren jedoch zunehmend verloren, sodass letztendlich breite kinetische Energieverteilungen ohne ausgeprägte Bandenstrukturen verbleiben. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der ansteigenden Zustandsdichte, die auch durch das konstante Hintergrundsignal des REMPI-Spektrums ab etwa 320 nm bereits angedeutet wird. Nichts-

Tabelle 7.1 Auflistung der aus den zeitaufgelösten $[1 + 1']$ - und $[1 + 2']$ -Photoionisationsexperimenten erhaltenen Zeitkonstanten der Desaktivierung des S_1 -Zustands von Phenanthridin.

Anregungsenergie / cm^{-1}	$\lambda_{probe} = 263.5 \text{ nm}$	$\lambda_{probe} = 351 \text{ nm}$
	τ / ps	τ / ps
29602 ($S_1 \leftarrow S_0$)	$> 1 \text{ ns}$	$> 1 \text{ ns}$
+1378	> 600	> 800
+1899	–	104
+2049	92	98
+2707	55	42
+4057	–	23
+5457 ($S_2/S_3 \leftarrow S_0$)	9	10
+5721	–	12

destotrotz zeigen die Photoelektronenverteilungen, dass die Ionisation auch bei höheren Anregungsenergien aus dem S_1 -Zustand erfolgt und die im Rahmen der zeitaufgelösten Experimente gefundenen Zeitkonstanten damit dessen Desaktivierung repräsentieren. Die nach $[1 + 2']$ -Ionisation des S_1 -Zustands mit 351 nm Probe-Photonen aufgenommenen Photoelektronenspektren lassen keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie erkennen, da die Ionisation in diesem Fall aus intermediär besetzten Rydberg-Zuständen erfolgt. Allerdings konnte in zeitaufgelösten Experimenten ein langlebiger Signaloffset, der ab einer Schwingungsanregung von $+2707 \text{ cm}^{-1}$ auftritt und eine unstrukturierte kinetische Energieverteilung aufweist, beobachtet werden.

Die starke Abhängigkeit der S_1 -Lebensdauer von der Schwingungsanregung des Zustands kann durch eine energetische Barriere, die für dessen Desaktivierung überwunden werden muss, erklärt werden. Um eine Aussage über den zugrundeliegenden Relaxationsprozess treffen zu können, müssen verschiedene Optionen in Betracht gezogen werden: Eine $S_0 \leftarrow S_1$ -IC-Relaxation erscheint unwahrscheinlich, da der relativ große Energieunterschied beider Zustände ($\Delta E = 29602 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 3.67 eV) zum einen eher kleine IC-Ratenkonstanten erwarten lässt^[61,70] und diese zum anderen in der Regel nicht derart stark von der Schwingungsenergie des Ausgangszustands abhängen. Für einen durch eine konische Durchschneidung hervorgerufenen $S_0 \leftarrow S_1$ -Übergang würde man hingegen tendenziell größere Ratenkonstanten und eine Desaktivierung auf der fs -Zeitskala erwarten.^[90,96,98] Einen weiteren denkbaren Relaxationspfad könnte ein Übergang in den ersten angeregten $^1(n\pi^*)$ -Zustand darstellen. Allerdings liegt dieser energetisch oberhalb des $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustands,^[313] womit letzterer eine höhere Zustandsdichte aufweist und ein entsprechender $^1(n\pi^*) \leftarrow ^1(\pi\pi^*)$ -IC-Übergang ebenfalls unwahrscheinlich erscheint.^[60] Da quantenchemische Rechnungen auch die Existenz eines $^3(n\pi^*)$ -Zustands in energetischer Nähe des $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustands vorhersagen (siehe Tabelle 7.2), kann alternativ jedoch auch eine S_1 -Desaktivierung via ISC in Betracht gezogen werden. Wie zahlreiche

experimentelle Studien^[75–82] – unter anderem auch an den Azaaromaten Pyridin^[55] und Acridin^[324–326] – zeigten, können ISC-Übergänge zwischen ($\pi\pi^*$)- und ($n\pi^*$)-Zuständen gemäß den *El-Sayed*-Regeln^[71] hohe Ratenkonstanten erlangen und damit auch auf Zeitskalen im unteren *ps*-Bereich ablaufen. Zudem konnte in den 351 nm Experimenten ein langlebiger Signalbeitrag, dessen Energieverteilung keine für die Ionisation aus der Singulett-Umgebung charakteristischen Rydberg-Banden enthält und der daher vermutlich durch die Ionisation eines Triplett-Zustands zustande kommt, beobachtet werden. Damit deuten die zeitaufgelösten Experimente insgesamt darauf hin, dass bei ausreichender Schwingungsanregung des S_1 -Zustands ein *El-Sayed*-erlaubter ISC-Prozess eintritt, der die Lebensdauer des S_1 -Zustands drastisch verringert und dessen Fluoreszenz quencht. Nichtsdestotrotz kann auch eine mögliche $S_0 \leftarrow S_1$ -Relaxation durch eine konische Durchschneidung nicht vollständig ausgeschlossen werden, weswegen zur weiteren Aufklärung des Relaxationsverhaltens von Phenanthridin detaillierte quantenchemische Berechnungen durchgeführt werden sollten. Die Ratenkonstanten möglicher ISC-Übergänge könnten dabei durch Berechnung der Spin-Bahn-Kopplungen angeregter Triplett-Zustände mit dem S_1 -Zustand abgeschätzt werden,^[66,85] wohingegen die Existenz möglicher konischer Durchschneidungen durch eine detaillierte Analyse der Potentialflächen^[97,98] des S_0 - und des S_1 -Zustands überprüft werden könnte.

7.4 Vergleich und Interpretation

Im nun folgenden Kapitel sollen abschließend einige der aus den Untersuchungen an den verschiedenen Phenanthren-Derivaten erhaltenen Resultate aufgegriffen und miteinander verglichen werden. Um auftretende Unterschiede zu diskutieren, wird dabei vor allem der Einfluss energetisch tiefliegender ($n\pi^*$)-Zustände beleuchtet. Solche ergeben sich durch den Einbau des Stickstoffatoms in das aromatische Ringsystem und können daher in Phenanthren selbst nicht ausgebildet werden. Um erste Informationen über diese zu erlangen, wurden – in Übereinstimmung mit einigen in einer theoretischen Studie bereits publizierten Daten^[313] – die Energien und Oszillatorstärken der ersten elektronisch angeregten Zustände von Phenanthren und dessen azaaromatischen Derivaten berechnet. Die daraus erhaltenen Werte der für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse relevanten Zustände sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Aus dieser geht hervor, dass die $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände aller drei Moleküle relativ ähnliche Energien aufweisen, wohingegen der erste angeregte ($n\pi^*$)-Singulett-Zustand in BQ energetisch signifikant höher als in PN liegt. Diese Beobachtung soll zusammen mit einigen experimentellen Befunden als Grundlage der nun folgenden Diskussion des Einflusses der optisch inaktiven ($n\pi^*$)-Zustände auf die photophysikalischen Eigenschaften der Azaaromaten dienen. In den Kapiteln 7.4.1 und 7.4.2 wird dabei zunächst auf Unterschiede im Absorptions- und Relaxationsverhalten der Moleküle eingegangen, bevor in Kapitel 7.4.3 anschließend die aus den Photoelektronen-Imaging-Experimenten erhaltenen kinetischen Energieverteilungen verglichen werden. Zuletzt folgt ein abschließendes Fazit sowie ein kurzer Ausblick auf mögliche weiterführende Experimente (Kapitel 7.4.4).

Tabelle 7.2 Berechnete Energien E (in eV) und Oszillatorstärken f der ersten beiden angeregten $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände sowie des jeweils ersten $^1(n\pi^*)$ - und $^3(n\pi^*)$ -Zustands in PH, BQ und PN. Die TD-DFT-Berechnungen wurden mit dem B3LYP-Funktional^[237] in Kombination mit dem 6-311G**-Basissatz^[238] durchgeführt.

Zustand	Phenanthren		Benzo[h]quinolin		Phenanthridin	
	E / eV	f	E / eV	f	E / eV	f
$^1(\pi\pi^*)$	3.99	0.001	3.95	0.045	4.03	0.007
$^1(\pi\pi^*)$	4.23	0.062	4.22	0.028	4.26	0.052
$^1(n\pi^*)$	–	–	4.38	0.002	4.25	0.001
$^3(n\pi^*)$	–	–	3.83	0.000	3.71	0.000

7.4.1 Absorptionsverhalten

Der Vergleich des REMPI-Spektrums von Phenanthren mit denen seiner stickstoffhaltigen Derivate BQ und PN offenbart einige klar erkennbare Unterschiede. Anhand Abbildung 7.24 wird zunächst deutlich, dass die S_1 -Origins der Azaaromaten bei etwas kleineren Wel-

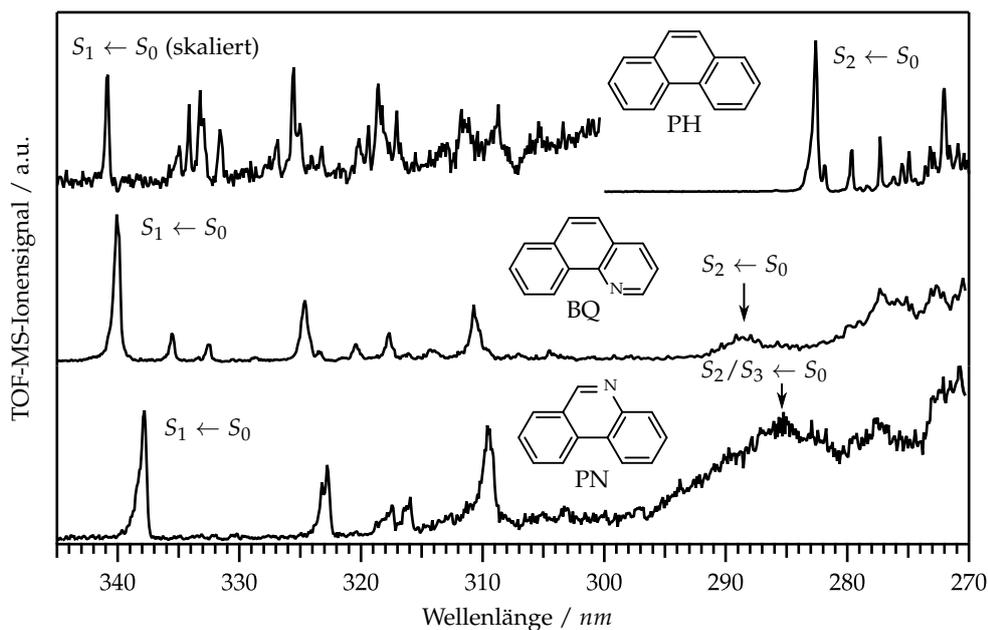


Abbildung 7.24 Vergleich der REMPI-Spektren von Phenanthren (PH, oben), Benzo[h]quinolin (BQ, Mitte) und Phenanthridin (PN, unten).

lenlängen auftreten. Dabei fällt die Blauverschiebung im Falle von PN ($+260 \text{ cm}^{-1}$) stärker als im Falle von BQ ($+63 \text{ cm}^{-1}$) aus, wie der Auflistung der experimentell bestimmten Zustandsenergien in Tabelle 7.3 entnommen werden kann. Weiterhin zeigt das S_1 -REMPI-Spektrum von PH eine ausgeprägte Schwingungsstruktur mit zahlreichen scharfen Peaks, wohingegen in den Spektren von BQ und PN nur wenige, deutlich verbreiterte Absorptionsbanden enthalten sind. Ein Vergleich der Spektren der beiden Azaaromaten mit hochauflösenderen Absorptionsspektren^[309,318] zeigt, dass die detektierten Signale durch Überlagerungen von Übergängen in eng benachbarte vibronische Zustände, die aufgrund der Bandbreite des verwendeten Lasersetups (ca. 20 cm^{-1}) nicht einzeln aufgelöst werden können, zustande kommen. Die Vielzahl an erlaubten Übergängen in BQ und PN ist auf die im Vergleich zu PH niedrigere Symmetrie, die sich durch den Einbau des Stickstoffatoms in das aromatische Ringsystem ergibt, zurückzuführen. So wurden in den CRD-Messungen an Phenanthridin (C_s) im Anregungsbereich von 315–345 nm 106 Signale detektiert, wohingegen im CRD-Spektrum von Phenanthren (C_{2v}) nur 74 Banden enthalten sind.^[309] Auffällig ist zudem, dass die Übergänge in die S_1 -Zustände der Heteroaromaten – in Übereinstimmung mit den berechneten Oszillatorstärken (siehe Tabelle 7.2) – deutlich stärker als der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang in Phenanthren in Erscheinung treten. Während das Phenanthren-REMPI-Spektrum auch im S_2 -Bereich eine gut aufgelöste Bandenstruktur zeigt, sind in den Spektren der beiden Azaverbindungen lediglich breite Absorptionsbereiche elektronisch höher angeregter Zustände zu erkennen. Nichtsdestotrotz konnten die Origins der zweiten optisch aktiven $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände in BQ und PN in Photoelektronen-Imaging-Experimenten auf 4.30 und 4.35 eV abgeschätzt werden, womit

Tabelle 7.3 Auflistung der experimentell ermittelten Energien der ersten beiden angeregten, optisch aktiven $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände in Phenanthren, Benzo[h]quinolin und Phenanthridin.

	E_{S_1} / cm^{-1}	E_{S_2} / cm^{-1}	$\Delta E_{S_1-S_2} / \text{cm}^{-1}$
Phenanthren	29342	35386	6044
Benzo[h]quinolin	29405	≈ 34670	≈ 5270
Phenanthridin	29602	≈ 35060	≈ 5460

der S_1 - S_2 -Energieunterschied in beiden Molekülen zwar etwas kleiner als in Phenanthren ist, aber dennoch in der selben Größenordnung liegt (siehe Tabelle 7.3). Der Verlust der Struktur im S_2 -Bereich der Absorptionsspektren kann vermutlich auf eine Kopplung der beiden optisch aktiven $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände mit einem dunklen ($n\pi^*$)-Zustand, der in Phenanthren nicht existiert, erklärt werden. In dieser Hinsicht ist außerdem bemerkenswert, dass das Phenanthridin-REMPI-Spektrum bereits ab Anregungswellenlängen unterhalb von etwa 320 nm ein stetiges Hintergrundsignal aufweist, während dieses im Spektrum von Benzo[h]quinolin erst bei Energien im Bereich des S_2 -Origins (288.4 nm) auftritt. Dies deutet darauf hin, dass die ersten ($n\pi^*$)-Zustände in PN energetisch niedriger als in BQ liegen, was mit den quantenchemischen Berechnungen, die für BQ einen um mehr als 0.2 eV größeren Energieunterschied zwischen dem S_1 ($\pi\pi^*$)- und dem ersten $^1(n\pi^*)$ -Zustand als für PN vorhersagen (siehe Tabelle 7.2), übereinstimmt. Damit wird anhand der REMPI-Spektren bereits deutlich, dass die ($n\pi^*$)-Zustände einen sichtbaren Einfluss auf das Absorptionsverhalten der von Phenanthren abgeleiteten Azaaromaten ausüben, ohne selbst optisch aktiv zu sein. Weiterhin kann eine erste qualitative Abschätzung über deren energetische Lage, die sich in beiden Molekülen deutlich unterscheidet, getroffen werden. Diese Befunde können als Grundlage für die Interpretation der aus den zeitaufgelösten Experimenten erhaltenen Resultate, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird, herangezogen werden.

7.4.2 Relaxationsverhalten

Die zeitaufgelösten Photoelektronen-Imaging-Experimente zeigten, dass die Lebensdauer der S_1 -Zustände von Phenanthren und Benzo[h]quinolin auch bei hohen Schwingungsanregungen im ns -Bereich liegt. Daraus kann geschlossen werden, dass der $S_0 \leftarrow S_1$ -IC-Übergang in beiden Molekülen eine vergleichsweise kleine Ratenkonstante besitzt und daher nicht signifikant zur S_1 -Desaktivierung beiträgt. Aufgrund des ähnlichen S_0 - S_1 -Energieunterschieds wurde ein solches Verhalten auch für Phenanthridin erwartet, allerdings offenbarten die zeitaufgelösten Experimente eine stark von der Anregungsenergie abhängige Lebensdauer des PN- S_1 -Zustands. Während an dessen Origin eine Lebensdauer im ns -Bereich gefunden wurde, nimmt diese mit steigender Schwingungsanregung rasch ab und erreicht bei einer Überschussenergie von +5457 cm^{-1} letztendlich

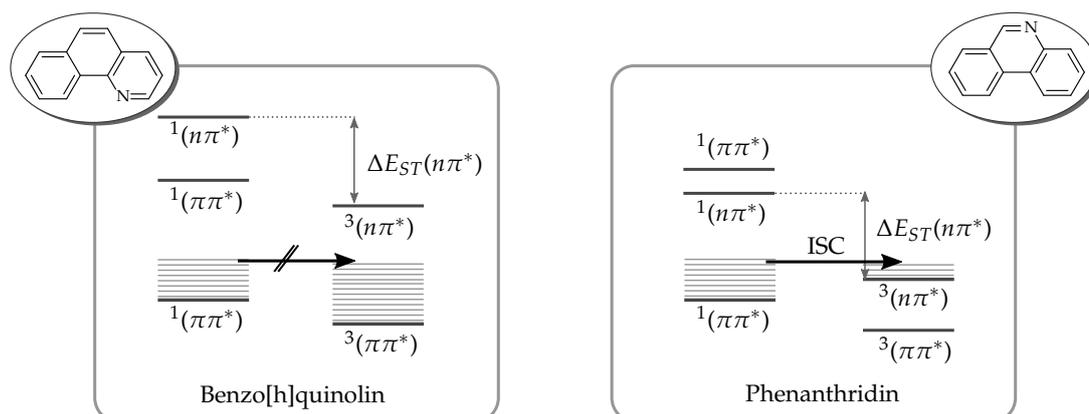


Abbildung 7.25 Schematische Darstellung der Lage der ersten angeregten ($\pi\pi^*$)- und ($n\pi^*$)-Zustände in Benzo[h]quinolin und Phenanthridin. Die energetischen Abstände sind nicht maßstabsgetreu eingezeichnet.

einen Wert von nur noch 10 ps. Ein sich bei längeren Verzögerungszeiten ausbildender Signaloffset deutet zudem darauf hin, dass ein ISC-Übergang an der Desaktivierung des S_1 -Zustands beteiligt ist. Unabhängig davon, ob der ISC-Prozess den Hauptdesaktivierungspfad darstellt, muss dieser eine hohe Ratenkonstante aufweisen und auf der unteren ps-Zeitskala ablaufen, um effizient zur S_1 -Desaktivierung beitragen zu können. Daher handelt es sich dabei vermutlich um einen *El-Sayed*-erlaubten ISC-Übergang in einen ($n\pi^*$)-Triplett-Zustand. Die starke Abhängigkeit des S_1 -Relaxationsverhaltens von dessen Schwingungsenergie legt außerdem die Vermutung nahe, dass zur Population der Triplett-Umgebung eine energetische Barriere überwunden werden muss und der $^3(n\pi^*)$ -Zustand damit oberhalb des S_1 ($\pi\pi^*$)-Zustands liegt.

Die spektral aufgelösten REMPI-Experimente ließen bereits den Schluss zu, dass der erste angeregte $^1(n\pi^*)$ -Zustand in BQ eine höhere Energie als in PN aufweist. Weiterhin zeigen die durchgeführten TD-DFT-Rechnungen, dass die energetische Absenkung des zugehörigen $^3(n\pi^*)$ -Zustands in beiden Molekülen nahezu identisch ist ($\Delta E_{ST}(n\pi^*) = 0.55$ eV in BQ und 0.54 eV in PN, siehe Tabelle 7.2). Trotz möglicher Ungenauigkeiten in den Berechnungen der absoluten Energien der ($n\pi^*$)-Zustände kann damit die qualitative Aussage getroffen werden, dass auch der $^3(n\pi^*)$ -Zustand in BQ energetisch höher als in PN liegt. Die auch bei hohen Anregungsenergien beobachtete Langlebigkeit des S_1 -Zustands von BQ kann daher darauf zurückgeführt werden, dass die energetische Barriere, die für den *El-Sayed*-erlaubten T_n ($n\pi^*$) \leftarrow S_1 ($\pi\pi^*$)-Übergang überwunden werden muss, größer als in PN ist und dieser damit nicht zur Desaktivierung des S_1 -Zustands beitragen kann, wie Abbildung 7.25 schematisch zeigt. Das darin zu sehende Energieschema erklärt außerdem, warum das Fluoreszenzverhalten von PN stark von der Polarität der Lösungsumgebung abhängt:^[321] In polaren Lösungsmitteln werden ($\pi\pi^*$)-Zustände in der Regel energetisch stärker als ($n\pi^*$)-Zustände abgesenkt, da erstere größere Dipolmomente aufweisen.^[46] Durch die größere Absenkung des S_1 ($\pi\pi^*$)-Zustands im Vergleich zum T_n

$(n\pi^*)$ -Zustand erhöht sich in PN mit steigender Lösungsmittelpolarität folglich die für den ISC-Übergang zu überwindende Barriere, sodass PN in polarer Umgebung auch bei höherer vibronischer Anregung noch intensiv fluoreszieren kann.

fs-zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente an Phenanthren zeigten, dass der S_2 -Zustand des Moleküls eine Lebensdauer von 522 *fs* aufweist und hauptsächlich via IC in den S_1 -Zustand relaxiert.^[131] Da in BQ und PN ähnliche S_1 - S_2 -Energieunterschiede wie in PH gefunden wurden, sind auch in diesen Molekülen effiziente IC-Übergänge und entsprechend kurzlebige S_2 -Zustände zu erwarten. Während die zeitaufgelösten Experimente an PN keine Informationen über die Relaxation dessen S_2 -Zustands enthielten, konnte in $[1 + 2']$ -Photoelektronen-Imaging-Experimenten an BQ die Population des S_1 - aus dem ursprünglich angeregten S_2 -Zustand anhand einer Zunahme der Anisotropie innerhalb der Photoelektronenverteilung beobachtet werden. Die zugehörige Zeitkonstante von ca. 10 *ps* konnte mit dem vorhandenen *ps*-Lasersystem aufgelöst, die Desaktivierung des S_2 -Zustands selbst allerdings nicht beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass der S_2 -Zustand eine kürzere Lebensdauer, die sich möglicherweise aus verschiedenen, parallel ablaufenden Relaxationsprozessen ergibt, besitzt. Dabei kann es sich beispielsweise um effiziente *El-Sayed*-erlaubte ISC-Übergänge, welche in Phenanthridin vermutlich bereits bei deutlich niedrigeren Anregungsenergien auftreten, handeln. Allerdings liegt die Lebensdauer des S_1 -Zustands von BQ auch nach S_2 -Anregung im *ns*-Bereich, womit solche nicht signifikant zu dessen Desaktivierung beitragen und stattdessen lediglich aus dem S_2 -Zustand erfolgen würden. Um diesen Sachverhalt eingehender zu beleuchten, könnten die Spin-Bahn-Kopplungen des S_1 - und des S_2 -Zustands mit den für ISC-Übergänge infrage kommenden Triplett-Zuständen quantenchemisch berechnet und dadurch die Ratenkonstanten möglicher ISC-Übergänge abgeschätzt werden. Insgesamt zeigten die zeitaufgelösten Studien, dass die S_2 -Zustände der azaaromatischen Moleküle generell sehr kurzlebig sind und sich das vorhandene *ps*-Setup damit nur bedingt zur Untersuchung derer Desaktivierungen eignet. Zur weiteren experimentellen Aufklärung des Relaxationsverhaltens der Zustände sollten daher zusätzlich *fs*-zeitaufgelöste Studien in Betracht gezogen werden.

7.4.3 Photoelektronenverteilungen

Die nach Anregung der S_1 -Origins der Moleküle und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit 263.5 *nm* Probe-Photonen erhaltenen Photoelektronenverteilungen sind im linken Panel von Abbildung 7.26 dargestellt. In den Spektren ist jeweils ein stark ausgeprägtes Signal des $0 \leftarrow 0$ -Übergangs zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass sich die Geometrien der Moleküle beim Übergang aus dem S_1 - in den D_0 -Zustand nur geringfügig ändern. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die zugehörigen Banden stark unterschiedliche Halbwertsbreiten (FWHM) aufweisen. Der Grund hierfür liegt in dem von der kinetischen

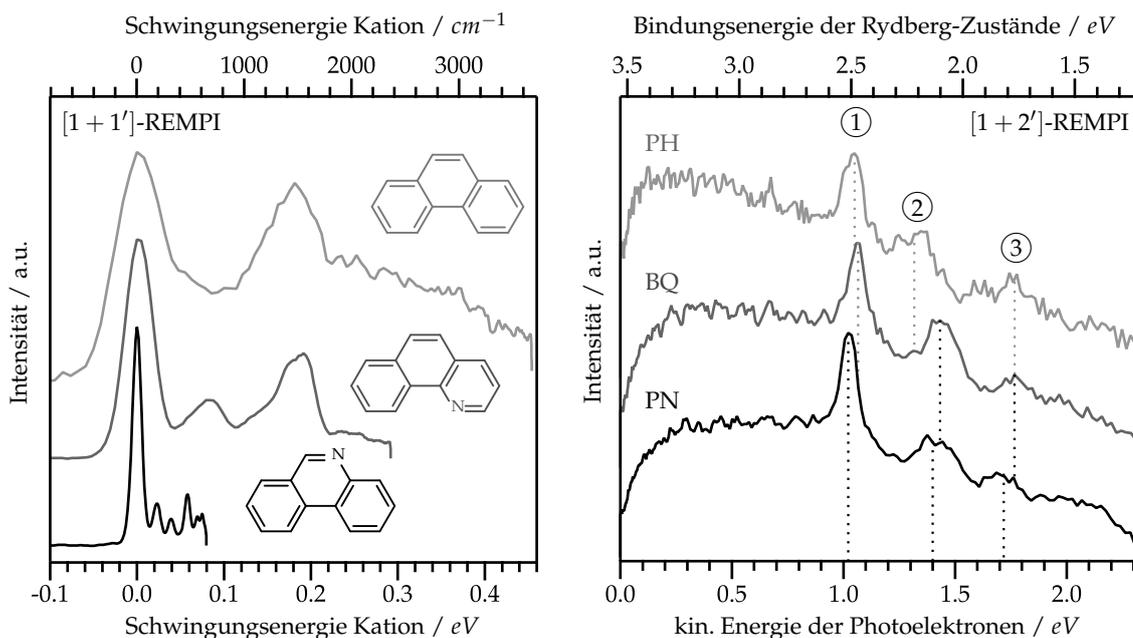


Abbildung 7.26 Vergleich der kinetischen Energieverteilungen der Photoelektronen nach Anregung der S_1 -Origins von Phenanthren (oben), Benzo[h]quinolin (Mitte) und Phenanthridin (unten) und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit 263.5 nm -Probe-Photonen (links) bzw. $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm -Probe-Photonen (rechts).

Energie der Photoelektronen abhängigen Auflösungsvermögen des VMI-Setups (für eine ausführliche Diskussion dazu siehe Kapitel 3.2.1): Da die Moleküle unterschiedliche Ionisierungsenergien besitzen ($IE_{PN} > IE_{BQ} > IE_{PH}$),^[43,307,318] die Energien derer S_1 -Origins jedoch relativ ähnlich sind (siehe Tabelle 7.3), treten die $D_0(v=0) \leftarrow S_1(v=0)$ -Übergänge bei verschiedenen Photoelektronenenergien auf und resultieren daher in unterschiedlich breiten Banden. Die Spektren von PH und BQ offenbaren im Bereich um etwa $+1500\text{ cm}^{-1}$ jeweils ein weiteres deutliches Signal, das FC-Simulationen zufolge durch Übergänge in kationische Ringdeformations-Schwingungsmoden zustande kommt. Im Spektrum von PN ist ein entsprechendes Signal aufgrund der zu geringen Überschussenergie des $[1 + 1']$ -Ionisationsprozesses hingegen nicht enthalten. Bei höheren Schwingungsanregungen der S_1 -Zustände verschieben sich die Maxima in den Photoelektronenverteilungen aller drei Moleküle zu kleineren kinetischen Energien (siehe Abbildungen 7.8, 7.16 und 7.21), was – wie bereits ausführlich diskutiert – durch die Ionisation aus antibindenden π^* -Orbitalen zu erklären ist. Die $[1 + 1']$ -Photoelektronenspektren von PH und BQ zeigen bei höheren Anregungsenergien zwar etwas verbreiterte Banden, allerdings bleibt deren Struktur weitestgehend erhalten. Im Gegensatz dazu geht die Bandenstruktur der Photoelektronenspektren von PN mit steigender vibronischer Anregung des S_1 -Zustands zunehmend verloren, sodass letztendlich lediglich eine breite Energieverteilung verbleibt. Dieses abweichende Verhalten kann erneut mit der niedrigeren energetischen Lage der ersten ($n\pi^*$)-Zustände in PN und deren Kopplung mit den $^1(\pi\pi^*)$ -Zuständen des Moleküls erklärt werden. Dadurch besitzt PN bereits bei Energien im Bereich des S_1 -Zustands

Tabelle 7.4 Bindungsenergien (BE), Quantendefekte (δ , für $n = 3$) und β_2 -Anisotropieparameter der im Zuge der $[1 + 2']$ -Ionisationen mit 351 nm Probe-Photonen besetzten Rydberg-Zustände von PH, BQ und PN. Die Zuordnung basiert auf quantenchemischen Berechnungen der Bindungsenergien der Rydberg-Zustände in Phenanthren.^[137]

Zustand	Phenanthren (PH)			Benzo[h]quinolin (BQ)			Phenanthridin (PN)		
	BE / eV	δ	β_2	BE / eV	δ	β_2	BE / eV	δ	β_2
3s	2.49	0.66	+0.6	2.47	0.65	+0.5	2.51	0.67	+0.4
3p	2.13-2.32	0.53	+0.4	1.99-2.17	0.45	+0.4	2.01-2.22	0.47	+0.3
3d	1.66-1.85	0.23	+0.2	1.66-1.85	0.23	+0.1-0.2	1.71-1.92	0.25	+0.1-0.2

eine hohe Zustandsdichte, die letztendlich zum Verlust der am S_1 -Origin noch sehr gut ausgeprägten Schwingungsstruktur der Photoelektronenspektren führt.

Im rechten Teil von Abbildung 7.26 sind die kinetischen Energieverteilungen der Photoelektronen nach Anregung der S_1 -Origins der Moleküle und folgender $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen dargestellt. Durch die Multiphotonen-Ionisation kommt es zur intermediären Besetzung von Rydberg-Zuständen, die in drei gut erkennbaren Banden ①, ② und ③ innerhalb den ansonsten unstrukturierten Photoelektronenverteilungen resultiert. Aus den Bandenpositionen und der Probe-Photonenenergie können die Bindungsenergien BE und die Quantendefekte δ der Rydberg-Zustände, aus denen die Ionisationen erfolgen, berechnet werden. Die dadurch erhaltenen Werte sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Für den 3s-Rydberg-Zustand von PH wurde in einer theoretischen Studie von *E. Bohl et al.* eine Bindungsenergie von 2.00 eV berechnet, während für die 3p- und die 3d-Serie Werte von $1.60 - 1.68$ bzw. von $1.19 - 1.47 \text{ eV}$ erhalten wurden.^[137] Die Absolutwerte der Bindungsenergien weichen damit zwar deutlich von den experimentell bestimmten Energien ab, allerdings stimmen die in Theorie und Experiment ermittelten Energieunterschiede der verschiedenen Rydberg-Serien sehr gut überein. Daher werden die in Abbildung 7.26 als ① - ③ markierten Signale den quantenchemischen Berechnungen entsprechend den 3s-, 3p- und 3d-Rydberg-Zuständen zugeordnet. Dies wird auch von den experimentell bestimmten β_2 -Anisotropieparametern, die ebenfalls in Tabelle 7.4 aufgeführt sind und jeweils deutliche Anisotropien für Ionisationen aus der 3s- und 3p-Serie, im Gegensatz dazu jedoch annähernd isotrope Photoelektronenverteilungen im Bereich der 3d-Zustände offenbaren, unterstützt.^[135,168] Bei genauerer Betrachtung der $[1 + 2']$ -Photoelektronenspektren der azaaromatischen Verbindungen wird deutlich, dass deren Form zwar nahezu identisch, das Spektrum von PN allerdings zu leicht kleineren kinetischen Energien ($\Delta E \approx 30 - 40 \text{ meV}$) verschoben ist. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Rydberg-Zustände in PN etwas höhere Bindungsenergien als in BQ aufweisen. Die für die 3s- und 3d-Rydberg-Serien beider Azaaromaten erhaltenen Bindungsenergien stimmen relativ gut mit denen der äquivalenten Rydberg-Zustände in Phenanthren überein, allerdings ergibt sich eine deutliche Abweichung im Bereich der 3p-Serie (Signal ②), deren Bindungsenergie in PH um $100 - 150 \text{ meV}$ größer ist. Dies zeigt, dass sich die Substi-

tution einer CH-Gruppe des aromatischen π -Systems durch ein Stickstoffatom vor allem auf die p -Rydberg-Zustände der Moleküle auswirkt.

7.4.4 Fazit und Ausblick

Grundsätzlich zeigten sowohl die frequenz-, als auch die zeitaufgelösten Studien an Phenanthren, Benzo[h]quinolin und Phenanthridin, dass der Einbau eines Stickstoffatoms in das aromatische Ringsystem die photophysikalischen Eigenschaften der Moleküle erheblich verändern kann. Verantwortlich dafür sind $(n\pi^*)$ -Zustände, die aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom auftreten und im Energiebereich der ersten beiden angeregten $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände liegen. Die genaue energetische Lage der Zustände hängt von der Position des Stickstoffatoms im aromatischen Gerüst ab, sodass diese das Ausmaß des Einflusses der $(n\pi^*)$ -Zustände auf die photophysikalischen Eigenschaften der Moleküle entscheidend mitbestimmt. In BQ stellt der erste $^1(n\pi^*)$ -Zustand den S_3 -Zustand des Moleküls dar. Aufgrund seiner vergleichsweise hohen Energie beeinflusst dieser das Absorptions- und Relaxationsverhalten der ersten beiden optisch aktiven $^1(\pi\pi^*)$ -Zustände jedoch nur wenig, wodurch die photophysikalischen Eigenschaften von BQ denen des Phenanthrens stark ähneln. Anders verhält es sich in PN, in dem die ersten $(n\pi^*)$ -Zustände bereits bei niedrigeren Energien auftreten und dadurch stärker mit den ersten angeregten $^1(\pi\pi^*)$ -Zuständen koppeln können. Dies macht sich zum einen in unstrukturierten REMPI- und $[1 + 1']$ -Photoelektronenspektren bemerkbar, wird zum anderen aber besonders bei der Betrachtung des Relaxationsverhaltens des Moleküls deutlich, da tiefliegende $(n\pi^*)$ -Triplett-Zustände effiziente *El-Sayed*-erlaubte ISC-Übergänge ermöglichen können.

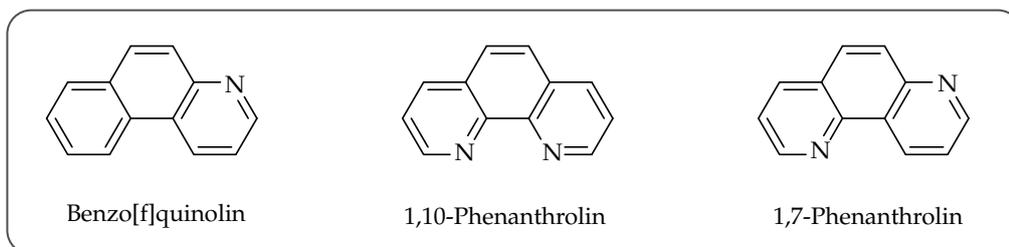


Abbildung 7.27 Strukturformeln von Benzo[f]quinolin, 1,10-Phenanthroline und 1,7-Phenanthroline.

Zur weiteren Aufklärung des Einflusses der Position des Stickstoffatoms könnten Experimente an Benzo[f]quinolin (siehe Abbildung 7.27), das ebenso wie BQ und PN ein von der Lösungsmittelpolarität abhängiges Fluoreszenzverhalten zeigt,^[327] beitragen. Erste bereits durchgeführte quantenchemische Berechnungen zeigten, dass der erste $^1(n\pi^*)$ -Zustand des Moleküls energetisch zwar höher als in PN, jedoch niedriger als in BQ liegt, womit Benzo[f]quinolin die Reihe der Studien an azaaromatischen Phenanthren-Derivaten hervorragend ergänzen könnte. Im nächsten Schritt könnte zu Experimenten an doppelt substituierten Azaaromaten, wie beispielsweise 1,10-Phenanthroline und 1,7-Phenanthroline,

übergegangen werden. Anhand der in Abbildung 7.27 dargestellten Strukturformeln der beiden Moleküle wird bereits deutlich, dass dabei zwischen symmetrisch und asymmetrisch substituierten Verbindungen unterschieden werden kann. Dies bietet zusätzlich die Möglichkeit, die Punktgruppe der Moleküle gezielt zu variieren und dadurch den Einfluss der Symmetrie auf deren photophysikalische Eigenschaften zu untersuchen.

III

Photoinduzierte Dynamiken in aromatischen van-der-Waals-Clustern



HINTERGRUND

»» **B**ereits im Jahr 1954 beobachteten *T. Förster* und *K. Kasper* in Untersuchungen an Pyren-Lösungen eine Emissionsbande, die gegenüber der Monomer-Fluoreszenz eine starke Rotverschiebung zeigte und mit steigender Probenkonzentration an Intensität gewann. Da aufgenommene Absorptionsspektren lediglich Beiträge von Pyren-Monomeren enthielten, wurde die Bande als Fluoreszenz einer Dimerspezies, die im angeregten Zustand gebunden, im Grundzustand jedoch dissoziiert vorliegt, identifiziert. Deren Bildung wurde durch einen diffusionskontrollierten Mechanismus, in dem ein angeregtes Dimer-Molekül (engl.: *Excited Dimer*, Excimer) durch den Stoß eines photoangeregten Monomers mit einem weiteren Monomer im Grundzustand entsteht, erklärt.^[328] Damit war der Grundstein für zahlreiche weitere Untersuchungen, in denen Excimerstrukturen verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden konnten, gelegt.^[329,330] Die Entwicklung der Molekularstrahltechnik bot schließlich die Möglichkeit, Excimerbildungen auch unter isolierten Bedingungen in der Gasphase zu studieren.^[331] Ein entscheidender Unterschied zu Experimenten an gelösten Proben besteht dabei allerdings darin, dass in Molekularstrahlen aufgrund der kalten Bedingungen bereits präassoziierte Dimere vorliegen können. Damit basiert die Excimerbildung nicht auf einem diffusionskontrollierten Stoß-Mechanismus, sondern kommt stattdessen durch einen Relaxationsprozess photoangeregter Dimere zustande: Im Grundzustand wechselwirken deren Monomereinheiten nur schwach miteinander, sodass die Anregung innerhalb der FC-Region zunächst zur Besetzung eines an einem der beiden Monomere lokal angeregten Zustands (engl.: *Locally Excited*, LE, Ψ_{LE}) führt. Ausgehend von diesem kann anschließend ein strahlungsloser Übergang in einen Excimer-Zustand (Ψ_{Exc}), der aus der Kopplung des LE-Zustands mit einem *Charge-Transfer*-Zustand (CT, Ψ_{CT}) resultiert, erfolgen. Wie Abbildung III zeigt, besitzen Excimer-Zustände gewöhnlicherweise einen stärker bindenden Charakter als Grund- und LE-Zustände, sodass deren Besetzung eine signifikante Geometrieänderung innerhalb der Dimerstruktur mit sich bringt.^[332] Dadurch bietet sich die Möglichkeit, Excimerbildungen mittels verschiedener spektroskopischer Methoden – unter anderem auch in Photoionisationsexperimenten^[333–337] – nachzuverfolgen und zu untersuchen.

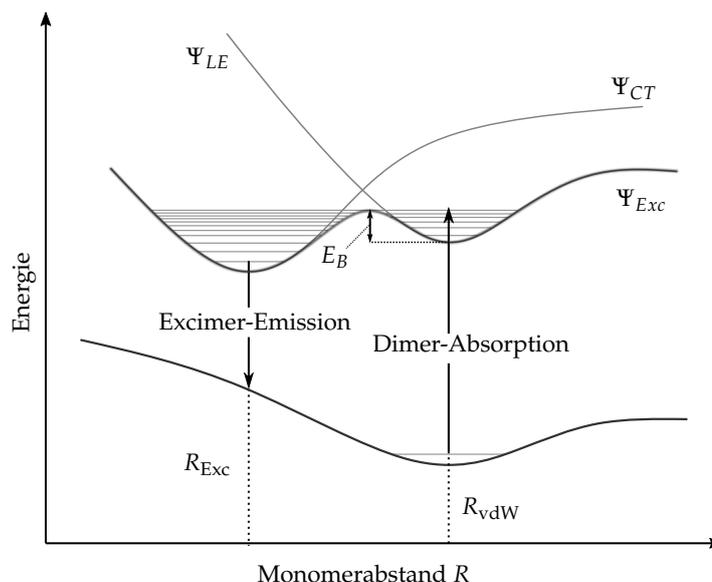


Abbildung III Schematische Darstellung verschiedener Potentialkurven eines van-der-Waals-Dimers. Aus der Kopplung eines lokal angeregten Zustands Ψ_{LE} mit einem Charge-Transfer-Zustand Ψ_{CT} ergibt sich ein Excimer-Zustand Ψ_{Exc} , dessen globales Minimum bei einem kleineren Monomerabstand R liegt als dies im Grund- und im LE-Zustand der Fall ist. Die Abbildung ist an W. Yip und D. Levy^[332] angelehnt.

Ein aktuelles Forschungsthema stellt die Ausbildung von Excimer-Zuständen in organischen Halbleitermaterialien dar, da sich dadurch die Ladungsträgermobilität in optoelektronischen Bauteilen und somit gleichermaßen deren Effizienz verringern kann.^[25,338–340] Des Weiteren wird davon ausgegangen, dass Zustände mit Excimer-Charakter auch an *Singlet Fission*-Prozessen (SF) in verschiedenen für die Materialwissenschaft relevanten Molekülen beteiligt sind.^[341,342] Allerdings ist bisher weitestgehend ungeklärt, ob Excimer-Zustände als Intermediate in SF-Mechanismen auftreten^[343–346] oder deren Besetzung einen damit konkurrierenden Desaktivierungspfad^[347,348] darstellt. Um diesen Sachverhalt weiter zu beleuchten, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Relaxationsverhalten isolierter Tetracen-Dimere, die als Modellsystem für *Singlet Fission* gelten,^[349] untersucht. Weiterhin wurden Experimente an den Multimeren des ebenfalls aromatischen Phenanthrens und dessen Azaderivaten Benzo[h]quinolin und Phenanthridin durchgeführt. Im Fokus stand dabei vor allem die Frage, inwiefern der Einbau eines Heteroatoms in das aromatische Ringsystem und die damit einhergehende Polarisierung der Monomereinheiten die photophysikalischen Eigenschaften der Multimerspezies beeinflusst. Die vorliegenden Experimente bauen somit auf vorangegangene Studien an Pyren-^[335] und 2-Hydroxypyren-Dimeren,^[336] in denen die Ausbildung von Excimerstrukturen bereits untersucht wurde, auf. Im Rahmen dieser Studien zeigte sich, dass das vorhandene *ps*-Lasersystem sehr gut für Experimente an van-der-Waals-Komplexen geeignet ist, da die schmale Bandbreite der durchstimmbaren Laserpulse die selektive Anregung von Clustern einer bestimmten Masse ermöglichen kann.^[350] Weiterhin ist aus

einigen Untersuchungen an Clustersystemen verschiedener aromatischer Moleküle bereits bekannt, dass Excimerbildungen typischerweise auf der *ps*-Zeitskala ablaufen^[333,335,351] und daher durch den Einsatz von *ps*-Laserpulsen nachverfolgt werden können. Nicht zuletzt ist hervorzuheben, dass die Durchstimbarkeit der Laserpulse die Untersuchung der photoinduzierten Dynamiken der Multimeren als Funktion der Anregungswellenlänge erlaubt. Dies ist von besonderer Bedeutung, da zur Ausbildung von Excimerstrukturen oftmals eine energetische Barriere E_B überwunden werden muss und damit ein von der Anregungsenergie abhängiges Relaxationsverhalten erwartet werden kann (siehe Abbildung III).^[332,352,353]

Eine Schwierigkeit der Experimente an van-der-Waals-Clustern liegt in deren Fragmentation, die sowohl in angeregten neutralen, als auch in kationischen Zuständen erfolgen kann. Unabhängig von der Art des Dissoziationsmechanismus kommt es infolgedessen zur Bildung leichterer Fragment-Ionen, die in entsprechend niedrigeren Massenzuständen detektiert werden. Dies führt letztendlich dazu, dass sich Ionisationsbeiträge unterschiedlich schwerer Cluster überlagern können, was die Interpretation experimenteller TOF-MS-Messdaten erheblich verkompliziert.^[117] Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, bietet die im Rahmen der vorliegenden Arbeit implementierte Detektion von Photoionen mittels der VMI-Technik. Diese erlaubt die Bestimmung der kinetischen Energieverteilung der Photoionen und damit eine Unterscheidung von Beiträgen verschiedener Multimerespezies zum Ionensignal eines betrachteten Massenzustands. Dadurch können auch schwach gebundene Cluster mit stark ausgeprägter Fragmentation untersucht werden, was einen bedeutenden Vorteil gegenüber den bisher möglichen TOF-MS-Experimenten darstellt. Insgesamt bietet das vorhandene experimentelle Setup damit ideale Voraussetzung für spektral und temporal aufgelöste Studien an isolierten van-der-Waals-Clustersystemen, weshalb solche einen großen Teil der vorliegenden Arbeit einnehmen und in den nun folgenden Kapiteln vorgestellt werden sollen.

TETRACEN

»» **A**ls *Singlet Fission* (SF) bezeichnet man die Aufspaltung eines angeregten Singulett-Zustands in zwei voneinander unabhängige Triplett-Zustände.^[341,342,354] Ein solcher Prozess kann dazu beitragen, den Wirkungsgrad von Solarzellen zu steigern, da dadurch thermische Verluste im höherenergetischen Bereich des solaren Spektrums verringert und infolgedessen das *Shockley-Queisser-Limit*^[355] überschritten werden kann.^[356] So gelang es in einer kürzlich erschienenen Studie aus dem Jahr 2019, die Effizienz einer Silizium-basierten Solarzelle durch den Einbau einer zusätzlichen, kristallinen Tetracen-Schicht signifikant zu steigern.^[357] Daran wird deutlich, dass Verbindungen mit hohen SF-Raten ein erhebliches Potential für den Einsatz in der Photovoltaiktechnik bieten können. Das gezielte Design solcher Verbindungen setzt ein vertieftes Verständnis des dem SF zugrundeliegenden Mechanismus voraus, weshalb diesbezügliche experimentelle Studien zunehmend an Bedeutung gewinnen.^[358] Zum gegenwärtigen Stand der Forschung wird davon ausgegangen, dass SF in mindestens zwei Teilschritten abläuft: Zunächst zerfällt ein lokal angeregter Singulett-Zustand ($S_1 - S_0$, siehe Abbildung 8.1) in ein korreliertes Paar von Triplett-Zuständen $^1(T_1 - T_1)$ (①), das im zweiten Schritt (②) anschließend in zwei voneinander unabhängige, an verschiedenen Chromophoren lokalisierte Triplett-Exzitone $T_1 \cdots T_1$ dissoziieren kann.^[359] Eine Bedingung für effizientes SF besteht darin, dass die Energie von einem der final populierte Triplett-Zustände ungefähr die Hälfte der Energie des zunächst angeregten Singulett-Zustands beträgt, womit $E(S_1) \gtrsim 2E(T_1)$ gelten muss. In Tetracen liegt der erste

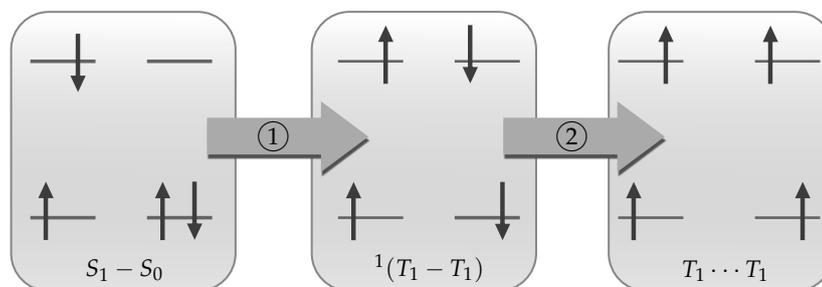


Abbildung 8.1 Schematische Darstellung des SF-Mechanismus nach R. Johnson und R. Merrifield.^[359]

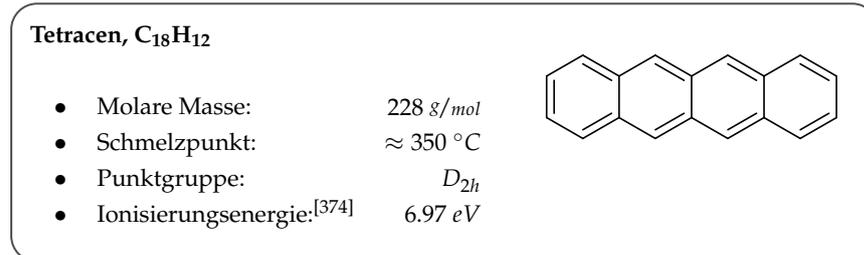


Abbildung 8.2 Grundlegende physikalische Eigenschaften und Strukturformel von Tetracen (C₁₈H₁₂).

Triplett-Zustand energetisch jedoch knapp oberhalb der Hälfte der S₁-Energie, sodass in diesem Fall von endothermen SF gesprochen wird.^[342,354,359] Damit dieses eintreten kann, muss eine energetische Barriere überwunden werden, was durch eine thermische Aktivierung oder – im Falle von Gasphasenexperimenten – durch eine geringe Schwingungsanregung der Moleküle gewährleistet werden kann. Zeitaufgelöste TA-^[360] und Lumineszenz-Studien^[361] an dünnen Tetracen-Filmen zeigten allerdings, dass die Lebensdauer des S₁-Zustands temperaturunabhängig ist und dessen Desaktivierung damit keiner Aktivierung bedarf. In beiden Untersuchungen konnten Zeitkonstanten im Bereich um 100 ps, denen die Autoren verschiedene Relaxationsprozesse zuordnen, gefunden werden: Während *M. Wilson et al.* annehmen, dass der S₁-Zustand direkt in zwei voneinander unabhängige Triplett-Zustände zerfällt,^[360] gehen *M. Tayebjee et al.* davon aus, dass zunächst ein multiexzitonischer ¹(T₁ – T₁)-Zustand gebildet wird, der durch thermische Aktivierung anschließend in die beiden separierten Triplett-Zustände T₁ ··· T₁ dissoziieren kann. Diese Hypothese beruht auf einem transienten Signal, das eine stark von der Temperatur abhängige Lebensdauer im ns-Bereich aufweist und der Emission des ¹(T₁ – T₁)-Zustands zugeschrieben wird.^[361] Die unterschiedlichen Interpretationen verdeutlichen bereits, dass der SF-Mechanismus in Tetracen trotz zahlreicher Untersuchungen verschiedenster Systeme^[347,349,360–373] bis heute nicht vollständig verstanden ist. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sollen daher dazu beitragen, die ersten Schritte eines möglichen SF-Prozesses in photoangeregten Tetracen-Dimeren aufzuklären. Dabei bieten die Molekularstrahlexperimente den Vorteil, isolierte Dimere untersuchen und die Befunde direkt mit akkuraten theoretischen Studien vergleichen zu können. Zur Interpretation der experimentellen Daten konnten daher quantenchemische Simulationen, die von *Joscha Hoche* in der Arbeitsgruppe von *Prof. Roland Mitrić* durchgeführt wurden, herangezogen werden. Im Fokus der Untersuchungen stand vor allem die Beteiligung von Excimer-Zuständen am SF-Mechanismus, da bisher unklar ist, ob diese als Vorläufer für die Ausbildung eines ¹(T₁ – T₁)-Zustands dienen oder deren Besetzung einen alternativen Desaktivierungspfad darstellt und somit in Konkurrenz dazu steht.^[341,348] Vorangegangene Experimente an Pyren-Dimeren offenbarten die Population eines Excimer-Zustands innerhalb von 6–7 ps nach Photoanregung,^[335] womit es möglich

erscheint, dass solche auch im Relaxationsmechanismus photoangeregter Tetracen-Dimere eine wichtige Rolle einnehmen.

8.1 Experimentelle Bedingungen

Das Auftreten von van-der-Waals-Clustern in Molekularstrahlen hängt stark von den experimentellen Bedingungen der Überschallexpansion ab. Entscheidenden Einfluss üben dabei vor allem Parameter aus, die die Konzentration der Probenmoleküle und die Effizienz der Kühlung im Molekularstrahl beeinflussen. Solche sind insbesondere die Proben-temperatur, das verwendete Trägergas und dessen Hintergrunddruck sowie die Dauer der erzeugten Molekularpulse und die temporale Position, an der die Ionisation innerhalb eines Molekularpulses stattfindet. An verschiedenen Molekülen durchgeführte Experimente zeigten den allgemeinen Trend, wonach die Multimerkonzentration mit höheren Proben-temperaturen und steigenden Molekularpulsdauern zunimmt und vor allem in der zeitlichen Mitte der Pulse besonders groß ist (siehe Abbildung 8.3). Der Einfluss der genannten Faktoren kann mit einer erhöhten Probenkonzentration im Molekularstrahl und einer damit einhergehenden höheren Stoßwahrscheinlichkeit zweier Monomere erklärt werden. Im Falle der Experimente an Tetracen konnte zudem beobachtet werden, dass hohe Hintergrunddrücke die Clusterbildung unterdrücken, was dem allgemeinen Trend eher gegenübersteht. Weiterhin konnten in Experimenten mit Helium als Trägergas in allen Massenkanälen deutlich größere Ionensignale erhalten werden, sodass für Untersuchungen an der Trimerspezies auf dieses zurückgegriffen wurde. Das Verhältnis zwischen Tetracen-Monomeren und -Multimeren blieb im Vergleich zu Experimenten mit Argon als Trägergas dabei jedoch weitestgehend unverändert.

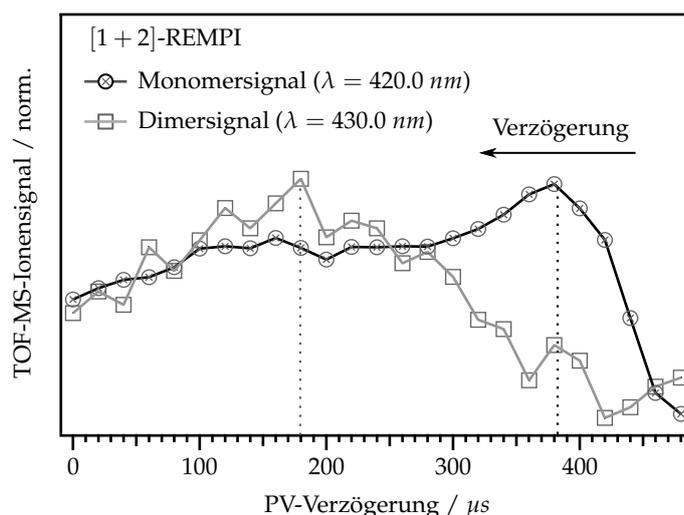


Abbildung 8.3 Auftragung des Monomer- und Dimer-Ionensignals als Funktion der zeitlichen Position innerhalb eines Molekularpulses. Während Monomere bevorzugt am Pulsstart auftreten, ist die Dimerkonzentration in der Mitte der Molekularpulse am größten.

Tabelle 8.1 Zusammenfassung der verschiedenen experimentellen Bedingungen, unter denen die Tetracen-Monomere bzw. -Multimere untersucht wurden.

Parameter	Monomerbedingungen	Multimerbedingungen
Probentemperatur	180 °C	200 °C
Hintergrunddruck	+1.3 bar	+0.5 bar
Dauer der Molekularpulse	≈ 250 μs	≈ 400 μs
Ionisationszeitpunkt	Pulsstart	Pulsmitte
Pumpstrahl-Fokussierung	unfokussiert	2:1-Teleskop

Eine Besonderheit der Untersuchungen an Tetracen bestand darin, dass sich die Fokussierung der Pump-Laserpulse stark auf die Massenverteilung innerhalb der TOF-MS-Spektren auswirkte. Beim Einsatz unfokussierter Pump-Pulse traten weder Beiträge von Clustern selbst, noch von möglichen Fragmentationsprodukten auf, sodass Tetracen-Monomere selektiv untersucht werden konnten. Um Multimere ionisieren und beobachten zu können, mussten die Pump-Pulse hingegen zumindest schwach fokussiert werden, weshalb dafür ein 2:1-Teleskopaufbau verwendet wurde. Basierend auf den genannten Beobachtungen konnten letztendlich die experimentellen Parameter, die sich für die Untersuchung von Monomeren bzw. Multimeren am besten eigneten, bestimmt werden. Eine Zusammenfassung dieser ist in Tabelle 8.1 gegeben. Im Allgemeinen ist anzumerken, dass Multimere im Molekularstrahl durch entsprechende Bedingungen in der Regel relativ gut unterdrückt und die Monomerspezies dadurch selektiv untersucht werden kann. Im Gegensatz dazu ist es nur schwer möglich, Cluster einer bestimmten Masse gezielt zu erzeugen, sodass in Studien an Multimeren auch mögliche Fragmentationsprozesse aus Clustern höherer Massen in die Interpretation der erhaltenen Messdaten miteinbezogen werden müssen.

8.2 Tetracen-Monomer

Die Ionisierungsenergie von Tetracen beträgt 6.97 eV ,^[374] während der erste angeregte Zustand bei einer Energie von 22397 cm^{-1} (2.78 eV)^[375] liegt. Zur Einfarben-Ionisation der Moleküle ist nach Anregung des B_{2u} -symmetrischen S_1 -Zustands damit ein $[1 + 2]$ -REMPI-Prozess erforderlich. Das durch einen solchen erhaltene S_1 -REMPI-Spektrum von Tetracen ist im rechten Panel von Abbildung 8.4 dargestellt. Die sehr gut aufgelöste Schwingungsstruktur des Spektrums und die schmalen Absorptionsbanden lassen darauf schließen, dass Fragmentationsprozesse höherer Massenkanäle nicht zum Monomer-Ionensignal beitragen. Der Origin des S_1 -Zustands wurde in guter Übereinstimmung mit der Literatur^[375–377] bei 22406 cm^{-1} gefunden, wohingegen der intensivste Peak bei einer Schwingungsenergie von $+1517 \text{ cm}^{-1}$ auftritt. Dieser sowie weitere markante Signale kön-

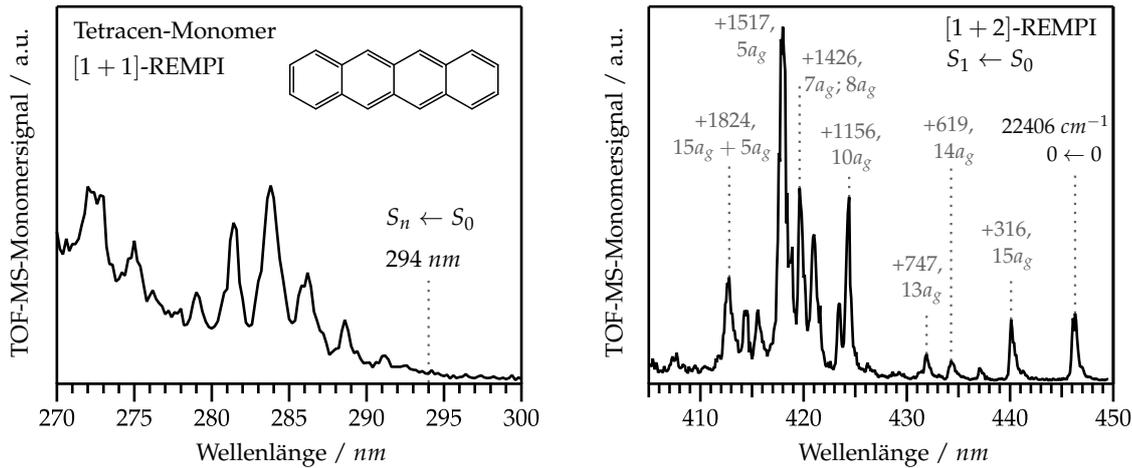


Abbildung 8.4 Einfarben-REMPI-Spektrum des Tetracen-Monomers im Bereich des S_1 -Zustands (rechts) sowie bei höheren Anregungsenergien (links). Die am stärksten ausgeprägten Signale des S_1 -REMPI-Spektrums können Übergängen in totalsymmetrische a_g -Schwingungsmoden zugeordnet werden.

nen Übergängen in totalsymmetrische a_g -Schwingungsmoden zugeordnet werden.^[376] Aufgrund der großen Anzahl an Schwingungsmoden und deren vibronischen Kopplungen mit höher angeregten elektronischen Zuständen trägt jedoch auch eine Vielzahl weiterer Übergänge zum S_1 -REMPI-Spektrum bei,^[375] was zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden und zu einem mit zunehmender Anregungsenergie einsetzenden Hintergrundsignal führt. Da die Struktur des $S_1 \leftarrow S_0$ -Absorptionsspektrums von Tetracen bereits mit deutlich hochauflösenderen Methoden ausführlich untersucht wurde, sei für eine detaillierte Diskussion einzelner Banden an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[375–377] In einer LIF-Studie von A. Amirav *et al.*^[376] wurden außerdem die Lebensdauern zahlreicher vibronisch angeregter Zustände untersucht und dabei gezeigt, dass die Desaktivierung des S_1 -Zustands auch bei hoher Schwingungsanregung auf der *ns*-Zeitskala erfolgt ($\tau = 4.4 \text{ ns}$ bei $+3744 \text{ cm}^{-1}$). Dieses Verhalten konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels zeitaufgelösten $[1 + 2']$ -REMPI-Experimenten bestätigt werden, wird im Folgenden jedoch ebenfalls nicht weiter thematisiert werden.

Aus dem linken Panel in Abbildung 8.4 geht hervor, dass Tetracen einen weiteren strukturierten Absorptionsbereich bei Anregungswellenlängen unterhalb von 300 nm aufweist. Dieser kommt durch Übergänge in den zweiten optisch aktiven Zustand des Moleküls zustande, bei dem es sich quantenchemischen Rechnungen^[378,379] zufolge allerdings nicht um den S_2 -, sondern um einen elektronisch höher angeregten Zustand S_n handelt. Obwohl die Absorption in diesem Energiebereich bereits in Kristallen,^[380] Lösungen^[381] sowie in gasförmigem Tetracen^[382] beobachtet wurde, konnte die Energie des S_n -Origins bisher nicht exakt bestimmt werden. Das aufgenommene REMPI-Spektrum sowie die kinetischen Energieverteilungen der Photoelektronen nach $[1 + 1]$ -Ionisation einiger darin enthaltener Banden erlauben jedoch eine ungefähre Abschätzung der Lage des S_n -Origins auf 294 nm

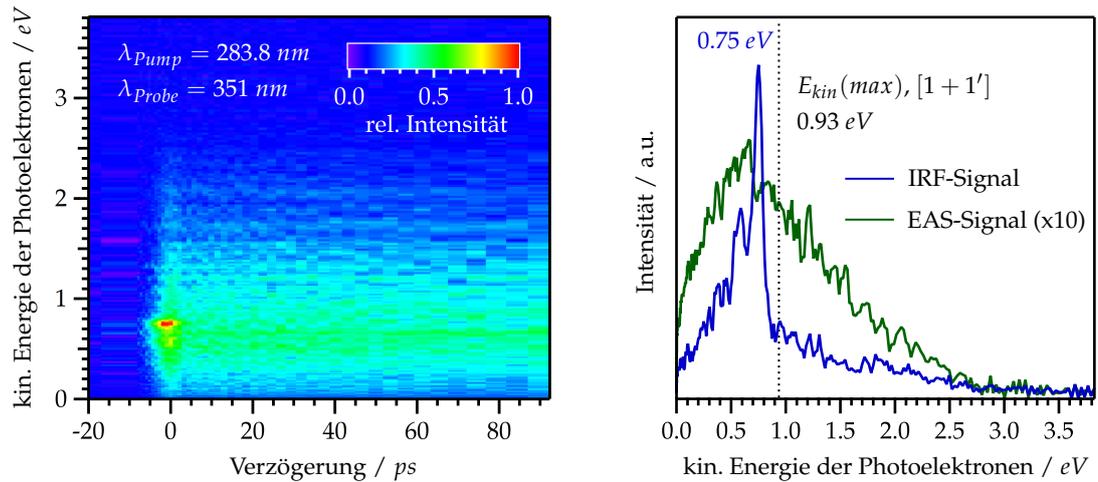


Abbildung 8.5 Transiente kinetische Energieverteilung der Photoelektronen nach Anregung von monomeren Tetracen-Molekülen mit $\lambda_{pump} = 283.8 \text{ nm}$ und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen (links) sowie die daraus extrahierten IRF- und EAS-Beiträge (rechts).

(4.22 eV). Da über das Relaxationsverhalten des Zustands bisher keine Informationen vorliegen, wurde dieses in zeitaufgelösten $[1 + 1']$ -Photoelektronen-Imaging-Experimenten ($\lambda_{probe} = 351 \text{ nm}$) untersucht. Als Anregungswellenlänge wurden dabei 283.8 nm gewählt, was dem im REMPI-Spektrum am stärksten ausgeprägten Signal und einer Schwingungsanregung des S_n -Zustands von etwa 0.15 eV entspricht. Die transiente kinetische Energieverteilung der Photoelektronen ist in Abbildung 8.5 (links) dargestellt und zeigt einen stark ausgeprägten Signalbeitrag am Zeitnullpunkt sowie einen sich anschließenden, langlebigen Signaloffset. Durch die Analyse der 2D-Intensitätsverteilung mit einem globalen Fit konnten die beiden Beiträge voneinander separiert und ein IRF- sowie ein EAS-Signal, die jeweils im rechten Panel von Abbildung 8.5 dargestellt sind, erhalten werden. Der am Zeitnullpunkt auftretende Gauß-Beitrag zeigt einen scharfen Peak bei einer kinetischen Energie von 0.75 eV . Da die Ionisierungsenergie eines Tetracen-Moleküls 6.97 eV ^[374] beträgt, liegt die maximale Photoelektronenenergie nach $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 351 nm Probe-Photon bei 0.93 eV . Geht man basierend auf dem FC-Prinzip davon aus, dass die Schwingungsenergie des S_n -Zustands von 0.15 eV im Zuge der Ionisation annähernd erhalten bleibt, würde man ein Signal bei einer kinetischen Energie von 0.78 eV und damit 0.03 eV oberhalb des experimentell gefundenen Peaks erwarten. Die Abweichung kann vermutlich auf die nicht exakt bekannte Energie des S_n -Origins sowie die nur relativ ungenau bestimmte Ionisierungsenergie, deren Wert mit einem Fehler von $\pm 0.02 \text{ eV}$ angegeben wird,^[374] erklärt werden. Nichtsdestotrotz kann das Signal eindeutig der Ionisation aus dem S_n -Zustand zugeordnet und anhand des Zeitverhaltens die Aussage, dass dieser bereits innerhalb der Laser-Pulsdauer depopuliert wird, getroffen werden. Im sich anschließenden EAS-Beitrag kann hingegen lediglich ein breites, unstrukturiertes Photoelektronensignal bis hin zu kinetischen Energien von etwa 2.5 eV

beobachtet werden, was auf eine Multiphotonen-Ionisation der Moleküle aus einem hochschwingungsangeregten Zustand hindeutet. Dabei könnte es sich um den S_1 -Zustand handeln, da dieser eine dem konstanten Signaloffset entsprechend lange Lebensdauer besitzt^[376] und die schnelle Depopulation des S_n -Zustands zudem die Vermutung nahe legt, dass dessen Desaktivierung durch effiziente, nichtradiative IC-Übergänge erfolgt. Da in Tetracen-Lösungen allerdings ebenso bereits effektive ISC-Übergänge ($\Phi_{ISC} = 0.62$ ^[383]) beobachtet wurden, muss neben der Besetzung des S_1 -Zustands auch eine Relaxation in einen langlebigen Triplett-Zustand in Betracht gezogen werden. Eine gesicherte Aussage über die nach langen Pump-Probe-Verzögerungszeiten besetzten Zustände kann somit alleine basierend auf den vorhandenen Daten nicht getroffen werden.

8.3 Tetracen-Dimer

Nachdem die Experimente an monomeren Tetracen-Molekülen abgeschlossen waren und die daraus erhaltenen Ergebnisse als Referenz dienen konnten, wurde mit den Studien an der Dimerspezies begonnen. In TOF-MS-Experimenten konnte dabei zunächst ein REMPI-Spektrum aufgenommen und anschließend das Zeitverhalten darin enthaltener Absorptionsbanden untersucht werden. Zusätzlich dazu wurden zeitaufgelöste Photoionen-Imaging-Experimente durchgeführt. Dadurch konnten Signalbeiträge, die zwar im betrachteten Dimer-Massenkanal detektiert wurden, allerdings aus der Fragmentation höherer Cluster M_n ($n > 2$) resultierten, identifiziert werden (siehe Kapitel 1.4.5). Zur Interpretation der experimentellen Befunde konnte auf quantenchemische Berechnungen, die von *Joscha Hoche* aus der Gruppe von *Prof. Roland Mitrić* durchgeführt wurden, zurückgegriffen werden. Da der Fokus des vorliegenden Kapitels jedoch auf den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten liegen soll, werden im Folgenden lediglich die Ergebnisse dieser theoretischen Studien vorgestellt. Für eine detaillierte Beschreibung der zugrundeliegenden quantenchemischen Ansätze sei stattdessen auf die aus den Untersuchungen an Pyren-^[335] und Pyrenol-Dimeren^[336] hervorgegangenen Publikationen verwiesen.

In der Literatur finden sich bisher zwar nur wenige Studien an isolierten van-der-Waals-Clustern, allerdings wurden bereits einige verschiedene, kovalent gebundene Tetracen-Dimere spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im kürzlich erschienenen Review-Artikel „*Lessons from intramolecular singlet fission with covalently bound chromophores*“ von *N. Korovina et al.*^[341] ausführlich diskutiert und zeigen, dass die photophysikalischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen stark vom Ausmaß der Kopplung der beiden Monomereinheiten abhängen. Diese wird wiederum von deren Orientierung zueinander bestimmt, sodass zur korrekten Einordnung der aus den Gasphasenexperimenten erhaltenen Resultate die Struktur isolierter Tetracen-Dimere bekannt sein muss. Aus diesem Grund wurde im Rahmen der quantenchemischen Studien

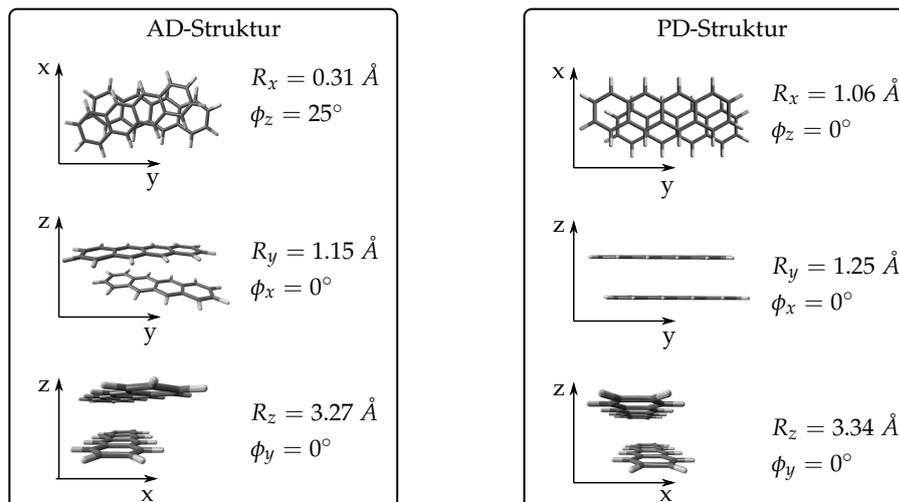


Abbildung 8.6 Grundzustandsgeometrien der Tetracen-Dimere in der energetisch günstigsten AD- und der um 33.6 meV instabileren PD-Struktur. Die auf DFT ($\omega\text{B97xD}^{[269]}/\text{def2-SVP}^{[384]}$) basierenden Optimierungen wurden von *Joscha Hoche* durchgeführt. R_x , R_y und R_z definieren die Abstände der Massenschwerpunkte beider Monomereinheiten zueinander, während ϕ_x , ϕ_y und ϕ_z die Winkel, um die die Monomereinheiten bezüglich der jeweiligen Rotationsachse gegeneinander verdreht sind, angeben.

zunächst eine auf der DFT-Methode ($\omega\text{B97xD}^{[269]}/\text{def2-SVP}^{[384]}$) basierende Geometrieoptimierung durchgeführt. Diese offenbarte die Existenz zweier *face-to-face*-angeordneter Dimerstrukturen, die jeweils in Abbildung 8.6 dargestellt sind. In der energetisch ungünstigeren der beiden Orientierungen sind die Mittelpunkte der Moleküle zwar gegeneinander verschoben, allerdings liegen die drei Molekülachsen parallel zueinander, sodass diese als PD-Struktur (engl.: *Parallel-Displaced*) bezeichnet wird. Im Gegensatz dazu sind die Monomereinheiten in der AD-Struktur (engl.: *Angular-Displaced*), die energetisch um 33.6 meV stabiler ist, bezüglich der z -Rotationsachse um einen Winkel ϕ_z von ca. 25° gegeneinander verdreht. Der z -Abstand zwischen den beiden Tetracen-Molekülen beträgt 3.34 \AA (PD) bzw. 3.27 \AA (AD) und ist damit in beiden Strukturen vergleichbar groß. Die optimierten Geometrien stimmen mit den experimentellen Befunden aus einer Starkfeld-Ionisationsstudie an Tetracen-Dimeren in Helium-Nanodroplets^[385] überein und konnten daher als Startpunkt weiterführender Simulationen, deren Ergebnisse in Kapitel 8.3.5 vorgestellt werden, verwendet werden. Weiterhin kann aufgrund der *face-to-face*-Geometrie beider Strukturen davon ausgegangen werden, dass die durchgeführten Gasphasenexperimente am besten mit Untersuchungen an kovalent gebundenen Dimeren, deren Monomereinheiten ebenfalls parallel zueinander orientiert sind,^[386] verglichen werden können.

8.3.1 Massenverteilung und Fragmentation

Unter Expansionsbedingungen, die die Bildung und Stabilisierung von Clustern im Molekularstrahl begünstigen, konnte auch bei Anregungsenergien unterhalb des Monomer-

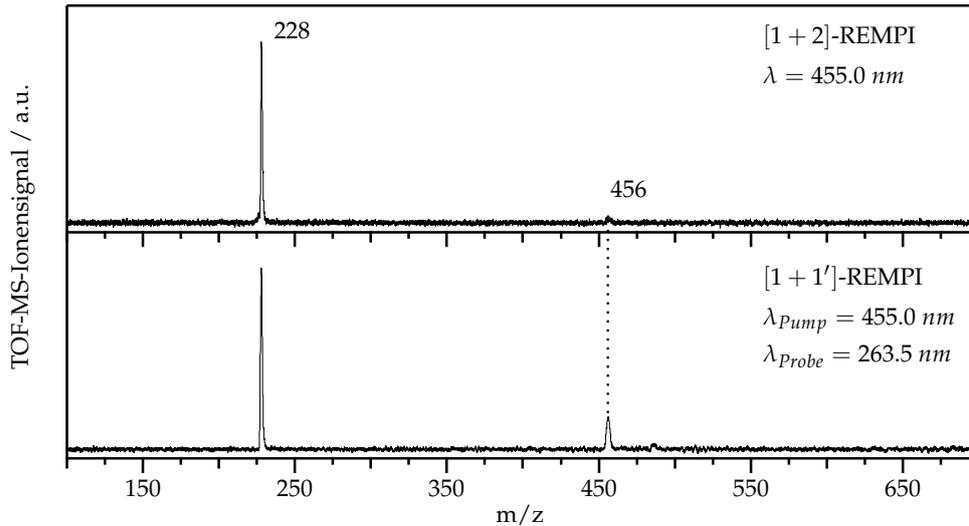


Abbildung 8.7 TOF-Massenspektren nach $[1 + 2]$ - bzw. $[1 + 1']$ -Ionisation ($\lambda_{probe} = 263.5 \text{ nm}$) bei einer Anregungswellenlänge von 455.0 nm (2.73 eV), was unterhalb der Energie des S_1 -Origins der Tetracen-Monomere (2.78 eV , siehe Abbildung 8.4) liegt. Die Spektren wurden jeweils unter Bedingungen, die die Bildung von Multimeren im Molekularstrahl begünstigen, aufgenommen.

S_1 -Origins von 2.78 eV ($\lambda = 446.3 \text{ nm}$) ein intensives TOF-MS-Monomer-Ionensignal bei $m/z = 228$ beobachtet werden. Weiterhin zeigt das in Abbildung 8.7 dargestellte TOF-Massenspektrum einen kleinen Peak bei der Masse der Tetracen-Dimere von $m/z = 456$. Dies legt die Vermutung nahe, dass das Monomersignal aus dissoziativer Photoionisation (DPI) der Dimerspezies, die aufgrund der hohen Überschussenergie des $[1 + 2]$ -REMPI-Prozesses (1.21 eV relativ zur Ionisierungsenergie der Monomere bei $\lambda = 455.0 \text{ nm}$) stark ausgeprägt ist, resultiert. Um die Fragmentation der Dimer-Kationen zu unterdrücken, wurde daher versucht, die Überschussenergie zu verringern, indem die Moleküle in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess ionisiert wurden. Als Probe-Wellenlänge wurden dafür 263.5 nm (4.705 eV) gewählt, da die Gesamtphotonenenergie nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 455.0 \text{ nm}$ damit nur 0.46 eV oberhalb der Ionisierungsenergie der Monomerspezies liegt. Wie das im unteren Panel von Abbildung 8.7 dargestellte Massenspektrum zeigt, konnte so ein deutlich größeres Dimersignal detektiert werden, wenngleich das Spektrum weiterhin vom Monomerpeak dominiert wird. Ein der Trimerspezies zugehöriges Massensignal ($m/z = 684$) kann hingegen nicht beobachtet werden. Anhand der Massenverteilung wird deutlich, dass Fragmentationsprozesse im Zuge der $[1 + 1']$ -Ionisation zwar weniger stark in Erscheinung treten, jedoch nicht komplett ausbleiben. Aus diesem Grund müssen bei der Interpretation der Messdaten auch Beiträge von Fragmentationen höherer Cluster berücksichtigt werden, wie einige der im Folgenden vorgestellten Experimente verdeutlichen werden.

8.3.2 Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente

Das erste Ziel der Untersuchungen an isolierten van-der-Waals-Dimeren von Tetracen bestand darin, ein Absorptionsspektrum im Bereich deren ersten optisch aktiven Zustands aufzunehmen. Dafür wurden die Moleküle in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess ($\lambda_{probe} = 263.5 \text{ nm}$) ionisiert und das Dimer-Ionensignal als Funktion der Anregungswellenlänge, die im Bereich von $400 - 460 \text{ nm}$ durchgestimmt wurde, aufgezeichnet. Um am Zeitnullpunkt möglicherweise auftretende IRF-Beiträge zu vermeiden, wurde zwischen den Pump- und Probe-Pulsen eine zeitliche Verzögerung von 20 ps eingestellt. Das in Abbildung 8.8 dargestellte $[1 + 1']$ -REMPI-Spektrum zeigt ein erstes Maximum bei 455.0 nm und ist damit gegenüber dem Monomer-Absorptionsspektrum hin zu kleineren Energien verschoben. Eine solche Rotverschiebung entspricht dem typischen Absorptionsverhalten organischer van-der-Waals-Dimere und wurde bereits in verschiedenen Experimenten an Clustern aromatischer Kohlenwasserstoffe beobachtet.^[334–336,351] Im Gegensatz zum Monomer-REMPI-Spektrum zeigt das Dimerspektrum zwar keine scharf ausgeprägte Bandenstruktur, allerdings lassen sich zwei weitere deutliche Maxima bei 427.0 nm und 403.5 nm ($+1441$ und $+2805 \text{ cm}^{-1}$) erkennen. Um diese zuordnen zu können, wurden die Absorptionsspektren des AD- und PD-Dimers basierend auf der TD-DFT-Methode ($\omega\text{B97xD}^{[269]} / \text{def2-SVP}^{[384]}$) berechnet. Da sich die Spektren beider Dimerspezies stark ähneln und Unterschiede nur in der Signalintensität im höherenergetischen Anregungsbereich auftreten, wird zur folgenden Diskussion lediglich das Absorptionsspektrum des energetisch günstigeren AD-Dimers herangezogen. Wie Abbildung 8.8 zu entnehmen ist, zeigt dessen Struktur eine hervorragende Übereinstimmung mit dem experimentell aufgenommenen $[1 + 1']$ -REMPI-Spektrum. Die beiden höherenergetischen Absorptions-

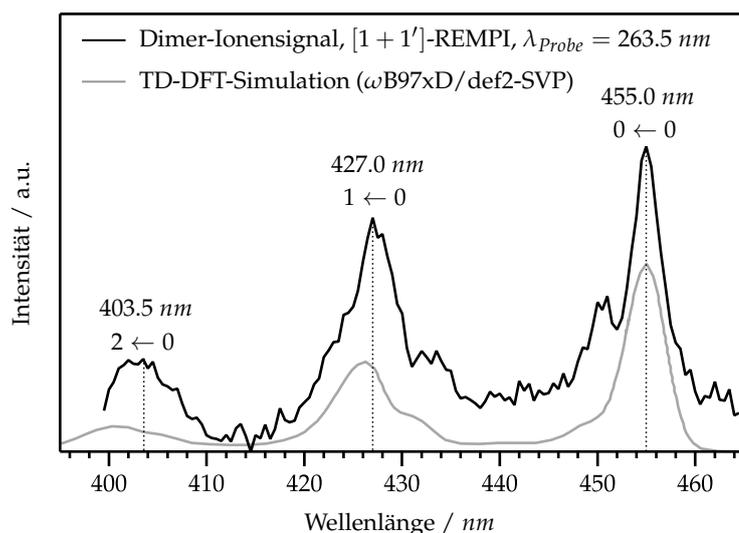


Abbildung 8.8 $[1 + 1']$ -REMPI-Spektrum der Tetracen-Dimerspezies in Argon sowie TD-DFT-Simulation ($\omega\text{B97xD}^{[269]} / \text{def2-SVP}^{[384]}$) der $S_2 \leftarrow S_0$ -Absorption des AD-Dimers. Das simulierte Spektrum wurde um 911 cm^{-1} hin zu kleineren Energien verschoben.

banden sind relativ zum $0 \leftarrow 0$ -Übergang um $+1501$ bzw. $+3024 \text{ cm}^{-1}$ verschoben und kommen durch Übergänge in eine Normalschwingungsmode des Dimers sowie deren ersten Oberton zustande. Daher werden die beiden Banden im Folgenden als $1 \leftarrow 0$ - und $2 \leftarrow 0$ -Übergang bezeichnet. Weiterhin geht aus den Rechnungen hervor, dass die am Übergang beteiligten Molekülorbitale über beide Monomereinheiten delokalisiert sind und die ersten angeregten Zustände exzitonischen Charakter besitzen. Entsprechend dem für H-Aggregat-ähnliche Dimere zu erwartenden Absorptionsverhalten ist der S_1 -Zustand optisch inaktiv,^[387–389] womit das gemessene $[1 + 1']$ -REMPI-Spektrum aus der Anregung des S_2 -Zustands resultiert. Die quantenchemischen Rechnungen lieferten somit wichtige Informationen bezüglich der optischen Eigenschaften der Tetracen-Dimere, die auch für die Interpretation der aus den zeitaufgelösten Experimenten erhaltenen Resultate von Bedeutung sind. Diese sollen in den nun folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert werden.

8.3.3 Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente

Um Einblicke in das Relaxationsverhalten isolierter Tetracen-Dimere zu erhalten, wurden zunächst zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente durchgeführt. Dabei wurden die Dimere bei den identifizierten Absorptionsmaxima von 455.0 , 427.0 und 403.5 nm angeregt und anschließend in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess ($\lambda_{\text{probe}} = 263.5 \text{ nm}$) zeitverzögert ionisiert. Die erhaltene zeitliche Entwicklung des Dimer-Ionensignals ist in Abbildung 8.9 exemplarisch für die Anregungswellenlänge von 455.0 nm mit Argon als Trägergas dargestellt. Um

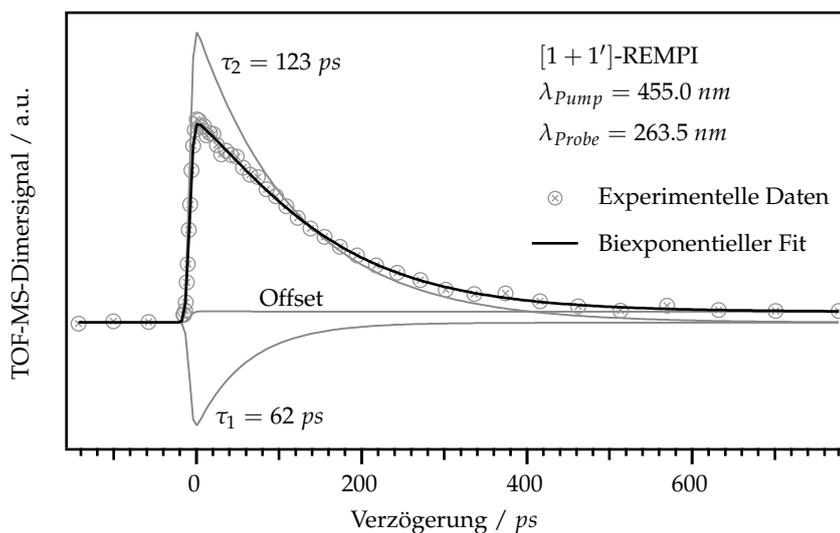


Abbildung 8.9 Zeitentwicklung des transienten Dimer-Ionensignals nach Anregung mit $\lambda_{\text{pump}} = 455.0 \text{ nm}$ und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon in Argon. Zur Beschreibung der experimentellen Daten wurde eine biexponentielle Funktion mit einer ansteigenden (τ_1) sowie einer abklingenden Komponente (τ_2) verwendet.

Tabelle 8.2 Auflistung der aus den zeitaufgelösten $[1 + 1']$ -REMPI-Experimenten ($\lambda_{probe} = 263.5 \text{ nm}$) erhaltenen Zeitkonstanten. Fits der Ionensignale mit biexponentiellen Zerfallsfunktionen offenbarten jeweils einen ansteigenden (τ_1) sowie einen abfallenden Signalbeitrag (τ_2).

$\lambda_{pump} / \text{nm}$	Argon		Helium	
	τ_1 / ps	τ_2 / ps	τ_1 / ps	τ_2 / ps
455.0	62	123	49	97
427.0	34	69	38	58
403.5	18	54	13	50

die Zeitkonstante des auftretenden Signalabfalls zu bestimmen, wurde zunächst versucht, die Zeitentwicklung mit einer monoexponentiell abklingenden Zerfallsfunktion anzufitten. Dabei wurde jedoch deutlich, dass das transiente TOF-MS-Ionensignal keinen monoexponentiellen Verlauf zeigt und zur korrekten Beschreibung der Messdaten stattdessen eine biexponentielle Zerfallsfunktion mit zwei unterschiedlichen Zeitkonstanten benötigt wird. Der Fit mit einer solchen Funktion lieferte für die erste Zeitkonstante τ_1 eine negative Amplitude, womit diese einen Anstieg des transienten Signals repräsentiert. Die zweite Zeitkonstante τ_2 modelliert hingegen einen sich anschließenden Signalabfall. Zur besseren Veranschaulichung dieses Sachverhalts sind die Einzelbeiträge der beiden Zeitkonstanten zum Gesamtfitt ebenfalls in Abbildung 8.9 dargestellt.

Tabelle 8.2 enthält eine Zusammenfassung der bei den verschiedenen Anregungsenergien und Trägergasen (Argon und Helium) gemessenen Zeitkonstanten. Es ist der Trend zu erkennen, dass die Zeitkonstanten mit steigender Anregungsenergie abnehmen und in Helium systematisch etwas kleiner als in Argon sind, wobei letzteres vermutlich auf eine ineffizientere Kühlung im Molekularstrahl zurückzuführen ist. Die kürzere der beiden Zeitkonstanten, τ_1 , liegt im Bereich von 13–62 ps, während für τ_2 Werte von 50–123 ps erhalten wurden. Wie Abbildung 8.9 ebenfalls zu entnehmen ist, fällt das transiente Ionensignal auch bei langen Verzögerungszeiten nicht auf das Ausgangsniveau zurück, sondern bildet stattdessen einen konstanten Signaloffset aus. Um dessen Ursprung aufzuklären, wurden zusätzlich zeitaufgelöste Photoionen-Imaging-Experimente, deren Resultate im nun folgenden Kapitel diskutiert werden, durchgeführt.

8.3.4 Zeitaufgelöstes Photoionenimaging

Ein Nachteil der TOF-Detektionsmethode besteht darin, dass innerhalb eines Massenkansals M_n nicht zwischen Signalen, die aus der Ionisation der zugehörigen Cluster M_n und Signalen, die aus der Dissoziation höherer Cluster M_m (mit $m > n$) entstehen, unterschieden werden kann. Um Beiträge möglicher Fragmentationsprozesse zum transienten Dimer-Ionensignal identifizieren zu können, wurden daher zusätzlich zeitaufgelöste VMI-Experimente durchgeführt. Aus diesen können kinetische Energieverteilungen der Dimer-Ionen erhalten und dadurch die genannten Signalbeiträge voneinander unterschieden wer-

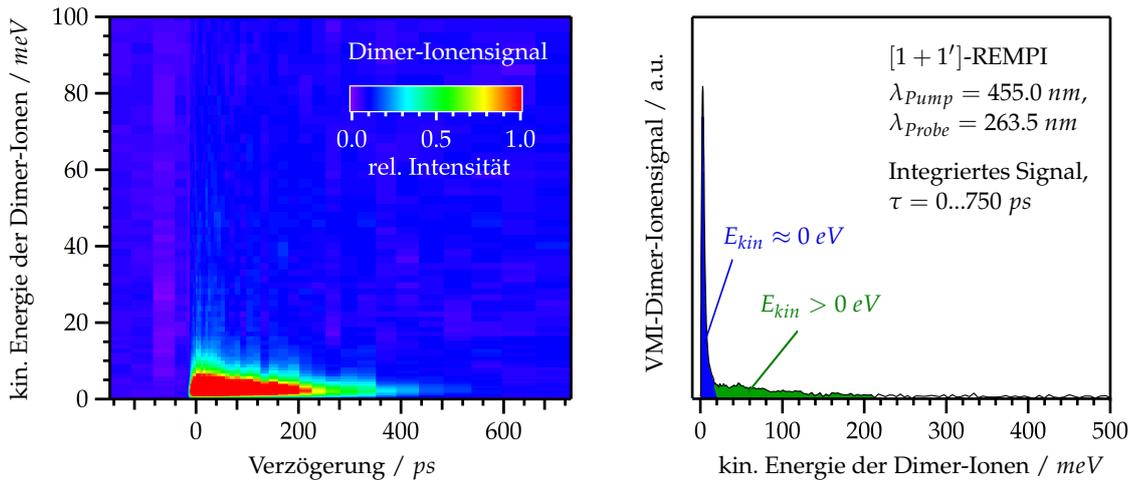


Abbildung 8.10 Transiente kinetische Energieverteilung der Dimer-Ionen nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 455.0 \text{ nm}$ und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon (links) sowie die daraus erhaltene, über den gesamten Verzögerungsbereich integrierte Translationsenergieverteilung (rechts).

den: Während Kationen, die durch Ionisation der neutralen Dimerspezies entstehen, keine kinetische Energie besitzen ($E_{kin}(Dimer) \approx 0 \text{ eV}$), werden für Ionen, die DPI-Prozessen entstammen, Translationsenergieverteilungen mit $E_{kin}(Dimer) > 0 \text{ eV}$ gefunden. Die Dimere wurden im Rahmen der VMI-Experimente mit einer Wellenlänge von 455.0 nm angeregt und erneut in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess mit 263.5 nm Probe-Photonen ionisiert. Anschließend wurden die entstandenen Kationen als Funktion der Verzögerungszeit detektiert, sodass letztendlich eine transiente kinetische Energieverteilung erhalten werden konnte (siehe Abbildung 8.10, links). Um die Massenselektivität der VMI-Detektion zu gewährleisten, wurde der Detektor ausschließlich zur Ankunftszeit der Dimer-Ionen mit einer für eine effektive Signalverstärkung ausreichenden Spannung versorgt. Diese Technik wird als Gating bezeichnet und wurde im Grundlagenteil der vorliegenden Arbeit bereits ausführlich beschrieben (siehe Kapitel 2.3.4). Das rechte Panel von Abbildung 8.10 zeigt die über den gesamten Verzögerungsbereich integrierte Translationsenergieverteilung innerhalb des transienten Dimer-Ionensignals. Es ist zu erkennen, dass sich diese aus einem dominierenden, Gauß-förmigen Beitrag mit $E_{kin}(Dimer) \approx 0 \text{ eV}$ (blau) und einem deutlich kleineren Beitrag mit kinetischen Energien von bis zu ca. 150 meV (grün) zusammensetzt. Während ersterer durch die Photoionisation neutraler Dimer-Moleküle entsteht, kommt letzterer stattdessen durch Dissoziationen schwererer Cluster zustande. Betrachtet man die in Abbildung 8.11 dargestellten Zeitentwicklungen beider Signalbeiträge, so sind deutliche Unterschiede erkennbar: Das Fragment-Ionensignal zeigt einen annähernd stufenförmigen Verlauf und bildet einen langlebigen Signaloffset aus, wohingegen im Bereich des Gauß-Beitrags eine biexponentielle Zeitentwicklung, die nach langen Verzögerungszeiten auf das Ausgangsniveau zurückfällt, gefunden wird. Daraus kann geschlossen werden, dass der in den TOF-MS-Experimenten beobachtete Signaloff-

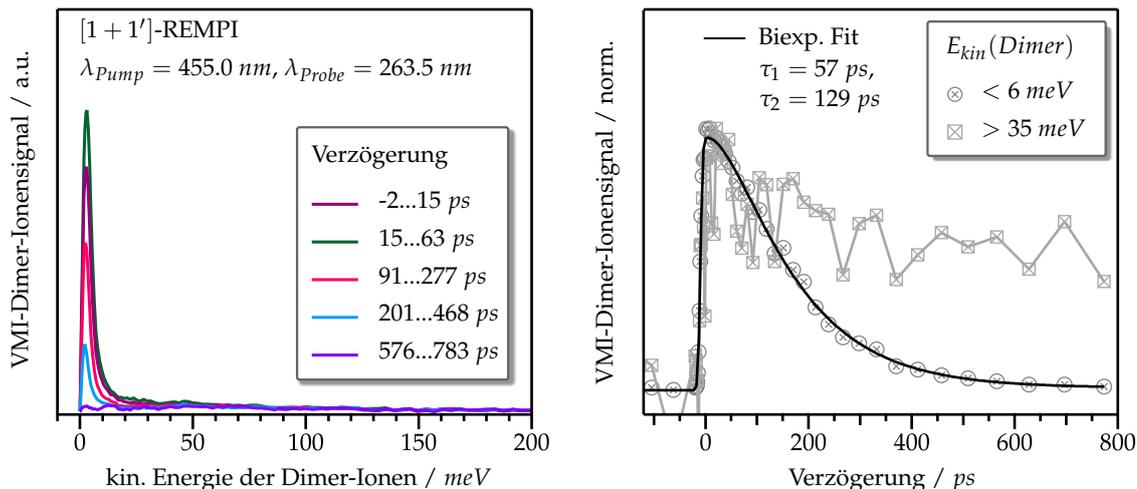


Abbildung 8.11 Links: Kinetische Energieverteilung der Dimer-Ionen innerhalb verschiedener Pump-Probe-Verzögerungsintervalle nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 455.0 \text{ nm}$ und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon. Rechts: Zeitentwicklung des transienten Signals im Bereich hoher ($E_{kin}(Dimer) > 35 \text{ meV}$) und niedriger ($E_{kin}(Dimer) < 6 \text{ meV}$) Translationsenergien.

set (siehe Abbildung 8.9) durch Fragmentationsprozesse höherer Cluster hervorgerufen wird und demzufolge nicht auf photoinduzierte Dynamiken der Dimerspezies zurückzuführen ist. Die im Zeitverhalten des Gauß-Beitrags gefundenen Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 liegen bei 57 und 129 ps und stimmen damit hervorragend mit den Werten aus den TOF-MS-Experimenten von 62 und 123 ps überein (siehe Tabelle 8.2).

8.3.5 Nichtadiabatische Surface-Hopping-Simulationen

Ein Vorteil von Studien an isolierten Molekülen in der Gasphase liegt darin, dass die erhaltenen Resultate direkt mit akkuraten quantenchemischen Rechnungen verglichen werden können. Aus diesem Grund wurden von *Joscha Hoche* aus der Gruppe von *Prof. Roland Mitrić* zur theoretischen Untersuchung der photoinduzierten Dynamiken in Tetracen-Dimeren nichtadiabatische *Surface-Hopping*-Simulationen durchgeführt. Dabei wurde auf die TD-Ic-DFTB-Methode^[390,391] zurückgegriffen und ein aktiver Raum von 24×24 Orbitalen gewählt, was einen guten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand darstellte. Zunächst wurden die Oszillatorstärken und Anregungsenergien für Übergänge in den S_1 - und S_2 -Zustand ausgehend von verschiedenen Grundzustandsgeometrien der AD-Dimerstruktur (siehe Abbildung 8.6) berechnet. Daraus ging hervor, dass der $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang in allen Konfigurationen eine größere Intensität aufweist, weswegen der S_2 -Zustand als Startpunkt aller 48 *Surface-Hopping*-Trajektorien definiert wurde. Deren maximale Propagationszeit betrug 10 ps , wobei eine Schrittweite von 0.1 fs gewählt und neben dem S_2 - auch der S_1 - und der elektronische Grundzustand in die Simulation miteinbezogen wurden. Aus den Berechnungen konnten die in Abbildung 8.12 dargestellten

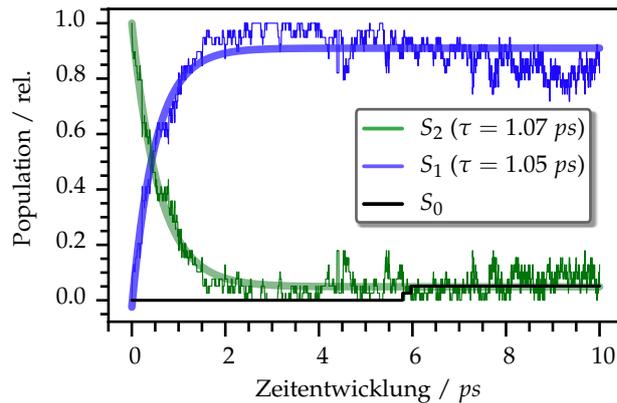


Abbildung 8.12 Aus den *Surface-Hopping*-Simulationen erhaltene zeitliche Entwicklung der Populationen des S_2 -, S_1 - und des S_0 -Zustands. Es kann ein schneller $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang ($\tau \approx 1 \text{ ps}$) erkannt werden, wohingegen der elektronische Grundzustand während der kompletten Simulationszeit weitestgehend unbesetzt bleibt.

zeitabhängigen Populationen der berücksichtigten elektronischen Zustände gewonnen werden. Die darin zu sehende Entvölkerung des S_2 - und die parallel dazu eintretende Bevölkering des S_1 -Zustands offenbaren einen schnellen $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang mit einer Zeitkonstante τ von ca. 1 ps . Der S_1 -Zustand ist auch nach der maximalen Propagationszeit von 10 ps noch stark populiert, wohingegen der elektronische Grundzustand nur in vernachlässigbarem Maße besetzt wird. Dies steht sowohl mit den Befunden aus den Gasphasenexperimenten, als auch mit Studien an *face-to-face*-angeordneten, kovalent gebundenen Tetracen-Dimeren, in denen eine Excimer-Emission mit einer Lebensdauer von 230 ps beobachtet wurde,^[386] in Einklang.

Eine genauere Betrachtung der einzelnen Trajektorien zeigte, dass in Abhängigkeit von der Startgeometrie und -energie zwei unterschiedliche Kanäle (A) und (B) zur $S_1 \leftarrow S_2$ -Relaxation beitragen (siehe Abbildung 8.13). Die resultierenden Excimerstrukturen unterscheiden sich vor allem in der Verschiebung R_y , die die beiden Monomereinheiten in Richtung der Stacking-Koordinate (y -Achse, siehe Abbildung 8.6) zueinander aufweisen. Dies kann anhand eines Querschnitts durch die S_1 -Potentialfläche entlang der y -Koordinate, der in Abbildung 8.13 (blau) dargestellt ist und ein lokales Minimum in der Nähe der FC-Region ((A)) sowie ein globales Minimum bei der perfekt gestackten Struktur ((B)) besitzt, verstanden werden: Einige der Trajektorien relaxieren in das lokale Minimum bei $R_y \approx 2.3 \text{ \AA}$ und oszillieren schließlich um diesen Abstand (siehe Pfad und Trajektorie (A), Abbildung 8.13), während eine andere Gruppe von Trajekturen stattdessen das globale Minimum erreicht und dadurch um den Gleichgewichtsabstand von $R_y \approx 0 \text{ \AA}$ schwingt (Pfad/Trajektorie (B)). Zusätzlich kann die Relaxation des initial angeregten S_2 -Zustands auch anhand des Winkels ϕ_z , um den die beiden Tetracen-Einheiten bezüglich der z -Achse gegeneinander verdreht sind, verfolgt werden. Wie die über alle Trajektorien gemittelte Zeitentwicklung des Winkels in Abbildung 8.14 zeigt, liegt dieser zunächst bei etwa 20° , fällt jedoch innerhalb von 1.5 ps bereits auf etwa 8° ab. Anschließend kann eine fortlaufend

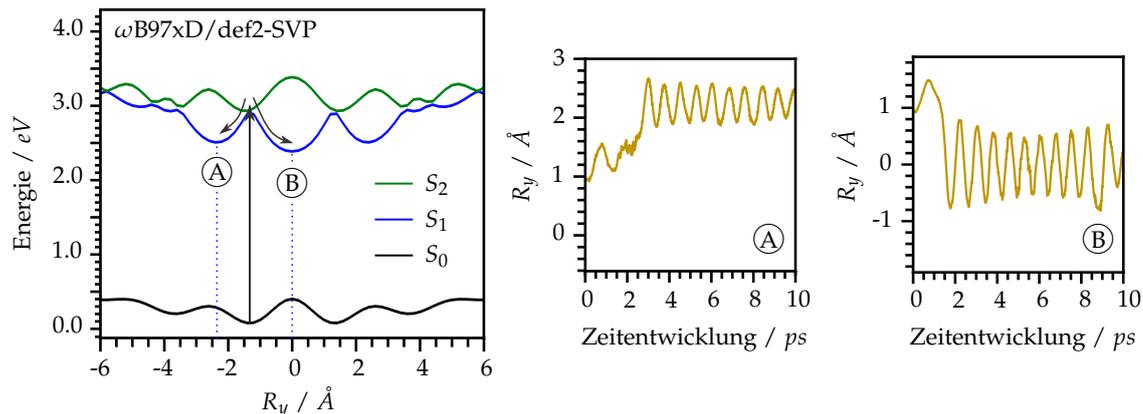


Abbildung 8.13 Links: y -Querschnitte durch die Potentialflächen des S_0 -, S_1 - und S_2 -Zustands der Dimere in der AD-Geometrie (siehe Abbildung 8.6). Rechts: Zeitentwicklungen der R_y -Werte innerhalb zweier Trajektorien, die die Bildung der beiden Excimerstrukturen **A** (mit $R_y \approx 2.3$) und **B** ($R_y \approx 0 \text{\AA}$) repräsentieren.

gedämpfte Oszillation, die eine Periodendauer von 800 fs aufweist und über den gesamten Zeitbereich der Simulation erhalten bleibt, beobachtet werden. Zur Stabilisierung der Excimerstruktur ist eine Umverteilung der Energie aus der z -Rotationskoordinate in andere verfügbare Schwingungsmoden des Moleküls erforderlich, sodass die Rate dieses IVR-Prozesses direkt mit der Zeitkonstante der Excimerbildung korreliert. Da die beobachteten Oszillationen auch bei der maximalen Simulationszeit noch nicht abgeklungen sind, kann darauf geschlossen werden, dass die Stabilisierung der Excimerspezies weiter andauert und deren Bildung damit nach 10 ps noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

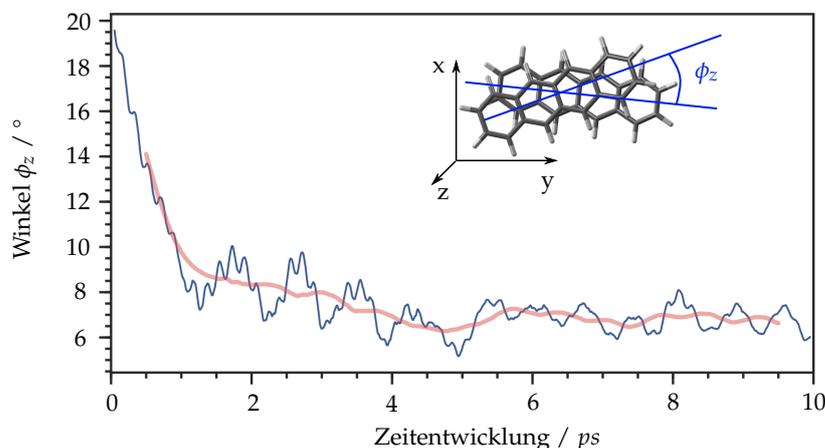


Abbildung 8.14 Aus allen Trajektorien gemittelte Zeitentwicklung des Winkels ϕ_z (blau), um den die beiden Monomereinheiten bezüglich der z -Rotationsachse gegeneinander verdreht sind. Die orange Kurve stellt eine Mittelung in Zeitfenstern von jeweils 500 fs dar. Der Winkel ϕ_z fällt zunächst stark ab und zeigt anschließend eine gedämpfte Oszillation, die auch nach 10 ps noch nicht vollständig abgeklungen ist.

8.3.6 Diskussion und Interpretation

Aus den Berechnungen der angeregten Zustände des Tetracen-Dimers und deren Oszillatorstärken ging zunächst hervor, dass das experimentell erhaltene REMPI-Spektrum der Anregung des S_2 -Zustands entspricht. Nichtadiabatische *Surface-Hopping*-Simulationen zeigten weiterhin, dass dieser innerhalb von ca. 1 ps nach der Photoanregung in die Potentialfläche des S_1 -Zustands relaxiert. Anschließend kommt es zu einer geometrischen Umorientierung der beiden Monomereinheiten, die als Ausbildung und Stabilisierung einer Excimerstruktur verstanden werden kann und auch nach der maximalen Simulationszeit von 10 ps noch nicht abgeschlossen ist.

In den experimentellen Untersuchungen konnte der $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang vermutlich aufgrund ähnlicher Ionisationsquerschnitte beider Zustände und des begrenzten Auflösungsvermögens des ps-Lasersetups nicht beobachtet werden. Stattdessen offenbarten die Studien ein biexponentielles Zeitverhalten, bei dem das transiente Dimer-Ionensignal zunächst mit der Zeitkonstante τ_1 ansteigt und mit einer weiteren Zeitkonstante τ_2 anschließend auf das Ausgangsniveau zurückfällt. Ein in den TOF-MS-Experimenten zunächst beobachteter Signalooffset konnte durch zusätzliche VMI-Experimente als Beitrag von Fragmentationsprozessen schwererer Cluster identifiziert werden. Das transiente TOF-MS-Ionensignal spiegelt im Allgemeinen die Ionisationswahrscheinlichkeit bei einer gegebenen Verzögerungszeit wider. Demnach korreliert ein Signalanstieg mit einem Übergang in eine ionenähnlichere Geometrie und dadurch zunehmenden FC-Faktoren, weshalb der ansteigende Signalbeitrag der Ausbildung einer Excimerstruktur zugeordnet wird. Die zugehörige Zeitkonstante τ_1 liegt nach Anregung des S_2 -Origins mit Argon als Trägergas bei 62 ps und ist damit etwas größer als die Zeitkonstanten der Excimerbildungen in Pyren (6–7 ps^[335]), Benzol (18 ps^[333]) und Fluoren (36 ps^[351]), die ebenfalls in Molekularstrahlexperimenten ermittelt wurden.

Elektronische Relaxationen in hoch schwingungsangeregte Zustände gehen in der Regel mit einer Abnahme der FC-Faktoren und infolgedessen abklingenden transienten Signalen einher. Aus diesem Grund wird die zweite Zeitkonstante τ_2 , für die am S_2 -Origin in Argon ein Wert von 123 ps gefunden wurde, der Desaktivierung des Excimer-Zustands zugeschrieben. Da die Excimer-Lebensdauer in Studien an dünnen Tetracen-Filmen und an kovalent gebundenen, *face-to-face*-angeordneten Tetracen-Dimeren auf 80–90^[360,361] bzw. 230 ps^[386] bestimmt wurde, scheint es sich dabei um eine plausible Zuordnung zu handeln. Die zeitaufgelösten VMI-Experimente zeigten, dass das transiente Dimer-Photoionensignal nach der Desaktivierung der Excimerspezies auf das Ausgangsniveau zurückfällt. Dies kann sowohl durch einen Übergang zurück in den elektronischen Grundzustand, als auch durch die Besetzung eines elektronisch angeregten Zustands, der im Rahmen der durchgeführten Messungen nicht ionisiert werden konnte, erklärt werden. Eine gesicherte Aussage darüber, welche Rolle Excimer-Zustände in einem möglichen SF-Prozess in isolierten Tetracen-Dimeren einnehmen, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt

daher nicht getroffen werden. Aus diesem Grund sollen weitere quantenchemische Rechnungen, deren Ziel die Untersuchung einer möglichen Relaxation des Excimer-Zustands in einen multiexzitonischen $^1(T_1 - T_1)$ -Zustand darstellt, folgen.

8.4 Tetracen-Trimer

Neben den Tetracen-Dimeren konnte in den TOF-MS-Experimenten auch die Anwesenheit höherer Cluster im Molekularstrahl beobachtet werden. Durch die Wahl geeigneter Expansionsbedingungen und der Verwendung von Helium als Trägergas gelang es dabei, ein ausreichend großes Massensignal der Trimerspezies von Tetracen zu erhalten (siehe Abbildung 8.15), um diese ebenfalls spektroskopisch untersuchen zu können.

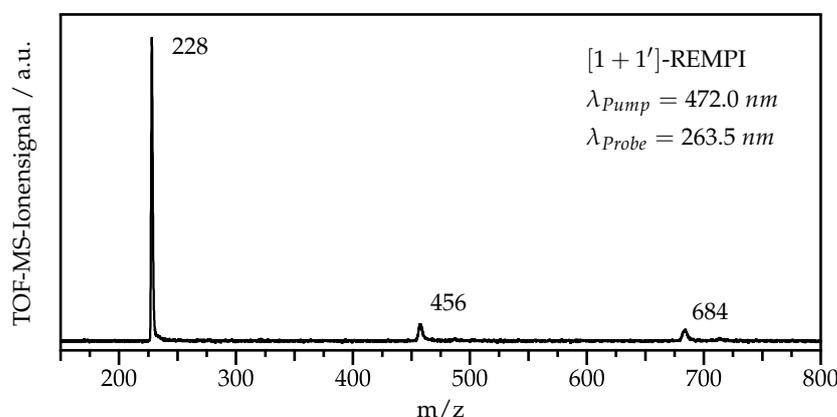


Abbildung 8.15 TOF-Massenspektrum nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 472.0 \text{ nm}$ und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon. Neben den Signalen der Monomer- und Dimerespezies ist darin ein signifikanter Peak bei der Masse der Tetracen-Trimere von $m/z = 684$ enthalten.

Sowohl über das Absorptions-, als auch über das Relaxationsverhalten von Tetracen-Trimeren ist bisher nur wenig bekannt. Im Jahr 2017 gelang *H. Liu et al.* die Synthese eines linearen Trimers,^[392] dessen Monomereinheiten durch Phenyl-Linker miteinander verknüpft sind. Zeitaufgelöste TA-Experimente an der Verbindung offenbarten eine Lebensdauer der angeregten Singulett-Exzitonen von 1.8 ns sowie ein simultan dazu ansteigendes Triplett-Exzitonen-Absorptionssignal, weshalb der zugrundeliegende Übergang als erster Schritt eines intramolekularen SF-Prozesses angesehen wurde. In einer theoretischen Studie beschäftigte sich die Gruppe von *Prof. Roland Mitrić* anschließend mit dem Relaxationsverhalten der Verbindung innerhalb der ersten 500 fs nach dem Anregungsprozess.^[393] Dabei zeigten nichtadiabatische *Surface-Hopping*-Simulationen, dass der optisch aktive S_1 -Zustand während der gesamten Simulationszeit bevölkert bleibt. Weiterhin konnte eine Lokalisierung des exzitonischen Charakters der Anregung an einem der drei Monomerfragmente innerhalb von 17 fs beobachtet werden. Im Folgenden wird das Exziton zwischen den einzelnen Monomereinheiten transferiert, bleibt

jedoch weiterhin lokalisiert.

In einer weiteren Studie aus dem Jahr 2018 konnten X. Wang *et al.* ein *face-to-face*-angeordnetes Tetracen-Trimer synthetisieren und spektroskopisch untersuchen.^[394] *fs*-zeitaufgelöste TA-Absorptionsmessungen zeigten eine gegenüber der linearen Trimerstruktur^[392] deutlich kürzere Singulett-Exzitonen-Lebensdauer von nur 2.2 *ps*, gefolgt von einer weiteren Relaxation mit einer Zeitkonstante von 730 *ps*. Die Beobachtungen wurden mit der intermediären Besetzung eines $^1(T_1 - T_1)$ -Zustands und dessen anschließender Dissoziation, also vollständigem intramolekularem *Singlet Fission*, erklärt. Anhand des stark unterschiedlichen Relaxationsverhaltens der beiden genannten Verbindungen ist bereits zu erkennen, dass auch die Photophysik von Tetracen-Trimeren entscheidend von der Orientierung derer Monomereinheiten zueinander abhängt. Da die Geometrie isolierter Tetracen-Trimere bisher nicht untersucht ist, ist ein Vergleich der durchgeführten Gasphasenexperimente mit den vorhandenen Literaturstudien somit nur bedingt möglich. Nichtsdestotrotz sollen die experimentellen Befunde im Folgenden kurz vorgestellt und ein Vergleich mit den aus den Untersuchungen der Dimerspezies erhaltenen Resultaten gezogen werden.

8.4.1 Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente

Wie auch in den Studien an Tetracen-Dimeren wurde zur Bestimmung des Absorptionsverhaltens der Trimerspezies zunächst ein $[1 + 1']$ -REMPI-Spektrum aufgenommen, wobei die Probe-Wellenlänge erneut 263.5 *nm* betrug. Dieses ist zusammen mit dem Absorptionsspektrum der Dimerspezies in Abbildung 8.16 dargestellt. Es zeigt sich, dass beide Spektren zwar eine ähnliche Form besitzen, das Trimer-Spektrum jedoch zu höheren Wellenlängen verschoben ist und zudem deutlich verbreiterte Banden aufweist.

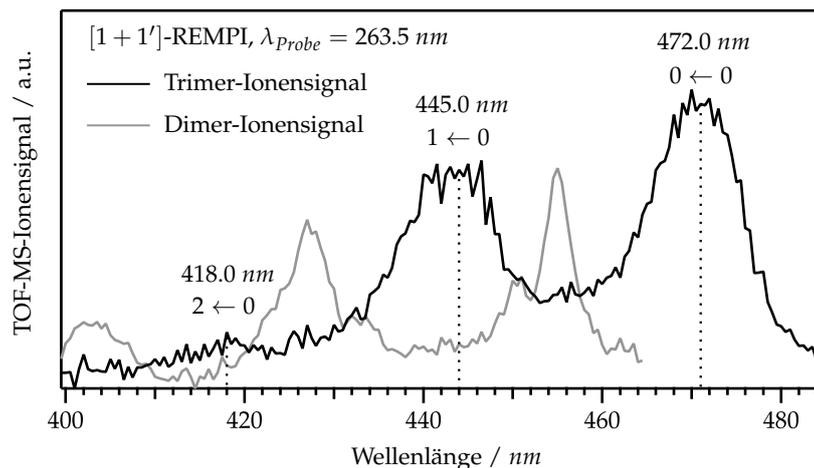


Abbildung 8.16 $[1 + 1']$ -REMPI-Spektrum der Dimer- sowie der Trimerspezies von Tetracen ($\lambda_{probe} = 263.5$ *nm*). Das Trimer-Spektrum zeigt gegenüber dem Dimer-Spektrum deutlich rotverschobene und verbreiterte Absorptionsbanden mit Maxima bei 472.0, 445.0 und 418.0 *nm*.

Damit folgt das Absorptionsverhalten der Tetracen-Multimere dem mit steigender Clustergröße zu erwartenden Trend.^[334] Der energetische Unterschied der ersten beiden Absorptionsbanden ($0 \leftarrow 0$ und $1 \leftarrow 0$), deren Maxima auf etwa 472.0 und 445.0 nm angegeben werden können, beträgt ca. 1300 cm^{-1} und ist damit etwas kleiner als der für die Dimerespezies gefundene Wert von 1441 cm^{-1} . Aufgrund der Breite der Absorptionsbanden ist eine genaue Bestimmung deren Abstands allerdings nur schwer möglich. Eine weitere schwache Absorptionsbande, die vermutlich der $2 \leftarrow 0$ -Anregung zugeordnet werden kann, ist zudem im Bereich um 418 nm ($+2737 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Aus dem Vergleich der REMPI-Spektren beider Cluster geht hervor, dass diese alternierende Absorptionsbereiche besitzen und die einzelnen Banden sich nicht überlagern. Dies macht deutlich, dass beide Spezies gezielt angeregt werden können und bestätigt nochmals, dass Fragmentationsprozesse der Trimerspezies die Experimente am Tetracen-Dimer nur geringfügig beeinflussen.

8.4.2 Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente

Um Informationen über photoinduzierte Dynamiken der Trimerspezies zu gewinnen, wurde auch diese in zeitaufgelösten Experimenten untersucht. Die Moleküle wurden dabei bei den identifizierten Absorptionsmaxima von 472.0 und 445.0 nm angeregt und anschließend mit einem 263.5 nm Photon als Funktion der Verzögerungszeit ionisiert. Die mittels TOF-Detektion erhaltenen transienten Trimer-Ionensignale sind in Abbildung 8.17 dargestellt und zeigen in Analogie zu denen der Dimerspezies ein biexponentielles Zeitverhalten, bei dem das Signal zunächst mit einer Zeitkonstante τ_1 ansteigt und anschließend monoexponentiell (τ_2) abklingt.

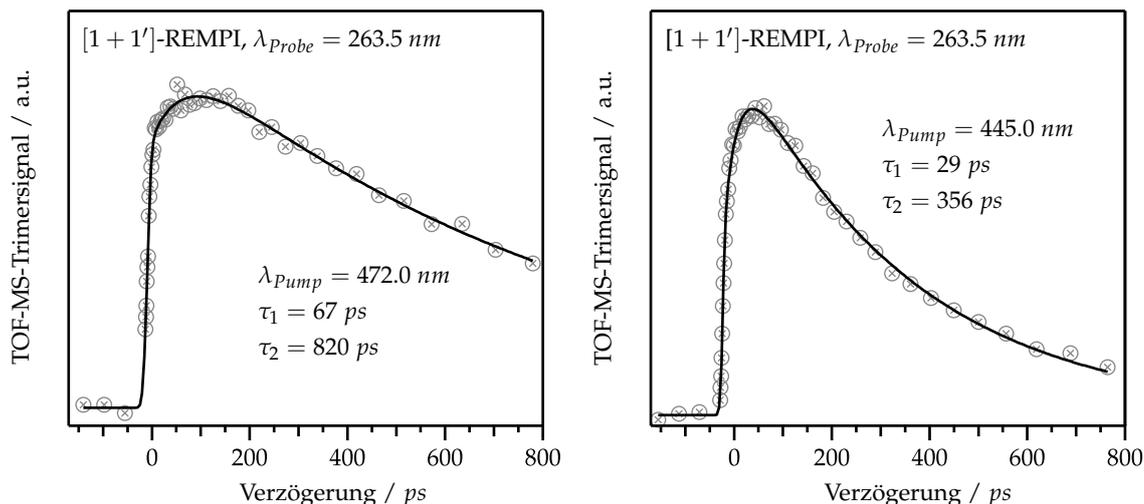


Abbildung 8.17 Zeitentwicklung des Trimer-Ionensignals nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 472.0$ (links) bzw. 445.0 nm (rechts) und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon. Zur Beschreibung der Messdaten wurde eine biexponentielle Fitfunktion mit einer ansteigenden (τ_1) sowie einer abfallenden Komponente (τ_2) verwendet.

Tabelle 8.3 Vergleich der aus den Experimenten an Tetracen-Dimeren und -Trimeren in Helium erhaltenen Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 . In beiden Fällen steigt das transiente Signal mit τ_1 an, wohingegen τ_2 einen Signalabfall repräsentiert.

Anregung	Dimer		Trimer	
	τ_1 / ps	τ_2 / ps	τ_1 / ps	τ_2 / ps
$0 \leftarrow 0$	49	97	67	820
$1 \leftarrow 0$	38	58	29	356

Beide Zeitkonstanten hängen stark von der Anregungsenergie ab und sind beim $0 \leftarrow 0$ -Übergang ($\tau_1 = 67 ps$ und $\tau_2 = 820 ps$) mehr als doppelt so groß als nach Anregung der ersten Schwingungsbande bei ca. $+1300 cm^{-1}$ ($\tau_1 = 29 ps$ und $\tau_2 = 356 ps$). Ein Vergleich der Werte mit den aus den Dimer-Experimenten in Helium erhaltenen Zeitkonstanten (siehe Tabelle 8.3) zeigt, dass τ_1 bei der $0 \leftarrow 0$ -Anregung im Falle der Trimerspezies größer ist, mit steigender Anregungsenergie jedoch unter den für die Dimerspezies gefundenen Wert fällt. Dennoch liegen die für die Zeitkonstanten τ_1 erhaltenen Werte in der selben Größenordnung, wohingegen τ_2 im Falle der Trimerspezies deutlich größer ist. Dies steht in Einklang mit dem im Zeitverhalten des transienten Dimer-Ionensignals enthaltenen Signaloffset, der bis zu einer Verzögerungszeit von $800 ps$ beobachtet (mit $\lambda_{pump} = 455.0 nm$ in Argon, siehe Abbildung 8.11) und mittels VMI-Experimenten als Fragmentationsbeitrag der Trimerspezies identifiziert werden konnte. Basierend auf nichtadiabatischen *Surface-Hopping*-Simulationen und literaturbekannten Daten^[360,361,386] wurden die aus den Dimer-Experimenten erhaltenen Zeitkonstanten der Bildung (τ_1) und der folgenden Desaktivierung (τ_2) eines Excimer-Zustands zugeschrieben. Überträgt man diese Zuordnung auf die Tetracen-Trimerspezies, so gelangt man zu der Aussage, dass die Excimerbildung in beiden Clustern auf der gleichen Zeitskala abläuft, deren Zerfall innerhalb der Trimere jedoch deutlich langsamer vonstatten geht. Weiterhin zeigen die beiden Prozesse im Falle der Trimere eine stärkere Abhängigkeit von der Schwingungsenergie des initial angeregten Zustands. Da zum gegenwärtigen Zeitpunkt weder theoretische, noch experimentelle Studien an isolierten Tetracen-Trimeren vorliegen, ist eine gesicherte Zuordnung der beobachteten Zeitkonstanten aktuell jedoch nicht möglich. Aus diesem Grund kann alleine basierend auf den experimentellen Daten keine endgültige Aussage über photoinduzierte Relaxationsprozesse der Trimerspezies getroffen werden.

8.5 Fazit und Ausblick

Durch die Wahl geeigneter Expansionsbedingungen gelang es, sowohl monomeres Tetracen, als auch dessen van-der-Waals-Dimere und -Trimere unter isolierten Bedingungen zu untersuchen. Neben dem strukturierten REMPI-Spektrum des S_1 -Zustands, dessen Origin bei 446.3 nm gefunden wurde, offenbarten die Experimente an Tetracen-Monomeren einen weiteren Absorptionsbereich, der bei Anregungswellenlängen unterhalb von 300 nm auftritt und durch Übergänge in einen elektronisch höher angeregten Zustand zustande kommt. Zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente zeigten, dass dieser innerhalb der Laser-Pulsdauer von 4 ps in einen auf der Zeitskala des Experiments langlebigen Zustand, bei dem es sich um den S_1 - oder den T_1 -Zustand handeln könnte, relaxiert. Da die Photoelektronen bei der Ionisation nach längeren Verzögerungszeiten lediglich eine unstrukturierte kinetische Energieverteilung aufweisen, ist eine eindeutige Identifikation des final populierte Zustands jedoch nicht möglich.

Die REMPI-Spektren der Tetracen-Dimere und -Trimere offenbarten im Vergleich zur Absorption der Monomerspezies eine fortlaufende Bandenverbreiterung und Rotverschiebung. Letztere erlaubte die größtenteils selektive Anregung der verschiedenen Multimere, was den Vorteil, den durchstimmbare *ps*-Lasersysteme in Untersuchungen an van-der-Waals-Clustern bieten, unterstreicht. Durch die Kombination von zeitaufgelösten Experimenten mit nichtadiabatischen *Surface-Hopping*-Simulationen konnten die ersten Schritte der photoinduzierten Dynamik in isolierten Tetracen-Dimeren aufgeklärt werden: Der initial angeregte S_2 -Zustand relaxiert mit einer Zeitkonstante von etwa 1 ps zunächst in den optisch inaktiven S_1 -Zustand, was experimentell jedoch nicht beobachtet werden konnte. Anschließend kommt es zur Ausbildung einer Excimerstruktur, wofür in Abhängigkeit von der Anregungsenergie und dem verwendeten Trägergas Zeitkonstanten im Bereich von $13\text{--}62\text{ ps}$ gefunden wurden. Die Lebensdauer des populierte Excimer-Zustands konnte ebenfalls in Abhängigkeit von den genannten Faktoren auf $50\text{--}123\text{ ps}$ bestimmt werden. Interessanterweise geht die Bildung der Excimerspezies mit einem Anstieg des transienten TOF-MS-Ionensignals einher, wohingegen deren Desaktivierung zu einem Signalabfall zurück auf das Ausgangsniveau führt. Dadurch konnten weitere an der Relaxation beteiligte Zustände bislang nicht identifiziert und somit keine Aussage darüber getroffen werden, inwiefern die Excimerbildung einen Zwischenschritt innerhalb eines potentiellen SF-Mechanismus darstellt oder mit einem solchen konkurriert. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts sollen daher weiterführende quantenchemische Berechnungen, deren Fokus auf der Desaktivierung des Excimer-Zustands liegt, durchgeführt werden. Dabei ist vor allem ein möglicher Übergang in einen multiexzitonischen $^1(T_1 - T_1)$ -Zustand von Interesse, da solche als wichtige Intermediate in SF-Prozessen angesehen werden.^[359]

Für die Tetracen-Trimerspezies wurde ein qualitativ ähnliches Zeitverhalten, in dem das transiente Ionensignal zunächst ebenfalls mit τ_1 ansteigt und anschließend mit τ_2 abklingt, gefunden. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch diese Zeitkonstanten die Bildung und

den folgenden Zerfall eines Excimer-Zustands repräsentieren. τ_1 liegt für beide Multimere in einer vergleichbaren Größenordnung, wohingegen τ_2 im Falle der Trimere deutlich größer und die Excimerspezies damit entsprechend langlebiger ist. Um die erhaltenen Zeitkonstanten den jeweils zugehörigen Relaxationsprozessen gesichert zuordnen zu können, sollten allerdings auch diesbezüglich weitere quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden.

MULTIMERE DES PHENANTHRENS

»» **I**m Zuge der Experimente an van-der-Waals-Clustern organischer Aromaten und Heteroaromaten wurden in vorangegangenen Arbeiten^[22] bereits Excimerbildungen in Pyren-,^[335] sowie im Rahmen der vorliegenden Thesis in Tetracen-Dimeren (siehe Kapitel 8.3) beobachtet. Um diese systematischen Studien fortzuführen, wurden auch die photophysikalischen Eigenschaften von Phenanthren und dessen Multimeren untersucht. Die aus den Experimenten an der Monomerspezies erhaltenen Resultate wurden in Kapitel 7.1 bereits ausführlich besprochen. Daher soll der Fokus des vorliegenden Kapitels auf den Ergebnissen, die die Experimente an Phenanthren-Dimeren und -Trimeren mit sich brachten, liegen. Im Gegensatz zu Clustern des Isomers Anthracen, deren spektroskopische Untersuchung unter anderem Gegenstand einer ausführlichen Molekularstrahlstudie war,^[334] ist über die Photophysik von Phenanthren-Multimeren bisher erstaunlich wenig bekannt. In Experimenten an Kristallen^[395] unter hohen Drücken sowie an auf Aluminiumoxid-Oberflächen adsorbierten Molekülen^[396,397] konnte eine zusätzliche, zur Monomer-Fluoreszenz stark rotverschobene Emissionsbande detektiert werden. Diese wurde der strahlenden Desaktivierung eines nach der Photoanregung gebildeten Excimer-Zustands, dessen Lebensdauer auf 34 ns^[397] bestimmt werden konnte, zugeordnet. Eine solche charakteristische Emissionsbande wurde zwar auch in Flüssigphasen-Experimenten bei 77 K beobachtet, allerdings nahm deren Intensität bei höheren Temperaturen rasch ab, sodass bereits bei Raumtemperatur kein entsprechendes Signal mehr detektiert werden konnte.^[398] Diese Temperaturabhängigkeit wurde in einer darauffolgenden theoretischen Studie auf die vergleichsweise niedrige Bindungsenergie von Phenanthren-Excimeren zurückgeführt und mit einer bei steigenden Temperaturen einsetzenden Dissoziation erklärt.^[399] Durch die Synthese und spektroskopische Untersuchung verschiedener kovalent gebundener, *face-to-face*-angeordneter Dimere gelang es im Folgenden allerdings, Phenanthren-Excimerstrukturen erstmals auch bei Raumtemperatur nachzuweisen.^[400] Dabei zeigte sich, dass deren Bildung – anders als in vergleichbaren Studien an kovalent gebundenen Naphthalin-Dimeren^[401] – stark von der Vororientierung der beiden Monomereinheiten zueinander abhängt. Es ist daher von großem Interesse, die photophysikalischen Eigenschaften isolierter Phenanthren-Multimere frei von äußeren

Einflüssen in der Gasphase zu studieren. Molekularstrahlexperimente sind hierfür besonders geeignet, da in diesen auch schwach gebundene van-der-Waals-Cluster erzeugt und stabilisiert werden können. Zur Untersuchung der Bildung und des Relaxationsverhaltens von Phenanthren-Excimeren wurde neben herkömmlichen TOF-MS- auch auf Photoionen- und Photoelektronen-Imaging-Experimente zurückgegriffen. Um die daraus erhaltenen Resultate korrekt interpretieren zu können, sollen diese mit detaillierten quantenchemischen Rechnungen verglichen werden. Da solche zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch noch nicht vorliegen, wird der Fokus des nun folgenden Kapitels ausschließlich auf der experimentellen Untersuchung isolierter Phenanthren-Dimere und -Trimere liegen.

9.1 Massenverteilung und Fragmentation

Im ersten Schritt der Experimente an Phenanthren-Multimeren mussten zunächst Expansionsbedingungen, die deren Auftreten im Molekularstrahl begünstigen, ermittelt werden. Dabei zeigte sich, dass – wie bereits in den Studien an Tetracen beobachtet – die Clusterkonzentration in den Molekularpulsen vor allem von deren Dauer und der temporalen Position innerhalb dieser abhängt. Große Multimersignale konnten dabei besonders in der zeitlichen Mitte lang andauernder Molekularpulse erhalten werden. Weiteren Einfluss übten zudem die Proben-temperatur und der Hintergrunddruck des Trägergases, wofür in allen Experimenten Argon verwendet wurde, aus. Die Signale der Multimere nahmen mit steigender Temperatur zwar merklich zu, allerdings traf dies in gleichem Maße auch auf das Ionensignal der Phenanthren-Monomere zu. Da letztere im Bereich um 263.5 nm stark absorbieren, mussten – um den VMI-Detektor nicht zu übersättigen und Beschädigungen an den MCPs zu vermeiden – zeitaufgelöste Experimente mit dieser Probe-Wellenlänge bei eher niedrigen Proben-temperaturen von ca. 80 °C durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu konnte die Probe in Experimenten mit 351 nm als Ionisationswellenlänge entsprechend stärker erhitzt und eine Temperatur von etwa 95°C eingestellt werden. Weiterhin wurde beobachtet, dass die Clusterkonzentration mit steigendem Argon-Überdruck zunimmt, gleichermaßen aber auch Fragmentationen größerer Cluster in niedrigere Massenkanäle entsprechend stärker berücksichtigt werden müssen. Da in Untersuchungen an Phenanthren-Dimeren auch bei niedrigen Hintergrunddrücken bereits ausreichend große Massensignale erhalten werden konnten, wurden diese bei Überdrücken von lediglich etwa +0.1 bar durchgeführt. In Experimenten an der Trimer-spezies erwies sich hingegen ein Überdruck von ca. +0.6 bar als am besten dafür geeignet, einerseits ausreichend große Ionensignale zu erhalten und andererseits höhere Cluster im Molekularstrahl bestmöglich zu unterdrücken. Eine Auflistung der in den verschiedenen zeitaufgelösten Experimenten an Phenanthren-Dimeren und -Trimeren gewählten Proben-temperaturen und Argon-Hintergrunddrücken ist in Tabelle 9.1 gegeben.

Das untere Panel in Abbildung 9.1 zeigt ein Massenspektrum, das durch einen [1 + 1]-

Tabelle 9.1 Zusammenfassung der Probentemperaturen und Argon-Hintergrunddrücke, bei denen die zeitaufgelösten Experimente mit 263.5 bzw. 351 nm Probe-Photonen an der Dimer- und Trimerspezies von Phenanthren durchgeführt wurden.

Probe-Wellenlänge	Dimer		Trimer	
	263.5 nm	351 nm	263.5 nm	351 nm
Temperatur / °C	80	95	80	95
Argon-Überdruck / bar	+0.1	+0.1	+0.6	+0.6

REMPI-Prozess mit einer Ionisationswellenlänge von 288.0 nm, bei welcher Phenanthren-Monomere nur schwach absorbieren, aufgenommen wurde. Die Expansionsbedingungen wurden dabei so gewählt, dass die Bildung von Clustern im Molekularstrahl begünstigt wird. Wie die Massenverteilung innerhalb des Spektrums zeigt, können Multimere bis hin zur Tetramerspezies mit $m/z = 712$ detektiert werden. Weiterhin ist ein kleines Signal bei $m/z = 166$ zu erkennen. Dieses konnte anhand eines aufgenommenen REMPI-Spektrums als Fluoren identifiziert und damit auf eine Verunreinigung in der Phenanthren-Probe (*Sigma-Aldrich*, 98 % Reinheit) zurückgeführt werden. Da der Schmelzpunkt von Fluoren mit 116 °C oberhalb dem von Phenanthren (101 °C) liegt, trat das Signal allerdings nur bei hohen Probentemperaturen auf und war zudem nur schwach ausgeprägt, sodass es die Experimente nicht weiter beeinflusste.

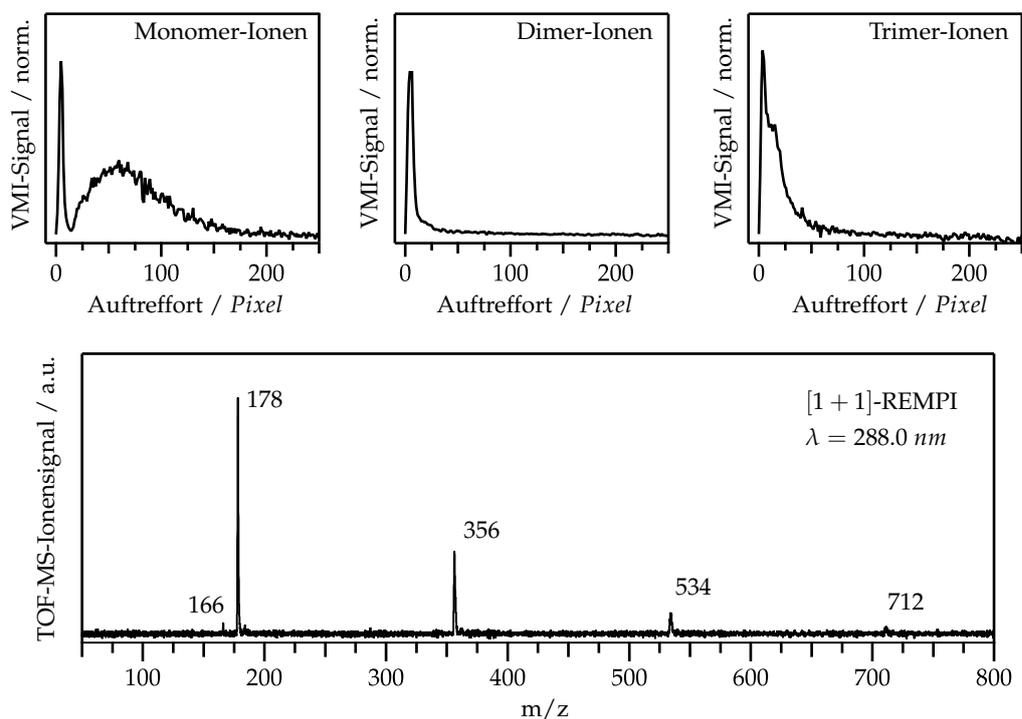


Abbildung 9.1 Unten: TOF-Massenspektrum nach [1 + 1]-Ionisation mit $\lambda = 288.0$ nm unter Expansionsbedingungen, die die Multimerbildung im Molekularstrahl begünstigen. Oben: Radialverteilungen der Monomer-, Dimer-, und Trimer-Ionen bei entsprechenden Bedingungen.

Aus dem gezeigten Massenspektrum kann zwar geschlossen werden, dass Phenanthren-Multimere unter geeigneten Expansionsbedingungen in großem Maße gebildet und stabilisiert werden können, allerdings kann keine Aussage darüber getroffen werden, inwiefern Fragmentationsbeiträge höherer Cluster zu den Ionensignalen kleinerer Massenkanäle beitragen. Um dies zu überprüfen, wurden die kinetischen Energieverteilungen der Monomer-, Dimer- und Trimer-Ionen mittels der VMI-Methode detektiert. Die dadurch erhaltenen Radialverteilungen sind jeweils im oberen Panel von Abbildung 9.1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das Monomersignal zum größten Teil aus Fragmenten, die durch die Dissoziation schwererer Multimere gebildet und dadurch bis zu 200 Pixel ($E_{kin} \approx 300 \text{ meV}$) von der Detektormitte entfernt detektiert werden, zustande kommt. Im Gegensatz dazu ist die Radialverteilung der Dimer-Ionen wesentlich schmäler und zeigt eine Gauß-ähnliche Form mit nur unwesentlichen Beiträgen oberhalb von 25 Pixeln ($E_{kin} \approx 5 \text{ meV}$). Dissoziationen schwererer Multimere spielen im Dimer-Massenkanal damit nur eine untergeordnete Rolle, sodass das gemessene Ionensignal größtenteils durch die Ionisation neutraler Dimer-Moleküle entsteht. Die Radialverteilung der Phenanthren-Trimere ist zwar weniger breit als die der Monomer-Ionen, allerdings ist auch innerhalb dieser ein DPI-Beitrag schwererer Cluster zu erkennen, der in den im Folgenden vorgestellten TOF-MS-Experimenten entsprechend berücksichtigt werden muss.

9.2 Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente

Absorptionsverhalten des Phenanthren-Dimers

Zur Bestimmung des Absorptionsverhaltens isolierter Phenanthren-Dimere wurde zunächst ein Einfarben-REMPI-Spektrum im Bereich von 265–351 nm aufgenommen. Die Radialverteilung der Dimer-Ionen nach $[1 + 1]$ -Ionisation mit $\lambda = 288.0 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 9.1) zeigte zwar bereits, dass Fragmentationsprozesse bei dieser Wellenlänge nur wenig zum Dimersignal beitragen, allerdings können Beiträge aus Dissoziationen schwererer Cluster bei anderen Ionisationswellenlängen dennoch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Um solche bestmöglich zu unterdrücken, wurden die experimentellen Bedingungen so gewählt, dass die Massenspektren keine Signale höherer Multimere enthielten. Das dadurch erhaltene Dimer-Absorptionsspektrum ist zusammen mit einem REMPI-Spektrum der Phenanthren-Monomere, das in einem separaten Experiment in Abwesenheit von Multimeren aufgezeichnet wurde, in Abbildung 9.2 dargestellt. Anhand des Vergleichs beider Spektren wird deutlich, dass die Absorptionsbanden der Dimere gegenüber den S_1 - und S_2 -Origins der Monomere hin zu kleineren Energien verschoben sind. Ein solches Verhalten wurde auch in den Untersuchungen an kovalent gebundenen Phenanthren-Dimeren^[400] beobachtet und ist charakteristisch für das Absorptionsverhalten von van-der-Waals-Clustern aromatischer Kohlenwasserstoffe.^[334–336,351]

Die Absorption der Dimere ist im Anregungsbereich von 265–300 nm deutlich stärker

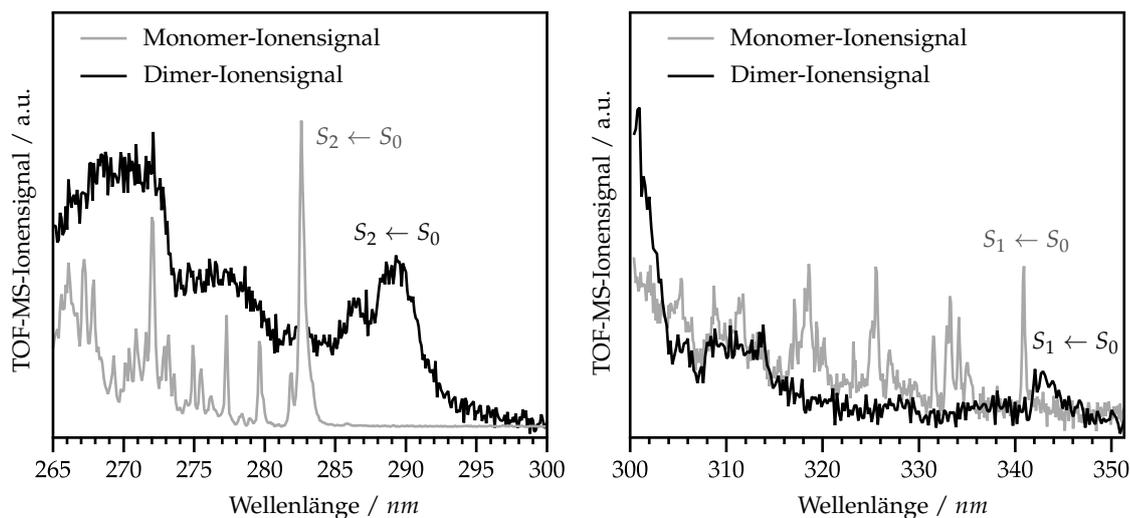


Abbildung 9.2 Einfarben-REMPI-Spektren der Phenanthren-Monomere und -Dimere im Bereich des S_1 - (rechts) sowie des S_2 -Zustands (links). Die Spektren wurden in separaten Experimenten unter verschiedenen Expansionsbedingungen aufgenommen. In beiden Spezies ist die Absorption im Bereich des S_1 -Zustands deutlich schwächer ausgeprägt.

als im Bereich von 300–351 nm ausgeprägt. Dies steht in Einklang mit dem Absorptionsverhalten der Phenanthren-Monomere, in denen der $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang etwa 20 mal stärker als der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang in Erscheinung tritt.^[303] Zusammen mit den ähnlichen energetischen Lagen der Absorptionsbanden deutet dies darauf hin, dass das Absorptionsverhalten der Dimere durch lokale Anregungen der S_1 - und S_2 -Zustände einer der beiden Monomereinheiten bestimmt wird. Wie die theoretischen Studien an Tetracen-Dimeren jedoch zeigten (siehe Kapitel 8.3), können auch delokalisierte exzitonische Zustände zum Absorptionsverhalten H-Aggregat-ähnlicher Dimerspezies beitragen. Aus diesem Grund ist eine detaillierte quantenchemische Berechnung der angeregten Zustände isolierter Phenanthren-Dimere und derer Oszillatorstärken erforderlich, um eine gesicherte Aussage über die im REMPI-Spektrum detektierten Übergänge treffen zu können. Da eine solche zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch noch nicht vorliegt, werden die beobachteten Banden im weiteren Verlauf des Kapitels vorläufig als $S_1 \leftarrow S_0$ - und $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang deklariert.

Absorptionsverhalten des Phenanthren-Trimers

Bei der Aufnahme eines Trimer-REMPI-Spektrums bestand die Herausforderung ebenfalls vor allem darin, Beiträge aus Dissoziationen höherer Cluster zu unterdrücken. Um dies bestmöglich zu gewährleisten, wurde bei der Wahl der experimentellen Bedingungen darauf geachtet, dass das Trimersignal gerade groß genug war, um detektiert werden zu können und die Massenspektren zudem keine Signale schwererer Multimere enthielten. Während mit Wellenlängen im Bereich von 300–351 nm kein Trimer-Ionensignal detektiert

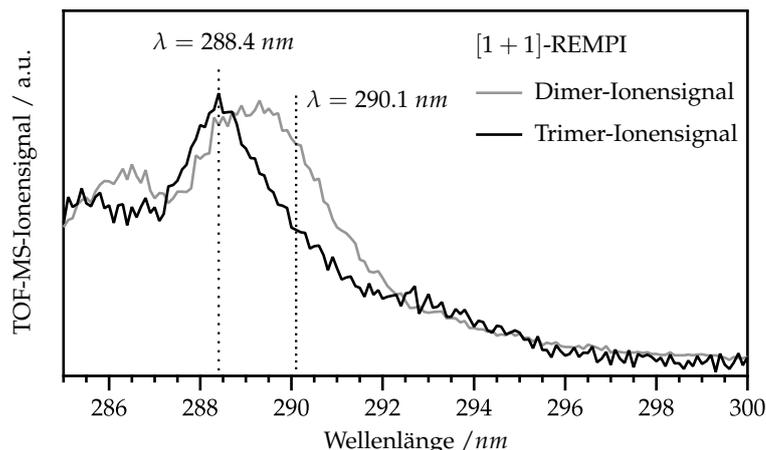


Abbildung 9.3 REMPI-Spektren der Phenanthren-Dimere und -Trimere im Anregungsbereich von 285–300 nm. Die dem $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang zugeordnete Absorptionsbande ist im Trimer-Spektrum zu leicht größeren Energien verschoben. Die gestrichelten Linien deuten die Wellenlängen, mit denen die beiden Spezies in zeitaufgelösten TOF-MS-Experimenten angeregt wurden, an.

werden konnte, gelang es, im höherenergetischen Anregungsbereich eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 288.4 nm zu identifizieren. Aus den beiden in Abbildung 9.3 dargestellten REMPI-Spektren geht hervor, dass diese gegenüber der dem $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang der Dimerspezies zugehörigen Absorptionsbande zu leicht größeren Energien verschoben ist. Da auch für die Trimerspezies bislang keine detaillierten quantenchemischen Berechnungen durchgeführt wurden, wird aufgrund der ähnlichen energetischen Lage beider Banden zunächst ebenfalls davon ausgegangen, dass es sich dabei um die lokale $S_2 \leftarrow S_0$ -Anregung an einer der drei Phenanthren-Monomereinheiten handelt.

9.3 Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente

Weder das Dimer-, noch das Trimer-REMPI-Spektrum offenbarte im Bereich des S_1 -Zustands Absorptionsbanden, deren Intensität ausreichend groß war, um das S_1 -Relaxationsverhalten in zeitaufgelösten Experimenten zu untersuchen. Aus diesem Grund wurden die Moleküle stattdessen bei den intensiveren Absorptionsbanden im Bereich um 290 nm, die vorläufig den $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergängen zugeordnet wurden, angeregt. Da die Absorption der Dimerspezies gegenüber der der Trimerspezies leicht rotverschoben auftritt, bot sich die Möglichkeit, erstere gezielt anzuregen und Trimer-Fragmentationsbeiträge im Dimer-Massenkanal dadurch größtenteils zu unterdrücken. Daher wurde zur Anregung der Phenanthren-Dimere eine Pump-Wellenlänge von 290.1 nm, was der roten Flanke der Dimer-Absorptionsbande entspricht, eingesetzt, wohingegen die Trimer-Moleküle an deren Bandenmaximum bei 288.4 nm angeregt wurden (siehe Abbildung 9.3). Weiterhin wurde erneut darauf geachtet, dass die Massenspektren keine Signale größerer Cluster als der jeweils untersuchten Spezies enthielten. Die aus der zeitabhängigen $[1 + 1']$ -Ionisation

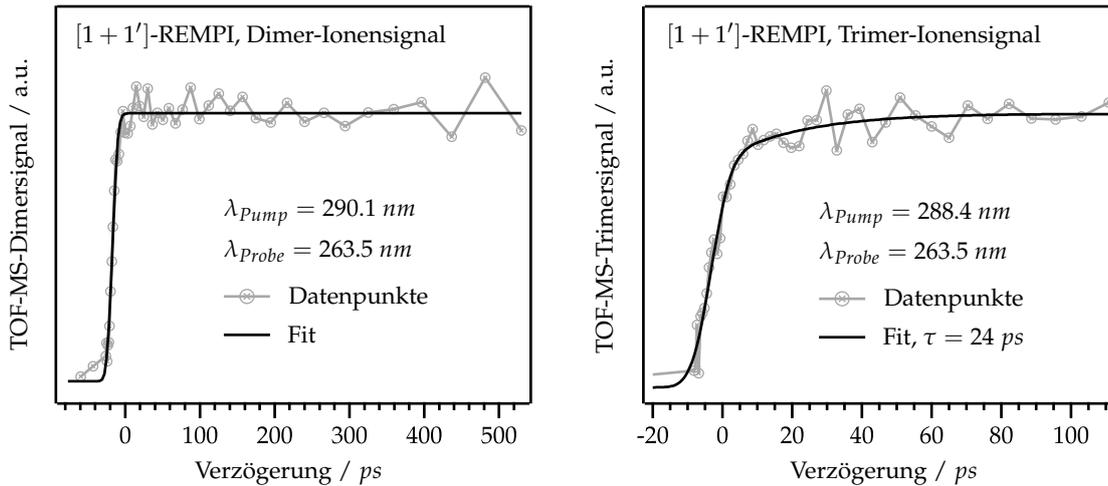


Abbildung 9.4 Zeitentwicklungen des Dimer- (links) und des Trimer-Ionensignals (rechts) nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 290.1$ bzw. 288.4 nm und folgender $[1 + 1']$ -Ionisation mit einem 263.5 nm Probe-Photon. Während ersteres einen stufenförmigen Verlauf zeigt, steigt letzteres mit einer Zeitkonstante von 24 ps auf einen konstanten Signaloffset an.

mit 263.5 nm Probe-Photonen erhaltenen transienten TOF-MS-Ionensignale sind in Abbildung 9.4 dargestellt. Während die Zeitentwicklung des Dimer-Ionensignals lediglich einen stufenförmigen Verlauf ohne Aktivität innerhalb des Verzögerungszeitraums von 500 ps zeigt, kann im Trimer-Massenkanal ein schwach ausgeprägter Signalanstieg, für den eine Zeitkonstante von 24 ps ermittelt wurde, beobachtet werden. Anschließend verbleibt das Signal ebenfalls auf einem konstanten Signaloffset. Die transienten $[1 + 1']$ -Ionisationssignale sind allerdings sowohl im Dimer-, als auch im Trimer-Massenkanal nur schwach ausgeprägt, womit mögliche Relaxationsprozesse nur schwer zu identifizieren und deren zugehörige Zeitkonstanten entsprechend fehlerbehaftet sind. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zeitaufgelöste Experimente mit 351 nm Probe-Photonen durchgeführt. Da weder die Monomer-, noch die untersuchten Multimerspezies bei dieser Wellenlänge absorbieren, steuerten die Probe-Pulse alleine keinen Beitrag zu den jeweiligen Ionensignalen bei. Dadurch konnten die Experimente bei höheren Probertemperaturen durchgeführt und entsprechend größere transiente Signale erhalten werden.

9.4 Zeitaufgelöstes Photoionenimaging

Die Gesamtphotonenenergie eines $[1 + 1']$ -REMPI-Prozesses mit einer Anregungswellenlänge von 290.1 nm und einer Ionisationswellenlänge von 351 nm beträgt 7.81 eV und liegt damit etwas unterhalb der Ionisierungsenergie von Phenanthren-Monomeren (7.89 eV^[307]). Allerdings wurde in einer Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Studie an Pyren- und Coronen-Multimeren beobachtet, dass deren Ionisierungsenergie mit steigender Clustergröße abnimmt.^[402] Ein ähnliches Verhalten kann auch für Phenanthren-

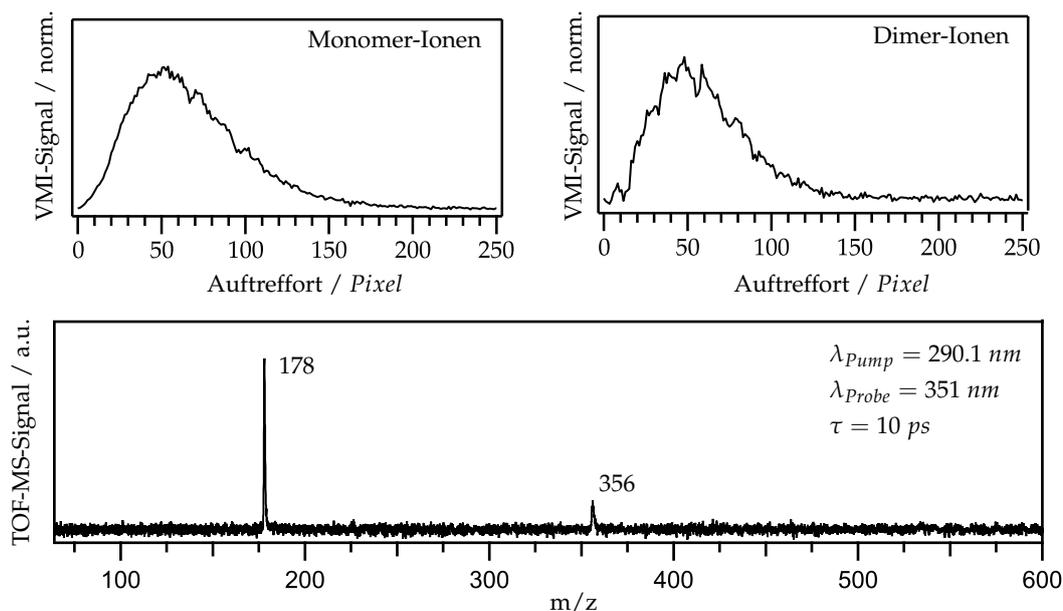


Abbildung 9.5 TOF-Massenspektrum (unten) sowie transiente Radialverteilung (oben) innerhalb des Monomer- und des Dimer-Ionensignals nach Anregung der Multimere mit $\lambda_{pump} = 290.1 \text{ nm}$ und um 10 ps verzögerter Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Die Translationsenergieverteilungen wurden durch Substraktion des $[1 + 1]$ -Signalbeitrags der 290.1 nm Pump-Photonen vom Gesamtsignal erhalten.

Multimere erwartet werden, sodass es prinzipiell möglich sein sollte, diese mit 351 nm Probe-Photonen in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess zu ionisieren. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts wurde zunächst ein TOF-Massenspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 290.1 nm und der entsprechenden Ionisationswellenlänge von 351 nm aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 9.5 dargestellt und zeigt neben dem Massenpeak der Dimerspezies keine Signale höherer Cluster, obwohl für deren Ausbildung günstige Expansionsbedingungen gewählt wurden. Als Grund hierfür kann vermutlich eine starke Fragmentation der Multimere mittels dissoziativer Photoionisation (DPI) angeführt werden. Um detailliertere Informationen darüber zu erlangen, wurde in VMI-Experimenten erneut die kinetische Energieverteilung innerhalb des Monomer- sowie des Dimer-Massensignals ermittelt. Die in Abbildung 9.5 (oberes Panel) dargestellten Radialverteilungen zeigen, dass die transienten Ionensignale beider Kanäle – anders als im Falle der $[1 + 1]$ -Ionisation mit 288.0 nm Photonen (siehe Abbildung 9.1) – vollständig durch Fragmentationen jeweils höherer Cluster entstehen. Daraus und aus der Beobachtung, dass nach $[1 + 1']$ -Ionisation mit höherenergetischen 263.5 nm Probe-Photonen intakte Dimer- und Trimer-Kationen gebildet werden, kann geschlossen werden, dass die Ionisation der Multimere nicht in $[1 + 1']$ -, sondern stattdessen in $[1 + 2']$ - oder höheren REMPI-Prozessen erfolgt. Die ausgeprägte Fragmentation führt weiterhin dazu, dass das aus einfachen TOF-MS-Experimenten erhaltene Zeitverhalten innerhalb einzelner Massenkanäle nicht die Dynamiken der jeweils zugehörigen Cluster repräsentiert. Damit sind TOF-MS-Experimente im Falle der Ionisati-

on mit 351 nm Probe-Photonen nur bedingt zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens der verschiedenen Multimerspezies geeignet. Aus diesem Grund wurde stattdessen zunächst auf zeitaufgelöste Photoionen-Imaging-Experimente, die eine getrennte Analyse des Zeitverhaltens verschiedener Signalbeiträge ermöglichen, zurückgegriffen.

Relaxation des Phenanthren-Dimers

Aus dem in Abbildung 9.5 dargestellten Massenspektrum sowie den transienten kinetischen Energieverteilungen innerhalb der darin enthaltenen Ionensignale geht hervor, dass die Dimere bei der Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen vollständig zu monomeren Phenanthren-Kationen fragmentieren. Um photoinduzierte Dynamiken der Dimerspezies untersuchen zu können, müssen demnach Monomer-Ionen, die eine kinetische Energie $E_{kin}(Mon) > 0$ eV aufweisen, betrachtet werden. Aus diesem Grund wurden die Phenanthren-Dimere bei einer Wellenlänge von 290.1 nm angeregt, mit 351 nm Probe-Photonen zeitverzögert ionisiert und das entstehende Monomer-Ionensignal schließlich mittels der VMI-Methode als Funktion der Verzögerungszeit detektiert. Die sich dadurch ergebende 2D-Map der transienten kinetischen Energieverteilung der Monomer-Photoionen ist in Abbildung 9.6 dargestellt.

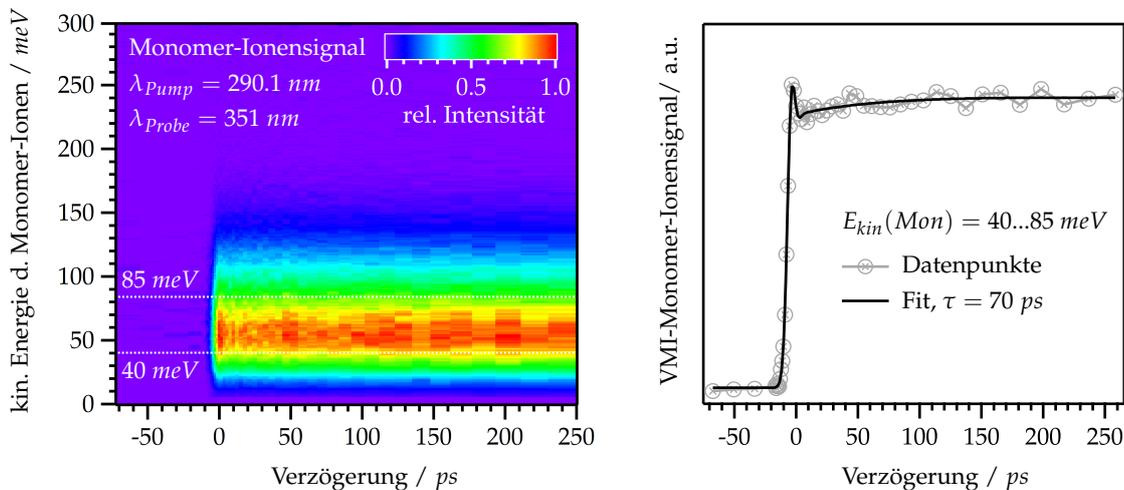


Abbildung 9.6 Transiente kinetische Energieverteilung innerhalb des Monomer-Massenkanals nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 290.1$ nm und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen (links) sowie daraus extrahierte Zeitentwicklung des Signals im Bereich von 40–85 meV (rechts).

Aus dieser kann das Zeitverhalten des Signalbeitrags, der aus der dissoziativen Photoionisation der Dimerspezies resultiert, extrahiert werden. Wie im rechten Panel von Abbildung 9.6 zu erkennen ist, zeigt dieses am Zeitnullpunkt zunächst einen kurzlebigen Gauß-Beitrag, dem ein Anstieg auf einen konstanten, langlebigen Signaloffset folgt. Obwohl der Signalanstieg nur schwach ausgeprägt ist, kann dessen Zeitkonstante auf 70 ps angegeben

werden. Die aus den zeitaufgelösten 351 nm VMI-Experimenten erhaltenen Resultate unterscheiden sich somit deutlich von denen der 263.5 nm TOF-MS-Untersuchungen, in denen weder der Gauß-förmige Signalbeitrag, noch der sich anschließende Signalanstieg detektiert werden konnte (siehe Abbildung 9.4, links).

Relaxation des Phenanthren-Trimers

Um Relaxationsprozesse der Phenanthren-Trimerspezies zu untersuchen, wurde ein weiteres zeitaufgelöstes VMI-Experiment, in dem anstelle der Monomer- jedoch die Dimer-Ionen detektiert wurden, durchgeführt. Dafür wurde die Gating-Zeit des Detektors auf die Flugzeit der Dimere angepasst, die übrigen experimentellen Parameter zur besseren Vergleichbarkeit beider Experimente jedoch unverändert belassen. Die Signalbeiträge im höherenergetischen Bereich der in Abbildung 9.7 (links) dargestellten 2D-Map entstehen entsprechend durch DPI der Trimerspezies und repräsentieren damit deren Relaxationsverhalten. In der zeitlichen Entwicklung des transienten Signals im Energiebereich von 30–90 meV (rechtes Panel) kann ein kurzlebiger Gauß-Beitrag, gefolgt von einem monoexponentiellen Abfall auf einen konstanten Signaloffset, erkannt werden. Die für den Signalabfall gefundene Zeitkonstante beträgt 34 ps und liegt damit in der Größenordnung der in den 263.5 nm TOF-MS-Experimenten gefundenen Zeitkonstante von 24 ps, die allerdings mit einem Signalanstieg korreliert und zudem nur schwach ausgeprägt ist (siehe Abbildung 9.4, rechts). Der am Zeitnullpunkt auftretende Gauß-Beitrag konnte in den 263.5 nm TOF-MS-Experimenten hingegen nicht beobachtet werden.

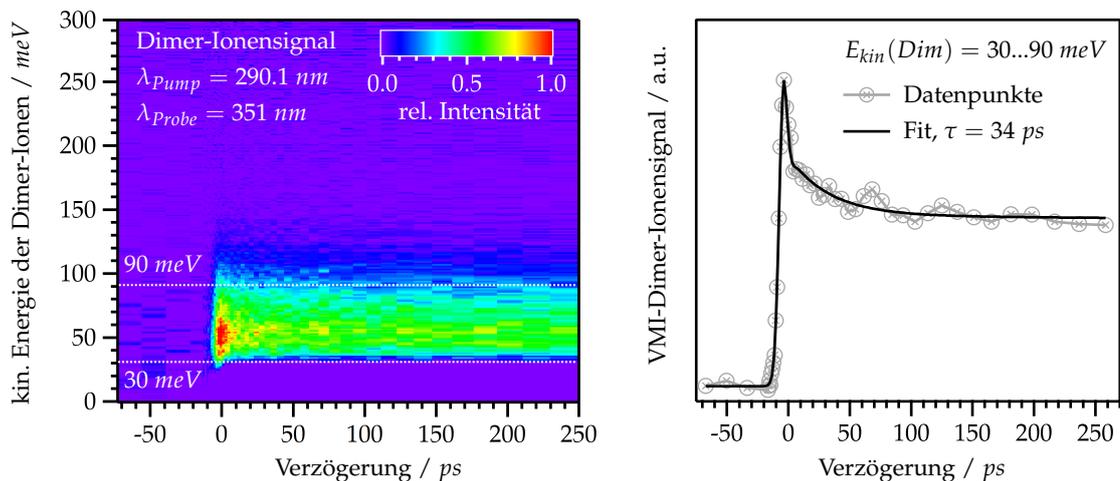


Abbildung 9.7 Transiente kinetische Energieverteilung innerhalb des Dimer-Massenkanals nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 290.1 \text{ nm}$ und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen (links) sowie daraus extrahierte Zeitentwicklung des Signals im Bereich von 30–90 meV (rechts).

Vergleich mit TOF-MS-Experimenten

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten VMI-Studien wurden unter gleichen experimentellen Bedingungen auch zeitaufgelöste 351 nm TOF-MS-Experimente durchgeführt. Die daraus erhaltenen Zeitentwicklungen der transienten Monomer- und Dimer-Ionensignale sind in Abbildung 9.8 dargestellt und stimmen ebenso wie die zugehörigen Zeitkonstanten von 54 (Monomer) und 27 ps (Dimer) im Rahmen der Messgenauigkeit mit den Resultaten der VMI-Experimente (70 und 34 ps) überein. Somit kann geschlossen werden, dass auch die deutlich weniger aufwendigen TOF-MS-Experimente zuverlässige Ergebnisse liefern, sofern der Anteil des Fragmentationsbeitrags innerhalb des betrachteten Massenkanals ausreichend groß ist. Auf diesen Sachverhalt wird in den Untersuchungen an den Multimeren der stickstoffhaltigen Phenanthren-Derivate Benzo[h]quinolin und Phenanthridin nochmals detaillierter eingegangen.

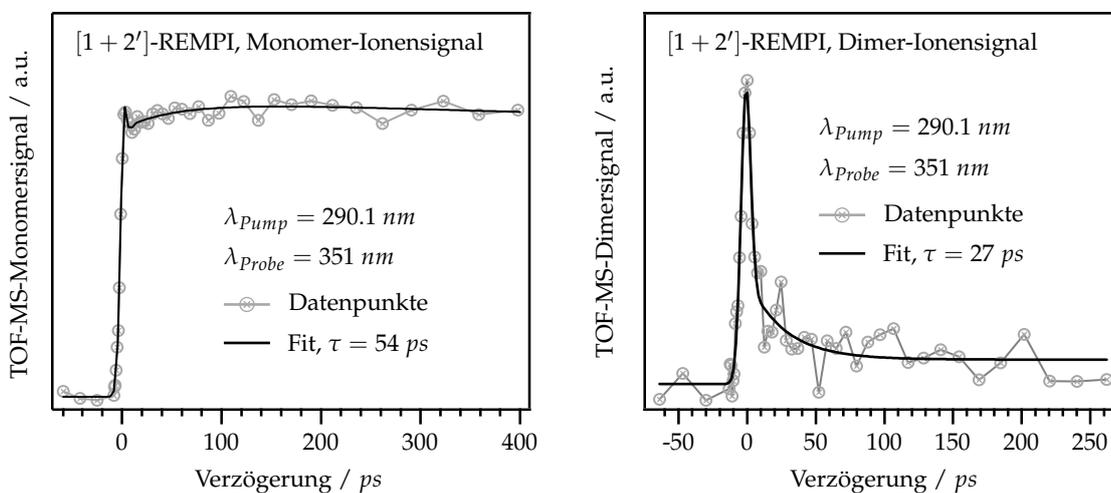


Abbildung 9.8 Zeitentwicklung des transienten Monomer- (links) bzw. Dimer-Ionensignals (rechts) nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 290.1 \text{ nm}$ und folgender $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Aufgrund der starken Fragmentation beider Spezies repräsentieren die Signalverläufe das Relaxationsverhalten der Dimer- bzw. Trimerspezies.

9.5 Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging am Phenanthren-Dimer

Die selektive Untersuchung von Clustern einer bestimmten Größe ist in Photoelektronen-Imaging-Experimenten in der Regel nur schwer möglich, da durch die fehlende Massen-selektivität der Methode nicht zwischen Signalen unterschiedlich schwerer Multimere unterschieden werden kann. Eine Möglichkeit dazu bietet sich jedoch, wenn die zu untersuchende Multimerspezies gezielt und selektiv ionisiert werden kann. Einige der Resultate der bisher vorgestellten TOF-MS- und VMI-Experimente deuten bereits darauf hin, dass

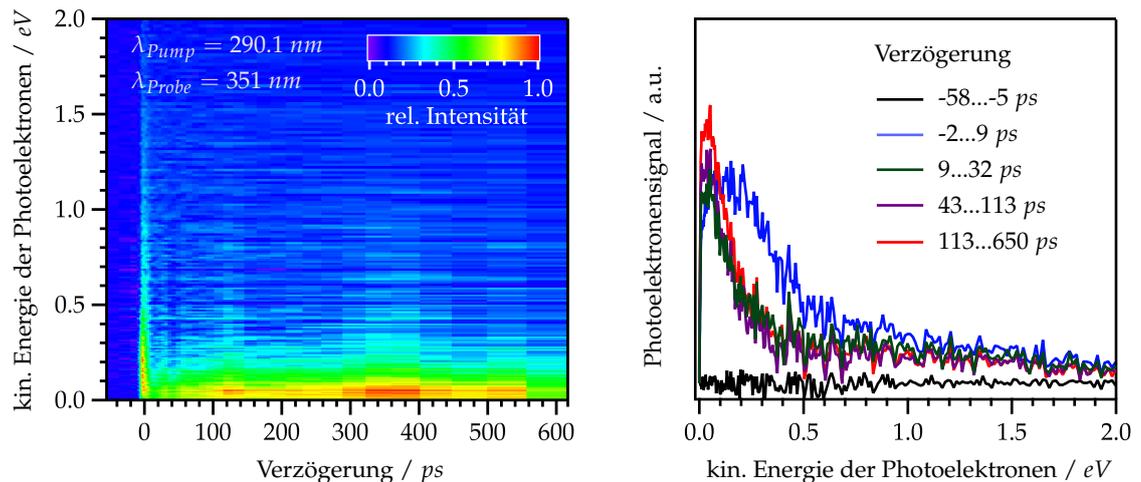


Abbildung 9.9 Transiente kinetische Energieverteilung der Photoelektronen nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 290.1 \text{ nm}$ und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen (links) sowie Querschnitte der 2D-Map im Bereich verschiedener Verzögerungsintervalle (rechts).

dies im Falle der Phenanthren-Dimere zum größten Teil gelingen kann: Zum einen können diese bei 290.1 nm angeregt werden, während sowohl die Monomer-, als auch die Trimerspezies bei dieser Wellenlänge nur schwach absorbieren. Zur Ionisation der Dimere können anschließend 351 nm Probe-Photonen, deren Energie unterhalb der Energie des S_1 -Origins der Monomere liegt, genutzt werden. Dadurch können die Monomere – im Gegensatz zur Verwendung von 263.5 nm Probe-Photonen – nicht resonant ionisiert werden, sodass das Photoelektronensignal keine Einfarben-Ionisationsbeiträge der Probe-Pulse enthält. Ionisationsbeiträge von Trimeren und größeren Multimeren können außerdem weiter unterdrückt werden, indem die Messungen bei niedrigen Argon-Hintergrunddrücken, die der Clusterbildung im Molekularstrahl entgegenwirken, durchgeführt werden. Weiterhin ist es von Vorteil, dass das Relaxationsverhalten der Phenanthren-Monomere nach S_1 -Anregung bereits ausführlich untersucht wurde (siehe Kapitel 7.1.3) und dabei keine Dynamiken auf der ps -Zeitskala festgestellt werden konnten. In den diesbezüglichen Studien zeigte sich außerdem, dass die $[1 + 2']$ -Ionisation der Monomere mit 351 nm Probe-Photonen über intermediär besetzte Rydberg-Zustände, die sich durch charakteristische Banden in der kinetischen Energieverteilung der Photoelektronen bemerkbar machen, verläuft. Die aus der Ionisation der Dimerspezies resultierenden transienten Photoelektronensignale sollten daher sowohl anhand ihrer kinetischen Energie, als auch anhand ihres temporalen Verhaltens identifiziert und von Beiträgen aus der Ionisation der Monomerspezies unterschieden werden können.

Aufgrund der genannten Faktoren erscheint es somit möglich, die photoinduzierten Dynamiken der Phenanthren-Dimere im Rahmen eines zeitaufgelösten Photoelektronen-Imaging-Experiments zu untersuchen. Dafür wurden diese bei 290.1 nm angeregt und anschließend mit einer Ionisationswellenlänge von 351 nm als Funktion der Verzögerungszeit ionisiert. Die durch VMI-Detektion der Photoelektronen erhaltene transiente

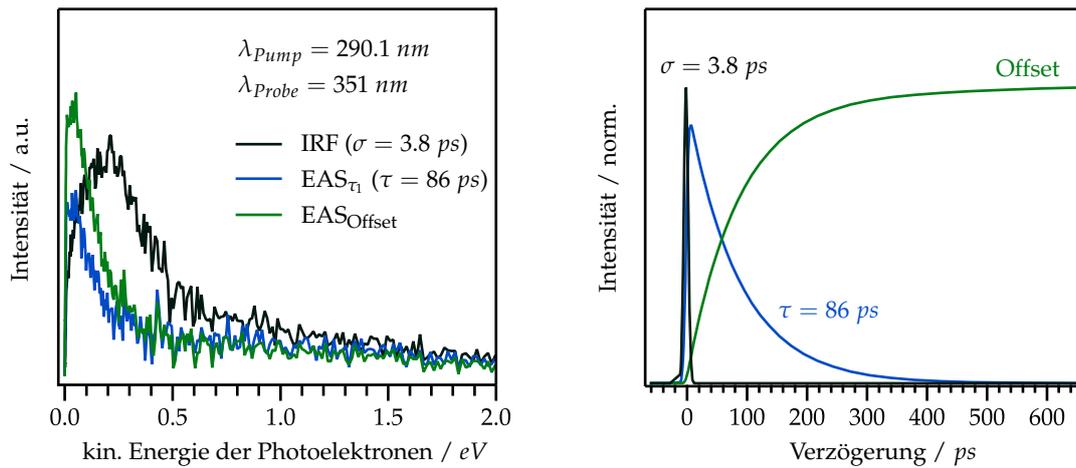


Abbildung 9.10 Aus dem globalen Fit der transienten Photoelektronenmap (siehe Abbildung 9.9) erhaltene IRF- und EAS-Beiträge (links) sowie deren zeitliche Entwicklungen (rechts).

2D-Map ist zusammen mit den kinetischen Energieverteilungen innerhalb einiger verschiedener Pump-Probe-Verzögerungsintervalle in Abbildung 9.9 dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass die transiente Photoelektronenverteilung keine Beiträge aus der $[1 + 2']$ -Ionisation der Monomerspezies enthält (zum Vergleich siehe die Abbildungen 7.6 und 7.7 in Kapitel 7.1.3), womit deren Zeitentwicklung die photoinduzierten Dynamiken der Phenanthren-Dimere repräsentiert. Weiterhin zeigt sich, dass die kinetische Energieverteilung am Zeitnullpunkt zunächst von einem breiten Signal mit einem Maximum um etwa 0.2 eV dominiert wird. Anschließend bildet sich jedoch ein schmaleres Signal, das ein Maximum bei ca. 0.05 eV aufweist und mit fortschreitender Verzögerungszeit zunehmend an Intensität gewinnt, aus. Um die unterschiedlichen Beiträge voneinander trennen und deren Zeitverhalten analysieren zu können, wurde die transiente Photoelektronenverteilung einem globalen Fit unterzogen. Diesem wurde ein sequentielles Relaxationsmodell, dessen letzter Schritt die Population eines auf der Zeitskala des Experiments langlebigen Zustands darstellt, vorgegeben. Die aus dem Fit erhaltenen EAS sowie die lediglich am Zeitnullpunkt auftretende Gauß-Komponente (IRF) sind zusammen mit ihren jeweiligen Zeitentwicklungen in Abbildung 9.10 dargestellt. Zunächst ist zu erkennen, dass sich die Photoelektronenverteilung innerhalb des Gauß-Beitrags, dessen temporale Breite 3.8 ps beträgt, deutlich von denen innerhalb der beiden EAS-Beiträge unterscheidet. Dies legt die Vermutung nahe, dass der initial angeregte Zustand kurzlebig ist und bereits innerhalb der temporalen Dauer eines Laserpulses depopuliert wird. Anschließend folgt eine weitere Relaxation, die sich in einem Anstieg des transienten Photoelektronensignals bemerkbar macht. Ist diese abgeschlossen, befindet sich das System in einem auf der Zeitskala des Experiments langlebigen Zustand, der durch den bei längeren Verzögerungszeiten ausgebildeten Signaloffset repräsentiert wird. Die durch den globalen Fit bestimmte Zeitkonstante des ansteigenden Signalbeitrags liegt bei 86 ps und steht damit in Einklang mit der in den Photonen-Imaging-Experimenten gefundenen, ebenfalls ansteigenden

Zeitkonstante von 70 ps. Interessanterweise bleibt die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen während dieser Relaxation weitestgehend unverändert, was möglicherweise auf die intermediäre Besetzung hochliegender Rydberg-Zustände im Zuge des $[1 + 2']$ -Ionisationsprozesses schließen lässt. Trotz dessen hoher Überschussenergie weist die Photoelektronenverteilung ihr Maximum bei einer sehr kleinen kinetischen Energie von lediglich etwa 0.05 eV auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die korrespondierenden Dimer-Kationen in einem vibronisch hochangeregten Zustand gebildet werden, was wiederum deren stark ausgeprägte Fragmentation erklärt.

9.6 Diskussion

Durch die Wahl geeigneter Expansionsbedingungen gelang es, neutrale Phenanthren-Cluster bis hin zur Tetramerspezies zu erzeugen und zu stabilisieren. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, das Absorptionsverhalten isolierter Dimere und Trimere in frequenz aufgelösten TOF-MS-Experimenten zu untersuchen. Das REMPI-Spektrum der Dimerspezies zeigt sowohl im Bereich des S_1 -, als auch des S_2 -Zustands gegenüber der Phenanthren-Monomer-Absorption rotverschobene Signale. Für die Trimerspezies konnte hingegen lediglich eine Absorptionsbande im S_2 -Bereich, die gegenüber der monomeren Absorption ebenfalls zu kleineren Energien verschoben auftritt, identifiziert werden. Insgesamt deuten sowohl die energetischen Lagen, als auch die Bandenintensitäten in den REMPI-Spektren darauf hin, dass das Absorptionsverhalten beider Multimere von lokalen Anregungen an deren Monomereinheiten bestimmt wird. Um dies final bestätigen zu können, sind jedoch detaillierte TD-DFT-Rechnungen erforderlich, da neben lokal angeregten Zuständen auch über das gesamte Molekül delokalisierte, exzitonische Zustände zum Absorptionsverhalten der Multimere beitragen könnten.

In zeitaufgelösten $[1 + 1']$ -TOF-MS-Experimenten mit 263.5 nm Probe-Photonen zeigte das transiente Dimer-Ionensignal nach Anregung im S_2 -Bereich mit 290.1 nm lediglich einen stufenförmigen Verlauf ohne Aktivität auf der ps-Zeitskala. Daher wurden im Folgenden zusätzlich zeitaufgelöste Experimente mit 351 nm Probe-Photonen durchgeführt. Obwohl die Gesamtphotonenenergie für eine $[1 + 1']$ -Ionisation der Dimer-Moleküle ausreichen sollte, konnte in VMI-Experimenten eine stark ausgeprägte Fragmentation nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass die Ionisation der Dimere stattdessen in Multiphotonen-Ionisationsprozessen erfolgt. Als Grund hierfür können möglicherweise starke Geometrieunterschiede zwischen den angeregten und kationischen Dimer-Zuständen und damit einhergehende, ungünstige FC-Faktoren für Übergänge in niederenergetische D_0 -Schwingungsmoden angeführt werden. Trotz der stark ausgeprägten Fragmentation der Dimere war es allerdings möglich, deren Relaxationsverhalten selektiv zu untersuchen, indem die im Zuge der Dissoziation entstandenen Monomerfragmente mittels der VMI-Methode detektiert wurden. Die so erhaltene Zeitentwicklung des Monomer-Ionensignals

zeigt im Bereich größerer Translationsenergien ($E_{kin}(Mon) > 40 \text{ meV}$) am Zeitnullpunkt einen kurzlebigen Gauß-Beitrag, dem sich ein Signalanstieg mit einer Zeitkonstante τ von 70 ps anschließt. Damit kann ein deutlicher Unterschied gegenüber den Befunden aus den zeitaufgelösten 263.5 nm TOF-MS-Experimenten festgestellt werden.

Da die Phenanthren-Dimere unter geeigneten experimentellen Bedingungen größtenteils selektiv ionisiert werden konnten, bestand die Möglichkeit, zusätzlich zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente durchzuführen. Diese boten einen detaillierteren Einblick in das Relaxationsverhalten der Dimerspezies und zeigten, dass der initial angeregte Zustand kurzlebig ist und bereits innerhalb der temporalen Dauer eines Laserpulses von ca. 4 ps depopuliert wird. Da die Befunde aus den frequenz aufgelösten REMPI-Experimenten darauf hindeuten, dass die Absorptionsbande um 290.1 nm der lokalen $S_2 \leftarrow S_0$ -Anregung an einer der beiden Monomereinheiten entspricht, kann die schnelle Desaktivierung möglicherweise einem effizienten $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang zugeschrieben werden. Nach dem Zeitnullpunkt steigt das transiente Photoelektronensignal mit einer Zeitkonstante von 86 ps weiter an, die kinetische Energieverteilung der Photoelektronen bleibt dabei allerdings weitestgehend unverändert. Der Signalanstieg könnte auf eine Geometrieänderung innerhalb der Dimerstruktur und infolgedessen ansteigende FC-Faktoren zurückzuführen sein und erinnert damit stark an das Relaxationsverhalten isolierter Tetracen-Dimere (siehe Kapitel 8.3): In diesen erfolgt nach S_2 -Anregung zunächst ein schneller Übergang in den S_1 -Zustand, bevor es zur Ausbildung und Stabilisierung einer Excimerstruktur kommt. Die Zeitkonstante der Excimerbildung wurde auf 62 ps bestimmt und geht ebenfalls mit einem Anstieg des transienten Signals einher. Überträgt man dieses Verhalten auf die photoinduzierten Dynamiken der Phenanthren-Dimere, so kann die ansteigende Zeitkonstante von 86 ps möglicherweise ebenfalls der Relaxation in einen Excimer-Zustand zugeordnet werden. Im Vergleich zu den Tetracen-Excimeren, deren Lebensdauer auf 123 ps bestimmt wurde, wäre dieser allerdings deutlich langlebiger, da die Photoelektronenverteilung anschließend auf einem konstanten Signaloffset verbleibt. Dies stünde wiederum in Einklang mit Studien an Phenanthren-Kristallen unter hohen Drücken, in denen eine Excimer-Emission mit einer Lebensdauer von 34 ns ^[397] beobachtet wurde. Insgesamt bieten die zeitaufgelösten Photoelektronen-Imaging-Experimente damit bereits einen qualitativ sehr guten Einblick in die Dynamiken photoangeregter Phenanthren-Dimere und können daher als Grundlage weiterführender Studien dienen. Um eine gesicherte Aussage über die an der Desaktivierung beteiligten Zustände treffen zu können, sind dabei vor allem detaillierte quantenchemische Berechnungen unerlässlich, da neben dem Relaxations-, auch das Absorptionsverhalten sowie die Struktur isolierter Phenanthren-Dimere bisher nur wenig untersucht ist.

Da auch die Phenanthren-Trimere bei der Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen eine stark ausgeprägte Fragmentation zeigten, wurde deren Relaxationsverhalten ebenfalls in zeitaufgelösten Photoionen-Imaging-Experimenten untersucht. In diesem Fall mussten allerdings

Ionensignale mit signifikanten kinetischen Energien innerhalb des Dimer-Massenkanals betrachtet werden. Deren Zeitentwicklung zeigt am Zeitnullpunkt zunächst einen kurzlebigen Gauß-Beitrag, bevor das transiente Signal mit einer Zeitkonstante von 34 *ps* auf einen konstanten Signaloffset abklingt. In zeitaufgelösten TOF-MS-Experimenten mit 263.5 *nm* Probe-Photonen konnte hingegen ein Anstieg des transienten Signals mit einer Zeitkonstante von 24 *ps*, der ebenfalls auf einem konstanten Niveau endet, beobachtet werden. Da die aus beiden Experimenten erhaltenen Zeitkonstanten in der selben Größenordnung liegen, kann trotz deren unterschiedlicher Natur, die vermutlich auf die verschiedenen Ionisationsprozesse zurückzuführen ist, davon ausgegangen werden, dass diesen jeweils der gleiche Relaxationsprozess zugrunde liegt. Der in beiden Experimenten auftretende Signaloffset deutet zudem auf die finale Population langlebiger Zustände hin. Damit scheint die Relaxation photoangeregter Phenanthren-Trimere nach einem dem der Dimer-Relaxation qualitativ ähnlichen Modell zu verlaufen: Der initial angeregte, kurzlebige Zustand relaxiert zunächst in einen intermediären Zustand mit einer Lebensdauer von etwa 30 *ps*, bevor im zweiten Schritt der Desaktivierung ein Übergang in einen auf der Zeitskala des Experiments langlebigen Zustand erfolgt. Eine Aussage darüber, welche Zustände an der Relaxation beteiligt sind, kann alleine auf Grundlage der vorhandenen experimentellen Daten jedoch nicht getroffen werden.

MULTIMERE DES BENZO[H]QUINOLINS

»» **I**m zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden bereits einige Studien an Phenanthren (PH) und dessen stickstoffhaltigen Derivaten Benzo[h]quinolin (BQ) und Phenanthridin (PN) vorgestellt. Von Interesse war dabei vor allem die Frage, inwiefern sich der Einbau eines Stickstoffatoms in das aromatische Ringsystem auf die Photophysik der Moleküle auswirkt. Aus verschiedenen Experimenten ging hervor, dass PH und BQ aufgrund der relativ hohen energetischen Lage der ersten angeregten ($n\pi^*$)-Zustände in BQ größtenteils ähnliche Absorptions- und Relaxationsverhalten aufweisen. Nichtsdestotrotz können die Eigenschaften der Dimerspezies beider Moleküle signifikant voneinander abweichen, wie am Beispiel des Phenanthren-Isomers Anthracen und dessen Azaderivats Acridin, das entsprechend zu BQ isomerisch ist (siehe Abbildung 10.1), deutlich wird: Anthracen-Dimere bilden zwei ähnlich stabile, gestackte Strukturen aus, in denen die beiden Monomereinheiten entweder parallel angeordnet oder um 90° gegeneinander verdreht sind.^[403–405] Sowohl experimentelle, als auch theoretische Studien an Acridin-Dimeren zeigten hingegen, dass diese nicht gestackt, sondern stattdessen in einer *face-to-tail*-Geometrie, die sich durch die Ausbildung von N \cdots H-C-Wasserstoffbrückenbindungen ergibt, vorliegen. Als Grund dafür wird die Polarisierung der Monomereinheiten in Folge des Einbaus des elektronegativen Stickstoffsubstituenten in das aromatische Ringgerüst angeführt.^[311,312] Vergleicht man die mittels DFT (CBS-QB3^[295,296]) berechneten Dipolmomente von Phenanthren ($\vec{\mu} = 0.003 D$) und Ben-

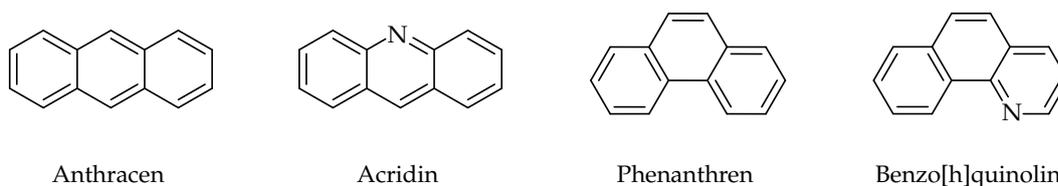


Abbildung 10.1 Strukturformeln von Anthracen und Phenanthren sowie der sich davon ableitenden Azaaromaten Acridin und Benzo[h]quinolin.

zo[h]quinolin ($\bar{\mu} = 1.832 D$), so erkennt man, dass dieses im Falle von BQ wesentlich größer ist. Damit erscheint es möglich, dass die Geometrien der van-der-Waals-Dimere beider Moleküle – wie auch im Falle von Anthracen und Acridin beobachtet – deutlich voneinander abweichen. Da die Struktur der Dimere wiederum entscheidend für deren photophysikalische Eigenschaften ist, kann das Absorptions- und Relaxationsverhalten der Dimerspezies von Benzo[h]quinolin nicht direkt von dem der Phenanthren-Dimere abgeleitet werden. Daher wurden die van-der-Waals-Cluster von BQ unter isolierten Bedingungen in TOF-MS- und Photoionen-, sowie auch in Photoelektronen-Imaging-Experimenten untersucht. Die daraus erhaltenen Ergebnisse sollen in den nun folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

10.1 Optimierung der Expansionsbedingungen

Zur Untersuchung der Multimere von Benzo[h]quinolin wurden zunächst Expansionsbedingungen gewählt, welche sich auch in den Experimenten an Tetracen und Phenanthren als günstig für die Erzeugung von Clustern im Molekularstrahl erwiesen haben. Anders als im Fall der Studien an den genannten Molekülen enthielten erste aufgenommene TOF-Massenspektren neben dem Peak der Monomerspezies von BQ jedoch keine Signale schwererer Cluster. Um deren Präsenz dennoch überprüfen zu können, wurde in einem VMI-Experiment zunächst die kinetische Energieverteilung der Monomer-Ionen bestimmt. Anschließend konnten die für die Erzeugung von Multimeren günstigsten Expansionsbedingungen ermittelt werden, indem die dafür relevanten experimentellen Parameter systematisch variiert und anhand der Größe des Fragmentationsanteils innerhalb des Monomer-Massenkanals optimiert wurden. Wie Abbildung 10.2 entnommen werden

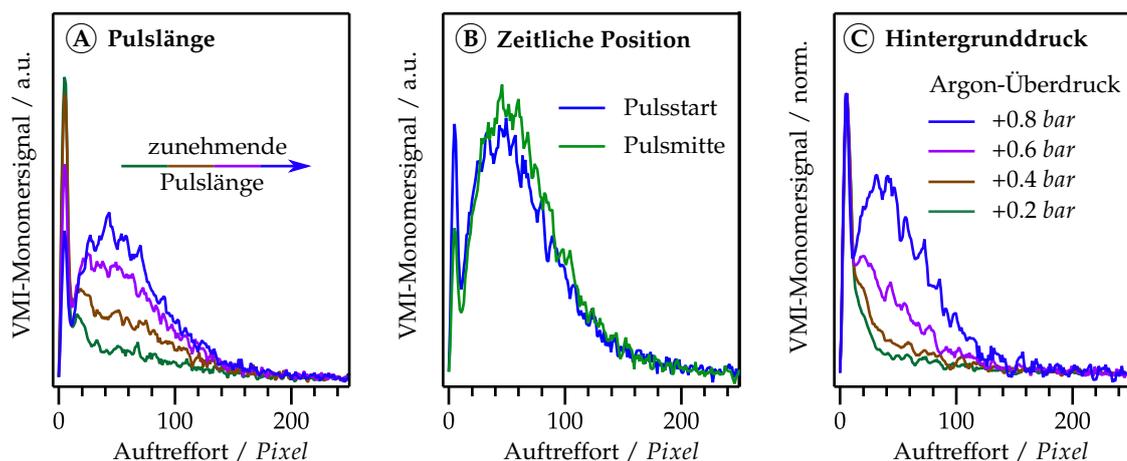


Abbildung 10.2 Ermittlung der für die Erzeugung von Multimeren günstigen Expansionsbedingungen anhand der Radialverteilung der Monomer-Ionen. Besonders große Fragmentationsanteile werden bei langen Pulsdauern (A), in der zeitlichen Mitte der Molekularpulse (B) und bei hohen Trägergas-Hintergrunddrücken (C) erhalten.

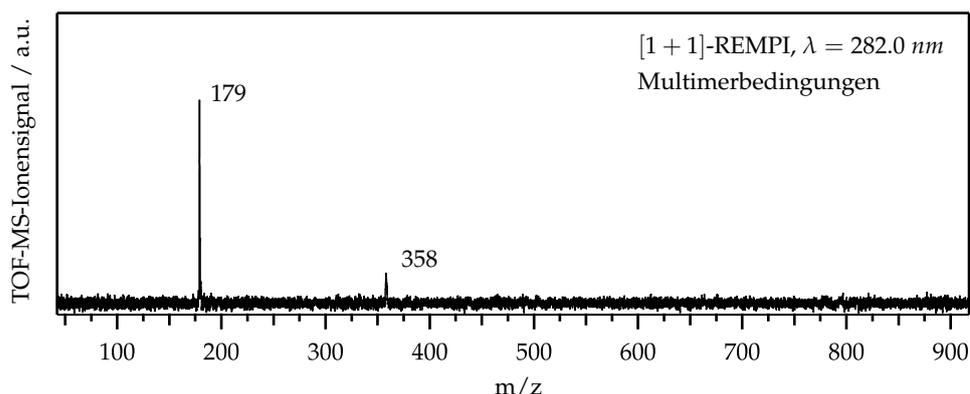


Abbildung 10.3 TOF-Massenspektrum nach $[1 + 1]$ -Ionisation von Benzo[h]quinolin mit einer Wellenlänge von $\lambda = 282.0 \text{ nm}$. Trotz der für die Erzeugung von Multimeren günstigen Expansionsbedingungen enthält dieses nur ein kleines Signal bei der Dimermasse von $m/z = 358$.

kann, ist der aus DPI-Prozessen entstehende Signalanteil besonders in der zeitlichen Mitte lang andauernder Molekularpulse stark ausgeprägt (siehe Panels (A) und (B)). Weiterhin übt der Hintergrunddruck des als Trägergas verwendeten Argons großen Einfluss auf die Erzeugung und Stabilisierung von BQ-Multimeren aus: Während die Radialverteilung der Monomere bei niedrigen Überdrücken von $+0.2 \text{ bar}$ nahezu keine Fragmentationsbeiträge enthält, stellen diese bei Drücken von $+0.8 \text{ bar}$ die dominierenden Signalanteile dar (Panel (C)). Dementsprechend wurden die Experimente im Folgenden an langen Molekularpulsen, in deren temporaler Mitte sowie bei hohen Argon-Hintergrunddrücken durchgeführt. Nichtsdestotrotz konnte, wie das in Abbildung 10.3 dargestellte Massenspektrum zeigt, auch unter optimierten Bedingungen nur ein kleines Massensignal der Dimerspezies bei $m/z = 358$ erhalten werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Dimere bei der $[1 + 1]$ -Ionisation mit 282.0 nm größtenteils in monomere Kationen fragmentieren. Höhere Multimere können hingegen nicht beobachtet werden, was einen signifikanten Unterschied zu den bereits vorgestellten Experimenten an Tetracen und Phenanthren darstellt. Da das Massensignal der Dimerspezies auch unter optimierten Bedingungen nur sehr schwach ausgeprägt war, konnte dieses nicht zur Untersuchung deren photophysikalischer Eigenschaften herangezogen werden. Stattdessen musste dafür auf das Monomersignal, das – wie in Abbildung 10.2 bereits gezeigt – bei geeigneten Bedingungen zu einem großen Teil aus Beiträgen dissoziierter Dimer-Kationen besteht, zurückgegriffen werden. Die experimentelle Herausforderung bestand daher vor allem darin, sicherzustellen, dass Signale aus der direkten Ionisation neutraler Monomere möglichst wenig zum Monomer-Massenkanal beitragen. Um dies zu gewährleisten, wurden die kinetischen Energieverteilungen der Monomer-Ionen vor jedem TOF-MS-Experiment mittels VMI-Untersuchungen überprüft und die Expansionsbedingungen gegebenenfalls entsprechend angepasst.

10.2 Spektral aufgelöste TOF-MS-Experimente

Im ersten Schritt der Studien an BQ-Dimeren sollte zunächst deren Absorptionsverhalten untersucht und ein REMPI-Spektrum aufgenommen werden. Dafür wurden für die Bildung und Stabilisierung der Dimere günstige Expansionsbedingungen eingestellt und das Monomer-Ionensignal in einem Einfarben-TOF-MS-Experiment als Funktion der Anregungswellenlänge aufgezeichnet. Der Vergleich des dadurch erhaltenen Spektrums mit einem REMPI-Spektrum, das in einem separaten Experiment in Abwesenheit von Dimeren aufgenommen wurde und damit das Absorptionsverhalten isolierter BQ-Monomere repräsentiert, offenbart einige deutliche Unterschiede: Während im S_1 -Bereich des Monomer-Spektrums einige scharf ausgeprägte Peaks auftreten (siehe Abbildung 10.4, grau), sind diese im unter Dimerbedingungen aufgenommenen REMPI-Spektrum (schwarz) nicht enthalten. Daraus kann geschlossen werden, dass die Ionisation neutraler Monomere durch die Wahl geeigneter Expansionsbedingungen vollständig unterdrückt und die Dimerspezies trotz deren starker Fragmentation somit selektiv untersucht werden kann.

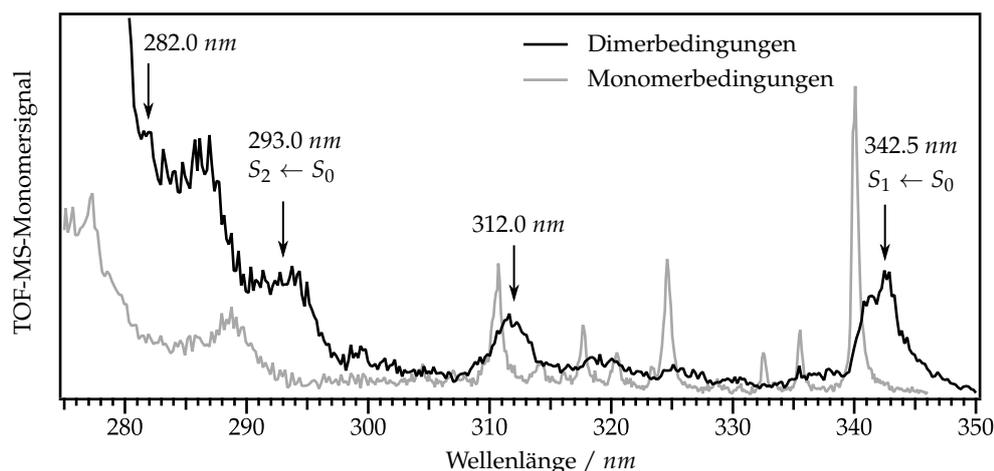


Abbildung 10.4 TOF-Monomer-Ionensignal nach Einfarben-Ionisation der Moleküle im Wellenlängenbereich von 275–350 nm unter experimentellen Bedingungen, die die Bildung von Dimeren im Molekularstrahl begünstigen (schwarz, Dimerbedingungen) bzw. unterdrücken (grau, Monomerbedingungen).

Das in Abbildung 10.4 dargestellte Absorptionsspektrum (schwarz) zeigt im Bereich des S_1 -Zustands vor allem zwei verbreiterte Banden, deren Maxima bei 342.5 und 312.0 nm liegen. Da die Monomere in diesen Bereichen nicht absorbieren, können die Signale eindeutig als Absorptionsbanden der Dimerspezies identifiziert werden. Im Bereich höherer Anregungsenergien tritt zudem eine weitere Bande um 293.0 nm auf, bevor ab etwa 282.0 nm nochmals ein deutlicher Signalanstieg beobachtet werden kann. Damit besitzen die BQ-Dimere sowohl gegenüber dem S_1 -, als auch dem S_2 -Origin der Monomere ($\lambda = 340.1$ bzw. 288.4 nm, siehe Kapitel 7.2.1) rotverschobene Absorptionsbanden, was dem

für van-der-Waals-Dimere typischen Verhalten entspricht.^[334–336,351] Basierend auf den Übergängen innerhalb der BQ-Monomere werden die Banden bei 342.5 und 293.0 nm vorläufig ebenfalls der $S_1 \leftarrow S_0$ bzw. der $S_2 \leftarrow S_0$ -Anregung zugeordnet. Um eine gesicherte Aussage über das Absorptionsverhalten der Dimere treffen zu können, ist jedoch ein Vergleich mit detaillierten theoretischen Studien, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt allerdings noch nicht vorliegen, erforderlich.

10.3 Zeitaufgelöste TOF-MS-Experimente

Im Rahmen der zeitaufgelösten TOF-MS-Experimente wurde zunächst versucht, die Dimere in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess mit einer Probe-Wellenlänge von 263.5 nm zu ionisieren. Dabei konnte jedoch kein transientes Ionensignal erhalten werden, weswegen zur Ionisation der Moleküle im Folgenden stattdessen auf 351 nm Probe-Photonen zurückgegriffen wurde. Bei einer Anregungswellenlänge von 342.5 nm, die anhand des aufgenommenen REMPI-Spektrums dem $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang der Dimere zugeordnet wurde, beträgt die Gesamtphotonenenergie eines $[1 + 1']$ -REMPI-Prozesses folglich 7.15 eV. Dies liegt deutlich unterhalb der Ionisierungsenergie monomerer BQ-Moleküle (8.067 eV^[318]), sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Ionisation der Dimerspezies in einem $[1 + 2']$ -REMPI-Prozess erfolgen muss. Die daraus resultierende hohe Überschussenergie führt zur Fragmentation der Dimer-Kationen via DPI, sodass in den nach Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen aufgenommenen TOF-Massenspektren folglich kein der Dimermasse zugehöriges Ionensignal beobachtet werden konnte. Da die BQ-Monomere bei $\lambda = 342.5, 312.0$ sowie auch 293.0 nm keine Absorption zeigen (siehe Abbildung 10.4, graues Spektrum), kann jedoch davon ausgegangen werden, dass das Monomer-Ionensignal nach Anregung mit diesen Wellenlängen vollständig durch dissoziierte Dimer-Kationen

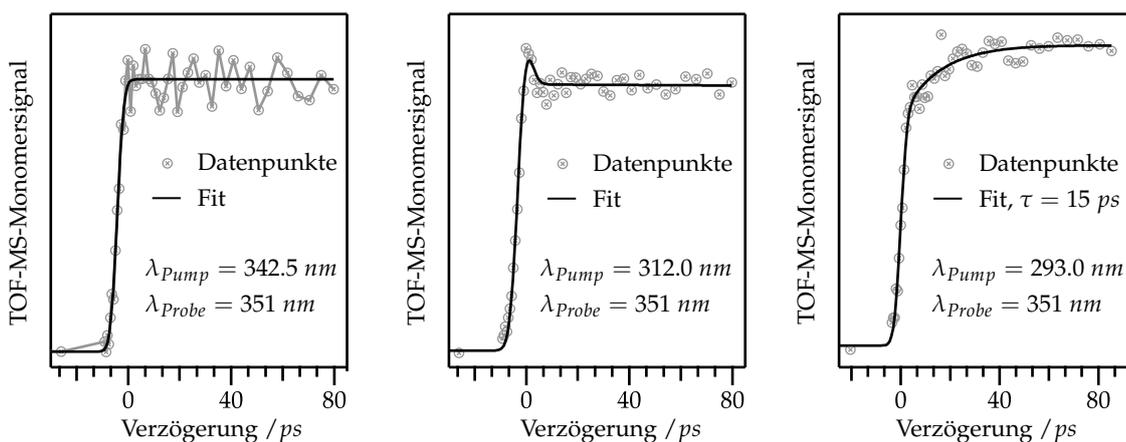


Abbildung 10.5 Zeitliche Entwicklung des transienten Monomer-Ionensignals nach Anregung der Moleküle mit verschiedenen Pump-Wellenlängen und anschließender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen unter Expansionsbedingungen, die die Dimerbildung im Molekularstrahl begünstigen.

zustande kommt. Diese Annahme konnte durch VMI-Experimente bestätigt und das Relaxationsverhalten der Dimere daher anhand der aus TOF-MS-Experimenten erhaltenen Zeitentwicklungen des Monomer-Ionensignals untersucht werden. Wie aus Abbildung 10.5 (linkes und mittleres Panel) hervorgeht, zeigen diese bei Anregungen im S_1 -Bereich lediglich einen stufenförmigen Signalverlauf, wobei der nach Anregung mit 312.0 nm schwach auftretende IRF-Beitrag vermutlich auf Mischprozesse durch die Multiphotonenionisation der Moleküle zurückzuführen ist. Nach Anregung der dem $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang zugeordneten Absorptionsbande bei 293.0 nm (rechtes Panel) ergibt sich hingegen ein verändertes Zeitverhalten: In diesem Fall steigt das transiente Monomer-Ionensignal mit einer Zeitkonstante von $\tau = 15\text{ ps}$ zunächst deutlich an, bevor sich anschließend ebenfalls ein konstanter Signaloffset ausbildet. Da ein solcher Signalanstieg bei Anregungen im S_1 -Bereich nicht beobachtet wird, kann darauf geschlossen werden, dass eine energetische Barriere überwunden werden muss, damit der zugrundeliegende Relaxationsprozess eintreten kann.

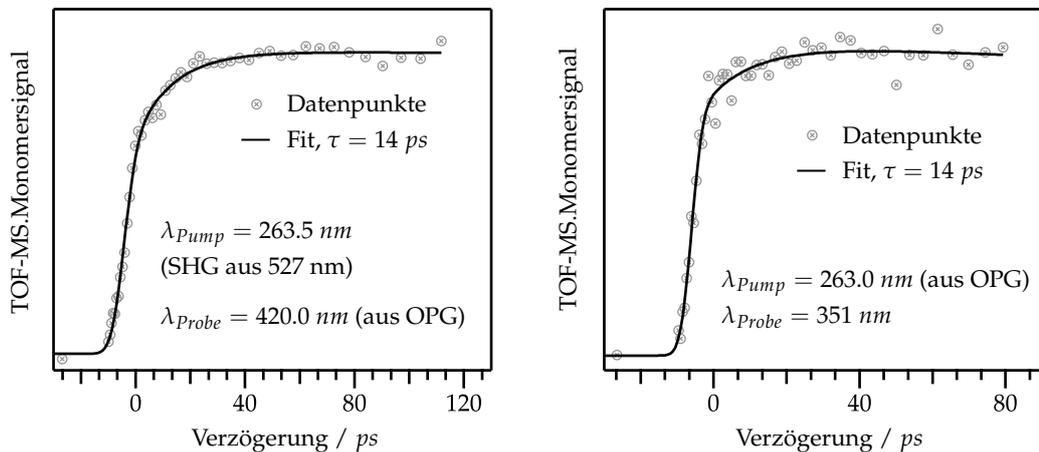


Abbildung 10.6 Zeitliche Entwicklung des transienten Monomer-Ionensignals nach Anregung der Moleküle mit $\lambda_{pump} = 263.5$ (links) bzw. 263.0 nm (rechts) und anschließender Ionisation mit 420 bzw. 351 nm Probe-Photonen unter Expansionsbedingungen, die die Bildung von Dimeren im Molekularstrahl begünstigen.

Um die Dimerspezies im Rahmen von TOF-MS-Experimenten direkt anhand des ihr zugehörigen Massensignals untersuchen zu können, wurde versucht, deren Fragmentation durch Verringerung der Überschussenergie des Ionisationsprozesses zu unterdrücken. Dafür wurden die Moleküle mit 263.5 nm Pump-Pulsen, die durch Frequenzverdopplung (SHG) der zweiten Harmonischen des Lasersetups erhalten wurden, angeregt, und anschließend mit im OPG erzeugten, durchstimmbaren Probe-Pulsen im Bereich von $400 - 480\text{ nm}$ ionisiert. Trotz der niedrigeren Gesamtphotonenenergie, die zwischen 7.29 und 7.81 eV und damit unterhalb der Ionisierungsenergie der Monomerspezies ($8.04\text{ eV}^{[43]}$) liegt, konnte in den TOF-Massenspektren jedoch kein der Dimerspezies zugehöriges Signal beobachtet werden. Nichtsdestotrotz wurde bei einer Probe-Wellenlänge von 420 nm ein

zeitaufgelöstes TOF-MS-Experiment, aus dem die in Abbildung 10.6 (links) dargestellte zeitliche Entwicklung des Monomer-Ionensignals erhalten wurde, durchgeführt. In einem weiteren Experiment wurden die Moleküle zudem bei einer ähnlichen Pump-Wellenlänge von 263.0 nm , wofür im OPG erzeugte Laserpulse verwendet wurden, angeregt und anschließend mit der dritten Harmonischen des Setups von 351 nm ionisiert (siehe Abbildung 10.6, rechts). Die aus den beiden Experimenten erhaltenen Zeitentwicklungen zeigen ein nahezu identisches Verhalten und steigen zunächst mit Zeitkonstanten von jeweils 14 ps an, bevor sich erneut ein langlebiger Signaloffset ausbildet. Dies verdeutlicht die gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Resultate und zeigt zudem, dass diese nicht von der eingesetzten Probe-Wellenlänge beeinflusst werden. Anhand des Vergleichs mit der nach Anregung mit 293.0 nm erhaltenen Zeitentwicklung ($\tau = 15\text{ ps}$, siehe Abbildung 10.5, rechts) kann außerdem festgestellt werden, dass die Zeitkonstante des beobachteten Signalanstiegs nicht von der verwendeten Anregungsenergie abhängt.

10.4 Zeitaufgelöstes Photoionenimaging

Zusätzlich zu den bereits vorgestellten TOF-MS-Experimenten wurde das Relaxationsverhalten der BQ-Dimere auch in zeitaufgelösten Photoionen-Imaging-Experimenten untersucht. Diese wurden bei einer Anregungswellenlänge von 282.0 nm durchgeführt, wobei zur Ionisation der Moleküle wiederum 351 nm Probe-Photonen verwendet wurden. Da zuvor aufgenommene TOF-Massenspektren erneut kein der Dimerspezies zugehöriges Signal enthielten, wurde stattdessen die kinetische Energieverteilung der Monomer-Ionen als Funktion der Verzögerungszeit detektiert und dadurch die in Abbildung 10.7 dargestellte transiente 2D-Map erhalten.

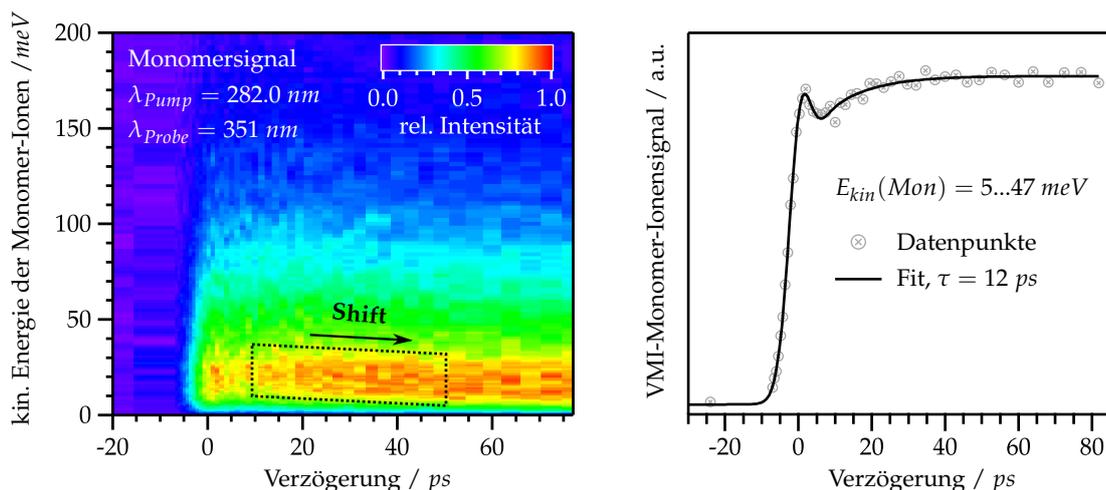


Abbildung 10.7 Links: Transiente kinetische Energieverteilung der Monomer-Ionen nach Anregung der Moleküle mit $\lambda_{pump} = 282.0\text{ nm}$ und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen unter Expansionsbedingungen, die die Dimerbildung im Molekularstrahl begünstigen. Rechts: Zeitliche Entwicklung des Signals im Bereich von $5\text{--}47\text{ meV}$.

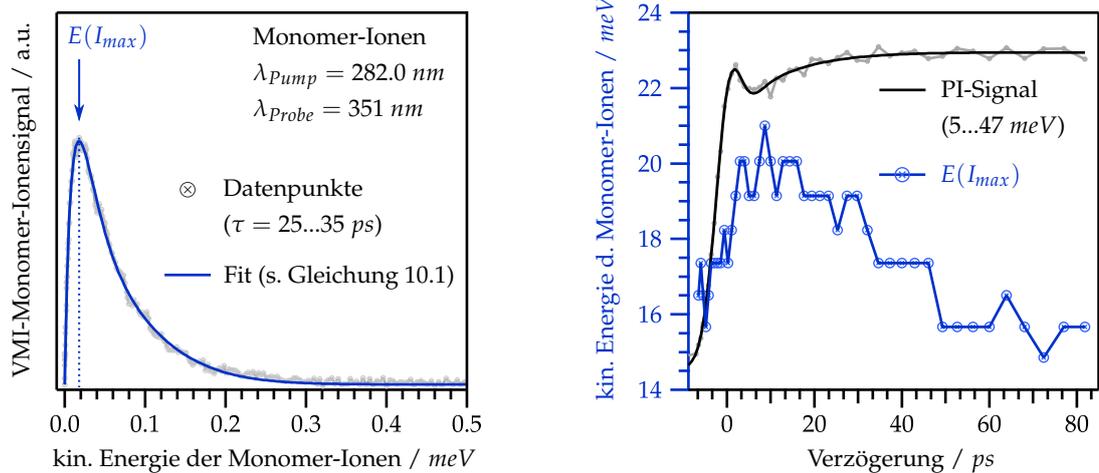


Abbildung 10.8 Links: Kinetische Energieverteilung der Monomer-Ionen im Verzögerungsbereich von 25–35 ps nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 282.0 \text{ nm}$ und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen unter Bedingungen, die die Dimerbildung im Molekularstrahl begünstigen. Rechts: Auftragung der Energien der Maxima $E(I_{max})$ der Translationsenergieverteilungen als Funktion der Verzögerungszeit sowie zeitliche Entwicklung des Monomer-Ionensignals im Energiebereich von 5–47 meV.

Im rechten Teil der Abbildung ist die zeitliche Entwicklung des transienten Monomer-Ionensignals im Bereich von Translationsenergien zwischen 5 und 47 meV dargestellt. Da Signale in diesem Energiebereich durch Dissoziationsprozesse entstehen, repräsentiert deren Zeitverhalten entsprechend das Relaxationsverhalten der neutralen Dimerspezies. Nach dem Zeitnullpunkt zeigt sich darin erneut ein ansteigender Signalbeitrag, dessen Zeitkonstante von 12 ps gut mit den aus den TOF-MS-Experimenten erhaltenen Werten (15 ps bei $\lambda_{pump} = 293 \text{ nm}$ und 14 ps bei $\lambda_{pump} = 263.0$ bzw. 263.5 nm) übereinstimmt. Zusätzlich dazu kann am Zeitnullpunkt ein kurzlebiger Gauß-Beitrag, der in vorherigen Experimenten nicht beobachtet wurde, erkannt werden. Basierend auf den vorhandenen Daten kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob dieser durch die Relaxation eines kurzlebigen Zustands oder durch im Zuge der Multiphotonen-Ionisation auftretende Mischprozesse hervorgerufen wird.

Aus der transienten 2D-Map können neben der zeitlichen Entwicklung des Photoionensignals auch Veränderungen innerhalb der Translationsenergieverteilung der Monomere extrahiert werden. Wie in Abbildung 10.7 bereits angedeutet ist, verschiebt sich diese mit zunehmenden Pump-Probe-Verzögerungszeiten hin zu kleineren kinetischen Energien. Zur Quantifizierung der Verschiebung müssen die Energien $E(I_{max})$, bei der die Verteilungen ihren Maximalwert besitzen, als Funktion der Verzögerungszeit betrachtet werden. Um die Maxima möglichst genau bestimmen zu können, wurden die bei verschiedenen Verzögerungszeiten aufgenommenen Photoionenverteilungen mit der in Gleichung 10.1 dargestellten Fitfunktion beschrieben (siehe Abbildung 10.8). Dabei handelt es sich um einen rein empirischen Zusammenhang, dessen Parameter N_1 , N_2 , a_1 , a_2 , b_1 und b_2 die Höhe sowie die Breite der kinetischen Energieverteilungen von Produkten statistischer

Dissoziationsprozesse modellieren.^[406–409]

$$I(E_{kin}) = N_1 \cdot (E_{kin})^{a_1} \cdot (1 - E_{kin})^{b_1} + N_2 \cdot (E_{kin})^{a_2} \cdot (1 - E_{kin})^{b_2} \quad (10.1)$$

Mit den aus den Fits erhaltenen Werten der freien Fitparameter konnten schließlich die Maxima der zugrundeliegenden Funktionen sowie deren zugehörige Energiewerte $E(I_{max})$ berechnet und gegen die jeweilige Verzögerungszeit aufgetragen werden. Das rechte Panel in Abbildung 10.8 zeigt, dass diese nach dem Zeitnullpunkt zunächst auf einen Wert von etwa 20 meV ansteigen. Parallel zum anschließend einsetzenden Anstieg des transienten Photoionensignals verschieben sich die Maxima jedoch zu kleineren kinetischen Energien und erreichen nach einer Verzögerungszeit von 50 ps schließlich einen Wert von etwa 15 meV. Daran wird deutlich, dass die Relaxation der Dimerspezies nicht nur mit der Größe des durch die Fragmentation entstehenden Monomer-Ionensignals korreliert, sondern auch die kinetische Energieverteilung der Monomerfragmente beeinflusst.

10.5 Zeitaufgelöstes Photoelektronenimaging

Da die im linken Teil von Abbildung 10.8 dargestellte Translationsenergieverteilung der Monomer-Ionen keinen signifikanten Beitrag bei kinetischen Energien von $E_{kin}(Mon) \approx 0$ eV enthält und sich mit Gleichung 10.1 zudem sehr gut beschreiben lässt, konnte davon ausgegangen werden, dass Beiträge der Ionisation neutraler Monomere nur unwesentlich zum transienten Ionensignal beitragen. Damit bot sich die Möglichkeit, zusätzlich zeitaufgelöste Photoelektronen-Imaging-Experimente durchzuführen. Im Rahmen dieser wurden die Moleküle erneut mit einer Pump-Wellenlänge von 282.0 nm angeregt und anschließend mit 351 nm Probe-Photonen zeitverzögert ionisiert. Wie Abbildung 10.9 entnommen werden kann, zeigen die dadurch erhaltenen transienten Photoelektronenverteilungen ein unstrukturiertes Signal bis hin zu kinetischen Energien von etwa 3.0 eV. Dies bestätigt die Multiphotonen-Ionisation der Dimer-Moleküle und erklärt damit gleichzeitig deren stark ausgeprägte Fragmentation. Die Experimente an monomeren BQ-Molekülen (siehe Kapitel 7.3.3) zeigten bereits, dass bei deren $[1 + 2']$ -Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen energetisch hochliegende Rydberg-Zustände besetzt werden und im Zuge dessen charakteristische Banden innerhalb der Photoelektronenverteilung auftreten. Diese wurden im Rahmen der Experimente an der Dimerspezies nicht beobachtet, womit sich erneut bestätigt, dass Ionisationsbeiträge neutraler BQ-Monomere bei geeigneten experimentellen Bedingungen vollständig unterdrückt werden können.

Die im linken Teil von Abbildung 10.9 dargestellten kinetischen Energieverteilungen lassen erkennen, dass sich das transiente Photoelektronensignal mit zunehmender Verzögerungszeit nur geringfügig verändert. Nichtsdestotrotz kann durch Integration des Signals im Energiebereich von 0.3–1.0 eV ein Zeitverhalten, das der in den Photoio-

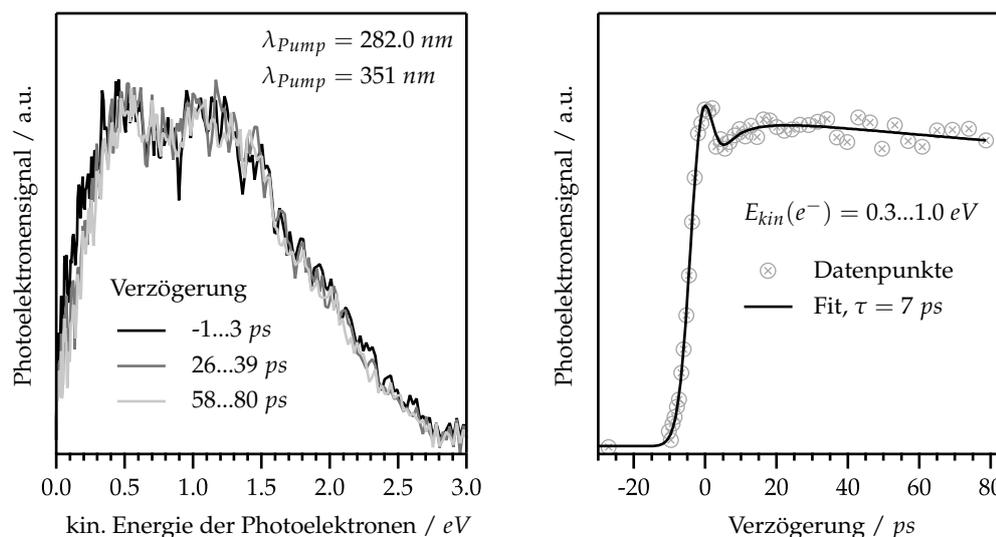


Abbildung 10.9 Links: Kinetische Energieverteilung der Photoelektronen innerhalb verschiedener Verzögerungsintervalle nach Anregung der BQ-Dimere mit $\lambda_{pump} = 282.0 \text{ nm}$ und anschließender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Rechts: Zeitliche Entwicklung des Photoelektronensignals im Energiebereich von $0.3 - 1.0 \text{ eV}$.

nen-Imaging-Experimenten beobachteten Zeitentwicklung der Monomerfragmente stark ähnelt, erhalten werden (siehe Abbildung 10.9, rechts). Am Zeitnullpunkt ist dabei erneut ein kurzlebiger Gauß-Beitrag zu erkennen, bevor das Signal anschließend auf einen konstanten Offset ansteigt. Die dafür gefundene Zeitkonstante ist mit 7 ps zwar etwas kleiner als der aus den Photoionen-VMI-Experimenten erhaltene Wert von 12 ps , liegt aber dennoch in der gleichen Größenordnung. Damit können die bisherigen Befunde durch die Photoelektronen-Imaging-Experimente zwar größtenteils bestätigt, aufgrund der unstrukturierten Photoelektronenverteilungen jedoch keine weiteren Erkenntnisse bezüglich der Dynamiken photoangeregter BQ-Dimere gewonnen werden.

10.6 Diskussion

Bereits erste aufgenommene TOF-Massenspektren offenbarten einen deutlichen Unterschied zwischen der Clusterbildung von Phenanthren- und Benzo[h]quinolin-Molekülen: So bildet Phenanthren Multimere bis mindestens zur Tetramerspezies aus, wohingegen in den Untersuchungen an BQ lediglich die Anwesenheit von Dimeren im Molekularstrahl nachgewiesen werden konnte. In Photoionen-Imaging-Experimenten aufgenommene Translationsenergieverteilungen der Monomer-Ionen zeigten zudem, dass BQ-Dimere – im Gegensatz zur Dimerspezies von Phenanthren – auch im Zuge von $[1 + 1]$ -Ionisationsprozessen einer stark ausgeprägten Fragmentation unterliegen. Dies deutet darauf hin, dass die Bindungsenergie der Dimer-Kationen von BQ niedriger als die der PH-Dimer-Kationen ist, was auch von Befunden aus den Photoelektronen-Imaging-Experimenten untermauert wird: Die aus der $[1 + 2']$ -Ionisation der BQ-Dimerspezies mit

351 nm Probe-Photonen resultierende Photoelektronenverteilung zeigt ein ausgeprägtes Signal bis hin zu kinetischen Energien von etwa 3.0 eV (siehe Abbildung 10.9), wohingegen die Energieverteilung der in vergleichbaren Experimenten an Phenanthren-Dimeren detektierten Photoelektronen ihr Maximum bei einer Energie von nur 0.05 eV aufweist (siehe Kapitel 9.5, Abbildung 9.9). Daraus kann geschlossen werden, dass zur Dissoziation von BQ-Dimer-Kationen weniger Energie aufgewandt werden muss, diese folglich also eine niedrigere Bindungsdissoziationsenergie als PH-Dimer-Kationen besitzen. Aufgrund ihrer starken Fragmentation konnten die BQ-Dimere weder in VMI-, noch in TOF-MS-Experimenten direkt anhand des ihnen zugehörigen Massensignals untersucht werden. Stattdessen musste dafür auf die Detektion der im Zuge der Dissoziation entstandenen Monomer-Fragmente zurückgegriffen werden. Da – wie sowohl aus frequenz aufgelösten TOF-MS-, als auch aus zeitaufgelösten Photoionen- und Photoelektronen-Imaging-Experimenten hervorging – die Ionisation neutraler Monomere durch die Wahl geeigneter experimenteller Bedingungen jedoch vollständig unterdrückt werden konnte, war es nichtsdestotrotz möglich, die Dimerspezies von Benzo[h]quinolin selektiv zu untersuchen. Ein REMPI-Spektrum, das unter den für die Bildung von Dimeren günstigen Expansionsbedingungen aufgenommen wurde, zeigte zunächst, dass diese gegenüber den S_1 - und S_2 -Origins der Monomere rotverschobene Absorptionsbanden mit Maxima um 342.5 und 293.0 nm besitzen. Da bisher keine detaillierten quantenchemischen Rechnungen bezüglich angeregter Zustände der BQ-Dimere vorliegen, wurden die Banden vorläufig dem $S_1 \leftarrow S_0$ - und dem $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang zugeordnet. Während zeitaufgelöste Experimente nach Anregung der Banden im Bereich des S_1 -Zustands lediglich ein stufenförmiges Zeitverhalten offenbarten, trat nach Anregungen im S_2 -Bereich ein Signalanstieg, dessen Zeitkonstante unabhängig von der Anregungsenergie auf etwa 15 ps bestimmt werden konnte, zu Tage. Dies lässt darauf schließen, dass eine energetische Barriere überwunden werden muss, damit der zugrundeliegende Relaxationsprozess eintreten kann. In zeitaufgelösten VMI-Experimenten wurde am Zeitnullpunkt zudem ein Gauß-Beitrag, über dessen Ursprung basierend auf den vorhandenen experimentellen Daten gegenwärtig allerdings keine verlässliche Aussage getroffen werden kann, beobachtet.

Da ansteigende transiente Signalbeiträge in den Experimenten an Tetracen und Phenanthren jeweils auf die Bildung von Excimerstrukturen zurückgeführt wurden, liegt zunächst die Vermutung nahe, dass solche auch in photoangeregten BQ-Dimeren ausgebildet werden. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Dimere aufgrund des signifikanten Dipolmoments der Monomereinheiten möglicherweise nicht gestackt, sondern – wie auch die isomeren Acridin-Dimere^[311,312] – in einer *face-to-tail*-Orientierung vorliegen könnten. Im Grundzustand erscheint eine solche Geometrie jedoch eher unwahrscheinlich, da für über N···H-Wasserstoffbrückenbindungen gebundene Multimere tendenziell hohe Bindungsenergien zu erwarten wären, was den experimentellen Befunden eher gegenübersteht. Eine veränderte Situation kann sich allerdings für BQ-Dimere in angeregten

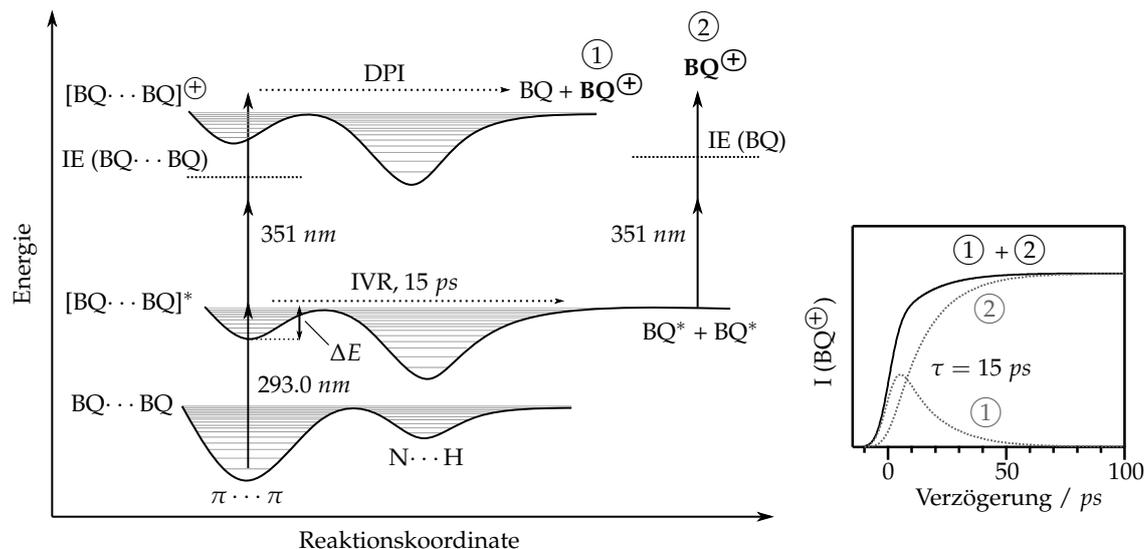


Abbildung 10.10 Schematische Darstellung möglicher Fragmentationsprozesse angeregter (Photo)dissoziation via IVR, Pfad (2) bzw. kationischer (DPI, Pfad (1)) Benzo[h]quinolin-Dimere sowie der daraus resultierenden Zeitentwicklung des transienten Monomer-Ionensignals.

Zuständen ergeben: Wie spektroskopische Studien in flüssiger Phase zeigten, nimmt die Basizität von Benzo[h]quinolin nach Photoanregung drastisch zu ($pK_B(S_0) = 9.8$, $pK_B(S_1) = 3.0$),^[410] womit auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt und dadurch die Stabilität $N \cdots H$ -gebundener Dimere erhöht werden könnte. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in Phenol-Argon-Clustern, in deren neutralem Grundzustand das Argon-Atom am Phenol- π -Gerüst, in der kationischen Struktur hingegen an der Phenol-Hydroxy-Einheit koordiniert ist, beobachtet.^[411] Daher sollte zur Interpretation der Resultate aus den zeitaufgelösten Experimenten auch eine photoinduzierte Geometrieänderung der BQ-Dimerstruktur in Betracht gezogen werden. Wie Abbildung 10.10 verdeutlicht, könnten die $\pi \cdots \pi$ -gebundenen Dimere im Rahmen eines entsprechenden Modells nach der Photoanregung dabei zunächst in das globale Minimum der Potentialkurve des elektronisch angeregten Zustands, welches einer $N \cdots H$ -gebundenen Struktur entspräche, relaxieren. Aufgrund der hohen Schwingungsenergie der Dimere kann es infolgedessen zu deren Fragmentation und zur Bildung zweier neutraler Monomerfragmente, die anschließend ionisiert und im Monomer-Massenkanal detektiert werden können, kommen.^[117] Der beobachtete Anstieg des transienten Signals und die zugehörige Zeitkonstante von 15 ps könnten demnach einer Umverteilung der Schwingungsenergie der vibronisch angeregten Dimere in die kritischen Moden der Dissoziation, also einem IVR-Prozess, zuzuordnen sein. Geht man davon aus, dass für die Geometrieänderung eine energetische Barriere ΔE überwunden werden muss, ließe sich mit dem vorgeschlagenen Modell auch das von der Anregungsenergie abhängige Relaxationsverhalten der Dimer-Moleküle erklären.

Neben der stark ausgeprägten Fragmentation der Dimer-Kationen könnte auch die mit zu-

nehmender Pump-Probe-Verzögerung eintretende Veränderung der Translationsenergieverteilung der Monomerfragmente ein Indiz für eine photoinduzierte Geometrieänderung darstellen: Am Zeitnullpunkt werden die Monomer-Ionen durch DPI metastabiler Dimerkationen gebildet (siehe Abbildung 10.10, Pfad ①), wohingegen bei größeren Verzögerungszeiten Monomere, die durch Photodissoziation neutraler BQ-Dimere entstanden sind, ionisiert werden (Pfad ②). Dadurch liegen der Bildung der Monomerfragmente zu verschiedenen Verzögerungszeiten unterschiedliche Dissoziationsmechanismen zugrunde, womit sich deren kinetische Energieverteilung entsprechend verändern kann. Zusammenfassend kann geschlossen werden, dass die experimentellen Befunde zwar auf eine Dissoziation der Dimer-Moleküle im angeregten Zustand hindeuten, ein endgültiger Beweis dafür jedoch nicht erbracht werden kann. Zur weiteren Aufklärung der photophysikalischen Eigenschaften der BQ-Dimere sind daher vor allem Informationen über deren Geometrie, die beispielsweise durch struktursensitivere IR/UV-Experimente gewonnen werden könnten, unerlässlich. Solche Studien erscheinen besonders vielversprechend, da eine Unterscheidung zwischen $\pi \cdots \pi$ - und $N \cdots H$ -gebundenen BQ-Dimeren anhand der unterschiedlichen intermolekularen Schwingungsmoden beider Spezies möglich sein sollte. Weiterhin kann auch ein Vergleich mit detaillierten theoretischen Studien zu einem besseren Verständnis der experimentellen Messdaten beitragen. Im Rahmen solcher sollten neben der Struktur der Dimere auch deren angeregte Zustände sowie die zugehörigen Oszillatorstärken berechnet werden. Nichtadiabatische *Surface-Hopping*-Simulationen könnten zudem mögliche Dissoziationsprozesse offenbaren und damit weitere Rückschlüsse auf photoinduzierte Dynamiken innerhalb der Dimerspezies von Benzo[h]quinolin erlauben.

MULTIMERE DES PHENANTHRIDINS

»» **B**isher wurden bereits Experimente an Dimeren und höheren Clustern von Tetracen (Kapitel 8), Phenanthren (Kapitel 9) und Benzo[h]quinolin (Kapitel 10) vorgestellt. Während die Befunde aus den Studien an ersteren beiden auf eine Ausbildung von Excimerstrukturen hindeuten, muss im Falle von BQ hingegen auch eine Photodissoziation der Dimere in Betracht gezogen werden. Als Begründung hierfür kann möglicherweise eine photoinduzierte Relaxation von einer $\pi \cdots \pi$ -gebundenen, in eine N \cdots H-gebundene Dimerstruktur angeführt werden. Im Zuge einer Schwingungsenergieumverteilung (IVR) kann dabei ausreichend Energie in die kritischen Moden der Dissoziation fließen, was letztendlich zur Fragmentation der Dimere führt. Die Triebkraft einer solchen Geometrieänderung könnte in der deutlich höheren Basizität von BQ-Monomeren im angeregten Zustand^[410] und einer damit verbundenen, begünstigten Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen liegen. Verglichen mit Benzo[h]quinolin ist Phenanthridin im elektronischen Grundzustand etwas stärker basisch und besitzt quantenchemischen Rechnungen (DFT/CBS-QB3^[295,296]) zufolge darüber hinaus ein deutlich größeres Dipolmoment ($\vec{\mu} = 2.490 D$, siehe Abbildung 11.1). Daher muss in Betracht gezogen werden, dass PN-Multimere bereits in ihrer Grundzustandsstruktur

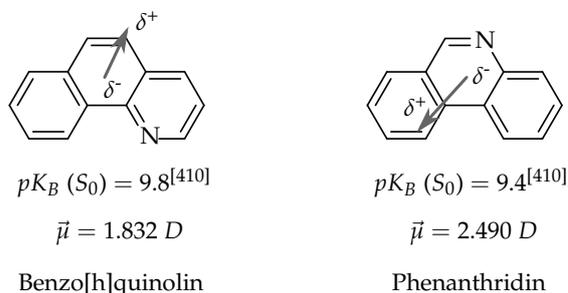


Abbildung 11.1 Experimentell bestimmte Basenkonstanten $pK_B^{[410]}$ sowie berechnete Dipolmomente $\vec{\mu}$ (DFT/CBS-QB3^[295,296]) von Benzo[h]quinolin und Phenanthridin im elektronischen Grundzustand. Die Vektorpfeile zeigen von negativer in positive Richtung und sind maßstabsgetreu eingezeichnet.

bevorzugt N···H-gebunden vorliegen könnten. Eine Vorhersage derer Eigenschaften basierend auf den Experimenten an BQ ist somit nur schwer möglich ist, weshalb die Multimere von PN in einer separaten spektroskopischen Studie ebenfalls mittels TOF-MS- und Photoionen-Imaging-Experimenten untersucht wurden. Die daraus erhaltenen Resultate sollen in den nun folgenden Kapiteln diskutiert und mit den Ergebnissen der an Tetracen, Phenanthren und Benzo[h]quinolin durchgeführten Experimente verglichen werden. Da zur vollständigen Aufklärung der photophysikalischen Eigenschaften der PN-Multimere zusätzlich detaillierte quantenchemische Berechnungen notwendig sind, können die Untersuchungen als Startpunkt einer kombinierten experimentellen und theoretischen Studie betrachtet werden.

11.1 Massenverteilung und Fragmentation

Die bisherigen Experimente an Clustersystemen verschiedener Moleküle offenbarten den Trend, wonach van-der-Waals-Multimere bevorzugt in der temporalen Mitte lang andauernder Molekularpulse gebildet und meist durch hohe Trägergas-Hintergrunddrücke stabilisiert werden. Ein solches Verhalten konnte auch in den Untersuchungen an Phenanthridin-Multimeren beobachtet werden, wie ein unter entsprechenden Bedingungen ($p_0(\text{Ar}) = +0.8 \text{ bar}$, $T = 120 \text{ °C}$) aufgenommenes TOF-Massenspektrum in Abbildung 11.2 verdeutlicht. Dieses enthält Signale bis hin zur Masse der Tetramerspezies, woran direkt zu erkennen ist, dass die Tendenz zur Clusterbildung in PN stärker als in BQ, in dessen Falle lediglich die Bildung von Dimeren beobachtet werden konnte, ausgeprägt ist.

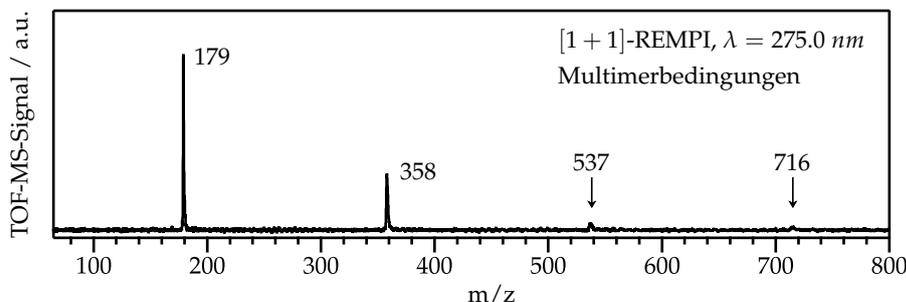


Abbildung 11.2 TOF-Massenspektrum nach Ionisation der Phenanthridin-Moleküle in einem [1 + 1]-REMPI-Prozess ($\lambda = 275.0 \text{ nm}$) unter experimentellen Bedingungen ($p_0(\text{Ar}) = +0.8 \text{ bar}$, $T = 120 \text{ °C}$), die die Clusterbildung im Molekularstrahl begünstigen.

Da besonders die Massensignale der Monomer- und Dimer-Kationen bei $m/z = 179$ und 358 stark in Erscheinung treten, bot sich die Möglichkeit, deren kinetische Energieverteilungen in Photoionen-Imaging-Experimenten zu ermitteln. Die mittels VMI-Detektion erhaltenen Radialverteilungen sind in Abbildung 11.3 dargestellt und zeigen, dass die Signale innerhalb beider Massenkanäle zu einem großen Teil durch Fragmentationsprozesse höherer Cluster entstehen. Daraus kann geschlossen werden, dass sich einfache

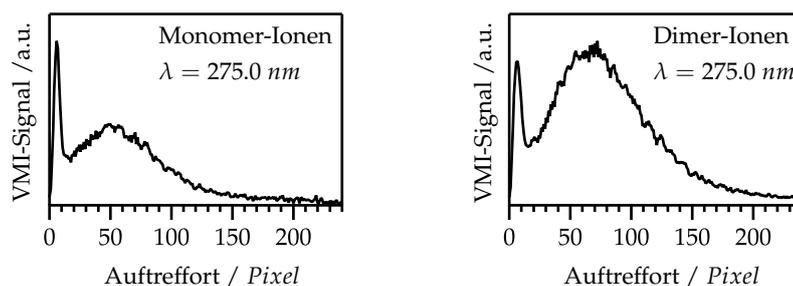


Abbildung 11.3 Radialverteilung der Monomer- und Dimer-Ionen nach $[1 + 1]$ -Ionisation der im Molekularstrahl gebildeten Phenanthridin-Multimere mit $\lambda = 275.0 \text{ nm}$.

TOF-MS-Experimente nicht zur selektiven Untersuchung einer bestimmten Multimerspezies eignen. Aus diesem Grund wurden zusätzlich zu diesen sowohl spektral, als auch temporal aufgelöste Photoionen-Imaging-Experimente durchgeführt. Deren Resultate sollen zusammen mit den Ergebnissen der TOF-MS-Experimente in den nun folgenden Kapiteln vorgestellt werden und erste Einblicke in die photophysikalischen Eigenschaften isolierter Phenanthridin-Multimere liefern.

11.2 Spektral aufgelöste TOF-MS- und Photoionen-Imaging-Experimente

Absorptionsverhalten des Phenanthridin-Dimers

Um Informationen über das Absorptionsverhalten der PN-Dimere zu erhalten, wurde in einem TOF-MS-Experiment zunächst ein REMPI-Spektrum unter den für die Bildung von Multimeren günstigen Expansionsbedingungen aufgenommen. Da die in Abbildung 11.3 dargestellten Radialverteilungen bereits zeigten, dass die Dimer-Ionen zu einem großen Teil in monomere Kationen fragmentieren, wurde dabei das den Monomer-Ionen zugehörige Massensignal bei $m/z = 179$ betrachtet. Das dadurch erhaltene Spektrum ist zusammen mit einem REMPI-Spektrum der isolierten Monomerspezies, das in einem separaten Experiment in Abwesenheit von Dimeren und höheren Clustern aufgenommen wurde und damit als Vergleichsspektrum dienen kann, in Abbildung 11.4 dargestellt. Es zeigt sich, dass die charakteristischen Absorptionsbanden der PN-Monomere in beiden Spektren enthalten sind und die Ionisation neutraler Monomere, anders als im Falle der Experimente an BQ (siehe Kapitel 10, Abbildung 10.4), damit nicht vollständig unterdrückt werden kann. Allerdings offenbart das unter Multimerbedingungen aufgenommene Spektrum sowohl bei Energien unterhalb des Monomer- S_1 -Origins, als auch im höherenergetischen Anregungsbereich einige Absorptionsbanden, die im Monomer-Vergleichsspektrum nicht enthalten sind. Um zu überprüfen, ob diese durch DPI-Beiträge metastabiler Dimer-Kationen zustande kommen und entsprechend als Dimer-Absorptionsbanden identifiziert werden können, wurde zusätzlich ein spektral aufgelöstes VMI-Experiment durchgeführt.

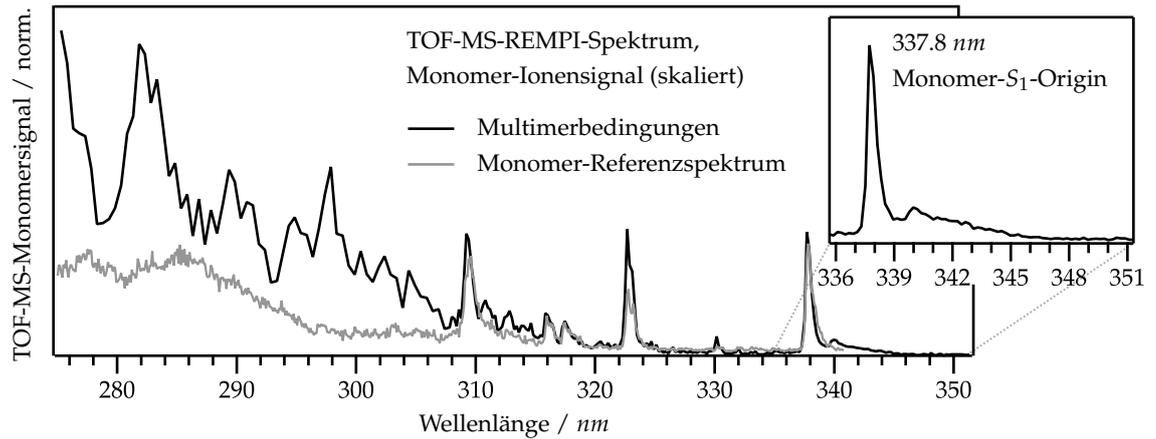


Abbildung 11.4 Darstellung des PN-Monomer-Ionsignals als Funktion der Anregungswellenlänge unter experimentellen Bedingungen, die die Bildung von PN-Multimeren im Molekularstrahl begünstigen (schwarz) bzw. unterdrücken (grau). Das unter Multimerbedingungen aufgenommene REMPI-Spektrum enthält sowohl Absorptionsbeiträge der PN-Monomer-, als auch der PN-Dimerspezies.

Dabei wurde die kinetische Energieverteilung der Monomer-Ionen als Funktion der im Bereich von 275–305 nm durchgestimmten Anregungswellenlänge detektiert und dadurch die in Abbildung 11.5 (links) dargestellte 2D-Intensitätsmap erhalten. Aus dieser konnten durch Integration der Signale im Bereich höherer Translationsenergien ($E_{kin}(Mon) = 5–200\text{ meV}$) die Beiträge, die aus der Dissoziation von Dimer-Ionen resultieren, extrahiert werden. Das so erhaltene Spektrum ist zusammen mit dem unter Multimerbedingungen aufgenommenen TOF-MS-REMPI-Spektrum im rechten Teil von Abbildung 11.5 dargestellt und stimmt sehr gut mit diesem überein. Daran wird deutlich, dass Banden, die im

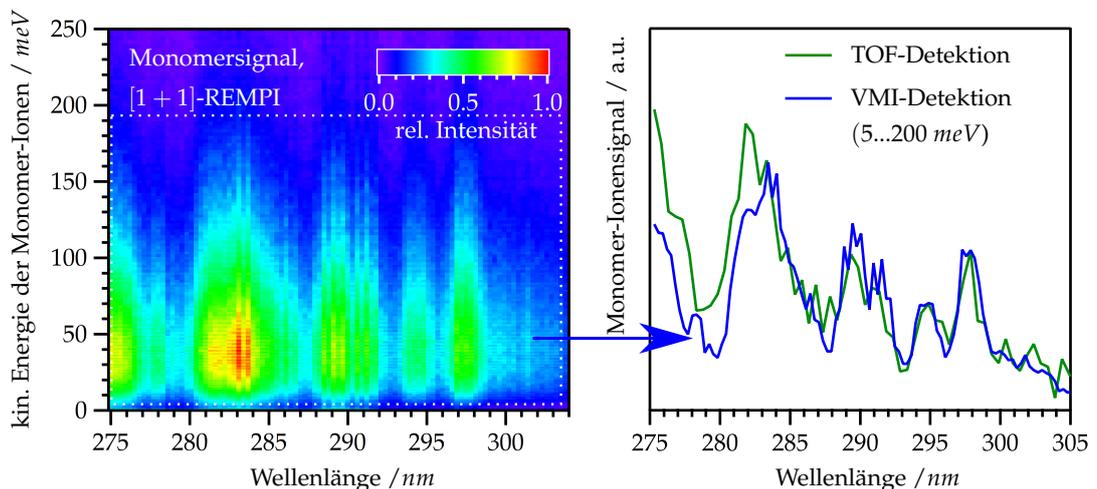


Abbildung 11.5 Links: 2D-Map der Translationsenergieverteilung der Monomer-Ionen nach Ionisation unter Multimerbedingungen im Wellenlängenbereich von 275–305 nm. Rechts: Vergleich des aus der 2D-Map im Energiebereich von 5–200 meV extrahierten Signals mit einem unter Multimerbedingungen erhaltenen TOF-MS-REMPI-Spektrum (siehe Abbildung 11.4).

Monomer-Referenzspektrum nicht enthalten sind, durch Fragmentationsprozesse entstehen und somit das Absorptionsverhalten neutraler PN-Dimere repräsentieren. Da sich dieses relativ deutlich von dem der PN-Monomere unterscheidet und zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch keine quantenchemischen Studien bezüglich angeregter Zustände der Dimerspezies vorliegen, kann aktuell jedoch keine Aussage über die den Banden zugrundeliegenden Übergänge getroffen werden.

Absorptionsverhalten des Phenanthridin-Trimers

Zur Ermittlung des Absorptionsverhaltens von PN-Trimeren wurde in einem weiteren TOF-MS-Experiment, in dem statt dem Monomer- jedoch das Dimer-Ionensignal betrachtet wurde, erneut ein REMPI-Spektrum im Wellenlängenbereich von 275–351 nm aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 11.6 dargestellt und weist wie auch das aus dem Monomer-Massenkanal extrahierte Spektrum eine erste schwache Bande um 342 nm und damit unterhalb der Energie des S_1 -Origins monomerer PN-Moleküle ($\lambda = 337.8$ nm, siehe Abbildung 11.4) auf. Zusätzlich dazu setzt ab Anregungswellenlängen von etwa 310 nm ein stärker ausgeprägter, unstrukturierter Absorptionsbereich ein. Aufgrund der starken Fragmentation von Dimer- und Trimerspezies (siehe Abbildung 11.3) sollte das Dimer-Ionensignal zwar hauptsächlich aus Signalen dissoziierter PN-Trimere bestehen, allerdings können auch Beiträge aus der Ionisation neutraler Dimere nicht vollständig ausgeschlossen werden.

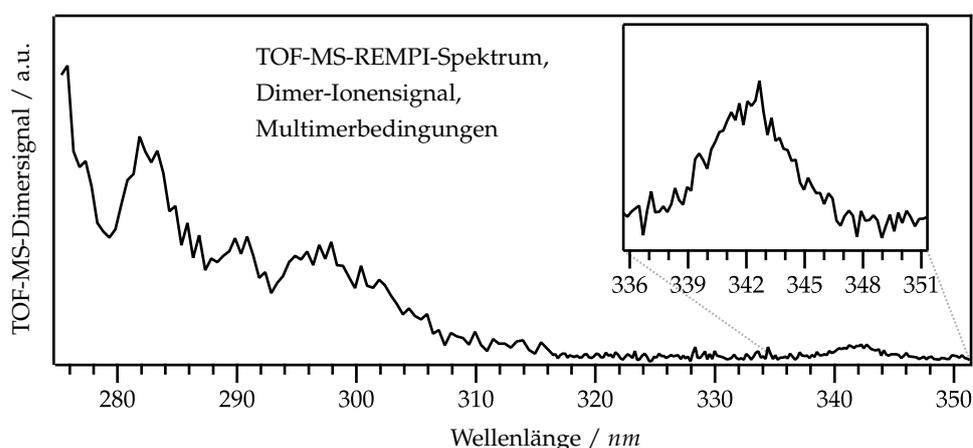


Abbildung 11.6 Darstellung des PN-Dimer-Ionensignals als Funktion der Anregungswellenlänge unter experimentellen Bedingungen, die die Bildung von PN-Multimeren im Molekularstrahl begünstigen. Das Spektrum enthält sowohl Absorptionsbeiträge der PN-Dimer-, als auch der PN-Trimerspezies.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Signalbeiträge wurde daher erneut ein VMI-Experiment, in dem die Translationsenergieverteilung der Dimer-Kationen als Funktion der Anregungswellenlänge detektiert wurde, durchgeführt. Aus der erhaltenen 2D-Intensitäts-

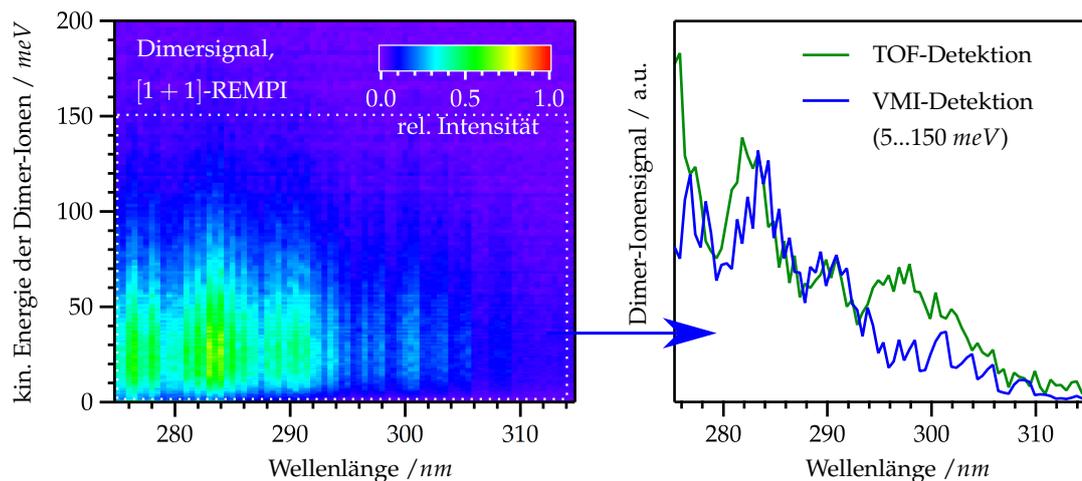


Abbildung 11.7 Links: 2D-Map der Translationsenergieverteilung der Dimer-Ionen nach Ionisation unter Multimerbedingungen im Wellenlängenbereich von 275–315 nm. Rechts: Vergleich des aus der 2D-Map im Energiebereich von 5–150 meV extrahierten Signals mit einem unter Multimerbedingungen aus dem Dimer-Massenkanal erhaltenen TOF-MS-REMPI-Spektrum (siehe Abbildung 11.6).

map (siehe Abbildung 11.7, links) konnten anschließend wiederum die Beiträge, die im Bereich höherer kinetischer Energien der Dimer-Ionen auftreten und entsprechend durch Trimer-Fragmentationsprozesse entstehen, extrahiert werden. Das durch Integration der Signale im Energiebereich von 5–150 meV erhaltene Spektrum ist zusammen mit dem mittels TOF-Detektion aufgenommenen REMPI-Spektrum im rechten Teil von Abbildung 11.7 dargestellt. Der Vergleich beider Spektren zeigt, dass letzteres vor allem im Bereich von 295–305 nm sowie um 282 nm zusätzliche Absorptionsbanden aufweist. Da dies den Bereichen, in denen die Dimerspezies stark absorbiert (siehe Abbildungen 11.4 und 11.5), entspricht, kann darauf geschlossen werden, dass das TOF-MS-REMPI-Spektrum sowohl Beiträge der Dimer-, als auch der Trimerspezies enthält, wohingegen das aus den VMI-Experimenten extrahierte Spektrum ausschließlich das Absorptionsverhalten der PN-Trimere repräsentiert.

Zusammenfassung und Vergleich

Sowohl im Monomer-, als auch im Dimer-Massenkanal konnte in REMPI-Spektren, die unter den für die Bildung von Multimeren günstigen Expansionsbedingungen aufgenommen wurden, eine schwache Absorptionsbande im Bereich um 342 nm detektiert werden. Aufgrund der niedrigen Signalstärke war es jedoch nicht möglich, diese in VMI-Experimenten eingehender zu untersuchen. Da die Bande rotverschoben zum S_1 -Origin der Monomere auftritt, können Beiträge aus deren Ionisation jedoch ausgeschlossen und damit davon ausgegangen werden, dass das im Monomer-Massenkanal beobachtete Signal durch Absorption und anschließender dissoziativer Photoionisation der PN-Dimerspezies zustande kommt. Aus Abbildung 11.8 (rechts) geht zudem hervor, dass die im Dimer-

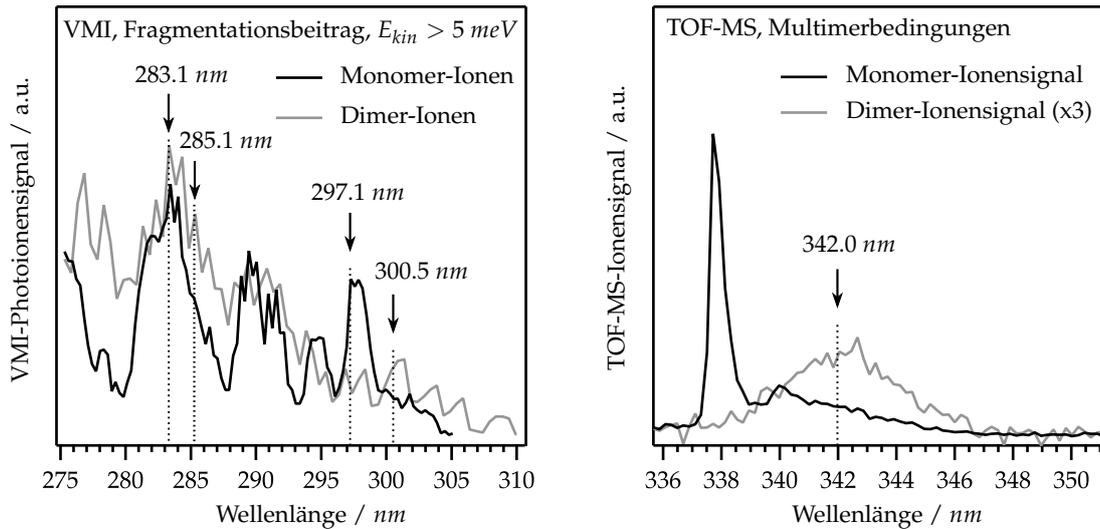


Abbildung 11.8 Vergleich der aus den VMI- (275–310 nm) und den TOF-MS-Experimenten (335–351 nm) erhaltenen Absorptionsspektren der PN-Dimere und -Trimere. Die eingezeichneten Pfeile zeigen die in den zeitaufgelösten Experimenten verwendeten Anregungswellenlängen an.

Massenkanal auftretende Bande eine weitere Rotverschiebung zeigt, womit diese als Absorptionsbande der ebenfalls dissoziierenden Trimerspezies identifiziert werden kann. Wie die in Abbildung 11.3 dargestellten Radialverteilungen bereits zeigten, fragmentieren die PN-Dimere und -Trimere bei der $[1 + 1]$ -Ionisation mit höherenergetischen Photonen in signifikanten Teilen zu Monomer- bzw. Dimer-Kationen. Demzufolge setzt sich das aus dem Monomer-Ionensignal extrahierte TOF-MS-REMPI-Spektrum (siehe Abbildung 11.4) aus Beiträgen der Monomer- und der fragmentierenden Dimerspezies zusammen. Ähnlich verhält es sich bei dem aus dem Dimer-Massenkanal erhaltenen REMPI-Spektrum (siehe Abbildung 11.6), das entsprechend sowohl Absorptionsbanden der PN-Dimere, als auch der -Trimere enthält. Zur Unterscheidung der verschiedenen Signalbeiträge mussten daher zusätzlich frequenzabhängige VMI-Experimente durchgeführt werden. Diese lieferten spektral aufgelöste 2D-Intensitätsmaps, aus denen durch Extraktion der durch DPI entstandenen Signalbeiträge (mit $E_{kin}(Ion) > 5 \text{ meV}$) letztendlich reine Absorptionsspektren der Dimer- und Trimerspezies erhalten werden konnten. Der Vergleich beider Spektren (siehe Abbildung 11.8, links) zeigt, dass die Dimere (schwarzes Spektrum) im Bereich von 280–300 nm einige klar erkennbare Absorptionsbanden aufweisen, wohingegen das Trimer-Spektrum (grau) größtenteils strukturlos und deutlich verbreitert erscheint. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die Absorptionsbereiche beider Spezies stark überlagern und eine selektive Anregung eines der beiden Multimere somit nicht möglich ist. Daher mussten auch im Rahmen zeitaufgelöster Experimente, die im Fokus des folgenden Kapitels stehen werden, Beiträge von Fragmentationen höherer Cluster zum jeweils betrachteten Massensignal berücksichtigt werden.

11.3 Zeitaufgelöste TOF-MS- und Photoionen-Imaging-Experimente

Zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens der PN-Multimere sollten diese zunächst mit 263.5 nm Probe-Photonen in einem $[1 + 1']$ -REMPI-Prozess ionisiert werden. Dabei konnten jedoch weder transiente Monomer-, noch Dimer-Ionensignale erhalten werden, sodass die im Folgenden vorgestellten zeitaufgelösten Experimente stattdessen allesamt mit einer Probe-Wellenlänge von 351 nm durchgeführt wurden. Um die daraus erhaltenen Resultate korrekt interpretieren zu können, musste zunächst das Fragmentationsmuster, das die Multimere bei der Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen zeigen, untersucht werden. Dafür wurden diese mit verschiedenen Pump-Wellenlängen angeregt und die kinetischen Energieverteilungen der transienten Monomer- und Dimer-Ionensignale am Zeitnullpunkt ermittelt.

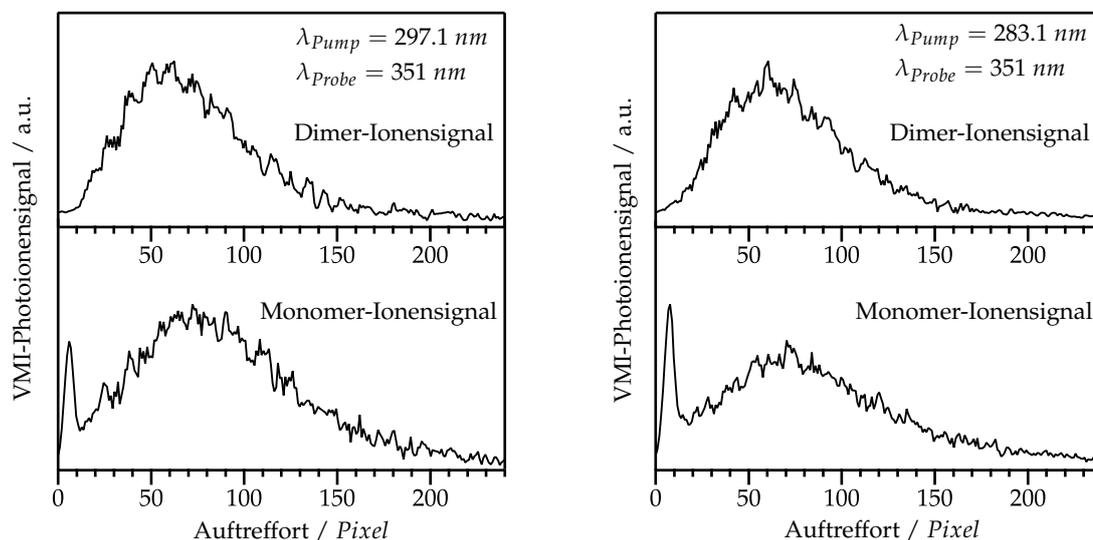


Abbildung 11.9 Transiente Radialverteilungen der Monomer- und Dimer-Ionen nach Anregung der Moleküle mit $\lambda_{pump} = 297.1$ bzw. 283.1 nm und anschließender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen ($\Delta\tau = 0\text{ ps}$) unter Expansionsbedingungen, die die Clusterbildung begünstigen.

Die nach Anregung mit 297.1 und 283.1 nm erhaltenen transienten Radialverteilungen sind in Abbildung 11.9 dargestellt und zeigen, dass ein Großteil des Monomer-Ionensignals aus dissoziativer Photoionisation metastabiler Dimer-Kationen entsteht. Nichtsdestotrotz trägt auch die Ionisation neutraler Monomere zum zeitabhängigen Signal bei, wie anhand des ebenfalls deutlich ausgeprägten, Gauß-förmigen Signalbeitrags zu erkennen ist. Da ein solcher im Dimer-Massenkanal nicht enthalten ist, kann davon ausgegangen werden, dass PN-Dimere bei der Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen quantitativ in monomere Kationen dissoziieren und das Dimer-Ionensignal damit vollständig durch fragmentierende Trimer-Kationen zustande kommt. Die im Vergleich zu den $[1 + 1]$ -

REMPI-Experimenten (siehe Abbildung 11.3) stärker ausgeprägte Fragmentation der Multimere liefert bereits einen Hinweis darauf, dass deren Ionisation – wie auch in den Experimenten an BQ-Clustern beobachtet – über Multiphotonen-Ionisationsprozesse erfolgt. Weiterhin kann darauf geschlossen werden, dass das transiente Signal innerhalb des Monomer-Massenkanals Informationen über das Relaxationsverhalten der PN-Dimere enthält, wohingegen zur Untersuchung photoinduzierter Dynamiken der Trimerspezies das transiente Dimer-Ionensignal betrachtet werden muss. Basierend auf diesen Erkenntnissen konnten anschließend zeitaufgelöste TOF-MS- und VMI-Experimente, auf die in den beiden nun folgenden Kapiteln näher eingegangen werden soll, durchgeführt werden.

11.3.1 Relaxation des Phenanthridin-Dimers

Die Relaxation der Phenanthridin-Dimere wurde sowohl nach Anregung mit 342.0 nm und damit energetisch unterhalb des S_1 -Origins der Monomere, als auch nach Anregung im Bereich höherer Energien mit $\lambda_{pump} = 297.1$ und 283.1 nm untersucht. Da transiente Signale aus der Ionisation neutraler Monomer-Moleküle bei einer Anregungswellenlänge von 342.0 nm nicht zum Monomer-Ionensignal beitragen können, konnte das Relaxationsverhalten der Dimere in diesem Fall durch TOF-MS-Experimente ermittelt werden (siehe Abbildung 11.10, linkes Panel). Bei Anregungswellenlängen von 297.1 und 283.1 nm zeigten die Radialverteilungen der Monomer-Ionen hingegen, dass sich das transiente Signal aus Ionisationsbeiträgen der Monomer- und der Dimerspezies zusammensetzt (siehe Abbildung 11.9). Weiterhin ist aus den Untersuchungen an isolierten PN-Monomeren bereits bekannt, dass deren Relaxation auf der ps-Zeitskala stattfindet (siehe Kapitel 7.3). Damit kommt es zur Überlagerung der Dynamiken der PN-Monomere und -Dimere innerhalb des transienten Monomer-Ionensignals, womit sich einfache TOF-MS-Experimente nicht zur selektiven Untersuchung des Dimer-Relaxationsverhaltens eignen. Daher musste dafür stattdessen auf aufwendigere, zeitaufgelöste Photoionen-Imaging-Experimente zurückgegriffen werden. Im Rahmen dieser wurden die Moleküle bei 297.1 sowie 283.1 nm angeregt und anschließend mit 351 nm Probe-Photonen ionisiert, wobei das Monomer-Ionensignal mittels der VMI-Methode als Funktion der Verzögerungszeit detektiert wurde. Aus den dadurch erhaltenen kinetischen Energieverteilungen der Monomer-Ionen konnten schließlich die zeitlichen Entwicklungen des transienten Signals im Bereich niedriger ($E_{kin}(Mon) = 0 - 5$ meV) und höherer Translationsenergien ($E_{kin}(Mon) = 5 - 200$ meV) extrahiert werden. Im Energiebereich unterhalb von 5 meV (siehe Abbildung 11.10, grüne Kurven) zeigt das Signal einen schnellen Abfall mit Zeitkonstanten von 23 ($\lambda_{pump} = 297.1$ nm) bzw. 12 ps (283.1 nm). Dies entspricht dem Verhalten, das auch in den Untersuchungen an Phenanthridin-Monomeren beobachtet und deren S_1 -Desaktivierung zugeschrieben wurde (siehe Kapitel 7.3). Da Signale im Bereich höherer Translationsenergien durch fragmentierende Dimer-Ionen zustande kommen, repräsen-

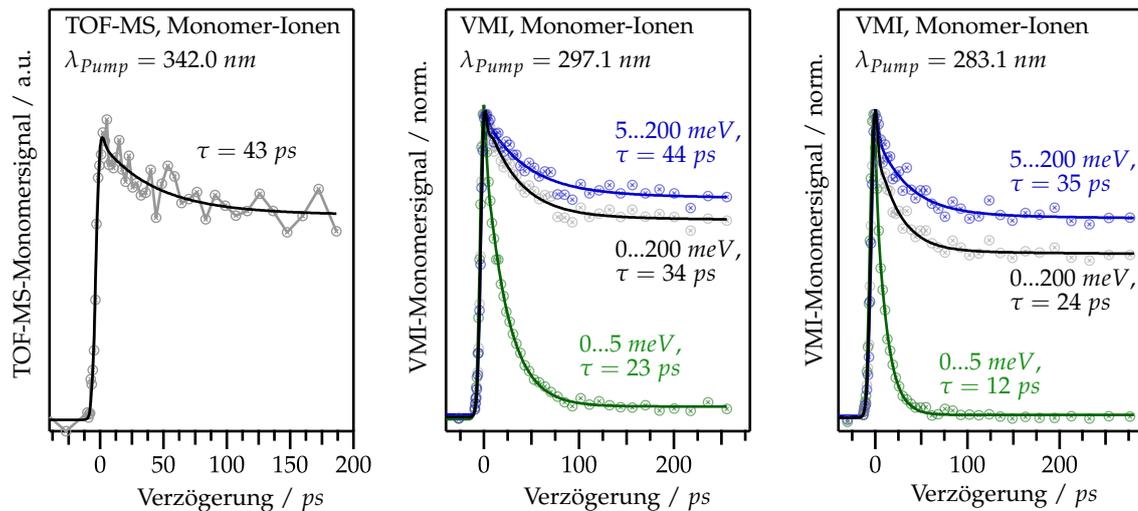


Abbildung 11.10 Links: Zeitliche Entwicklung des TOF-MS-Monomer-Ionensignals nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 342.0 \text{ nm}$ und folgender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Mitte und rechts: Zeitentwicklungen der nach Anregung mit $\lambda_{pump} = 297.1$ bzw. 283.1 nm und erneuter Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen erhaltenen VMI-Monomer-Ionensignale im Bereich verschiedener Translationsenergien.

tiert deren Zeitentwicklung hingegen das Relaxationsverhalten der Dimerspezies. Das aus dem Energiebereich von $5\text{--}200 \text{ meV}$ extrahierte transiente Photoionensignal zeigt einen deutlich langsameren Signalabfall ($\tau = 44$ und 35 ps , siehe Abbildung 11.10, blaue Kurven) sowie die anschließende Ausbildung eines konstanten Signaloffsets. Weiterhin ist am Zeitnullpunkt ein kurzlebiger Gauß-Beitrag, der möglicherweise auf einen schnellen, direkt nach der Photoanregung eintretenden Relaxationsprozess hindeutet, enthalten. Damit ist direkt ersichtlich, dass sich das Relaxationsverhalten der PN-Dimere signifikant von dem der Monomere unterscheidet. Die ebenfalls in Abbildung 11.10 dargestellten schwarzen Zerfallskurven entsprechen der Zeitentwicklung des gesamten transienten Monomer-Ionensignals. Anhand des Verlaufs der Kurven kann festgestellt werden, dass diese eine Überlagerung von Monomer- und Dimer-Beiträgen darstellen und damit weder das Relaxationsverhalten der Monomere, noch das der Dimere in korrekter Weise wiedergeben. Daran wird nochmals deutlich, dass sich einfache TOF-MS-Experimente, in denen ebenfalls lediglich das Gesamtionensignal detektiert werden kann, nicht zur Untersuchung der Dynamiken fragmentierender van-der-Waals-Cluster eignen, sobald verschiedene Spezies zum betrachteten Massenkanal beitragen.

11.3.2 Relaxation des Phenanthridin-Trimers

Aus den in Abbildung 11.9 bereits gezeigten Radialverteilungen ging hervor, dass die PN-Dimere bei der Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen vollständig in monomere Kationen fragmentieren und damit nicht zum transienten Dimer-Ionensignal beitragen. Dieses besteht stattdessen ausschließlich aus Beiträgen fragmentierter Trimer-Moleküle und re-

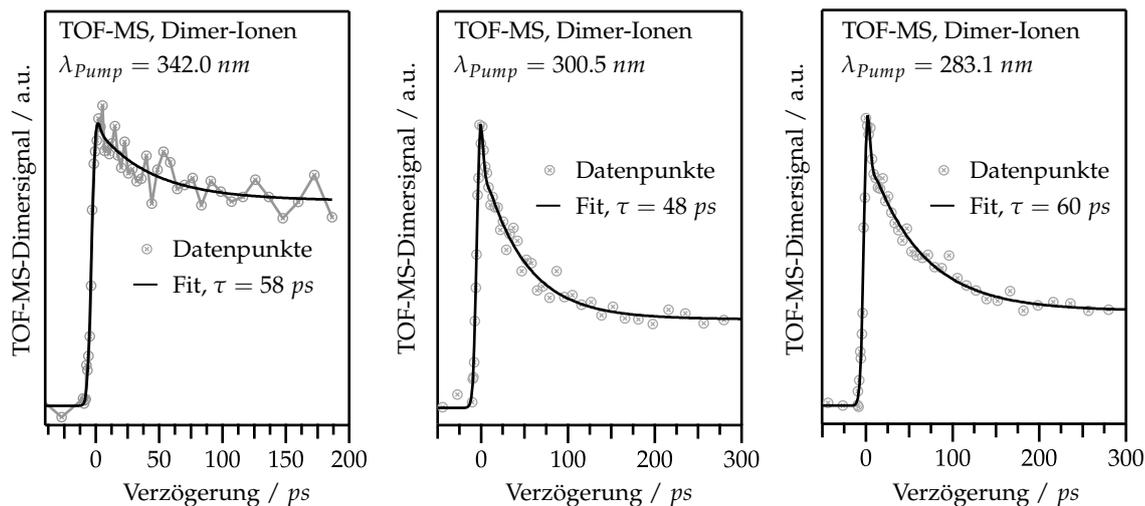


Abbildung 11.11 Zeitliche Entwicklung des transienten Dimer-Ionensignals nach Anregung mit verschiedenen Pump-Wellenlängen und anschließender Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen. Die Zerfallskurven wurden in TOF-MS-Experimenten aufgenommen und repräsentieren das Relaxationsverhalten photoangeregter PN-Trimere.

präsentiert damit deren Relaxationsverhalten. Daher war es möglich, die Relaxation der Trimere im Rahmen von TOF-MS-Experimenten anhand der zeitlichen Entwicklung des transienten Dimer-Ionensignals zu untersuchen. Einige der dadurch erhaltenen Zerfallskurven sind in Abbildung 11.11 dargestellt und zeigen ein von der Anregungswellenlänge relativ unabhängiges Zeitverhalten. Am Zeitnullpunkt kann zunächst ein Gauß-förmiger Signalbeitrag, der möglicherweise auf die Relaxation eines kurzlebigen Zustands schließen lässt, erkannt werden. Anschließend klingt das transiente Signal monoexponentiell ab und verbleibt schließlich auf einem konstanten Signaloffset. Das beobachtete Zeitverhalten ähnelt damit stark dem der Dimerspezies, wenngleich die für die Desaktivierung gefundenen Zeitkonstanten im Falle der Trimere mit $50\text{--}60 \text{ ps}$ etwas größere Werte aufweisen.

11.4 Diskussion

Die im Rahmen der Untersuchungen an PN-Clustern aufgenommenen TOF-Massenspektren offenbarten Signale bis hin zur Masse der Tetramerspezies, wohingegen in den Experimenten an BQ lediglich die Ausbildung von Dimeren beobachtet werden konnte. Dies deutet auf eine höhere Bindungsenergie der Phenanthridin-Multimere hin und liefert möglicherweise bereits einen ersten Hinweis auf eine auf Wasserstoffbrückenbindungen basierende $\text{N} \cdots \text{H}$ -Struktur dieser. Auffällig ist zudem, dass die Dimerspezies von BQ im Zuge einer $[1 + 1]$ -Ionisation eine deutlich stärker ausgeprägte Fragmentation als die PN-Dimerspezies zeigt. Wie Abbildung 11.12 verdeutlicht, könnte eine mögliche Erklärung hierfür ebenfalls eine $\text{N} \cdots \text{H}$ -gebundene Grundzustandsstruktur letzterer darstellen: Im Rahmen des vorgeschlagenen Modells sind sich die Potentialflächen der

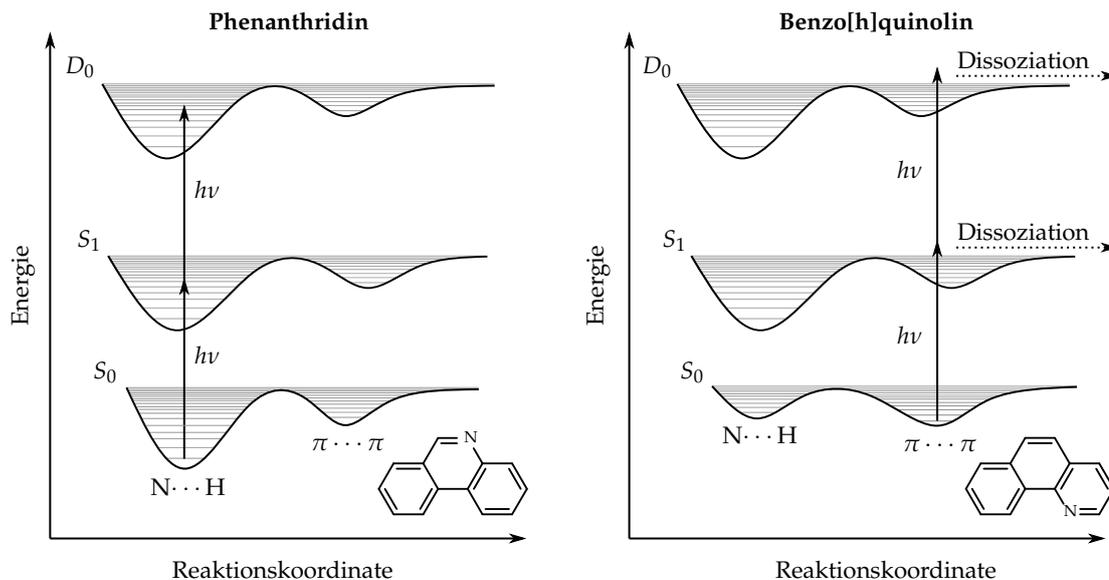


Abbildung 11.12 Schematische Darstellung möglicher Potentialkurven der Grund-, angeregten und ionischen Zustände von BQ- und PN-Dimeren. Eine stärkere Stabilisierung der $N \cdots H$ -Grundzustandsstruktur im Falle der PN-Dimere könnte deren weniger stark ausgeprägte Fragmentation erklären.

PN-Dimere im Grund-, angeregten und kationischen Zustand deutlich ähnlicher als dies in $\pi \cdots \pi$ -gebundenen BQ-Dimeren der Fall ist, womit zur dissoziativen Photoionisation der PN-Dimer-Kationen eine höhere Überschussenergie erforderlich ist. Argumente für einen solchen Unterschied in den Grundzustandsstrukturen der Dimerspezies beider Azaphenanthrene könnten die stärkere Basizität sowie das größere Dipolmoment der PN-Monomere darstellen (siehe Abbildung 11.1). An dieser Stelle sei allerdings angemerkt, dass unterschiedliche Geometrien der Dimere zwar in Einklang mit den experimentellen Befunden stünden, ein eindeutiger Beweis dafür alleine auf Grundlage der vorhandenen Daten jedoch nicht erbracht werden kann. Aus diesem Grund sollten zur weiteren Aufklärung der Geometrien der Multimere beider Azaaromaten sowohl quantenchemische Berechnungen, als auch struktursensitive IR/UV-Experimente durchgeführt werden. Da vor allem die den PN-Monomer- und PN-Dimer-Ionen zugehörigen Massensignale stark in Erscheinung traten, bestand die Möglichkeit, deren kinetische Energieverteilungen in Photoionen-Imaging-Experimenten zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass sich das Monomer-Ionensignal aus Ionisationsbeiträgen der Monomer- und Dimerspezies zusammensetzt, wohingegen im Dimer-Massenkanal Beiträge der Dimer- und Trimerspezies enthalten sind. Während die selektive Untersuchung der Multimere im Rahmen von TOF-MS-Experimenten damit nicht möglich ist, konnten reine Absorptionsspektren beider Spezies durch frequenz aufgelöste VMI-Experimente erhalten werden. Dies verdeutlicht, dass durch VMI-Detektion von Photoionen auch schwach gebundene Clustersysteme untersucht werden können und unterstreicht damit den Vorteil, den die VMI-Technik gegenüber der herkömmlichen TOF-Detektionsmethode bietet. Die beiden Absorptions-

spektralen enthalten jeweils eine schwache Bande bei Energien unterhalb des S_1 -Origins der Monomere sowie einen stärker ausgeprägten Absorptionsbereich ab Anregungswellenlängen von etwa 310 nm. Das Dimer-Spektrum weist in diesem Bereich mehrere gut zu erkennende Banden auf, wohingegen das Absorptionsspektrum der Trimerspezies deutlich verbreitert und eher unstrukturiert ist. Da über die Geometrie der PN-Multimere sowie über deren angeregte Zustände und Oszillatorstärken bisher keine Informationen vorliegen, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch keine Aussage über den Banden zugrundeliegende elektronische Übergänge getroffen werden.

Aufgrund der starken Überlagerung der Absorptionsbanden der PN-Dimere und -Trimere war es nicht möglich, diese in zeitaufgelösten Untersuchungen selektiv anzuregen. Allerdings zeigten weitere VMI-Experimente, dass die Kationen beider Spezies bei der Ionisation mit 351 nm Probe-Photonen vollständig dissoziieren und somit nicht zu den ihnen zugehörigen Massensignalen beitragen. Dadurch konnten die Dynamiken photoangeregter PN-Trimere im Rahmen von TOF-MS-Experimenten, in denen das Zeitverhalten des transienten Dimer-Ionensignals betrachtet wurde, selektiv untersucht werden. Da die Ionisation neutraler Monomere auch unter Expansionsbedingungen, die die Multimerbildung stark begünstigten, nicht vollständig unterdrückt werden konnte, mussten zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens der Dimerspezies hingegen zeitaufgelöste VMI-Experimente am Monomer-Ionensignal durchgeführt werden. In den jeweiligen Studien konnte ein für beide Multimere vergleichbares, von der eingesetzten Anregungswellenlänge unabhängiges Relaxationsverhalten beobachtet werden: Am Zeitnullpunkt bilden die transienten Ionensignale zunächst jeweils einen Gauß-förmigen Signalbeitrag, der möglicherweise auf die initiale Anregung kurzlebiger Zustände hindeutet, aus, bevor anschließend ein monoexponentieller Signalabfall auf einen langlebigen Offset einsetzt. Die dafür gefundenen Zeitkonstanten sind in Tabelle 11.1 aufgelistet und liegen im Falle der Dimerspezies bei etwa 40 ps und im Falle der PN-Trimere bei etwas größeren Werten im Bereich von 50–60 ps. Aufgrund der wenigen Informationen, die über die photophysikalischen Eigenschaften von PN-Multimeren bisher vorliegen, ist eine gesicherte Aussage über dem beobachteten Zeitverhalten zugrundeliegende Relaxationsprozesse zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich. Auffällig ist jedoch, dass das transiente Ionensignal nach der Photoanregung abklingt, wohingegen in Untersuchungen an den Dimeren von Tetracen ($\tau = 62$ ps), Phenanthren ($\tau = 86$ ps) und Benzo[h]quinolin ($\tau = 15$ ps) jeweils ansteigende Signalbeiträge beobachtet wurden. Dies deutet möglicherweise eher auf eine elektronische Desaktivierung photoangeregter PN-Multimere via IC oder ISC als auf strukturelle Relaxationen, wie beispielsweise Excimerbildungen oder Dissoziationen, hin. Allerdings zeigten Experimente an Pyren-Dimeren wiederum,^[335] dass die Ausbildung von Excimerstrukturen auch mit abklingenden transienten Signalen einhergehen kann, sodass deren Verlauf alleine keinen eindeutigen Rückschluss auf zugrundeliegende Desaktivierungsprozesse erlaubt. Zur vollständigen Aufklärung der photophysikalischen

Tabelle 11.1 Auflistung der aus den zeitaufgelösten Untersuchungen an PN-Dimeren und -Trimeren erhaltenen Zeitkonstanten. Die transienten Signale beider Spezies offenbarten am Zeitnullpunkt zudem einen kurzlebigen, Gauß-förmigen Signalbeitrag sowie einen sich bei längeren Verzögerungszeiten ausbildenden Signaloffset (siehe Abbildungen 11.10 und 11.11).

λ_{Pump} / nm	Dimerspezies	Trimerspezies
	τ / ps	τ / ps^c
342.0	43 ^a	52
300.5	–	48
297.1	44 ^b	58
285.1	–	54
283.1	35 ^b	60

^a TOF-Detektion des Monomersignals.

^b VMI-Detektion des Monomersignals.

^c TOF-Detektion des Dimersignals.

Eigenschaften angeregter PN-Multimere sind daher weiterführende Studien, allen voran detaillierte quantenchemische Berechnungen, notwendig. Diese sollen neben der Struktur auch das Absorptions- und Relaxationsverhalten der Dimer- und Trimerspezies von Phenanthridin beleuchten und damit die Interpretation der experimentellen Befunde erleichtern. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen können somit als Startpunkt einer kombinierten Studie aus Theorie und Experiment betrachtet werden.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

»» **D**as erste Ziel der vorliegenden Dissertation bestand darin, ein bereits vorhandenes TOF-MS-Setup dahingehend zu erweitern, um damit *Velocity Map Imaging*-Experimente durchführen zu können. Dies erforderte zunächst die Konzipierung und Programmierung einiger für die Datenaufnahme, -verarbeitung und -analyse benötigter *LabView*-Anwendungen. Anschließend konnten erste Kalibrierexperimente an Methylodid, in denen wichtige experimentelle Parameter ermittelt und optimiert wurden, durchgeführt werden. Außerdem gelang es durch diese, die Messgenauigkeit des Setups auf $\Delta E_{kin}/E_{kin} = 0.7\%$ und dessen Auflösungsvermögen auf $\Delta E_{kin}/E_{kin} = 4.4\%$ zu bestimmen, was im Bereich für VMI-Apparaturen typischer Werte liegt.^[106,412,413] Zur weiteren Überprüfung der Funktionstüchtigkeit des Setups wurde in ersten zeitaufgelösten Experimenten im Folgenden die Desaktivierung des S_1 -Zustands von Pyridin untersucht. Neben der Reproduktion einiger bereits literaturbekannter Resultate^[55] konnten dabei zusätzlich die im Multiphotonen-Ionisationsschritt populierten Rydberg-Zustände identifiziert werden. Insgesamt lieferten die ersten Experimente damit sehr gute Resultate und zeigten, dass sich das neu in Betrieb genommene VMI-Setup hervorragend zur Untersuchung nichtstrahlender Relaxationsprozesse in photoangeregten Molekülen eignet.

Daher konnte anschließend mit Experimenten an verschiedenen, bisher weniger gut untersuchten organischen Aromaten und Heteroaromaten fortgefahren werden. Das Ziel der Studien lag in der Aufklärung der photoinduzierten Dynamiken der Verbindungen, wobei das zur Verfügung stehende *ps*-Lasersystem die Möglichkeit bot, die Desaktivierung elektronisch angeregter Zustände gezielt in Abhängigkeit von deren Schwingungsenergie zu untersuchen. Der darin bestehende Vorteil zeigte sich vor allem in Studien an Tolan und Phenanthridin, deren erste angeregte, optisch aktive Zustände am Origin Lebensdauern im *ns*-Bereich aufweisen, die sich mit zunehmender vibronischer Anregung jedoch auf bis zu 10 *ps* verringern. Als Grund dafür konnten nichtstrahlende Desaktivierungsprozesse, für deren Eintreten eine energetische Barriere überwunden werden muss, identifiziert werden. Während in Tolan nach Photoanregung ein Übergang in einen ($\pi\sigma^*$)-Zustand, der zur Ausbildung einer *trans-bent*-Struktur führt, erfolgt, ist im Falle von Phenanthridin vermutlich ein *El-Sayed*-erlaubter ISC-Übergang in einen $^3(n\pi^*)$ -Zustand für die drasti-

sche Verkürzung der S_1 -Lebensdauer verantwortlich. Ein solcher konnte weder im zu Phenanthridin isomeren Benzo[h]quinolin, noch in dessen PAH-Muttermolekül Phenanthren beobachtet werden, was auf die höhere energetische Lage bzw. die Abwesenheit des mittels ISC populierte $^3(n\pi^*)$ -Zustands in diesen Molekülen zurückgeführt werden kann. In weiteren im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wurden zudem die aromatischen Moleküle Acenaphthylen und 4-(Dimethylamino)benzethin (DMABE) untersucht. Zeitaufgelöste Studien zeigten dabei, dass die Desaktivierung der S_2 -Zustände beider Moleküle auf der *sub-ps*-Zeitskala stattfindet und mit dem vorhandenen Lasersystem daher nicht aufgelöst werden kann. In Acenaphthylen erfolgt die S_2 -Relaxation größtenteils über einen sequentiellen IC-Mechanismus, innerhalb dem der S_1 -Zustand des Moleküls intermediär besetzt wird. Dessen Lebensdauer konnte am Origin auf 380 ps bestimmt werden, fällt mit steigender Schwingungsanregung jedoch auf bis zu 55 ps ab. Für die Desaktivierung des S_2 -Zustands von DMABE konnte hingegen ein paralleles Relaxationsmodell, in dem neben dem S_1 -Zustand ein weiterer elektronisch angeregter Zustand populierte wird, nachgewiesen werden. Bei diesem könnte es sich möglicherweise um einen $(\pi\sigma^*)$ -Zustand, dessen Besetzung die Ausbildung einer *trans-bent*-Geometrie innerhalb der Acetylen-Einheit des Moleküls zur Folge hat, handeln.

Einen weiteren großen Teil der vorliegenden Dissertation nahmen Experimente an van-der-Waals-gebundenen Clustersystemen ein. Im Fokus der Studien standen dabei Moleküle mit ausgedehnten aromatischen π -Systemen, da solche eine hohe Relevanz für verschiedene materialwissenschaftliche Forschungsgebiete besitzen.^[23,174] Ein Beispiel hierfür ist Tetracen, welches als Modellsystem für die Untersuchung von *Singlet Fission*-Prozessen angesehen wird.^[348,349] In Kombination mit nichtadiabatischen *Surface-Hopping*-Simulationen, die von Joscha Hoche aus der Gruppe von Prof. Roland Mitrić durchgeführt wurden, zeigten Experimente an Tetracen-Dimeren, dass nach deren S_2 -Anregung zunächst ein schneller $S_1 \leftarrow S_2$ -Übergang ($\tau \approx 1$ ps), gefolgt von der Ausbildung einer Excimerstruktur, stattfindet. Letztere erfolgt mit einer Zeitkonstante von 62 ps und führt zu einem Anstieg des transienten Ionensignals, wohingegen die Desaktivierung des Excimer-Zustands von einem abklingenden Signalbeitrag mit $\tau = 123$ ps repräsentiert wird. Wenngleich über die weitere Relaxation der Excimerspezies zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Aussage getroffen werden kann, besteht damit die Möglichkeit, dass Excimer-Zustände als Zwischenstufe im SF-Mechanismus isolierter Tetracen-Dimere auftreten. In zeitaufgelösten Experimenten an Phenanthren-Dimeren konnte ebenfalls ein Anstieg des transienten Signals mit einer vergleichbaren Zeitkonstante von $\tau = 86$ ps, der jedoch auf einem konstanten Signalloffset endet, gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass auch Phenanthren-Dimere in der Lage sind, Excimerstrukturen, die im Gegensatz zu denen des Tetracens jedoch deutlich langlebiger sind, auszubilden. Studien an den Dimerespezies der Azaphenanthrene Benzo[h]quinolin und Phenanthridin offenbarten hingegen etwas schnellere Relaxationen mit Zeitkonstanten von 15 bzw. 40 ps. Zudem zeigten beide

Spezies eine stark ausgeprägte Fragmentation, sodass für deren Untersuchung auf die VMI-Detektionmethode zurückgegriffen werden musste. Dadurch wurde deutlich, dass sich Photoionen-Imaging-Experimente hervorragend für Studien an schwach gebundenen Clustersystemen eignen, da diese die Separation verschiedener Signalbeiträge innerhalb eines betrachteten Massenkanals ermöglichen. Eine abschließende Interpretation der Befunde aus den Studien an den Clustern der verschiedenen Phenanthren-Derivate ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich, da bisher keine detaillierten quantenchemischen Rechnungen bezüglich der Struktur sowie dem Absorptions- und Relaxationsverhalten der Multimere vorliegen. Da solche jedoch zeitnah folgen sollen, stellen die vorgestellten Experimente den Startpunkt einer kombinierten Studie aus Theorie und Spektroskopie dar.

Um die Aufklärung des Relaxationsverhaltens organischer Heteroaromaten voranzutreiben, können in Zukunft weitere Vertreter der stickstoffhaltigen Phenanthren-Derivate untersucht werden. Dabei sollte die systematische Variation der Position des Stickstoffatoms die Möglichkeit bieten, deren Einfluss auf die Desaktivierungsmechanismen der Moleküle gezielt zu studieren. Weiterhin können Experimente an doppelt substituierten Azaphenanthrenen durchgeführt und deren Eigenschaften mit denen der bereits untersuchten monosubstituierten Verbindungen verglichen werden. Im Rahmen der Studien an Clustersystemen sollte der nächste Schritt hingegen in der Untersuchung der Multimerspezies verschiedener Azatetracene liegen. Dabei kann in Analogie zu den Experimenten an Phenanthren-Derivaten ebenfalls die Position des Stickstoffatoms variiert und deren Einfluss auf die Bildung und die Eigenschaften der Multimerspezies beleuchtet werden. Die erfolgreiche Implementierung von Photoionen-Imaging-Experimenten sorgt dabei für einen erheblichen Vorteil gegenüber den bisher möglichen TOF-MS-Experimenten und sollte Untersuchungen an van-der-Waals-Aggregaten zukünftig deutlich erleichtern. Zur weiteren Ausdehnung solcher Studien kann außerdem die Erweiterung des bestehenden Setups mit einer Laserdesorptionseinheit ins Auge gefasst werden. Eine solche bietet die Möglichkeit, Multimere großer Moleküle mit hohen Schmelzpunkten, die durch herkömmliche Überschallexpansion nur schwer zugänglich sind, zu erzeugen und spektroskopisch zu untersuchen.^[414,415] Weitere photophysikalische Prozesse, die mit dem vorhandenen VMI-Setup zukünftig beleuchtet werden können, stellen lichtinduzierte Dissoziationsreaktionen dar. Dies zeigte *Lea Bosse* im Rahmen ihrer Masterarbeit,^[416] indem es ihr gelang, die photolytische Spaltung des Eisenkomplexes $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_3$ zu beobachten und auf der *ps*-Zeitskala entstehende Fragmente in Photoelektronen-Imaging-Experimenten nachzuweisen.

SUMMARY AND OUTLOOK

»» **I**n the first part of this thesis an already existing TOF-MS setup was modified in order to enable *Velocity Map Imaging* experiments. Therefore, *LabView* programs for the acquisition, processing and evaluation of the experimental data had to be written. Afterwards, calibration experiments on methyl iodide were carried out to characterize and to optimize important experimental parameters. The experiments yielded values of $\Delta E_{kin}/E_{kin} = 4.4\%$ and $\Delta E_{kin}/E_{kin} = 0.7\%$ for the spectral resolution and the accuracy of the setup, respectively, in good agreement with reported values for typical VMI setups.^[106,412,413] In the next step, time-resolved experiments on the S_1 state deactivation in pyridine were performed in order to further verify the functionality of the setup. In these experiments, several results from literature^[55] could be reproduced and additional information on the Rydberg states being populated during the multiphoton ionization of the molecules were obtained. Thus, the experiments proved the suitability of the setup for investigations on nonradiative deactivation processes in photoexcited molecules and experiments on less well studied systems were carried out in the following.

The goal of these studies was to elucidate the light-induced relaxation mechanisms of selected organic aromatics and heteroaromatics. Due to the spectral bandwidth of the available *ps* laser setup, dynamics of electronically excited states could be studied as a function of their vibronic energy. This advantage became obvious especially in studies on toluene and phenanthridine: In both molecules, the lifetime of the first excited bright state is in the *ns* range at its origin, but drops to around 10 *ps* at higher excitation energies. The reason therefore are nonradiative relaxation processes which can only take place when an energetic barrier is surmounted. In case of toluene, a transition to a ($\pi\sigma^*$) state, leading to the formation of a *trans-bent* structure, was found to occur at higher excitations. In contrast, an *El-Sayed* allowed ISC process to a ($n\pi^*$) triplet state seems to be responsible for the drop of the S_1 state lifetime in phenanthridine. Interestingly, neither in the isomeric azaphenanthrene benzo[h]quinoline, nor in the PAH parent molecule phenanthrene itself, such a behavior was observed. This is attributed to the higher energy of the first excited ($n\pi^*$) triplet state in benzo[h]quinoline and its absence in phenanthrene, respectively. Further experiments presented in this thesis aimed to elucidate the excited-state dynamics of acenaphthylene and 4-(dimethylamino)benzethyne (DMABE). Time-resolved studies

on both molecules revealed S_2 state deactivations on the *sub*-picosecond timescale which thus can not be resolved with the available *ps* laser setup. In acenaphthylene, a subsequent IC relaxation back to the electronic ground state was found to occur upon S_2 excitation and the lifetime of the intermediately populated S_1 state was determined to 380 *ps* at its origin and to 55 *ps* at higher excitation energies. The S_2 state of DMABE relaxes to the S_1 state as well, but in addition, the population of another electronic state, which might possibly be a *trans-bent* ($\pi\sigma^*$) state, was observed.

Another large part of the experimental work within this thesis was covered from studies on van der Waals clusters of different aromatic and heteroaromatic compounds. The investigations focused on molecules with extended π -systems, since those possess photophysical properties with high relevance for various applications in material science.^[23,174] As an example, tetracene dimers can be seen as a prototype for the *singlet fission* process^[348,349] and thus were studied in the scope of this work. In time-resolved experiments, a sequential relaxation with time constants of 62 and 123 *ps* was observed upon excitation of their S_2 state. Based on non-adiabatic *surface hopping* simulations carried out from Joscha Hoche in the group of Prof. Roland Mitrić, the time constants could be assigned to the formation and the following decay of an excimer species. Thus, the excimer state could act as an intermediate in the SF mechanism of isolated tetracene dimers, although no information on its further deactivation are available so far. Interestingly, the formation of the excimer state leads to a rise in the transient ion signal, whereas its deactivation correlates with a decaying contribution. A similar behavior was found in experiments on phenanthrene dimers, which relax to a long-lived electronic state with a rising time constant of 86 *ps*. This indicates that excimer structures are formed upon photoexcitation in phenanthrene dimers as well. However, since their deactivation was not observed on the timescale of the experiment, the phenanthrene excimers seem to possess a much longer lifetime than their tetracene analogues. Studies on the dimeric species of the phenanthrene aza-derivatives benzo[h]quinoline and phenanthridine revealed slightly faster deactivation processes with time constants of 15 and 40 *ps*, respectively. Furthermore, the multimers of both compounds showed strong fragmentations and thus had to be studied via VMI detection. Thereby it became obvious that photoion imaging experiments are an excellent tool for investigations on weakly bound van der Waals clusters, since they allow to distinguish between different signal contributions in a given mass channel. Although the experimental results can not be finally interpreted at the present time due to the lack of detailed quantum chemical calculations, they can nevertheless be seen as starting point for a joint experimental and theoretical study on photoinduced dynamics in clusters of different phenanthrene derivatives.

To expand the studies on nonradiative deactivation processes in organic heteroaromatics, additional experiments on monoaza phenanthrenes can be carried out in the future. Therein, the position of the nitrogen atom can systematically be varied, which should allow to

further elucidate its influence on the light-induced dynamics in azaphenanthrenes. Besides, doubly substituted derivatives could be studied in order to compare their photophysical properties with those of their mono substituted relatives. In terms of the cluster studies, investigations on nitrogen containing derivatives of tetracene should be performed in the next step. As in previous experiments on azaphenanthrene clusters, the position of the nitrogen atom can be varied and consequences on the formation of van der Waals clusters and their photophysical properties can be studied. Since the VMI detection of photoions, which is a powerful tool for investigations on strongly dissociating multimers, was successfully implemented within this work, future studies should be facilitated compared to previously available TOF-MS experiments. In order to widen the range of possible experiments, the extension of the vacuum apparatus with a laser desorption source can be considered in the future as well. This technique allows the formation and investigation of high-order clusters from large molecules with high melting points, which are very hard to access with conventional supersonic jet expansion.^[414,415] Another interesting type of future experiments that can be realized based on the existing VMI setup are studies on photoinduced dissociation reactions. A first experiment in this regard has already been carried out by *Lea Bosse* during her master thesis.^[416] Therein she succeeded in observing the subsequent photolytic cleavage of the iron complex $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_3$ on the *ps* timescale and was able to identify resulting fragments in photoelectron imaging experiments.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Helm, N. Bjerre, M. J. Dyer, D. L. Huestis und M. Saeed, „Images of photoelectrons formed in intense laser fields“, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 70, 3221–3224.
- [2] C. Bordas, F. Paulig, H. Helm und D. L. Huestis, „Photoelectron imaging spectrometry: Principle and inversion method“, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, 67, 2257–2268.
- [3] G. J. Stoney, „LII. On the physical units of nature“, *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag.* **1881**, 11, 381–390.
- [4] G. N. Lewis, „The Conservation of Photons“, *Nature* **1926**, 118, 874–875.
- [5] J. Jäger, *Fotografie und Geschichte*, Campus Verlag, **2009**.
- [6] D. W. Chandler und P. L. Houston, „Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization“, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 1445–1447.
- [7] D. W. Chandler, P. L. Houston und D. H. Parker, „Perspective: Advanced particle imaging“, *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 013601.
- [8] T. Péterfi in *Wissenschaftliche Anwendungen der Photographie*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1933**, Kap. 1, S. 1–9.
- [9] M. Lœwy und P. Puiseux, *Atlas Photographique De La Lune*, Imprimerie Nationale, **1896**.
- [10] W. C. Röntgen, „On a new kind of rays“, *Science* **1896**, 3, 227–231.
- [11] K. Doi, „Computer-aided diagnosis in medical imaging: historical review, current status and future potential“, *Comput. Med. Imaging Graph.* **2007**, 31, 198–211.
- [12] W. S. Boyle und G. E. Smith, „Charge Coupled Semiconductor Devices“, *Bell Syst. Tech. J.* **1970**, 49, 587–593.
- [13] A. T. J. B. Eppink und D. H. Parker, „Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen“, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68, 3477–3484.
- [14] M. N. R. Ashfold, N. H. Nahler, A. J. Orr-Ewing, O. P. J. Vieuxmaire, R. L. Toomes, T. N. Kitsopoulos, I. A. Garcia, D. A. Chestakov, S.-M. Wu und D. H. Parker, „Imaging the dynamics of gas phase reactions“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 26–53.

- [15] C. S. Lehmann, N. B. Ram, I. Powis und M. H. M. Janssen, „Imaging photoelectron circular dichroism of chiral molecules by femtosecond multiphoton coincidence detection“, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 234307.
- [16] D. M. Neumark, „Slow Electron Velocity-Map Imaging of Negative Ions: Applications to Spectroscopy and Dynamics“, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13287–13301.
- [17] A. Bodi, M. Johnson, T. Gerber, Z. Gengeliczki, B. Sztáray und T. Baer, „Imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy with velocity focusing electron optics“, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 034101.
- [18] J. J. Lin, J. Zhou, W. Shiu und K. Liu, „Application of time-sliced ion velocity imaging to crossed molecular beam experiments“, *Rev. Sci. Instrum.* **2003**, *74*, 2495–2500.
- [19] G. Sarma, S. Marinakis, J. J. ter Meulen, D. H. Parker und K. G. McKendrick, „Inelastic scattering of hydroxyl radicals with helium and argon by velocity-map imaging“, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 985–989.
- [20] M. Lebeck, J. C. Houver und D. Dowek, „Ion-electron velocity vector correlations in dissociative photoionization of simple molecules using electrostatic lenses“, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 1866–1874.
- [21] D. H. Parker und A. T. J. B. Eppink, „Photoelectron and photofragment velocity map imaging of state-selected molecular oxygen dissociation/ionization dynamics“, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2357–2362.
- [22] H.-C. Schmitt, „Deaktivierungsprozesse in isolierten aromatischen Heterocyclen und Pyrenen“, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2017**.
- [23] J. E. Anthony, „Functionalized Acenes and Heteroacenes for Organic Electronics“, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028–5048.
- [24] J.-M. Nunzi, „Organic photovoltaic materials and devices“, *C. R. Phys.* **2002**, *3*, 523–542.
- [25] J. M. Lim, P. Kim, M.-C. Yoon, J. Sung, V. Dehm, Z. Chen, F. Würthner und D. Kim, „Exciton delocalization and dynamics in helical π -stacks of self-assembled perylene bisimides“, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 388–397.
- [26] A. Stolow, „Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Polyatomic Molecules“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 89–119.
- [27] A. Stolow, A. E. Bragg und D. M. Neumark, „Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy“, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1719–1758.
- [28] T. Suzuki, „Femtosecond time-resolved Photoelectron Imaging“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *57*, 555–592.

- [29] A. M. Ellis, M. Feher und T. G. Wright in *Electronic and Photoelectron Spectroscopy: Fundamentals and Case Studies*, Cambridge University Press, **2005**, Kap. 2, S. 7–11.
- [30] A. M. Ellis, M. Feher und T. G. Wright in *Electronic and Photoelectron Spectroscopy: Fundamentals and Case Studies*, Cambridge University Press, **2005**, Kap. 7, S. 51–64.
- [31] J. I. Steinfeld in *Molecules and Radiation: An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy*, Dover Publications, **2005**, Kap. 1, S. 1–38.
- [32] W. Demtröder in *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**, Kap. 2, S. 5–39.
- [33] N. J. Turro in *Molecular Photochemistry*, W. A. Benjamin, **1965**, Kap. 3, S. 21–43.
- [34] M. Born und R. Oppenheimer, „Zur Quantentheorie der Molekeln“, *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457–484.
- [35] J. Franck und E. G. Dymond, „Elementary processes of photochemical reactions“, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, 21, 536–542.
- [36] E. Condon, „A Theory of Intensity Distribution in Band Systems“, *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1182–1201.
- [37] J. M. Hollas in *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **1995**, Kap. 9, S. 317–368.
- [38] N. J. Turro in *Molecular Photochemistry*, W. A. Benjamin, **1965**, Kap. 4, S. 44–92.
- [39] M. N. R. Ashfold, G. A. King, D. Murdock, M. G. D. Nix, T. A. A. Oliver und A. G. Sage, „ $\pi\sigma^*$ excited states in molecular photochemistry“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 1218–1238.
- [40] G. M. Roberts und V. G. Stavros, „The role of $\pi\sigma^*$ states in the photochemistry of heteroaromatic biomolecules and their subunits: insights from gas-phase femtosecond spectroscopy“, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1698–1722.
- [41] M. N. R. Ashfold, B. Cronin, A. L. Devine, R. N. Dixon und M. G. D. Nix, „The Role of $\pi\sigma^*$ Excited States in the Photodissociation of Heteroaromatic Molecules“, *Science* **2006**, 312, 1637–1640.
- [42] N. J. Turro in *Molecular Photochemistry*, W. A. Benjamin, **1965**, Kap. 2, S. 10–20.
- [43] N. Hush, A. Cheung und P. Hilton, „Binding energies of π - and “lone-pair”-levels in mono- and diaza-phenanthrenes and anthracenes: An He(I) photoelectron spectroscopic study“, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1975**, 7, 385–400.
- [44] M. Kasha, „Characterization of electronic transitions in complex molecules“, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14–19.
- [45] D. S. McClure, „Triplet-Singlet Transitions in Organic Molecules. Lifetime Measurements of the Triplet State“, *J. Chem. Phys.* **1949**, 17, 905–913.

- [46] M. Karelson und M. C. Zerner, „On the ($n\pi^*$) blue shift accompanying solvation“, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9405–9406.
- [47] J. W. Sidman, „Electronic Transitions Due To Nonbonding Electrons Carbonyl, Aza-Aromatic, And Other Compounds“, *Chem. Rev.* **1958**, *58*, 689–713.
- [48] K. Innes, I. Ross und W. R. Moomaw, „Electronic states of azabenzenes and azanaphthalenes: A revised and extended critical review“, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *132*, 492–544.
- [49] J. Michl und M. Klessinger in *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH Publishers, **1995**, Kap. 5, S. 243–308.
- [50] T. A. Stephenson und S. A. Rice, „Vibrational state dependence of radiationless processes in $^1B_{2u}$ benzene“, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 1073–1082.
- [51] K. G. Spears und S. A. Rice, „Study of the Lifetimes of Individual Vibronic States of the Isolated Benzene Molecule“, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5561–5581.
- [52] T. J. Penfold, R. Spesyvtsev, O. M. Kirkby, R. S. Minns, D. S. N. Parker, H. H. Fielding und G. A. Worth, „Quantum dynamics study of the competing ultrafast intersystem crossing and internal conversion in the “channel 3” region of benzene“, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 204310.
- [53] R. S. Minns, D. S. N. Parker, T. J. Penfold, G. A. Worth und H. H. Fielding, „Competing ultrafast intersystem crossing and internal conversion in the “channel 3” region of benzene“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15607–15615.
- [54] D. Parker, R. Minns, T. Penfold, G. Worth und H. Fielding, „Ultrafast dynamics of the S_1 excited state of benzene“, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *469*, 43–47.
- [55] M. Tsubouchi und T. Suzuki, „Femtosecond Photoelectron Imaging on Pyridine: Ultrafast Electronic Dephasing from the S_1 ($n\pi^*$) State and Rydberg State Energetics“, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10897–10903.
- [56] I. Yamazaki, K. Sushida und H. Baba, „Vapor-phase fluorescence emissions of pyridine and its methyl derivatives: Excitation-energy dependence of nonradiative electronic relaxation“, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 381–387.
- [57] I. Yamazaki, T. Murao, K. Yoshihara, M. Fujita, K. Sushida und H. Baba, „Picosecond fluorescence decays from vibrational levels in the S_1 ($n\pi^*$) state of pyridine vapor“, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *92*, 421–424.
- [58] R. B. Cundall und L. C. Pereira, „Solvent effects on relaxation of the $^1B_{2u}$ state of benzene“, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *18*, 371–374.
- [59] K. Sushida, M. Fujita, T. Takemura und H. Baba, „Phosphorescence and its characteristics in pyridine vapor“, *Chem. Phys.* **1984**, *88*, 221–228.

- [60] M. Bixon und J. Jortner, „Intramolecular Radiationless Transitions“, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 715–726.
- [61] G. D. Gillispie, „An energy-gap correlation of internal conversion rates“, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63*, 193–198.
- [62] W. Siebrand, „Mechanism of Radiationless Triplet Decay in Aromatic Hydrocarbons and the Magnitude of the Franck-Condon Factors“, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 4055–4057.
- [63] R. Englman und J. Jortner, „The energy gap law for radiationless transitions in large molecules“, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164.
- [64] R. A. Marcus, „Nonadiabatic processes involving quantum-like and classical-like coordinates with applications to nonadiabatic electron transfers“, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4494–4500.
- [65] M. Etinski und C. M. Marian, „Overruling the energy gap law: fast triplet formation in 6-azauracil“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15665–15671.
- [66] C. M. Marian, „Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules“, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 187–203.
- [67] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel und C. M. Marian, „Spin-Vibronic Mechanism for Intersystem Crossing“, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975–7025.
- [68] W. Siebrand, „Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. I. Calculation of Franck-Condon Factors“, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 440–447.
- [69] W. Siebrand, „Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. II. Triplet-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons“, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2411–2422.
- [70] W. Siebrand und D. F. Williams, „Radiationless Transitions in Polyatomic Molecules. III. Anharmonicity, Isotope Effects, and Singlet-to-Ground-State Transitions in Aromatic Hydrocarbons“, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1860–1871.
- [71] M. A. El-Sayed, „Spin-Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics“, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834–2838.
- [72] J. B. Birks in *Photophysics of aromatic molecules*, Wiley-Interscience, **1970**, Kap. 5, S. 142–192.
- [73] S. P. McGlynn, M. J. Reynolds, G. W. Daigre und N. D. Christodoyeas, „The external heavy-atom spin-orbital coupling effect. III. Phosphorescence spectra and lifetimes of externally perturbed naphthalenes“, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2499–2505.
- [74] B. Stevens und B. Algar, „Intersystem crossing yields in anthanthrene and perylene from photosensitised peroxidation“, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 219–220.

- [75] A. Cannizzo, A. M. Blanco-Rodríguez, A. El Nahhas, J. Šebera, S. Záliš, A. Vlček und M. Chergui, „Femtosecond Fluorescence and Intersystem Crossing in Rhenium(I) Carbonyl-Bipyridine Complexes“, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8967–8974.
- [76] M. Mitsui, Y. Ohshima und O. Kajimoto, „Structure and Dynamics of 9(10H)-Acridone and Its Hydrated Clusters. III. Microscopic Solvation Effects on Nonradiative Dynamics“, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 8660–8670.
- [77] J. J. Cavaleri, K. Prater und R. M. Bowman, „An investigation of the solvent dependence on the ultrafast intersystem crossing kinetics of xanthone“, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 495–502.
- [78] T. Matsumoto, M. Sato und S. Hirayama, „Intersystem crossing in 9-carbonyl derivatives of anthracene“, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *13*, 13–15.
- [79] R. A. Vogt, C. Reichardt und C. E. Crespo-Hernández, „Excited-State Dynamics in Nitro-Naphthalene Derivatives: Intersystem Crossing to the Triplet Manifold in Hundreds of Femtoseconds“, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 6580–6588.
- [80] C. E. Crespo-Hernández, G. Burdzinski und R. Arce, „Environmental Photochemistry of Nitro-PAHs: Direct Observation of Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitro-pyrene“, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6313–6319.
- [81] J. S. Zugazagoitia, C. X. Almora-Díaz und J. Peon, „Ultrafast Intersystem Crossing in 1-Nitronaphthalene. An Experimental and Computational Study“, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 358–365.
- [82] C. Reichardt, R. A. Vogt und C. E. Crespo-Hernández, „On the origin of ultrafast nonradiative transitions in nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons: Excited-state dynamics in 1-nitronaphthalene“, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224518.
- [83] H. Satzger, B. Schmidt, C. Root, W. Zinth, B. Fierz, F. Krieger, T. Kiefhaber und P. Gilch, „Ultrafast Quenching of the Xanthone Triplet by Energy Transfer: New Insight into the Intersystem Crossing Kinetics“, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10072–10079.
- [84] S. Perun, J. Tatchen und C. M. Marian, „Singlet and Triplet Excited States and Intersystem Crossing in Free-Base Porphyrin: TDDFT and DFT/MRCI Study“, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 282–292.
- [85] J. Tatchen, N. Gilka und C. M. Marian, „Intersystem crossing driven by vibronic spin-orbit coupling: a case study on psoralen“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5209–5221.
- [86] D. R. Yarkony, „Diabolical conical intersections“, *Rev. Mod. Phys.* **1996**, *68*, 985–1013.

- [87] J. von Neumann und E. Wigner, „Über das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen.“, *Phys. Z.* **1929**, *30*, 467–470.
- [88] E. Teller, „The Crossing of Potential Surfaces.“, *J. Phys. Chem.* **1937**, *41*, 109–116.
- [89] J. Michl in *Photochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1974**, Kap. 1, S. 1–59.
- [90] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Köppel, *Conical Intersections*, World Scientific, **2004**.
- [91] S. Gozem, A. I. Krylov und M. Olivucci, „Conical Intersection and Potential Energy Surface Features of a Model Retinal Chromophore: Comparison of EOM-CC and Multireference Methods“, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 284–292.
- [92] M. Barbatti, A. J. A. Aquino, J. J. Szymczak, D. Nachtigallová, P. Hobza und H. Lischka, „Relaxation mechanisms of UV-photoexcited DNA and RNA nucleobases“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 21453–21458.
- [93] C. Z. Bisgaard, H. Satzger, S. Ullrich und A. Stolow, „Excited-State Dynamics of Isolated DNA Bases: A Case Study of Adenine“, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 101–110.
- [94] F. Bernardi, M. Olivucci und M. A. Robb, „Potential energy surface crossings in organic photochemistry“, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 321–328.
- [95] B. E. Kohler, „Octatetraene photoisomerization“, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 41–54.
- [96] M. S. Schuurman und A. Stolow, „Dynamics at Conical Intersections“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2018**, *69*, 427–450.
- [97] G. A. Worth und L. S. Cederbaum, „Beyond Born-Oppenheimer: Molecular Dynamics Through a Conical Intersection“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, *55*, 127–158.
- [98] W. Domcke und D. R. Yarkony, „Role of Conical Intersections in Molecular Spectroscopy and Photoinduced Chemical Dynamics“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 325–352.
- [99] X. Ma, M. Wenzel, H.-C. Schmitt, M. Flock, E. Reusch, R. Mitrić, I. Fischer und T. Brixner, „Disentangling the photochemistry of benzocyclobutenedione“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 15434–15444.
- [100] P. Rudolf, J. Buback, J. Aulbach, P. Nürnberger und T. Brixner, „Ultrafast Multisequential Photochemistry of 5-Diazo Meldrum’s Acid“, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15213–15222.
- [101] J. S. Baskin, T. S. Rose und A. H. Zewail, „Picosecond IVR dynamics of *p*-difluorobenzene and *p*-fluorotoluene in a molecular beam: Comparison with chemical timing data“, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1458–1459.

- [102] K. W. Holtzclaw und C. S. Parmenter, „Chemical timing 3. The picosecond dynamics of intramolecular vibrational redistribution from 11 levels in S_1 *p*-difluorobenzene vapor“, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 1099–1118.
- [103] A. K. King, S. M. Bellm, C. J. Hammond, K. L. Reid, M. Towrie und P. Matousek, „Picosecond time-resolved photoelectron spectroscopy as a means of elucidating mechanisms of intramolecular vibrational energy redistribution in electronically excited states of small aromatic molecules“, *Mol. Phys.* **2005**, *103*, 1821–1827.
- [104] J. M. Smith, C. Lakshminarayan und J. L. Knee, „Picosecond measurements of vibrational dynamics using pump–probe laser photoelectron spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4475–4476.
- [105] X. Song, C. W. Wilkerson, J. Lucia, S. Pauls und J. P. Reilly, „Direct observation of time-dependent intramolecular vibrational relaxation in jet-cooled *p-n*-alkylanilines by laser photoelectron spectroscopy“, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *174*, 377–384.
- [106] K. L. Reid, „Picosecond time-resolved photoelectron spectroscopy as a means of gaining insight into mechanisms of intramolecular vibrational energy redistribution in excited states“, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 607–628.
- [107] T. Baer und W. L. Hase in *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, **1996**, Kap. 4, S. 67–107.
- [108] P. M. Felker und A. H. Zewail, „Dynamics of intramolecular vibrational energy redistribution (IVR). II. Excess energy dependence“, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 2975–2993.
- [109] D. Boyall und K. L. Reid, „Modern studies of intramolecular vibrational energy redistribution“, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 223–232.
- [110] K. F. Freed und A. Nitzan, „Intramolecular vibrational energy redistribution and the time evolution of molecular fluorescence“, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4765–4778.
- [111] A. Kantrowitz und J. Grey, „A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical“, *Rev. Sci. Instrum.* **1951**, *22*, 328–332.
- [112] G. B. Kistiakowsky und W. P. Slichter, „A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part II. Experimental“, *Rev. Sci. Instrum.* **1951**, *22*, 333–337.
- [113] A. M. Ellis, M. Feher und T. G. Wright in *Electronic and Photoelectron Spectroscopy: Fundamentals and Case Studies*, Cambridge University Press, **2005**, Kap. 8, S. 67–74.
- [114] W. Demtröder in *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2007**, Kap. 9, S. 369–397.
- [115] R. E. Smalley, L. Wharton und D. H. Levy, „Molecular optical spectroscopy with supersonic beams and jets“, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 139–145.

- [116] J. M. Hollas in *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, **1995**, Kap. 7, S. 182–271.
- [117] I. V. Hertel und W. Radloff, „Ultrafast dynamics in isolated molecules and molecular clusters“, *Rep. Prog. Phys.* **2006**, *69*, 1897–2003.
- [118] J. R. Lakowicz, I. Gryczynski, H. Malak und Z. Gryczynski, „Two-Color Two-Photon Excitation of Fluorescence“, *Photochem. Photobiol.* **1996**, *64*, 632–635.
- [119] F. Metz, M. Robey, E. Schlag und F. Dörr, „Vibronic coupling and the duschinsky effect in benzene“, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *51*, 8–12.
- [120] L. Koziol, V. A. Mozhayskiy, B. J. Braams, J. M. Bowman und A. I. Krylov, „Ab Initio Calculation of the Photoelectron Spectra of the Hydroxycarbene Diradicals“, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7802–7809.
- [121] H. Rinneberg, J. Neukammer, G. Jönsson, H. Hieronymus, A. König und K. Vietzke, „Rydberg-Zustände mit hohen Hauptquantenzahlen in äußeren Feldern“, *Phys. Bl.* **1986**, *42*, 347–352.
- [122] F. Merkt, „Molecules in high Rydberg states“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 675–709.
- [123] J. L. Gosselin und P. M. Weber, „Rydberg Fingerprint Spectroscopy: A New Spectroscopic Tool with Local and Global Structural Sensitivity“, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4899–4904.
- [124] W. Cheng, C. L. Evans, N. Kuthirummal und P. M. Weber, „A 9 eV superexcited state of 1,3-cyclohexadiene revealed by double resonance ionization photoelectron spectroscopy“, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 405–410.
- [125] C. P. Schick und P. M. Weber, „Ultrafast Dynamics in Superexcited States of Phenol“, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3725–3734.
- [126] C. P. Schick und P. M. Weber, „Ultrafast Dynamics in the Three-Photon, Double-Resonance Ionization of Phenol via the S₂ Electronic State“, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3735–3740.
- [127] H. H. Fielding und G. A. Worth, „Using time-resolved photoelectron spectroscopy to unravel the electronic relaxation dynamics of photoexcited molecules“, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 309–321.
- [128] T. Koopmans, „Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms“, *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- [129] G. Wu, P. Hockett und A. Stolow, „Time-resolved photoelectron spectroscopy: from wavepackets to observables“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 18447–18467.

- [130] V. Blanchet, M. Z. Zgierski und A. Stolow, „Electronic continua in time-resolved photoelectron spectroscopy. I. Complementary ionization correlations“, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1194–1205.
- [131] M. Schmitt, S. Lochbrunner, J. P. Shaffer, J. J. Larsen, M. Z. Zgierski und A. Stolow, „Electronic continua in time-resolved photoelectron spectroscopy. II. Corresponding ionization correlations“, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1206–1213.
- [132] B. J. Whitaker in *Imaging in Molecular Dynamics*, Cambridge University Press, **2003**, Kap. 3, S. 65–113.
- [133] W. C. Wiley und I. H. McLaren, „Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution“, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150–1157.
- [134] B. J. Whitaker in *Imaging in Molecular Dynamics*, Cambridge University Press, **2003**, Kap. 2, S. 20–64.
- [135] J. Cooper und R. N. Zare, „Angular Distribution of Photoelectrons“, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 942–943.
- [136] K. L. Reid, „Photoelectron Angular Distributions“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 397–424.
- [137] E. Bohl, B. Mignolet, J. O. Johansson, F. Remacle und E. E. B. Campbell, „Low-lying Rydberg states of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and cyclic alkanes“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 24090–24099.
- [138] E. Snyder, J. Purnell, S. Wei, S. Buzzza und A. Castleman, „Real-time dynamics of ammonia clusters excited through the \tilde{A} state: formation of the protonated cluster ions“, *Chem. Phys.* **1996**, *207*, 355–366.
- [139] J. Purnell, S. Wei, S. A. Buzzza und A. W. Castleman, „Formation of protonated ammonia clusters probed by a femtosecond laser“, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12530–12534.
- [140] A. J. R. Heck und D. W. Chandler, „Imaging Techniques for the Study of Chemical Reaction Dynamics“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 335–372.
- [141] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules*, Cambridge University Press, **1993**.
- [142] R. A. Marcus, „Unimolecular Dissociations and Free Radical Recombination Reactions“, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 359–364.
- [143] F. Mazzoni, M. Pasquini, G. Pietraperzia und M. Becucci, „Binding energy determination in a π -stacked aromatic cluster: the anisole dimer“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11268–11274.

- [144] J. R. Gascooke und W. D. Lawrance, „Translational Energy Distributions for Dissociation of the van der Waals Cation Species $(\text{C}_6\text{H}_6\cdots\text{Ar}_n)^+$ ($n = 1, 2$) Measured by Velocity Map Imaging“, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10328–10335.
- [145] C. Schon, „Spektroskopie an substituierten [2.2]Paracyclophanen“, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2011**.
- [146] T. Gerbich, „Pikosekunden-Zeitaufgelöste Deaktivierungsprozesse in isolierten Molekülen - Fluorenon, NDCA, Me-NI und NTDCA“, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [147] J. L. Wiza, „Microchannel plate detectors“, *Nucl. Instrum. Methods* **1979**, *162*, 587–601.
- [148] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam und H. Reisler, „Reconstruction of Abel-transformable images: The Gaussian basis-set expansion Abel transform method“, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 2634–2642.
- [149] G. A. Garcia, L. Nahon und I. Powis, „Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion“, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4989–4996.
- [150] J. Giegerich, „Aufbau eines bildgebenden Spektrometers und Programmierung der Auslesesoftware“, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2010**.
- [151] J. Köhler, „Dynamik der angeregten Zustände Bor-haltiger π -Systeme und Donor-substituierter Truxenone“, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2011**.
- [152] J. Snellenburg, S. Laptinok, R. Seger, K. Mullen und I. H. M. van Stokkum, „Glotaran: A Java-Based Graphical User Interface for the R Package TIMP“, *J. Stat. Softw.* **2012**, *49*, 1–22.
- [153] I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen und R. van Grondelle, „Global and target analysis of time-resolved spectra“, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **2004**, *1657*, 82–104.
- [154] M. R. Dobber, W. J. Buma und C. A. de Lange, „Resonance enhanced multiphoton ionization photoelectron spectroscopy on nanosecond and picosecond time scales of Rydberg states of methyl iodide“, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 836–853.
- [155] A. Gedanken, M. B. Robin und Y. Yafet, „The methyl iodide multiphoton ionization spectrum with intermediate resonance in the A-band region“, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4798–4808.
- [156] M. Chachisvilis und A. H. Zewail, „Femtosecond Dynamics of Pyridine in the Condensed Phase: Valence Isomerization by Conical Intersections“, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7408–7418.

- [157] S. Felps, P. Hochmann, P. Brint und S. P. McGlynn, „Molecular Rydberg transitions: The lowest-energy Rydberg transitions of *s*-type in CH₃X and CD₃X, X = Cl, Br, and I“, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *59*, 355–379.
- [158] J. D. Scott, W. S. Felps, G. L. Findley und S. P. McGlynn, „Molecular Rydberg transitions. XII. Magnetic circular dichroism of methyl iodide“, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 4678–4687.
- [159] J. F. J. Todd, „Recommendations for nomenclature and symbolism for mass spectroscopy“, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1541–1566.
- [160] T. Schultz und I. Fischer, „Time-resolved photoelectron spectroscopy of the allyl radical: The lifetimes of the ultraviolet bands“, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5812–5822.
- [161] Y. Mochizuki, K. Kaya und M. Ito, „SVL fluorescence and duschinskii effect in the S₁ state of pyridine“, *Chem. Phys.* **1981**, *54*, 375–382.
- [162] K. Enomoto, J. A. LaVerne, S. Seki und S. Tagawa, „Formation and Decay of the Triplet Excited State of Pyridine“, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9874–9879.
- [163] C. Utsunomiya, T. Kobayashi und S. Nagakura, „Photoelectron Angular Distribution Measurements for Some Pyridines“, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 3482–3484.
- [164] J. Lorentzon, M. P. Fölscher und B. O. Roos, „A theoretical study of the electronic spectra of pyridine and phosphabenzene“, *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 67–81.
- [165] R. E. Turner, V. Vaida, C. A. Molini, J. O. Berg und D. H. Parker, „The multiphoton ionization spectra of pyridine and pyrazine“, *Chem. Phys.* **1978**, *28*, 47–54.
- [166] I. C. Walker, M. H. Palmer und A. Hopkirk, „The electronic states of the azines. II. Pyridine, studied by VUV absorption, near-threshold electron energy loss spectroscopy and *ab initio* multi-reference configuration interaction calculations“, *Chem. Phys.* **1990**, *141*, 365–378.
- [167] C. F. Dion und E. R. Bernstein, „On the low-lying Rydberg states of azabenzenes“, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4907–4913.
- [168] J. K. Song, M. Tsubouchi und T. Suzuki, „Femtosecond photoelectron imaging on pyrazine: Spectroscopy of 3*s* and 3*p* Rydberg states“, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8810–8818.
- [169] T. Suzuki, L. Wang und M. Tsubouchi, „Femtosecond Photoelectron Imaging on Pyrazine: [1 + 2′]-REMPI of Deuterated Pyrazine“, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5764–5769.
- [170] M. Tsubouchi, B. J. Whitaker und T. Suzuki, „Femtosecond Photoelectron Imaging on Pyrazine: S₁ → T₁ Intersystem Crossing and Rotational Coherence Transfer“, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6823–6835.

- [171] S. Japar und D. A. Ramsay, „Triplet-singlet absorption in pyridine“, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 5832–5833.
- [172] T. Suzuki und B. J. Whitaker, „Non-adiabatic effects in chemistry revealed by time-resolved charged-particle imaging“, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *20*, 313–356.
- [173] R. A. Livingstone, J. O. F. Thompson, M. Iljina, R. J. Donaldson, B. J. Sussman, M. J. Paterson und D. Townsend, „Time-resolved photoelectron imaging of excited state relaxation dynamics in phenol, catechol, resorcinol, and hydroquinone“, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 184304.
- [174] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho und J. Cornil, „Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 5804–5809.
- [175] S. Günes, H. Neugebauer und N. S. Sariciftci, „Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells“, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338.
- [176] W. Brütting, J. Frischeisen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz und C. Mayr, „Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling“, *Phys. Status Solidi A* **2013**, *210*, 44–65.
- [177] S. D. Dimitrov, B. C. Schroeder, C. B. Nielsen, H. Bronstein, Z. Fei, I. McCulloch, M. Heeney und J. R. Durrant, „Singlet Exciton Lifetimes in Conjugated Polymer Films for Organic Solar Cells“, *Polymers* **2016**, *8*, 14, 1–12.
- [178] M. Flock, M.-P. Herbert und I. Fischer, „The excited-state structure and photophysics of isolated acenaphthylene“, *Chem. Phys.* **2018**, *515*, 744–749.
- [179] M. Flock, L. Bosse, D. Kaiser, B. Engels und I. Fischer, „A time-resolved photoelectron imaging study on isolated tolane: observation of the biradicalic 1A_u state“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 13157–13164.
- [180] C. Devadoss, P. Bharathi und J. S. Moore, „Energy Transfer in Dendritic Macromolecules: Molecular Size Effects and the Role of an Energy Gradient“, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9635–9644.
- [181] S. Swallen, R. Kopelman, J. Moore und C. Devadoss, „Dendrimer photoantenna supermolecules: energetic funnels, exciton hopping and correlated excimer formation“, *J. Mol. Struct.* **1999**, *485-486*, 585–597.
- [182] M. T. Greiner und Z.-H. Lu, „Thin-film metal oxides in organic semiconductor devices: their electronic structures, work functions and interfaces“, *NPG Asia Mater.* **2013**, *5*, e55, 1–16.
- [183] J. Zaumseil und H. Sirringhaus, „Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors“, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296–1323.

- [184] J. Cornil, J.-L. Brédas, J. Zaumseil und H. Sirringhaus, „Ambipolar Transport in Organic Conjugated Materials“, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1791 – 1799.
- [185] H. Usta, A. Facchetti und T. J. Marks, „*n*-Channel Semiconductor Materials Design for Organic Complementary Circuits“, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 501 – 510.
- [186] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu und D. Zhu, „Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics“, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208 – 2267.
- [187] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu und J. Cornil, „Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture“, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971 – 5004.
- [188] Q. Miao, „Ten Years of N-Heteropentacenes as Semiconductors for Organic Thin-Film Transistors“, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541 – 5549.
- [189] V. Lami, D. Leibold, P. Fassel, Y. J. Hofstetter, D. Becker-Koch, P. Biegger, F. Paulus, P. E. Hopkinson, M. Adams, U. H. F. Bunz, S. Huettner, I. Howard, A. A. Bakulin und Y. Vaynzof, „N-Heteroacenes as a New Class of Non-Fullerene Electron Acceptors for Organic Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices“, *Sol. RRL.* **2017**, *1*, 1700053.
- [190] U. H. F. Bunz, „The Larger Linear N-Heteroacenes“, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676 – 1686.
- [191] U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner und M. Schaffroth, „Large N-Heteroacenes: New Tricks for Very Old Dogs?“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810 – 3821.
- [192] U. H. F. Bunz und J. Freudenberg, „N-Heteroacenes and N-Heteroarenes as N-Nanocarbon Segments“, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1575 – 1587.
- [193] T. Gerbich, J. Herterich, J. Köhler und I. Fischer, „Time-Domain Study of the S_3 State of 9-Fluorenone“, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 1397 – 1402.
- [194] 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“, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6006 – 6016.
- [195] T. Gerbich, H.-C. Schmitt, I. Fischer, R. Mitrić und J. Petersen, „Dynamics of Isolated 1,8-Naphthalimide and N-Methyl-1,8-naphthalimide: An Experimental and Computational Study“, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 2089 – 2095.
- [196] H.-C. Schmitt, M. Flock, E. Welz, B. Engels, H. Schneider, U. Radius und I. Fischer, „Electronic Structure and Excited-State Dynamics of an Arduengo-Type Carbene and its Imidazolone Oxidation Product“, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3084 – 3090.

- [197] J. Köhler, P. Hemberger, I. Fischer, G. Piani und L. Poisson, „Ultrafast Dynamics of Isolated Fluorenone“, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14249 – 14253.
- [198] B. Maliszewska-Kordybach, „Sources, Concentrations, Fate and Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Environment. Part A: PAHs in Air“, *Pol. J. Environ. Stud.* **1999**, *8*, 131 – 136.
- [199] C. V. de Souza und S. M. Correa, „Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil“, *Fuel* **2016**, *185*, 925 – 931.
- [200] S. M. Correa und G. Arbilla, „Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust“, *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 6821 – 6826.
- [201] R. Boschi, E. Clar und W. Schmidt, „Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. III. The effect of nonplanarity in sterically overcrowded aromatic hydrocarbons“, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4406 – 4418.
- [202] J. Szczepanski und M. Vala, „Laboratory evidence for ionized polycyclic aromatic hydrocarbons in the interstellar medium“, *Nature* **1993**, *363*, 699 – 701.
- [203] G. C. Sloan, T. L. Hayward, L. J. Allamandola, J. D. Bregman, B. DeVito und D. M. Hudgins, „Direct Spectroscopic Evidence for Ionized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Interstellar Medium“, *Astrophys. J.* **1999**, *513*, 165 – 168.
- [204] A. M. Mebel, A. Landera und R. I. Kaiser, „Formation Mechanisms of Naphthalene and Indene: From the Interstellar Medium to Combustion Flames“, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 901 – 926.
- [205] F. Salama, „PAHs in Astronomy - A Review“, *Proc. Int. Astron. Union* **2008**, *4*, 357 – 366.
- [206] P. Ehrenfreund und S. B. Charnley, „Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth“, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2000**, *38*, 427 – 483.
- [207] A. G. G. M. Tielens, „Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules“, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2008**, *46*, 289 – 337.
- [208] M. D. Watson, A. Fechtenkötter und K. Müllen, „Big Is Beautiful - “Aromaticity” Revisited from the Viewpoint of Macromolecular and Supramolecular Benzene Chemistry“, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267 – 1300.
- [209] J. Wu, W. Pisula und K. Müllen, „Graphenes as Potential Material for Electronics“, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718 – 747.
- [210] I. Fernández, „Understanding the reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons and related compounds“, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3769 – 3779.
- [211] H. W. Offen und D. T. Phillips, „Fluorescence Lifetimes of Aromatic Hydrocarbons under Pressure“, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 3995 – 3997.

- [212] U. Laor und P. K. Ludwig, „Fluorescence Lifetimes of Vibronic States of Naphthalene Vapor in the Region of Excitation from 3080-2150 Å“, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1054 – 1057.
- [213] M. Stockburger, H. Gattermann und W. Klusmann, „Spectroscopic studies on naphthalene in the vapor phase. II. Fluorescence quantum yields from single vibronic levels in the first excited singlet state-behavior of higher excited singlet states“, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4529 – 4540.
- [214] C. Reylé und P. Bréchnac, „Fluorescence of jet-cooled naphthalene: Emission spectra, lifetimes and quantum yields“, *Eur. Phys. J. D* **2000**, *8*, 205 – 210.
- [215] B. F. Plummer, M. J. Hopkinson und J. H. Zoeller, „Dual wavelength fluorescence from acenaphthylene and derivatives in fluid media“, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6779 – 6781.
- [216] B. Dick und G. Hohlneicher, „Two-photon spectroscopy of the low-lying singlet states of naphthalene and acenaphthene“, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *84*, 471 – 478.
- [217] R. D. Gordon und R. F. Yang, „The electronic spectrum of acenaphthylene“, *J. Mol. Spectrosc.* **1970**, *34*, 266 – 283.
- [218] E. Heilbronner, J.-P. Weber, J. Michl und R. Zahradník, „The electronic spectra of acenaphthylene and fluoranthene“, *Theor. Chim. Acta* **1966**, *6*, 141 – 158.
- [219] R. Livingston und K. S. Wei, „Reversible photochemical dimerization of acenaphthylene. I. Reaction in liquid solutions“, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 541 – 547.
- [220] A. Bree, C. Y. Fan und B. A. Kydd, „The polarized absorption spectra of acenaphthylene“, *Spectrochim. Acta Part A* **1969**, *25*, 1375 – 1380.
- [221] T. Cao und S. E. Webber, „Photodegradation of acenaphthylene polymers in dilute solutions“, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *47*, 113 – 126.
- [222] A. Samanta und R. W. Fessenden, „Sensitized and heavy atom induced production of acenaphthylene triplet: a laser flash photolysis study“, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5823 – 5827.
- [223] A. Samanta, C. Devadoss und R. W. Fessenden, „Picosecond time-resolved absorption and emission studies of the singlet excited states of acenaphthylene“, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7106 – 7110.
- [224] A. Samanta, „Direct evidence for intersystem crossing involving higher excited states of acenaphthylene“, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7427 – 7429.
- [225] J. Banisaukas, J. Szczepanski, J. Eyler, M. Vala, S. Hirata, M. Head-Gordon, J. Oomens, G. Meijer und G. von Helden, „Vibrational and Electronic Spectroscopy of Acenaphthylene and Its Cation“, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 782 – 793.

- [226] A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer und J. Pontis, „Structure électronique, propriétés physico-chimiques et chimiques de l'acénaphthylène, du fluoranthène et de composés apparentés“, *J. Chim. Phys.* **1951**, *48*, 359–367.
- [227] E. W. Thulstrup und J. Michl, „Electronic states of acenaphthylene. Linear dichroism in stretched polyethylene and magnetic circular dichroism“, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4533–4540.
- [228] J. W. Kenney, D. A. Herold, J. Michl und J. Michl, „Magnetic circular dichroism of cyclic π -electron systems. 16. Derivatives of acenaphthylene“, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6884–6887.
- [229] K. Seibold, R. Zahradnik und H. Labhart, „Untersuchung des UV-Spektrums von Acenaphthylen durch Beobachtung des durch ein elektrisches Feld induzierten Dichroismus“, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 805–809.
- [230] J. Koutecký, P. Hochman und J. Michl, „Calculation of Electronic Spectra of Nonalternant Conjugated Hydrocarbons by the Semiempirical Method of Limited Configuration Interaction“, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2439–2456.
- [231] R. Zahradník, „Electronic Structure and Properties of Non-Alternant Hydrocarbons“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 1039–1050.
- [232] J. E. Bloor, B. R. Gilson und N. Brearley, „A comparative study of SCFMO calculations on alternant and nonalternant hydrocarbons“, *Theor. Chim. Acta* **1967**, *8*, 35–53.
- [233] J. Michl, „Acenaphthylene and pleiadiene (cyclohepta[de]naphthalene): a case of approximate orbital and state cross-pairing“, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4546–4549.
- [234] J. Michl und J. F. Muller, „Nonalternant hydrocarbons: a classification of excited states in acenaphthylene and pleiadiene (cyclohepta[de]naphthalene) families“, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4550–4553.
- [235] W. I. Ferree und B. F. Plummer, „Photochemical heavy-atom effect. IV. External and internal heavy-atom effects upon the reaction of acenaphthylene with cyclopentadiene“, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6709–6717.
- [236] D. O. Cowan und R. L. E. Drisko, „Photochemical reactions. V. Photodimerization of acenaphthylene. Heavy-atom solvent effects“, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6281–6285.
- [237] A. D. Becke, „Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange“, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [238] M. J. Frisch, J. A. Pople und J. S. Binkley, „Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets“, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.

- [239] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman und D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.01*, **2009**.
- [240] P. F. H. Schwab, M. D. Levin und J. Michl, „Molecular Rods. 1. Simple Axial Rods“, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1863–1934.
- [241] J. M. Tour, „Molecular Electronics. Synthesis and Testing of Components“, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791–804.
- [242] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett und J. M. Tour, „Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device“, *Science* **1999**, *286*, 1550–1552.
- [243] N. Fuentes, A. Martín-Lasanta, L. Álvarez de Cienfuegos, M. Ribagorda, A. Parra und J. M. Cuerva, „Organic-based molecular switches for molecular electronics“, *Nanoscale* **2011**, *3*, 4003–4014.
- [244] D. Holten, D. F. Bocian und J. S. Lindsey, „Probing Electronic Communication in Covalently Linked Multiporphyrin Arrays. A Guide to the Rational Design of Molecular Photonic Devices“, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 57–69.
- [245] R. Ziessel, G. Ulrich, A. Haefele und A. Harriman, „An Artificial Light-Harvesting Array Constructed from Multiple Bodipy Dyes“, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11330–11344.
- [246] E. Y. Poliakov, V. Chernyak, S. Tretiak und S. Mukamel, „Exciton-scaling and optical excitations of self-similar phenylacetylene dendrimers“, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8161–8175.
- [247] R. Kopelman, M. Shortreed, Z.-Y. Shi, W. Tan, Z. Xu, J. S. Moore, A. Bar-Haim und J. Klafter, „Spectroscopic Evidence for Excitonic Localization in Fractal Antenna Supermolecules“, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1239–1242.

- [248] C. Ferrante, U. Kensy und B. Dick, „Does diphenylacetylene (tolan) fluoresce from its second excited singlet state? Semiempirical MO calculations and fluorescence quantum yield measurements“, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13457–13463.
- [249] A. Shimojima und H. Takahashi, „*Ab initio* study of geometries and force fields of diphenylacetylene in the ground state, radical cation, radical anion, and lowest excited triplet state“, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9103–9112.
- [250] M. Krämer, U. H. F. Bunz und A. Dreuw, „Comprehensive Look at the Photochemistry of Tolane“, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 946–953.
- [251] M. Z. Zgierski und E. C. Lim, „Nature of the “dark” state in diphenylacetylene and related molecules: state switch from the linear $\pi\pi^*$ state to the bent $\pi\sigma^*$ state“, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 352–355.
- [252] Y. Amatatsu und M. Hosokawa, „Theoretical Study on the Photochemical Behavior of Diphenylacetylene in the Low-Lying Excited States“, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10238–10244.
- [253] C. Robertson und G. Worth, „Modelling the non-radiative singlet excited state isomerization of diphenylacetylene: A vibronic coupling model“, *Chem. Phys.* **2018**, *510*, 17–29.
- [254] R. C. Henson und E. D. Owen, „Temperature dependence of the primary processes in the photolysis of diphenylacetylene in solution“, *Chem. Commun.* **1967**, 153–154.
- [255] L. B. Clark, „Singlet state symmetries of diphenylacetylene“, *Chem. Phys.* **1974**, *5*, 484–487.
- [256] S. Elbel, K. Lienert, A. Krebs und T. D. Heindirk, „Photoelektronenspektren von Phenylethinen, I. Phenylethin - Mustersonde für Substituenteneffekte“, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, *1981*, 1785–1797.
- [257] M. Gutmann, M. Gudipati, P. F. Schoenart und G. Hohlneicher, „Electronic spectra of matrix-isolated tolan: site selective one- and two-photon spectra“, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2433–2442.
- [258] T. Suzuki, M. Nakamura, T. Isozaki und T. Ikoma, „“Dark” Excited States of Diphenylacetylene Studied by Nonresonant Two-Photon Excitation Optical-Probing Photoacoustic Spectroscopy“, *Int. J. Thermophys.* **2012**, *33*, 2046–2054.
- [259] Y. Hirata, T. Okada, N. Mataga und T. Nomoto, „Picosecond time-resolved absorption spectrum measurements of the higher excited singlet state of diphenylacetylene in the solution phase“, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6559–6563.
- [260] H. Hiura und H. Takahashi, „Time-resolved resonance Raman spectroscopy of diphenylacetylene: structures and dynamics of the lowest excited triplet state, radical cation, and radical anion“, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8909–8915.

- [261] K. Okuyama, M. C. R. Cockett und K. Kimura, „Observation of torsional motion in the ground-state cation of jet-cooled tolane by two-color threshold photoelectron spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1649 – 1654.
- [262] K. Okuyama, T. Hasegawa, M. Ito und N. Mikami, „Electronic spectra of tolan in a supersonic free jet: large-amplitude torsional motion“, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1711 – 1716.
- [263] D. R. Borst, S. G. Chou und D. W. Pratt, „Identification of the light-absorbing states in tolane with potential relevance to self-similar phenylacetylene dendrimers“, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343*, 289 – 295.
- [264] T.-a. Ishibashi und H.-o. Hamaguchi, „The central C-C bond stretch frequencies and structure of S_2 and S_1 diphenylacetylene in solution studied by picosecond time-resolved CARS spectroscopy“, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 551 – 555.
- [265] T.-a. Ishibashi und H.-o. Hamaguchi, „Structure and Dynamics of S_2 and S_1 Diphenylacetylene in Solution Studied by Picosecond Time-Resolved CARS Spectroscopy“, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2263 – 2269.
- [266] T.-a. Ishibashi, H. Okamoto und H.-o. Hamaguchi, „Picosecond transient infrared spectra and structure of S_1 diphenylacetylene in solution“, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 212 – 218.
- [267] T. Nomoto, T.-a. Ishibashi, H. Okamoto und H.-o. Hamaguchi, „Structure of the S_1 state of diphenylacetylene as studied by time-resolved CARS and infrared spectroscopy“, *J. Mol. Struct.* **2005**, *735-736*, 197 – 202.
- [268] J. Saltiel und V. K. R. Kumar, „Photophysics of Diphenylacetylene: Light from the “Dark State”“, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 10548 – 10558.
- [269] J.-D. Chai und M. Head-Gordon, „Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615 – 6620.
- [270] T. H. Dunning, „Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen“, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007 – 1023.
- [271] Z. Chernia, T. Livneh, I. Pri-Bar und J. Koresh, „Mode assignment for linear phenyl acetylene sequence: phenylacetylene, diphenylacetylene and 1,4-di(phenylethynyl)-benzene“, *Vib. Spectrosc.* **2001**, *25*, 119 – 131.
- [272] G. Baranović, L. Colombo und D. Skare, „A valence force field for phenylalkynes: Part II. Fundamental frequencies of phenylacetylene and tolane and molecular conformation of tolane in solution“, *J. Mol. Struct.* **1986**, *147*, 275 – 300.

- [273] F. Merkt, A. Osterwalder, R. Seiler, R. Signorell, H. Palm, H. Schmutz und R. Gunzinger, „High Rydberg states of argon: Stark effect and field-ionization properties“, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1998**, *31*, 1705–1724.
- [274] T. Ishikawa, T. Noro und T. Shoda, „Theoretical study on the photoisomerization of azobenzene“, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7503–7512.
- [275] F. Weigend, „Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [276] R. A. Kendall, T. H. Dunning und R. J. Harrison, „Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions“, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [277] K. Andersson, P. Malmqvist und B. O. Roos, „Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function“, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218–1226.
- [278] M. Z. Zgierski, T. Fujiwara und E. C. Lim, „Role of the $\pi\sigma^*$ State in Molecular Photophysics“, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 506–517.
- [279] J. Segarra-Martí und P. B. Coto, „A theoretical study of the intramolecular charge transfer in 4-(dimethylamino)-benzethyne“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 25642–25648.
- [280] M. Z. Zgierski und E. C. Lim, „The role of $\pi\sigma^*$ state in intramolecular electron-transfer dynamics of 4-dimethylaminobenzonitrile and related molecules“, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2462–2465.
- [281] M. Z. Zgierski und E. C. Lim, „Electronic and vibrational spectra of the low-lying $\pi\sigma^*$ state of 4-dimethylaminobenzonitrile: Comparison of theoretical predictions with experiment“, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 111103.
- [282] J.-K. Lee, T. Fujiwara, W. G. Kofron, M. Z. Zgierski und E. C. Lim, „The low-lying $\pi\sigma^*$ state and its role in the intramolecular charge transfer of aminobenzonitriles and aminobenzethyne“, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164512.
- [283] T. Gustavsson, P. B. Coto, L. Serrano-Andrés, T. Fujiwara und E. C. Lim, „Do fluorescence and transient absorption probe the same intramolecular charge transfer state of 4-(dimethylamino)benzonitrile?“, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 031101.
- [284] T. Fujiwara, M. Z. Zgierski und E. C. Lim, „The role of the $\pi\sigma^*$ state in intramolecular charge transfer of 4-(dimethylamino)benzonitrile“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6779–6783.

- [285] P. B. Coto, L. Serrano-Andrés, T. Gustavsson, T. Fujiwara und E. C. Lim, „Intramolecular charge transfer and dual fluorescence of 4-(dimethylamino)benzotrile: ultrafast branching followed by a two-fold decay mechanism“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15182–15188.
- [286] J. P. Maier und D. W. Turner, „Steric inhibition of resonance studied by molecular photoelectron spectroscopy. Part 3. - Anilines, phenols and related compounds“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1973**, *69*, 521–531.
- [287] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz und W. Rettig, „Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures“, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4032.
- [288] E. Lippert, W. Lüder, F. Moll, W. Nägele, H. Boos, H. Prigge und I. Seibold-Blankenstein, „Umwandlung von Elektronenanregungsenergie“, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 695–703.
- [289] A. L. Sobolewski und W. Domcke, „Promotion of intramolecular charge transfer in dimethylamino derivatives: twisting versus acceptor-group rehybridization“, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 119–127.
- [290] A. L. Sobolewski, W. Sudholt und W. Domcke, „*Ab initio* Investigation of Reaction Pathways for Intramolecular Charge Transfer in Dimethylanilino Derivatives“, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2716–2722.
- [291] K. A. Zachariasse, M. Grobys und E. Tauer, „Absence of dual fluorescence with 4-(dimethylamino) phenylacetylene. A comparison between experimental results and theoretical predictions“, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *274*, 372–382.
- [292] K. A. Zachariasse, T. Yoshihara und S. I. Druzhinin, „Picosecond and Nanosecond Fluorescence Decays of 4-(Dimethylamino)phenylacetylene in Comparison with Those of 4-(Dimethylamino)benzotrile. No Evidence for Intramolecular Charge Transfer and a Nonfluorescing Intramolecular Charge-Transfer State“, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6325–6333.
- [293] N. Chattopadhyay, C. Serpa, M. M. Pereira, J. Seixas de Melo, L. G. Arnaut und S. J. Formosinho, „Intramolecular Charge Transfer of *p*-(Dimethylamino)benzethyne: A Case of Nonfluorescent ICT State“, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10025–10030.
- [294] T. Fujiwara, J.-K. Lee, M. Z. Zgierski und E. C. Lim, „Photophysical and spectroscopic manifestations of the low-lying $\pi\sigma^*$ state of 4-(dimethylamino)benzethyne: solvent-polarity dependence of fluorescence and excited-state absorptions“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2475–2479.
- [295] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski und G. A. Petersson, „A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies“, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2822–2827.

- [296] J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski und G. A. Petersson, „A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method“, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 6532–6542.
- [297] A. K. Lemmens, D. B. Rap, J. M. M. Thunnissen, B. Willemsen und A. M. Rijs, „Polycyclic aromatic hydrocarbon formation chemistry in a plasma jet revealed by IR-UV action spectroscopy“, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 269, 1–7.
- [298] J. A. Warren, J. M. Hayes und G. J. Small, „Vibronic activity in the laser jet spectra of phenanthrene“, *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 323–336.
- [299] N. Thantu und P. M. Weber, „Resonant two photon ionization of phenanthrene via its transient S_2 state“, *Z. Phys. D: At. mol. clusters.* **1993**, *28*, 191–194.
- [300] F. Salama, C. Joblin und L. J. Allamandola, „Electronic absorption spectroscopy of matrix-isolated polycyclic aromatic hydrocarbon cations. II. The phenanthrene cation ($C_{14}H_{10}^+$) and its 1-methyl derivative“, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10252–10262.
- [301] J. Piest, J. Oomens, J. Bakker, G. von Helden und G. Meijer, „Vibrational spectroscopy of gas-phase neutral and cationic phenanthrene in their electronic groundstates“, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, *57*, 717–735.
- [302] Y. Kowaka, T. Yamanaka und M. Baba, „Electronic, vibrational, and rotational structures in the S_0 1A_1 and S_1 1A_1 states of phenanthrene“, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154301.
- [303] N. Ohta und H. Baba, „Electronic spectra and intramolecular dynamics of phenanthrene in a supersonic free jet“, *Mol. Phys.* **1986**, *59*, 921–939.
- [304] A. Amirav, M. Sonnenschein und J. Jortner, „Statistical-limit line broadening in the S_2 state of phenanthrene in supersonic jets“, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5593–5596.
- [305] A. J. Huneycutt, R. N. Casaes, B. J. McCall, C.-Y. Chung, Y.-P. Lee und R. J. Saykally, „Infrared Cavity Ringdown Spectroscopy of Jet-Cooled Polycyclic Aromatic Hydrocarbons“, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 321–326.
- [306] F. Huisken, G. Rouillé, Y. Carpentier, M. Steglich und T. Henning, „Absorption Spectroscopy of Astrophysically Relevant Molecules in Supersonic Jets“, *AIP Conf. Proc.* **2011**, *1333*, 819–824.
- [307] J. W. Hager und S. C. Wallace, „Two-laser photoionization supersonic jet mass spectrometry of aromatic molecules“, *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 5–10.
- [308] F. Salama, G. A. Galazutdinov, J. Krełowski, L. Biennier, Y. Beletsky und I.-O. Song, „Polycyclic aromatic hydrocarbons and the diffuse interstellar bands: a survey“, *Astrophys. J.* **2011**, *728*, *154*, 1–8.

- [309] S. Bejaoui und F. Salama, „Cavity ring down spectroscopy of cold neutral phenanthrene and phenanthridine in supersonic jets“, *AIP Adv.* **2019**, *9*, 085021.
- [310] E. Cané, A. Miani, P. Palmieri, R. Tarroni und A. Trombetti, „The gas-phase infrared spectra of phenanthrene-*h*₁₀ and phenanthrene-*d*₁₀“, *Spectrochim. Acta Part A* **1997**, *53*, 1839 – 1851.
- [311] J. Prochorow, I. Deperasińska und O. Morawski, „Fluorescence excitation and fluorescence spectra of jet-cooled acridine molecules: acridine dimer formation and structure“, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 24 – 30.
- [312] J. Prochorow, I. Deperasińska und O. Morawski, „Laser-induced emission spectroscopy of acridine cooled in a supersonic jet: the role of dimers and hydrogen-bonding in photophysics of acridine“, *J. Mol. Struct.* **2000**, *555*, 97 – 106.
- [313] I. Deperasińska und J. Prochorow, „Spectroscopy and Photophysics of Monoazaphenanthrenes II. *Ab initio* Analysis of Molecular Parameters and Electronic Spectra“, *Acta Phys. Pol. A* **2003**, *104*, 601 – 613.
- [314] M. Baba, T. Katori, M. Kawabata, S. Kunishige und T. Yamanaka, „S₁ and S₂ States of Linear and Zigzag Cata-Condensed Hydrocarbons“, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 13524 – 13530.
- [315] J. R. Platt, „Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons“, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 484 – 495.
- [316] J. Prochorow, I. Deperasińska und Y. Stepanenko, „Fluorescence excitation and fluorescence spectra of jet-cooled phenanthridine and 7,8-benzoquinoline“, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 239 – 246.
- [317] I. Deperasińska, J. Prochorow und Y. Stepanenko, „Fluorescence Spectra of 7,8-Benzoquinoline Isolated in the Supersonic Jet Expansion - An *Ab Initio* Analysis“, *Acta Phys. Pol. A* **2004**, *106*, 535 – 545.
- [318] C. Harthcock, J. Zhang und W. Kong, „Zero Kinetic Energy Photoelectron Spectroscopy of Benzo[h]quinoline“, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11997 – 12004.
- [319] Q. U. Mai-Jiao und H. Rong-Xing, „Vibrationally Resolved Electronic Spectra of 7,8-Benzoquinoline: Franck-Condon Simulation Including Herzberg-Teller and Duschinsky Effects“, *Chin. J. Struct. Chem.* **2019**, *38*, 1707 – 1717.
- [320] M. Norek, J. Dresner und J. Prochorow, „Spectroscopy and Photophysics of Monoazaphenanthrenes I. Absorption and Fluorescence Spectra of Phenanthridine and 7,8-Benzoquinoline“, *Acta Phys. Pol. A* **2003**, *104*, 425 – 439.
- [321] M. Norek, B. Kozankiewicz und J. Prochorow, „Spectroscopy and Photophysics of Monoazaphenanthrenes III. Luminescence of Phenanthridine and 7,8-benzoquinoline in Crystalline State“, *Acta Phys. Pol. A* **2004**, *106*, 77 – 94.

- [322] C. J. Marzzacco, G. Deckey, R. Colarulli, G. Siuzdak und A. M. Halpern, „Excited-state protonation and photophysical properties of azaphenanthrenes“, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2935–2939.
- [323] M. K. Kesharwani, B. Brauer und J. M. L. Martin, „Frequency and Zero-Point Vibrational Energy Scale Factors for Double-Hybrid Density Functionals (and Other Selected Methods): Can Anharmonic Force Fields Be Avoided?“, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 1701–1714.
- [324] A. Kellmann, „Intersystem crossing and internal conversion quantum yields of acridine in polar and nonpolar solvents“, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1195–1198.
- [325] V. Sundstrom, P. M. Rentzepis und E. C. Lim, „Electronic relaxation of acridine as studied by picosecond spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4287–4293.
- [326] L. J. Noe, E. O. Degenkolb und P. M. Rentzepis, „Dependence of radiationless relaxation in acridine on solvent using picosecond spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 4435–4438.
- [327] M. Nakamizo, „The fluorescence spectrum of benzo(f)quinoline“, *Spectrochim. Acta* **1966**, *22*, 2039–2053.
- [328] T. Förster und K. Kasper, „Ein Konzentrationsumschlag der Fluoreszenz des Pyrens“, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 976–980.
- [329] J. B. Birks, „Excimers“, *Rep. Prog. Phys.* **1975**, *38*, 903–974.
- [330] B. Stevens in *Advances in Photochemistry*, John Wiley & Sons, **1971**, Kap. 4, S. 161–226.
- [331] H. Saigusa und E. C. Lim, „Excimer Formation in van der Waals Dimers and Clusters of Aromatic Molecules“, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 171–178.
- [332] W. T. Yip und D. H. Levy, „Excimer/Exciplex Formation in van der Waals Dimers of Aromatic Molecules“, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11539–11545.
- [333] M. Miyazaki und M. Fujii, „Real time observation of the excimer formation dynamics of a gas phase benzene dimer by picosecond pump–probe spectroscopy“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25989–25997.
- [334] F. Piuze, I. Dimicoli, M. Mons, P. Millié, V. Brenner, Q. Zhao, B. Soep und A. Tramer, „Spectroscopy, dynamics and structures of jet formed anthracene clusters“, *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 123–147.
- [335] J. Hoche, H.-C. Schmitt, A. Humeniuk, I. Fischer, R. Mitrić und M. I. S. Röhr, „The mechanism of excimer formation: an experimental and theoretical study on the pyrene dimer“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 25002–25015.

- [336] H.-C. Schmitt, I. Fischer, L. Ji, J. Merz, T. B. Marder, J. Hoche, M. I. S. Röhr und R. Mitrić, „Isolated 2-hydroxypyrene and its dimer: a frequency- and time-resolved spectroscopic study“, *New J. Chem.* **2020**, Advance Article.
- [337] H. Saigusa und E. Lim, „Photoionization of naphthalene clusters via excimer formation“, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 410–415.
- [338] J. Zheng, J. Peng, Y. Xie, Y. Long, X. Ning und Z. Lan, „Study of the exciton dynamics in perylene bisimide (PBI) aggregates with symmetrical quasiclassical dynamics based on the Meyer-Miller mapping Hamiltonian“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 18192–18204.
- [339] R. E. Cook, B. T. Phelan, R. J. Kamire, M. B. Majewski, R. M. Young und M. R. Wasielewski, „Excimer Formation and Symmetry-Breaking Charge Transfer in Cofacial Perylene Dimers“, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 1607–1615.
- [340] C. Kaufmann, W. Kim, A. Nowak-Król, Y. Hong, D. Kim und F. Würthner, „Ultrafast Exciton Delocalization, Localization, and Excimer Formation Dynamics in a Highly Defined Perylene Bisimide Quadruple π -Stack“, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4253–4258.
- [341] N. V. Korovina, N. F. Pompetti und J. C. Johnson, „Lessons from intramolecular singlet fission with covalently bound chromophores“, *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 040904.
- [342] M. B. Smith und J. Michl, „Recent Advances in Singlet Fission“, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *64*, 361–386.
- [343] B. J. Walker, A. J. Musser, D. Beljonne und R. H. Friend, „Singlet exciton fission in solution“, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1019–1024.
- [344] H. Marciniak, M. Fiebig, M. Huth, S. Schiefer, B. Nickel, F. Selmaier und S. Lochbrunner, „Ultrafast Exciton Relaxation in Microcrystalline Pentacene Films“, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 176402.
- [345] D. Beljonne, H. Yamagata, J. L. Brédas, F. C. Spano und Y. Olivier, „Charge-Transfer Excitations Steer the Davydov Splitting and Mediate Singlet Exciton Fission in Pentacene“, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 226402.
- [346] C. E. Miller, M. R. Wasielewski und G. C. Schatz, „Modeling Singlet Fission in Rylene and Diketopyrrolopyrrole Derivatives: The Role of the Charge Transfer State in Superexchange and Excimer Formation“, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10345–10350.
- [347] C. B. Dover, J. K. Gallaher, L. Frazer, P. C. Tapping, A. J. Petty, M. J. Crossley, J. E. Anthony, T. W. Kee und T. W. Schmidt, „Endothermic singlet fission is hindered by excimer formation“, *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 305–310.

- [348] X. Feng und A. I. Krylov, „On couplings and excimers: lessons from studies of singlet fission in covalently linked tetracene dimers“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 7751–7761.
- [349] N. V. Korovina, J. Joy, X. Feng, C. Feltenberger, A. I. Krylov, S. E. Bradforth und M. E. Thompson, „Linker-Dependent Singlet Fission in Tetracene Dimers“, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10179–10190.
- [350] D. C. Lührs, R. Knochenmuss und I. Fischer, „Excited-state proton transfer in 1-naphthol(NH₃)_n clusters: Wavelength-dependence of the picosecond pump–probe spectra“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4335–4340.
- [351] H. Saigusa und E. C. Lim, „Picosecond photodissociation study of the excimer formation in van der Waals dimers of aromatic molecules“, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 65–70.
- [352] H. Saigusa, S. Sun und E. C. Lim, „Excimer formation dynamics in pure and mixed naphthalene clusters“, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 9072–9080.
- [353] H. Saigusa, S. Sun und E. C. Lim, „Size and excess vibrational energy dependence of excimer formation in naphthalene clusters“, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2083–2088.
- [354] M. B. Smith und J. Michl, „Singlet Fission“, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.
- [355] W. Shockley und H. J. Queisser, „Detailed Balance Limit of Efficiency of *p-n* Junction Solar Cells“, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
- [356] M. C. Hanna und A. J. Nozik, „Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers“, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 074510.
- [357] M. Einzinger, T. Wu, J. F. Kompalla, H. L. Smith, C. F. Perkinson, L. Nienhaus, S. Wieghold, D. N. Congreve, A. Kahn, M. G. Bawendi und M. A. Baldo, „Sensitization of silicon by singlet exciton fission in tetracene“, *Nature* **2019**, *571*, 90–94.
- [358] K. Miyata, F. S. Conrad-Burton, F. L. Geyer und X.-Y. Zhu, „Triplet Pair States in Singlet Fission“, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4261–4292.
- [359] R. C. Johnson und R. E. Merrifield, „Effects of Magnetic Fields on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Anthracene Crystals“, *Phys. Rev. B* **1970**, *1*, 896–902.
- [360] M. W. B. Wilson, A. Rao, K. Johnson, S. Gélinas, R. di Pietro, J. Clark und R. H. Friend, „Temperature-Independent Singlet Exciton Fission in Tetracene“, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16680–16688.
- [361] M. J. Y. Tayebjee, R. G. C. R. Clady und T. W. Schmidt, „The exciton dynamics in tetracene thin films“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14797–14805.

- [362] J. J. Burdett, A. M. Müller, D. Gosztola und C. J. Bardeen, „Excited state dynamics in solid and monomeric tetracene: The roles of superradiance and exciton fission“, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 144506.
- [363] J. J. Burdett, D. Gosztola und C. J. Bardeen, „The dependence of singlet exciton relaxation on excitation density and temperature in polycrystalline tetracene thin films: Kinetic evidence for a dark intermediate state and implications for singlet fission“, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 214508.
- [364] J. J. Burdett und C. J. Bardeen, „Quantum Beats in Crystalline Tetracene Delayed Fluorescence Due to Triplet Pair Coherences Produced by Direct Singlet Fission“, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8597–8607.
- [365] J. J. Burdett und C. J. Bardeen, „The Dynamics of Singlet Fission in Crystalline Tetracene and Covalent Analogs“, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1312–1320.
- [366] J. D. Cook, T. J. Carey und N. H. Damrauer, „Solution-Phase Singlet Fission in a Structurally Well-Defined Norbornyl-Bridged Tetracene Dimer“, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4473–4481.
- [367] J. D. Cook, T. J. Carey, D. H. Arias, J. C. Johnson und N. H. Damrauer, „Solvent-Controlled Branching of Localized versus Delocalized Singlet Exciton States and Equilibration with Charge Transfer in a Structurally Well-Defined Tetracene Dimer“, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 9229–9242.
- [368] C. J. Imperiale, P. B. Green, E. G. Miller, N. H. Damrauer und M. W. B. Wilson, „Triplet-Fusion Upconversion Using a Rigid Tetracene Homodimer“, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 7463–7469.
- [369] G. B. Piland und C. J. Bardeen, „How Morphology Affects Singlet Fission in Crystalline Tetracene“, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1841–1846.
- [370] D. Casanova, „Electronic Structure Study of Singlet Fission in Tetracene Derivatives“, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 324–334.
- [371] D. H. Arias, J. L. Ryerson, J. D. Cook, N. H. Damrauer und J. C. Johnson, „Polymorphism influences singlet fission rates in tetracene thin films“, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1185–1191.
- [372] A. F. Morrison und J. M. Herbert, „Evidence for Singlet Fission Driven by Vibronic Coherence in Crystalline Tetracene“, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1442–1448.
- [373] P. M. Zimmerman, F. Bell, D. Casanova und M. Head-Gordon, „Mechanism for Singlet Fission in Pentacene and Tetracene: From Single Exciton to Two Triplets“, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19944–19952.

- [374] W. Schmidt, „Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. V. Correlations with ultraviolet absorption spectra in the catacondensed series“, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 828–845.
- [375] B. Dick, E. Zinghar und Y. Haas, „Spectral hole-burning of tetracene and tetracene-argon complexes in a supersonic jet“, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 571–578.
- [376] A. Amirav, U. Even und J. Jortner, „Energetics and intramolecular dynamics of the isolated ultracold tetracene molecule in its first excited singlet state“, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 3770–3793.
- [377] A. M. Griffiths und P. A. Freedman, „Out-of-plane vibrations of isolated tetracene and pentacene molecules“, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1982**, *78*, 391–398.
- [378] S. Knippenberg, J. H. Starcke, M. Wormit und A. Dreuw, „The low-lying excited states of neutral polyacenes and their radical cations: a quantum chemical study employing the algebraic diagrammatic construction scheme of second order“, *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 2801–2813.
- [379] Y. Kawashima, T. Hashimoto, H. Nakano und K. Hirao, „Theoretical study of the valence $\pi \rightarrow \pi^*$ excited states of polyacenes: anthracene and naphthacene“, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 49–64.
- [380] J. Tanaka, „The Electronic Spectra of Pyrene, Chrysene, Azulene, Coronene and Tetracene Crystals“, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 86–102.
- [381] R. S. Becker, I. S. Singh und E. A. Jackson, „Comprehensive Spectroscopic Investigation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. I. Absorption Spectra and State Assignments for the Tetracyclic Hydrocarbons and their Alkyl-Substituted Derivatives“, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2144–2171.
- [382] G. Morris, „The intensity of absorption of naphthacene vapor from 20000 to 54000 cm^{-1} “, *J. Mol. Spectrosc.* **1965**, *18*, 42–50.
- [383] C. Burgdorff, S. Ehrhardt und H. G. Loehmannsroeben, „Photophysical properties of tetracene derivatives in solution. 2. Halogenated tetracene derivatives“, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4246–4249.
- [384] 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“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [385] C. Schouder, A. S. Chatterley, F. Calvo, L. Christiansen und H. Stapelfeldt, „Structure determination of the tetracene dimer in helium nanodroplets using femtosecond strong-field ionization“, *Struct. Dyn.* **2019**, *6*, 044301.

- [386] H. Liu, V. M. Nichols, L. Shen, S. Jahansouza, Y. Chen, K. M. Hanson, C. J. Bardeen und X. Li, „Synthesis and photophysical properties of a face-to-face stacked tetracene dimer“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6523–6531.
- [387] M. Kasha, H. R. Rawls und M. A. El-Bayoumi, „The exciton model in molecular spectroscopy“, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [388] D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millié und J. L. Brédas, „Interchain interactions in conjugated materials: The exciton model versus the supermolecular approach“, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4749–4758.
- [389] F. C. Spano, „Emission from aggregates of oligo-phenylene vinylenes: a recipe for superradiant H-aggregates“, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 7–13.
- [390] A. Humeniuk und R. Mitrić, „Long-range correction for tight-binding TD-DFT“, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 134120.
- [391] A. Humeniuk und R. Mitrić, „DFTBaby: A software package for non-adiabatic molecular dynamics simulations based on long-range corrected tight-binding TD-DFT(B)“, *Comput. Phys. Commun.* **2017**, *221*, 174–202.
- [392] H. Liu, R. Wang, L. Shen, Y. Xu, M. Xiao, C. Zhang und X. Li, „A Covalently Linked Tetracene Trimer: Synthesis and Singlet Exciton Fission Property“, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 580–583.
- [393] E. Titov, A. Humeniuk und R. Mitrić, „Exciton localization in excited-state dynamics of a tetracene trimer: a surface hopping LC-TDDFTB study“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 25995–26007.
- [394] X. Wang, R. Wang, L. Shen, Z. Tang, C. Wen, B. Dong, H. Liu, C. Zhang und X. Li, „Intramolecular singlet fission in a face-to-face stacked tetracene trimer“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 6330–6336.
- [395] P. F. Jones und M. Nicol, „Excimer Emission of Naphthalene, Anthracene, and Phenanthrene Crystals Produced by Very High Pressures“, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 5440–5447.
- [396] N. J. Tro, A. M. Nishimura und S. M. George, „Disorder-order transition and energy transfer in phenanthrene adlayers on alumina“, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3276–3282.
- [397] D. R. Haynes, K. R. Helwig, N. J. Tro und S. M. George, „Fluorescence quenching of the phenanthrene excimer on Al₂O₃(0001): Coverage and distance dependence“, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2836–2847.
- [398] T. Azumi und S. P. McGlynn, „Energy of Excimer Luminescence. I. A Reconsideration of Excimer Processes“, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3131–3138.

- [399] R. G. Sadygov und E. C. Lim, „A theoretical study of the structure and energetics of stacked dimers of polycyclic aromatic hydrocarbons. Application of INDO 1/S method to singlet excimers of naphthalene and phenanthrene“, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 225, 441–447.
- [400] Y. Nakamura, T. Tsuihiji, T. Mita, T. Minowa, S. Tobita, H. Shizuka und J. Nishimura, „Synthesis, Structure, and Electronic Properties of syn-[2.2]Phenanthrenophanes: First Observation of Their Excimer Fluorescence at High Temperature“, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1006–1012.
- [401] M. Yanagidate, K. Takayama, M. Takeuchi, J. Nishimura und H. Shizuka, „Molecular conformation effects on the relaxation processes in the excited state of naphthalenophanes“, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8881–8888.
- [402] C. Joblin, L. Dontot, G. A. Garcia, F. Spiegelman, M. Rapacioli, L. Nahon, P. Parneix, T. Pino und P. Bréchnac, „Size Effect in the Ionization Energy of PAH Clusters“, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 3697–3702.
- [403] C. Gonzalez und E. C. Lim, „Electronic spectra and photophysics of the two stable conformers of anthracene dimer: evaluation of an *ab initio* structure prediction“, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 322, 382–388.
- [404] T. Matsuoka, K. Kosugi, K. Hino, M. Nishiguchi, K. Ohashi, N. Nishi und H. Sekiya, „Electronic Spectra of Jet-Cooled Anthracene Dimer: Evidence of Two Isomers in the Electronic Ground State“, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7598–7602.
- [405] T. Chakraborty und E. C. Lim, „Study of van der Waals clusters of anthracene by laser-induced fluorescence in a supersonic jet: evidence for two structurally different dimers“, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11151–11153.
- [406] S. W. North, A. J. Marr, A. Furlan und G. E. Hall, „Nonintuitive Asymmetry in the Three-Body Photodissociation of CH₃COCN“, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 9224–9232.
- [407] H.-J. Deyerl, I. Fischer und P. Chen, „Photodissociation dynamics of the propargyl radical“, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 3441–3448.
- [408] J. T. Muckerman, „Information theoretic prior functions for large molecular systems“, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 179–184.
- [409] M. P. Grubb, M. L. Warter, K. M. Johnson und S. W. North, „Ion Imaging Study of NO₃ Radical Photodissociation Dynamics: Characterization of Multiple Reaction Pathways“, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 3218–3226.
- [410] E. V. Donckt, R. Dramaix, J. Nasielski und C. Vogels, „Photochemistry of aromatic compounds. Part 1.-Acid-base properties of singlet and triplet excited states of pyrene derivatives and aza-aromatic compounds“, *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 3258–3262.

- [411] N. Solcà und O. Dopfer, „Infrared spectra of the H-bound and π -bound isomers of the phenol-argon cation“, *J. Mol. Struct.* **2001**, 563-564, 241 – 244.
- [412] G. J. Rathbone, T. Sanford, D. Andrews und W. C. Lineberger, „Photoelectron imaging spectroscopy of $\text{Cu}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ anion complexes“, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 401, 570 – 574.
- [413] A. Osterwalder, M. J. Nee, J. Zhou und D. M. Neumark, „High resolution photodetachment spectroscopy of negative ions via slow photoelectron imaging“, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 6317 – 6322.
- [414] S. Bakels, S. B. A. Porskamp und A. M. Rijs, „Formation of Neutral Peptide Aggregates as Studied by Mass-Selective IR Action Spectroscopy“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10537 – 10541.
- [415] G. Meijer, M. S. de Vries, H. E. Hunziker und H. R. Wendt, „Laser desorption jet-cooling spectroscopy of para-amino benzoic acid monomer, dimer, and clusters“, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 7625 – 7635.
- [416] L. Bosse, „Synthese, Pyrolyse und Spektroskopie des Cyclobutadien-Vorläufers $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4)(\text{CO})_3$ “, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2021**.

DANKSAGUNG

Nach Fertigstellung dieser Arbeit ergibt sich nun die Gelegenheit, auf die Zeit meiner Promotion zurückzublicken und in diesem Zuge einigen Personen, die maßgeblich zu einem erfolgreichen Gelingen beigetragen haben, zu danken.

Zuallererst sei meinem Doktorvater *Prof. Ingo Fischer* gedankt, dafür, dass Du es mir ermöglicht hast, meine Promotion an einem extrem spannenden und vielseitigen Thema durchzuführen und Dich dabei stets auch offen gegenüber Vorschlägen und neuen Projekten jeder Art gezeigt hast. Durch Deine permanente Ansprechbarkeit, viele wertvolle Tipps und aufschlussreiche Diskussionen warst Du mir während meiner Promotion eine sehr große Hilfe. Darüber hinaus hast Du mir mit zahlreichen Teilnahmen an nationalen und internationalen Fachkonferenzen die Möglichkeit gegeben, auch spannende Einblicke in andere Themenfelder zu erhalten – in einem Maße, das sicher nicht selbstverständlich ist! Vielen Dank dafür!

Ein großer Dank gebührt auch meinem direkten Vorgänger *Dr. Hans-Christian Schmitt*. Zunächst dafür, dass Du mit Deiner eigenen Dissertation entscheidende Vorarbeit geleistet und mir während meiner Masterarbeit die ersten wichtigen experimentellen und theoretischen Grundlagen vermittelt hast. Weiterhin dafür, dass Du mir auch während meiner Promotion stets mit Rat und Tat zur Seite gestanden und Dich außerdem dazu bereit erklärt hast, diese (nicht ganz kurze) Dissertation sorgfältig Korrektur zu lesen. Vielen Dank Hansi – trotz allem würde ich auf gemeinsame Stadionbesuche in Dortmund künftig doch lieber verzichten – Ausgang bekannt...☺

Ganz besonders möchte ich mich bei *Lea Bosse* bedanken, die mir während ihrer Bachelorarbeit eine sehr große Hilfe war und auch einen großen Teil ihrer Masterarbeit am *ps-Setup* durchgeführt hat. Durch Deine eigentlich immer gute Laune hast Du für viele lustige Stunden im Labor und dadurch – sogar an Montagen – für viel Spaß bei der Arbeit gesorgt! Ich hoffe, ich konnte Dich dabei für das Thema begeistern und Dir außerdem auch etwas an Fachwissen eintrichtern ☺. Neben unserer super Zusammenarbeit werden mir aber vor allem auch außeruniversitäre Aktivitäten, wie unser gemeinsames „Erklimmen“ des Schwanbergs oder (anschließende) Geburtstagsfeiern in Erinnerung bleiben. Ich gehe mal davon aus, dass da auch in Zukunft noch das ein oder andere Ereignis dazu kommt!

Herzlich gedankt sei natürlich auch *Max Herbert*, der im Rahmen seiner Masterarbeit einige Experimente im *ps*-Labor durchgeführt und damit ebenfalls einen wichtigen Beitrag zu meiner Dissertation geleistet hat. Mit Dir zusammenzuarbeiten hat mir sowohl fachlich, als auch menschlich sehr viel Spaß gemacht. Dass das auf Gegenseitigkeit beruhte, sieht man denke ich daran, dass Du auch nach Deiner Masterarbeit immer wieder im AK vorbeischaust. Etwas leid tut mir natürlich, dass es für Dich trotz intensivem Training letztendlich – wenn auch nur knapp – nicht ganz zum Kickerkönig gereicht hat ☹.

Während meiner Zeit im AKF hat nicht nur eine kollegiale, sondern vielmehr eine freundschaftliche Atmosphäre geherrscht. Großen Anteil daran hatten *Engelbert Reusch*, *Florian Hirsch* und *Domenik Schleier*, mit denen ich quasi während meiner kompletten Promotion zusammenarbeiten durfte.

Engelbert, bei Dir möchte ich mich vor allem für Deine unkomplizierte und stets hilfsbereite Art sowie die zuverlässige Belieferung des Arbeitskreises mit Honig und anderen Genussmitteln bedanken. Ich hoffe, Deine uneigennützig, tatkräftige Unterstützung der Zuckerindustrie trägt bald Früchte und zahlt sich irgendwann aus – Viel Erfolg dabei weiterhin!

Flo, Dir möchte ich besonders für viele erfolgreiche In- und Auslandseinsätze danken, auch wenn unser Verständnis niederländischer Parkschilder sicher noch ausbaufähig ist. Außerdem waren mir natürlich unsere spannenden Kicker-Partien stets eine große Freude – egal ob gegeneinander in Würzburg oder im Team in Jena. Offen ist allerdings noch die endgültige Aufklärung des Flock-Hirsch-Effekts – bekommen wir aber auch noch hin!

Domenik, Du hast Dir meinen Dank schon alleine dadurch verdient, dass Du mir nach nur zwei Monaten den Titel des Juniordoktoranden abgenommen und diesen sage und schreibe 21 Monate (!) verteidigt hast. Wahnsinn, dafür hast du Dir den Status „*Juniordoktorand der Herzen*“ redlich verdient, 10/10 Domenik! Umso mehr ist es mir eine Ehre, Dir in guter Tradition auch den Titel des Seniordoktoranden vermachen zu dürfen – auch wenn Du den hoffentlich deutlich kürzer behalten wirst!

Weiterhin möchte ich mich auch bei den später dazugekommenen Mitgliedern des AKF, unserem Quotenphysiker *Christian Matthaei*, dem ersten amtlich gewählten Bierkapitän *Tobias Preitschopf*, meinem Bürokollegen und Laufpartner – zumindest im Sommer – *Marius Gerlach*, sowie unserem Postdoc *Dr. Deb Pratim Mukhopadhyay* und unserer neuesten Doktorandin *Floriane Sturm* für die super Zusammenarbeit bedanken. Ein großer Dank gilt in diesem Sinne natürlich auch den ehemaligen Doktoranden *Dr. Anja Röder*, *Dr. Philipp Constantinidis* und *Dr. Kai Pachner*, auch dafür, dass Ihr mir gerade zu Beginn meiner Promotion stets mit Rat und Tat zur Seite standet. Nicht unerwähnt lassen möchte ich zudem unser adoptiertes AK-Mitglied *Heiko Hildenbrand*, der mit zahlreichen Geschichten und Anekdoten – egal ob beim Mittagessen oder nach Feierabend – stets für gute Laune und einige lustige Momente gesorgt hat. Danke Euch allen!

Einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit haben vor allem auch die Kooperationspartner aus der Theoretischen Chemie geleistet – namentlich möchte ich mich dafür bei *Dustin Kaiser* und *Joscha Hoche* aus den Arbeitskreisen von *Prof. Bernd Engels* und *Prof. Roland Mitrić* bedanken.

Ein riesen Dankeschön gilt zudem der Elektronikabteilung um *Reiner Eck* und *Uwe Reuß* sowie der Feinmechanikabteilung mit dem Team um *Wolfgang Liebler*. Sei es die Konstruktion schräger Fenster, die schnelle Reparatur eines defekten Strommonitors oder das Lösen überdrehter Schrauben – Mit Eurer unkomplizierten Hilfe und Eurer kompetenten Beratung tragt Ihr erheblich dazu bei, dass die Apparaturen in unseren Laboren funktionieren und die Experimente überhaupt durchgeführt werden können. Vielen Dank!

Weiterhin möchte ich mich bei vielen Freunden und Bekannten bedanken, die stets für die notwendige Ablenkung und den gerade in stressigen Phasen notwendigen Ausgleich gesorgt haben und damit – wenn auch eher unbewusst – ebenfalls zum Gelingen meiner Promotion beigetragen haben.

Nicht zuletzt gebührt ein großer Dank meiner Familie, insbesondere meinen Eltern und meiner Schwester – für die permanente Unterstützung egal welcher Art. Vielen Dank dafür!

Julius-Maximilians-

**UNIVERSITÄT
WÜRZBURG**

Marco Flock - Dissertation

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Fakultät für Chemie und Pharmazie

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

