



Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie als neuer, systematischer Zugang zu dunklen, angeregten Neutralzuständen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Swen Siegert
aus Mönchengladbach

Düsseldorf, Dezember 2010

aus dem Institut für Physikalische Chemie I
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Rainer Weinkauff
Koreferent: PD Dr. Michael Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2010

Erklärung:

Hiermit erkläre ich,

dass ich die hier vorliegende Dissertation selbständig und
eigenhändig durchgeführt habe. Weiterhin erkläre ich, dass ich diese
Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen

Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

(Zitate wurden kenntlich gemacht.)

Korschenbroich, den 21. November 2010

(Sven Siegert)

Danksagung

Für das Gelingen dieser Dissertation bedanke ich mich bei dem gesamten Arbeitskreis für die freundliche Zusammenarbeit:

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I
Abteilung für Lasermassenspektrometrie
Prof. Dr. Rainer Weinkauff
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Im Besonderen gilt mein herzlicher Dank:

Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauff, der mich zunächst in der Vertiefungszeit, im weiteren Verlauf während der Diplomphase und später in meiner gesamten Promotionszeit mit Rat und Tat freundlich, verlässlich und ausdauernd betreut und gefördert hat,

Herrn PD Dr. Michael Schmitt als Koreferent der Dissertation und für die praktische Einführung in die physikalische Chemie im Rahmen meines Vertiefungsstudiums,

Frau Prof. Dr. Christel Marian für die gute Kooperation und die Durchführung der theoretischen Rechnungen, die uns eine ausführliche Interpretation der Ergebnisse der Oligothiophene ermöglichten,

Frau Dr. Vidisha Rai-Constapel für die sympathische Zusammenarbeit und die Bereitstellung der theoretischen Grundlagen, welche bei der Untersuchung des Xanthons unabdingbar waren,

Herrn Ferdinand Vogeler für seine Mitarbeit, seinem konstruktiven Wirken, den vielen produktiven Diskussionen, seiner Unterstützung bei den Messungen sowie dem guten Gelingen des Projektes,

Frau Nadine Wolters für interessante Gespräche, die gute Arbeitsatmosphäre und die herzliche Unterstützung,

Frau Köhler für den organisatorischen Rückhalt, ihr herzliches Mitwirken an einem angenehmen Arbeitsumfeld und für ihr Bemühen um unser leibliches und seelisches Wohl,

Frau Bettina Deckert für ihre kompetente Unterstützung bei Verwaltung und Organisation sowie das gute Arbeitsklima,

Herrn Dr. Sascha Wiedemann und Herrn Dr. Shoukan Zhang für stetige Hilfsbereitschaft,

der Zentralwerkstatt Chemie für die zuverlässige und prompte Bearbeitung vieler, komplizierter Sonderanfertigungen, die zur Konstruktion des Massen- und des Photoelektronenspektrometers existenziell waren,

der Deutschen Forschungsgemeinde (DFG) für die Förderung des Projektes im Rahmen des SFB663,

meinen Eltern und meiner Schwester für ihre liebevolle Unterstützung, ihre umfassende Förderung und ihrem grenzenlosen Beistand,

meinen Kommilitonen für ihre Wegbegleitung und

meinen Freunden für den Rückhalt.

Meinen Eltern und meiner Schwester

Inhalt

Erklärung:	4
Danksagung.....	5
Inhalt.....	9
1 Einleitung.....	13
2 Theorie und Grundlagen.....	19
2.1 Was sind dunkle Zustände neutraler Moleküle?	25
2.1.1 Spinumkehrverbot	25
2.1.2 Ein-Photon-Ein-Elektron-Prinzip	26
2.1.3 Ausprägung des Wellenfunktionsüberlapps.....	27
2.1.4 Symmetrieverbote	28
2.2 Anionen-Massenspektrometrie	29
2.2.1 Verdampfung und Einlasssystem	29
2.2.2 Ionisation durch Elektronenanlagerung	34
2.2.3 Massenselektion	38
2.2.4 Ionendetektion	47
2.3 <i>Photodetachment</i> -Prozess	50
2.3.1 Elektronenaffinität.....	54
2.3.2 Auswahlregeln der Anionen-PD-PES	56
2.4 <i>Photodetachment</i> -Photoelektronenspektroskopie	59
2.4.1 Apparative Methoden der PD-PES	61
2.4.2 PD-PES von angeregten Zuständen des neutralen Moleküls.....	72
2.4.3 PD-PES von Ladungstransfer-Zuständen.....	79
3 Experimenteller Aufbau	85
3.1 Aufbau im Gesamtüberblick.....	87
3.2 Einlasssystem.....	94

3.2.1	Aufbau und Funktion	94
3.2.2	Vorteile und Nachteile des Systems	96
3.2.3	Charakterisierung der Düse.....	97
3.3	Radikal-Anionenerzeugung	101
3.3.1	Elektronenkanone	101
3.3.2	Anionen-Erzeugung.....	104
3.3.3	Kühlung und Transport im Überschallstrahl	105
3.4	Abzugsionenoptik und ihre Optimierung.....	109
3.4.1	Abzugsionenoptik.....	109
3.4.2	Lineares TOF-Massenspektrometer mit Optimierung zur PD-PES112	
3.5	Realisierung der Flugstrecke des TOF-Massenspektrometers	116
3.5.1	Ionenabbremsoptik.....	117
3.5.2	Umlenkeinheit.....	120
3.6	Photoelektronenspektrometer mit magnetischer Flasche.....	124
3.6.1	Aufbau und Funktionsweise	124
3.6.2	Entwicklungsstufen der magnetischen Flasche für die PES.....	128
3.6.3	Fehlerdiskussion für das PE-Spektrometer	136
3.7	Periphere Systeme	142
3.7.1	Detektion und Datenaufnahme.....	142
3.7.2	<i>Photodetachment</i> -Lasersystem.....	143
4	Ergebnisse und Diskussion	146
4.1	PES an $\pi\pi^*$ -Tripletzuständen von α -Oligothiophenen	147
4.1.1	Theoretische Methoden und Ergebnisse	154
4.1.2	Experimentelle Ergebnisse.....	161
4.1.3	Diskussion und Zusammenfassung.....	175
4.2	PES an $n\pi^*$ - Zuständen von Xanthon.....	184
4.2.1	Eigenschaften von Xanthon.....	188
4.2.2	Theoretische Methoden und experimentelle Ergebnisse.....	191
4.2.3	Diskussion und Zusammenfassung.....	196
4.3	PES an Ladungstransfer-Zuständen	201
4.3.1	CCT-Zustand von 2,2'-Bithiophen • Indol	204

4.3.2	CCT-Zustand von O ₂ •Stilben	213
4.3.3	CCT-Zustand von O ₂ •Indol und O ₂ •N-Methylindol	217
4.3.4	Diskussion und Zusammenfassung	221
5	Zusammenfassung und Ausblick	231
5.1	Zusammenfassung	231
5.2	Ausblick	240
5.2.1	Apparative Weiterentwicklung	240
5.2.2	Molekulare Systeme	242
5.3	<i>Conclusion</i>	245
6	Abkürzungsverzeichnis	246
7	Abbildungsverzeichnis	248
8	Tabellenverzeichnis	250
9	Literatur	251

1 Einleitung

Marie Curie beschrieb den Forschergeist 1933 in Madrid mit den Worten:

„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker, er steht vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“

Angesichts der unveränderten Gültigkeit dieser Aussage wird im Rahmen der wissenschaftlichen Grundlagenforschung die Welt der Naturgesetze stetig weiter enträtselt. Ein Forschungsbereich, der seit Mitte des 18. Jahrhunderts¹ im Blickpunkt der Wissenschaft liegt, ist die Farbgebung von Materie, bzw. die optische Spektroskopie und die damit verknüpfte Photochemie. Besonders die Photochemie hält bis heute viele offene Fragen und ungeklärte Phänomene für den "Gelehrten" bereit, so dass sie auch weiterhin einen Bestandteil moderner Untersuchungen darstellt. So ist es nicht einfach zu verstehen, warum manche Moleküle nach Photoanregung effizient fluoreszieren, andere effizient dissoziieren und wieder andere einfach nur die Anregungsenergie in Wärme umwandeln und an die Umgebung abgeben.

Unter Photochemie versteht man die photoinduzierten, intermolekularen bzw. intramolekularen Reaktionen, die meist in elektronisch angeregten Zuständen ablaufen². Im Gegensatz dazu versteht man unter Photophysik die Photoanregung und die nachfolgenden Relaxationsprozesse, die ohne Zerstörung des Moleküls ablaufen. Diese können ausgelöst werden, wenn Moleküle mit Hilfe der Energie des Lichtes aus ihrem elektronischen Grundzustand heraus aktiviert werden. Der Begriff des Lichtes beschränkt sich hierbei nicht nur auf den sichtbaren Spektralbereich sondern reicht bis in den energiereichen ultravioletten Bereich, weshalb auch diverse hoch-energetische Reaktionspfade und elektronische Zustände erreicht werden

können. Im Molekül kann die elektronische Energie auf mannigfaltige Art und Weise umgesetzt, gespeichert oder abgebaut werden.

Die Photochemie bildet einerseits die Grundlage für existenzielle Prozesse in der Biologie, wie der Energiegewinnung bei der pflanzlichen Photosynthese oder der menschlichen Synthese von Vitamin D, bzw. andererseits den Ausgang für schädliche Prozesse, wie der DNA-Schädigung, zum Beispiel bei der Bildung von Melanomen.

Da in den frühen Entwicklungsstadien das Leben ins Licht getreten ist, haben sich vermutlich evolutionär besonders stabile Grundbausteine durchgesetzt. Parallel hierzu hat die Evolution Substanzen mit photoprotektiven Eigenschaften entwickelt, die Schädigungen bei zu hoher Lichtintensität zu kompensieren vermögen.

Neben der biologischen Bedeutung wird auch die Photophysik heutzutage zunehmend in der Technik, wie beispielsweise in der Photovoltaik oder in organischen Leuchtdioden (kurz OLEDs), eingesetzt, wobei sie stets durch eine destruktive Photochemie bedroht wird.

Das umfassende Verständnis der Prozesse und ihrer Zusammenhänge nach der Photoanregung ist daher von medizinischem, biologischem und wirtschaftlichem Interesse. Der hierzu nötige Wissensstand ist trotz jahrhundertelanger Forschung bislang nicht erreicht worden, da die Untersuchungen der Details der Photochemie und der Photophysik seit jeher dadurch erschwert wurden, dass es elektronische Zustände gibt, die an den elementaren Schritten teilnehmen, aber spektroskopisch schwierig zugänglich sind. Solche Zustände besitzen ein kleines oder verschwindendes, optisches Übergangsmoment und beschränken die Möglichkeiten der Spektroskopie an neutralen Molekülen. Dies verwehrt in vielen Fällen den Zugang zu Zuständen, die Zwischenzustände in den ablaufenden Dynamiken sind. Die Kenntnis ihrer energetischen Lage ist jedoch unabdingbar für das Verständnis der übergeordneten Prozesse.

Um derartige, noch nicht hinreichend erforschte Bereiche zu erschließen und

Licht in den Wald der neutralen, dunklen Zustände zu bringen, ist es von Nöten, Methoden weiterzuentwickeln und zu etablieren, die die bisherigen Beschränkungen beseitigen oder umgehen.

Um die elementaren Prozesse der Photophysik bzw. der Photochemie detailliert verstehen zu können, muss die Komplexität der biologischen oder technischen Systeme zunächst stark reduziert werden. Makroskopische Effekte wie Solvation und die Interaktion mit weiteren wechselwirkenden Molekülen der Umgebung erschweren die Deutung der Beobachtungen. Aus diesem Grunde sollen zunächst die einzelnen beteiligten Moleküle oder Komplexe isoliert in der Gasphase untersucht werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Konzept beschreibt zunächst einen Umweg, in dem Radikal-Anionen gebildet werden. Moleküle oder Komplexe, die spektroskopiert werden sollen, werden zunächst mit einem zusätzlichen Elektron geladen. In einem zweiten Schritt werden aus den Anionen durch Photoanregung wieder diese oder andere Elektronen entfernt. Dieser Prozess wird *Photodetachment* (PD) genannt. Das Aufbringen von Elektronen mit dem Ziel, danach wieder Elektronen zu entfernen, erscheint oberflächlich betrachtet sinnlos.

Die Stärke der Methode liegt darin, dass Prozesse möglich sind, bei denen nicht das Elektron entfernt wird, welches aufgebracht wurde. Der Endzustand ist demgemäß ein anderer als der Startzustand. Die spektrale Information zum neutralen Molekül wird bei diesem Verfahren aus der Differenz der eingesetzten Photonenenergie und der kinetischen Energie der Photoelektronen (PE) gewonnen.

Der anionische Zwischenschritt bietet zudem den Vorteil, dass die zu untersuchende Spezies geladen ist und vor der spektroskopischen Messung mit elektrischen und magnetischen Feldern manipuliert werden kann. Die Identifizierung und die Selektion der Moleküle mit der Massenspektrometrie (MS) ermöglicht somit die eindeutige Bestimmung des vorliegenden Probenmoleküls oder -komplexes. In dieser Arbeit wurde hierzu die Flugzeit-Massen-Spektrometrie (Flugzeit, engl.: "*time-of-flight*", kurz TOF) verwendet.

Der Nachteil einer Spektroskopie von Anionen liegt in der Notwendigkeit einer positiven Elektronenaffinität (EA) und der geringen Effizienz der Elektronenanlagerung. Molekulare Systeme, die von Natur aus nicht in der Lage sind, ein zusätzliches Elektron zu beherbergen, entziehen sich dieser Methode und bleiben auch weiterhin schwer zugänglich. Relativiert wird diese Einschränkung jedoch durch die zu analysierenden Substanzen, die meist große, konjugierte Bereiche enthalten, in welchen die obersten an der Bindung beteiligten Elektronen delokalisiert werden. Solche Moleküle besitzen üblicherweise eine positive EA, so dass die Einschränkung einer positiven EA de facto nicht existiert.

Zusammengefasst wird diese Methode *Anionen-Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie* (kurz Anionen-PD-PE-Spektroskopie oder Anionen PD-PES) genannt und stellt die zentrale Spektroskopiemethode dar, die in dieser Dissertation verwendet wurde.

Bislang wurde die PD-PES nie konsequent auf dunkle Zustände geschlossenschaliger Moleküle angewandt. Daher werden in dieser Arbeit viele fundamentale Fragen aufgeworfen:

- Kann eine Apparatur aufgebaut werden, die ein ausreichendes Signal-zu-Rauschverhältnis besitzt, um systematisch angeregte neutrale Zustände zu untersuchen?
- Welche dunklen Neutralzustände können mit dieser Methode untersucht werden?
- Welche Auswahlregeln gelten für das PD vom Anion zum neutralen Molekül?
- Können Zustände bei unerwarteten Energien gefunden und neue Relaxationsmechanismen vorgeschlagen werden?

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein entsprechendes Experiment konzipiert. Im Vordergrund stand die Vorgabe schwer flüchtiger, großer Moleküle in ausreichender Zahl als Anionen für die PD-PES bereitzustellen. Zu diesem Zwecke wurden für das Massenspektrometer, wie auch für das Photoelektronenspektrometer, neue Techniken und Methoden entwickelt.

In den anschließenden Tests und Anwendungen sollte der Zugang zu den anderweitig dunklen, photochemisch relevanten Zuständen unter Beweis gestellt werden. Dunkle Zustände sind insbesondere Triplettzustände, $n\pi^*$ -Zustände und Ladungstransfer- (engl.: "*charge-transfer*", kurz CT) Zustände in Molekülen und molekularen Komplexen.

Mit der aufgebauten Anlage zur Anionen-PD-PES kann nun erstmalig die systematische Untersuchung der dunklen, angeregten Zustände von Molekülen und Komplexen durchgeführt werden.

2 Theorie und Grundlagen

Die *Anionen-Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie* ist eine apparativ anspruchsvolle Methode, die Informationen über die elektronische Struktur von neutralen, molekularen Systemen liefert. Sie nutzt einen völlig anderen Anregungsmechanismus als die normale Spektroskopie von neutralen Molekülen und besitzt daher andere Auswahlregeln. Diese erlauben die Untersuchung von dunklen Zuständen neutraler Moleküle, die anderweitig nicht oder nur schwer erreichbar sind und deren Energetik deshalb zum Teil unbekannt ist. Für das Verständnis photochemischer Prozesse ist die PD-PES von besonderem Interesse. Daher spielt die Methode in dieser Arbeit eine zentrale Rolle und soll im Folgenden mit ihren physikalischen Hintergründen detailliert diskutiert werden.

Bei der PD-PES werden Atome, Moleküle oder Molekül-Cluster mittels Elektronenanlagerung in den anionischen Grundzustand überführt und anschließend durch photoinduzierte Elektronenabgabe wieder neutralisiert. Mechanistisch kann dieser Prozess als eine Photoionisation an einem negativ geladenen System interpretiert werden. Dieses Verfahren wird *Photodetachment* genannt.

Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, können mit der PD-PES Elektronenaffinitäten sowie die Lage von niederenergetischen Singulett-, Triplett- und intermolekularen CT-Zuständen bestimmt werden.

Um die Begrifflichkeiten und die Unterschiede von neutralen und anionischen Molekülen darzustellen, werden im Folgenden zwei Molekülorbitalschemata (MO-Schemata) verwendet.

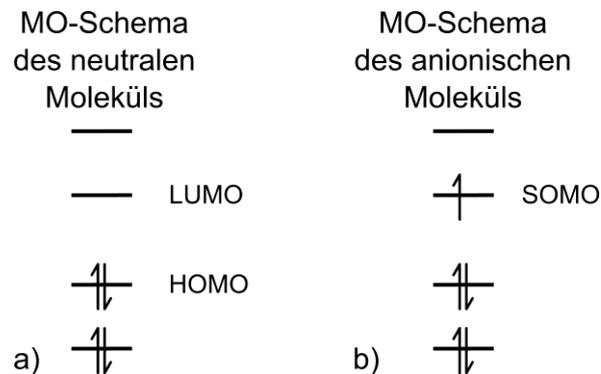


Abbildung 1 - MO-Schemata von neutralem Molekül und vom Anion

Im MO-Schema werden die Molekülorbitale entsprechend ihrer energetischen Lage aufgetragen und anschließend von unten mit den zur Verfügung stehenden Elektronen aufgefüllt. Das oberste Orbital, das Elektronen beherbergt, wird **HOMO** (oberstes (voll)besetztes Orbital, engl.: “highest occupied molecular orbital”) und das tiefste leere Orbital wird **LUMO** (unterstes unbesetztes Orbital, engl.: “lowest unoccupied molecular orbital”) genannt (vgl. Teil a). Durch Anlagerung eines zusätzlichen Elektrons wird im energetisch günstigsten Falle das LUMO teilbesetzt und ein **SOMO** (einfach besetztes Orbital, engl.: “single occupied molecular orbital”) entsteht (vgl. Teil b).

Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, gibt ein Molekülorbitalschema (MO-Schema) die energetische Lage der Molekülorbitale, ihre möglichen Besetzungen mit Elektronen und deren möglichen Spinorientierungen wieder. In dieser Darstellungsart werden die einzelnen Orbitale gemäß ihrer Energetik als horizontale Striche gezeichnet und anschließend mit den zugehörigen Elektronen aufgefüllt. Die Pfeilrichtung entspricht der Spinrichtung. In diesem vereinfachten Schema wird davon ausgegangen, dass die Molekülorbitale durch die Elektronenbesetzung nicht in ihrer energetischen Lage verändert werden. Diese Näherung eignet sich nur, wenn die Umbesetzung der Elektronen keine nennenswerte Änderung der lokalen Elektronendichte bedeutet.

Im Grundzustand eines neutralen Moleküls (Abbildung 1a) ist, bis auf wenige Ausnahmen, die oberste Schale abgeschlossen (“closed shell”). Es sind alle Orbitale doppelt oder nicht besetzt. Die Besetzung der MOs mit Elektronen

heißt Elektronenkonfiguration. Das höchste vollbesetzte Orbital wird HOMO (*“highest occupied molecular orbital“*) und das tiefste unbesetzte Orbital LUMO (*“lowest unoccupied molecular orbital“*) genannt. Die Grenze der Elektronenbesetzung verläuft zwischen diesen beiden Orbitalen. Der Spin des Moleküls ist wegen der Erfüllung des *Pauli*-Prinzips zumeist 0 und die Multiplizität ($M = 2S + 1$) ist 1. Der neutrale Grundzustand vieler Moleküle ist demnach ein Singulett-Zustand (S_0). Bei der Elektronenanlagerung an ein *“closed shell“*-System befindet sich das zusätzliche Elektron im LUMO und ein einfach besetztes Orbital (engl.: *“single occupied molecular orbital“*, kurz SOMO) entsteht (siehe Abbildung 1b). Da sich diese Dissertation vornehmlich mit der Spektroskopie neutraler Moleküle beschäftigt, werden zur Vereinfachung auch im Anion und in höher angeregten Neutralzuständen die Bezeichnungen HOMO und LUMO beibehalten.

Das erzeugte, radikalische Anion hat einen Gesamtspin von $\frac{1}{2}$ und hat somit als Grundzustand ein Dublett (D_0) (Abbildung 2). Stabile Anionen sind energetisch betrachtet um die Elektronenaffinität (EA) zum neutralen S_0 abgesenkt. Eine positive EA besitzen die Moleküle, die elektronenziehende Elemente, funktionelle Gruppen (Halogene, $-C=O$...etc.) oder große π -Systeme enthalten. Die Stabilisierungsenergie eines Anions ist aus dem MO-Schema nicht ablesbar, weil eine Verschiebung der MOs durch Besetzungsänderungen nicht vorgesehen ist und Konfigurationswechselwirkungen erfolgen können. Letztere bedeuten, dass ein elektronischer Zustand möglicherweise durch eine Superposition von Elektronenkonfigurationen beschrieben werden muss.

Die im MO-Schema nicht enthaltenen Effekte sind von komplexer Natur. Neben dem angesprochenen Effekt der Konfigurationswechselwirkung gibt es zusätzlich die Elektronenkorrelation, die Coulomb-Energieeffekte bei der Besetzung von nichtbindenden Orbitalen (*“lone pair“*-Orbitalen), Spinpaarungsenergien bei Singulett-Triplett-Übergängen oder die Reorganisation von unbeteiligten, vollbesetzten Orbitalen bei Elektronenzu- bzw. -abgabe³. *Koopmans*⁴ hat diese Effekte vernachlässigt und die Ionisationsenergien (IE) mit den Lagen der zugehörigen Molekülorbitale gleichgesetzt. Diese

Näherung reicht jedoch nur für konjugierte und aromatische Moleküle begrenzter Größe ohne Heteroatome aus. Für andere Systeme ist sie zu grob.

So erklärt ein MO-Schema beispielsweise nicht, warum im β -Carotin der erste angeregte Zustand ein unbesetztes HOMO-Orbital aufweist und beide Elektronen im LUMO anzutreffen sind. Dieser drastische Fall zeigt deutlich, dass das MO-Schema hilfreich ist, um eine Vielzahl von Elektronenkonfigurationen und die Übergänge zwischen diesen zu erkennen. Die Lage von elektronischen Zuständen wird jedoch nicht naturgemäß beschrieben.

Eine Darstellungsweise, die die Energetik der Zustände angemessen wiedergibt, ist das Elektronenzustandsdiagramm. Es zeigt die energetische Position der einzelnen elektronischen Zustände korrekt an und kann nötigenfalls um Potentialkurven erweitert werden, so dass Geometrieinflüsse und Schwingungsniveaus ergänzt werden können. Eine Schwäche dieses Energieniveauschemas ist das Fehlen von Informationen über Elektronenbesetzungen (Elektronenkonfigurationen), Konfigurationswechselwirkungen und Spinorientierungen, weshalb eine Kombination der beiden Diagramme in Abbildung 2 veranschaulicht wird.

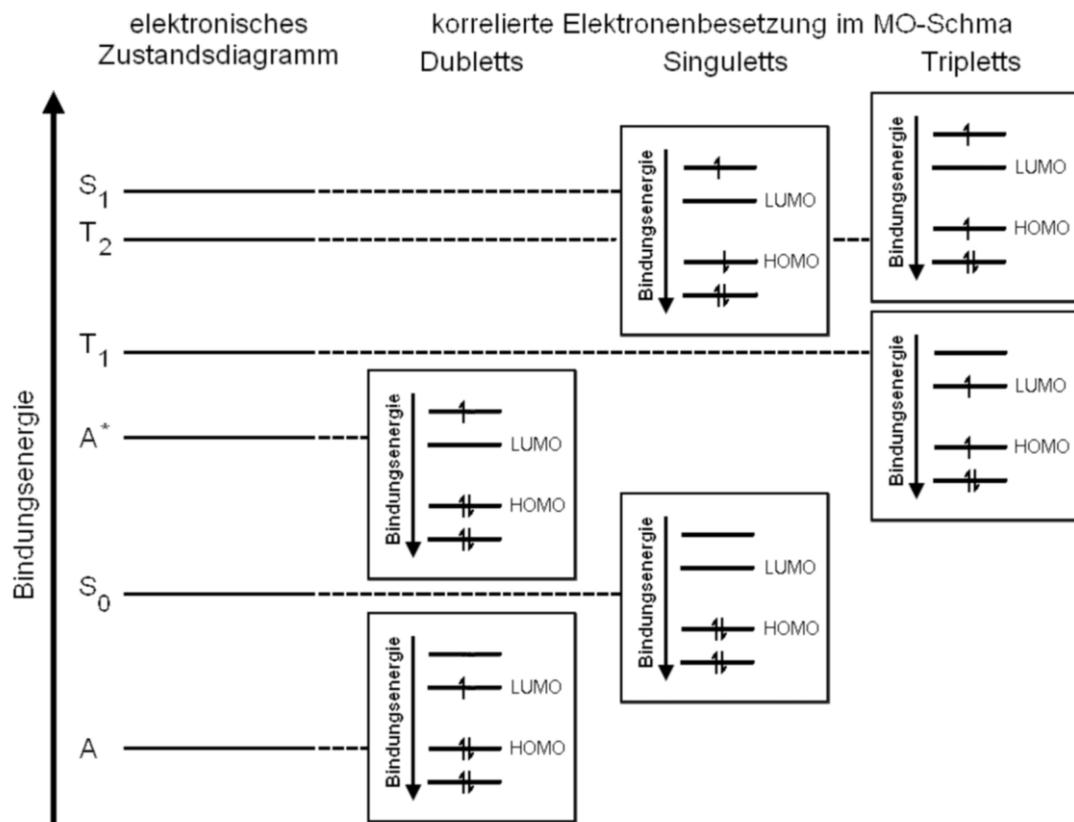


Abbildung 2 - Diagramm der elektronischen Zustände mit MO-Schemata

Die Abbildung stellt eine Kombination von elektronischem Zustands-Diagramm und zugehörigen MO-Schemata dar. Alle MO-Schemata sind zur Orientierung auf den Grundzustand des neutralen Moleküls bezogen und mit **HOMO** und **LUMO** beschriftet. Das Schema der elektronischen Zustände zeigt die Energetik der wichtigsten neutralen und anionischen Zustände eines Moleküls mit abgeschlossener Schale. Ergänzend sind die entsprechenden MO-Schemata rechts beigegefügt, so dass die korrespondierenden Elektronenbesetzungen ersichtlich werden. Hierbei sind die MO-Schemata in drei Spalten angeordnet und nach Dubletts (Anionen mit einem einzelnen Elektron), nach Singulett (antiparallel orientierte Spins) sowie Triplett (zwei parallel orientierte Elektronenspins) geordnet.

Das erste (D_0) und dritte (D_1) Energieniveau sind dem Anion zugeordnet und stellen dessen Grundzustand und ersten angeregten Zustand dar. In den korrelierten MO-Schemata ist die Dublettstruktur des Anions abzulesen. Die zweite Spalte der MO-Schemata umfasst die ersten beiden Singulett-

zustände mit ihren antiparallelen Spins. Die dritte Spalte beinhaltet die beiden ersten Triplettzustände. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass beide Diagrammtypen kombiniert werden müssen, um die vollständige Information zu den elektronischen Zuständen zu erhalten. In den folgenden Ausführungen werden daher elektronische Zustandsschemata mit den zugehörigen MO-Diagrammen kombiniert.

2.1 Was sind dunkle Zustände neutraler Moleküle?

Wie in der Einführung bereits erwähnt, umgeht die PD-PES teilweise die Auswahlregeln der Spektroskopie an neutralen Atomen, Molekülen und Komplexen und stellt dadurch neue Informationen zu Verfügung. Als dunkle Zustände werden die Zustände bezeichnet, die bei der Photoanregung aus dem neutralen Grundzustand S_0 eines Moleküls verschwindend geringe Übergangsmomente besitzen. Gründe dafür sind:

- 1) Spinumkehrverbot
- 2) Ein-Photon-Ein-Elektron-Prinzip
- 3) Ausprägung des Wellenfunktionsüberlapps
- 4) Symmetrieverbote

Im Folgenden sollen die verschiedenen Gründe für kleine Übergangsmomente dargelegt werden.

2.1.1 Spinumkehrverbot

Das Spinumkehrverbot ist ein allgemein bekanntes Problem in der optischen Spektroskopie⁵. Es beruht auf Symmetriebetrachtungen der Einzel-elektronwellenfunktion und verbietet quantenphysikalisch den Übergang zwischen zwei unterschiedlichen Spinzuständen⁶. Folglich ist aus dem S_0 -Grundzustand eines Moleküls ($S = 0$) eine direkte Anregung in einen Triplett-Zustand ($S = 1$) spektroskopisch nur mit sehr geringer Intensität möglich.

Das strikte Verbot dieser Übergänge kann jedoch durch die Spin-Bahn-Kopplungen aufgeweicht werden und bedeutet im praktischen Sinne, dass Spinumkehrprozesse extrem langsam ablaufen, weshalb z.B. die Phosphoreszenz aus dem T_1 -Zustand Lebensdauern von 10^{-3} bis 10^2 s erreichen kann⁷. Da die Spin-Bahn-Kopplung in Atomen mit vielen Elektronen zunimmt, wird dieses Verbot mit dem Einbau von Schweratomen weiter aufgeweicht.

2.1.2 Ein-Photon-Ein-Elektron-Prinzip

Das Ein-Photon-Ein-Elektron-Prinzip besagt, dass ein Photon mit nur einem Elektron effizient interagieren kann. Dies wurde von *Cederbaum et al.* theoretisch postuliert⁸ und ist mit Hilfe von Experimenten zur Photoionisation von neutralen Molekülen bestätigt worden⁹. Als Konsequenz dieser Einschränkung sind Doppelanregungen mit einer Ein-Photonabsorption nicht möglich. Es werden daher mindestens zwei Photonen zur Erzeugung eines Zustands gebraucht, in welchem ein tiefer liegendes Orbital durch Entnahme eines Elektrons entvölkert wird und gleichzeitig ein anderes Elektron in ein vorher unbesetztes Orbital angehoben wird.

Diese ersten beiden Beschränkungen können anhand von MO-Orbitalschemata veranschaulicht werden:

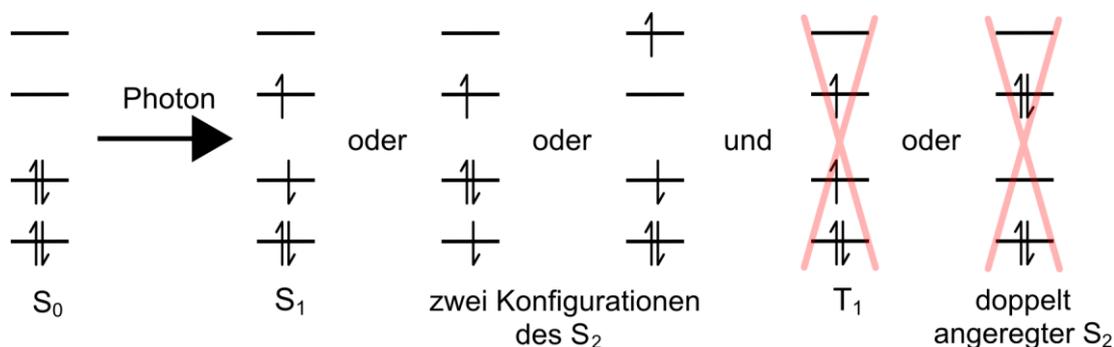


Abbildung 3 - Schwache elektronische Übergänge in neutralen Molekülen

Die Anregung elektronischer Zustände in einem neutralen Molekül lässt sich mittels der jeweiligen MO-Schemata leichter verstehen. Aus dem Grundzustand S_0 kann durch die Absorption eines Photons ein Elektron auf ein höheres Energieniveau angehoben werden. Hierbei gibt es keine Einschränkungen, welches Elektron angeregt wird, so lange die Photonenenergie resonant ist, nur ein Elektron bewegt⁸ wird und das Elektron seinen Spin beibehält. Es können keine Doppelanregungen oder Tripletanregungen stattfinden.

Weitere kompliziertere Auswahlregeln für die elektronische Anregung mit Photonen können aus den Wellenfunktionen der Molekülorbitale hergeleitet werden.

2.1.3 Ausprägung des Wellenfunktionsüberlapps

Die Intensität eines Übergangs ist zu dem Quadrat des sogenannten Übergangsmoments proportional. Das Übergangsmoment M bei Lichtanregung sieht wie folgt aus:

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_2 \cdot \mu_{el} \cdot \Psi_1 d\tau$$

Formel 1 - Übergangsmoment

(mit $M =$ Übergangsmoment, $\Psi_1 =$ Wellenfunktion des Ausgangszustands, $\Psi_2 =$ Wellenfunktion des Zielzustands und $\mu_{el} =$ Übergangsdipoloperator (hier für elektronische Übergänge))

Der Übergangsdipoloperator μ_{el} ist proportional zur x-, y- oder z-Achse. Das Integral enthält in erster Linie das Produkt der beiden beteiligten Wellenfunktionen und kann nur dann von Null abweichen, wenn beide Funktionen nicht vollständig disjunkt sind. Im Umkehrschluss hat ein Übergang keine oder eine geringe Intensität, wenn sich die Ausgangswellenfunktion und die Zielwellenfunktion an verschiedenen Orten befinden. Eine solche Situation kann zwei Gründe haben:

- a) Wenn der Übergang in einem Molekül zwischen zwei Orbitalen stattfindet, die geometrisch unterschiedlich ausgerichtet sind, besitzt dieser keine oder eine geringe Intensität. Dies ist zum Beispiel oft bei $n\pi^*$ -Übergängen der Fall. Die nichtbindenden Orbitale von Heteroatomen, die in planare konjugierte π -Systeme integriert sind, liegen meist in der Molekülebene, während sich die Orbitale des π -Systems mit den zugehörigen Elektronen oberhalb und unterhalb der Ebene befinden. Als Folge dessen sind $n\pi^*$ -Übergänge extrem intensitätsschwach bzw. insbesondere in Gegenwart von intensiven $\pi\pi^*$ -Übergängen nicht sichtbar.
- b) Ein Übergang geringer Intensität tritt ebenfalls bei der Verschiebung eines Elektrons von einem Molekül zu einem anderen auf. Dies ist bei

intermolekularen CT-Zuständen der Fall. Es handelt sich hierbei um Übergänge, bei denen vom S_0 -Grundzustand aus ein Elektron von einem Donormolekül an ein Akzeptormolekül übertragen wird. Nur wenn die beiden Moleküle in direktem Kontakt stehen, ist ein Orbitalüberlapp möglich und es entsteht ein schwaches Übergangsmoment. Ein weiteres Problem besteht darin, dass CT-Zustände im Vergleich zu den vorgeformten, neutralen Komplexen auf Grund der Coulombanziehung stark kontrahiert sind. Daher bewirken die *Franck-Condon*-Faktoren intensive Übergänge zu sehr hohen Schwingungszuständen und im Gegensatz dazu keine Intensität zum Ursprung des CT-Zustands.

2.1.4 Symmetrieverbote

Ein Symmetrieverbot eines elektronischen Übergangs kann durch ein Paritätsverbot oder eine Symmetrieunverträglichkeit zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand entstehen. Generell gewinnen Symmetrieverbote für Moleküle mit hohen Symmetrien eine große Bedeutung (zum Beispiel Benzol: D_{6h}). Die Parität eines elektronischen Zustands, gerade (g) oder ungerade (u), lässt sich aus den Symmetrien bezüglich der Spiegelebenen ablesen. Nachdem das Übergangsmoment immer unsymmetrisch ist (u) und das Übergangsmoment eine g-Symmetrie haben muss, folgt mit $g \otimes u = u$ und $u \otimes u = g$, dass der angeregte Zustand eine u-Parität besitzen muss, da in den meisten Molekülen der S_0 -Zustand eine g-Parität besitzt. Für Benzol stellt sich die Situation auf Grund weiterer Symmetrierauswahlregeln komplexer dar. So ist beispielsweise der S_0 - S_1 -Übergang im Benzol paritäts- und symmetrieverboten¹⁰. Auf weitere detailliertere Betrachtungen soll hier jedoch verzichtet werden und es sei auf die Referenzen 10 und 11 verwiesen.

2.2 Anionen-Massenspektrometrie

Die Anionen-MS dient in dem hier zu Grunde liegenden Experiment zur Probenaufbereitung und soll deshalb nur auszugsweise beleuchtet werden. In der modernen MS werden geladene Moleküle oft durch Protonierung und Deprotonierung erzeugt (ESI¹², MALDI^{13,14}). In der klassischen MS stehen die Radikal-Kationen im Vordergrund¹¹. Die MS von Radikal-Anionen spielte und spielt in der MS eine sehr untergeordnete Rolle, zumal sie ausschließlich für Moleküle und Atome mit einer positiven EA (polyzyklische Aromaten, und halogenhaltige Moleküle) anwendbar ist. Da die Elektronenanlagerungseffizienz normalerweise sehr niedrig ist, können von diesen Molekülen oft nur wenige Anionen erzeugt werden, so dass das Signal-zu-Rauschverhältnis unzureichend ist. Die Anionen-MS besitzt des Weiteren nur beschränkte Aussagekraft, weil bei den meisten Ionisationsverfahren die Moleküle fragmentieren und danach lediglich die Fragmente mit positiver Elektronenaffinität nachgewiesen werden können. Für die PD-PES ist die Anionen-MS trotz einer möglichen Fragmentierung des Probenmoleküls essentiell. Nur durch die Massenselektion kann sichergestellt werden, dass es sich um das zu untersuchende Radikal-Anion handelt.

Anionen lassen sich mittels elektrischer und magnetischer Felder beeinflussen. Dies erschließt den gesamten Bereich der Ionenmanipulationsmethoden, die aus der MS bekannt sind. Ein detaillierter Überblick über die verfügbaren Methoden würde an dieser Stelle zu weit führen und kann in der Literatur ausführlich nachgelesen werden¹⁵. Angesichts der Thematik dieses Forschungsprojektes wird nachfolgend primär auf die MS negativ geladener Radikal-Anionen eingegangen.

2.2.1 Verdampfung und Einlasssystem

Das Einlasssystem eines Massenspektrometers überführt die Proben-substanz in die Gasphase und stellt sie zur Ionisation bereit. Die klassische Methode, feste Substanzen in die Gasphase zu bringen, ist das thermische

Heizen. Die zu untersuchenden Moleküle sublimieren meist in ausreichender Menge, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist. Dabei sind Oberflächen mit katalytischen Eigenschaften - wie Metalle - zu vermeiden.

Die modernen Methoden MALDI^{13,14} und ESI¹² ionisieren die Proben-substanzen direkt bei der Überführung in die Gasphase. Beide Methoden waren revolutionär, da mit ihnen biologisch relevante Moleküle bis zu 10^5 Da in die Gasphase gebracht werden konnten (1 Da entspricht 1/12 der Masse des ^{12}C -Atoms). Sie nutzten jedoch zur Ionisation Protonierungs- und Deprotonierungsreaktionen. Selbst die Erzeugung deprotonierter Anionen, also von "closed shell"-Anionen, ist für die Spektroskopie von neutralen "closed shell"-Molekülen mittels der PD-PES nicht zielführend.

Die gasförmigen Probenmoleküle müssen nach dem Aggregatzustandswechsel in das Massenspektrometer geleitet werden. Das einfachste Einlasssystem ist das kontinuierliche Einblasen der Probe in die Vakuumanlage. Ein solches "effusives" Einlasssystem ist technisch zwar einfach zu realisieren, kann aber nur für leicht flüchtige Substanzen mit hinreichend hohen Sublimationsraten eingesetzt werden. Um mit kleineren Probenmengen oder geringeren Sublimationsraten auszukommen, bietet sich ein gepulstes Einlasssystem an, dessen Wiederholrate dem Experiment angepasst ist.

Eine elegantere und effizientere Methode des Einlasses ist ein „Überschallstrahl“. Dieser entsteht durch Expansion eines Trägergases mit hohem Druck ins Vakuum. Durch Co-Expansion von Probenmolekülen mit dem Trägergas (Mischungsverhältnis $< 1:20$) wird eine extreme Kühlung interner Freiheitsgrade wie Schwingungen und Rotationen erreicht. Dies geschieht über Molekül-Trägergasstöße, bei denen es zur Energieübertragung kommt. Die translatorische Zustandsdichte des Trägergases ist hierbei sehr hoch, so dass die Entropie die Energieübertragung aus dem Probenmolekül in die Translationsfreiheitsgrade des Trägergases treibt. Die Kühlung der Freiheitsgrade ist umso effektiver, je näher ihre Energien an

denen der Stoßenergien liegen. So koppeln zum Beispiel die Stöße sehr effizient an niederfrequente Schwingungsmoden der Probensubstanz an. Ein flexibles Molekül kann somit über "interne Schwingungsrelaxation" (IVR) seine Energie an die niederenergetischen Moden übertragen und diese dann effizient an das Trägergas übertragen^{16,17,18}. Die Arbeitsgruppe von *de Vries* beziffert beispielsweise die im flexiblen Molekül verbleibende Schwingungsenergie mit 15 K¹⁹. Bei Molekülen, die eine starre Struktur haben (z.B. Benzol), können die hochfrequenten Schwingungen ihre Energie nur schlecht an das Trägergas abführen, so dass sie relativ heiß bleiben. Für große Probenmoleküle stellt diese Einschränkung jedoch auf Grund des Auftretens von niederenergetischen Deformationsschwingungen und der damit verbundenen effizienten Energieankopplung an das Trägergas kaum ein Problem dar.

Wenn alle Teilchen die gleiche Geschwindigkeit besitzen, ist die Kühlung beendet ("*zone of silence*"). Die optimale Kühlung wird im Zentrum des Überschallstrahls (maximale Zahl von Stößen) erreicht, so dass nur dieser Bereich durch einen *Skimmer* selektiert und in eine zweite Vakuumkammer eingelassen wird (siehe Abbildung 4). Der hierfür optimale Düsen-*Skimmer*-Abstand liegt kurz vor der Machscheibe, an der der Überschallstrahl wegen des Restdrucks in der Einlasskammer zusammenbricht. Diese lässt sich durch die Formel:

$$\frac{X_M}{D} = \frac{1}{3} \left(\frac{P_0}{P} \right)^{1/2}$$

Formel 2 - Berechnung der Machscheibe im Verhältnis zum Skimmerdurchmesser

(mit X_M = Abstand, D = Düsendurchmesser, P_0 = Druck in der Düse und

P = Druck in der Vakuumkammer)

berechnen.

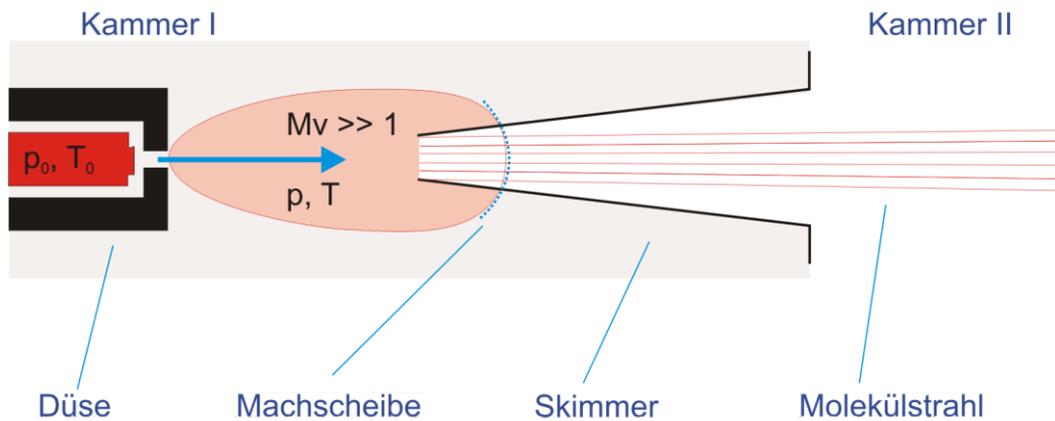


Abbildung 4 - Überschallstrahl

Die schematische Darstellung zeigt eine Düse mit einem kontinuierlichen Überschallstrahl, Skimmer und Machscheibe. Die Probenmoleküle werden mittels der Düsensatemperatur T_0 in die Gasphase überführt und mit dem Trägergas des Druckes p_0 in die Vakuumkammer expandiert. Auf Grund des niedrigen Kammerdrucks p entsteht ein Überschallstrahl, der die Probenmoleküle effizient abkühlt. Die Machscheibe stellt hierbei den Bereich dar, wo der Überschallstrahl zusammenbricht. Um in weiteren Distanzen mit kalten Ionen arbeiten zu können, schneidet ein Skimmer den zentralen, kältesten Bereich aus, so dass er die verbleibenden Teilchen vor zu hohem Restgasdruck und somit vor dem Aufheizen schützt (der Druckgradient ist durch die abgestuften Rotfärbungen dargestellt).

Hinter dem Skimmer kann man den gleichgerichteten Molekularstrahl in beliebigem Abstand nutzen, wobei jedoch die Teilchendichte mit $1/r^2$ zum Düsenabstand (r) abnimmt. Wird im Gegensatz dazu kein Skimmer eingesetzt, muss innerhalb des oben berechneten Bereichs und bei höherem Düsenhintergrundgasdruck gearbeitet werden.

Der Vorteil des Skimmers mit seiner kleinen Öffnung liegt darin, dass nur der wichtige Anteil des Überschallstrahls in die zweite Kammer gelangt und deshalb in der nachfolgenden Kammer ein bis zu dem Faktor 100 besserer Vakuumdruck aufrechterhalten werden kann. Damit sind dort die Teilchen stoßfrei und eine Ablenkung durch elektrische Felder ist ohne Wiederaufheizen durch energetische Stöße mit Restgas möglich.

Je nach Anwendung und Leistung der Vakuumpumpen kann eine kontinuierliche oder eine gepulste Düse für die Überschallexpansion verwendet werden. Die Vorteile einer kurz gepulsten Düse sind vielfältig:

- 1) Wesentlich geringerer Probenverbrauch
- 2) Entscheidend höhere Trägergas-Vordrücke in der Düse
- 3) Kleinere Vakuumpumpen einsetzbar
- 4) Stoßfreiheit der Probenteilchen durch Ausnutzen der Zeitcharakteristik des Gasstrahls

Zu 1) Das Ausströmen geringerer Probenmengen im gepulsten Betrieb ermöglicht die Verwendung einer geringeren Sublimationstemperatur, so dass auch die thermische Zersetzung in der Düse weitgehend vermieden werden kann.

Zu 2) Es besteht die Möglichkeit, sehr viel höhere Trägergas-Vordrücke in der Düse, bei vergleichbarer Belastung der Vakuumanlage, zu verwenden. Ein höherer Trägergasdruck ermöglicht eine bessere Kühlung und die Erzeugung von mehr Sekundärelektronen bei Elektronenbeschuss des Strahls. Folglich können mehr Anionen gebildet werden.

Zu 3) Auf Grund der kleineren benötigten Vakuumpumpen (kleinere Pumpenöffnungen) reduziert sich der technische und finanzielle Aufwand des Experiments. Die Vakuumkammer kann kompakter gebaut werden. Somit werden die Flugstrecken der Ionen kürzer und die Stoßfreiheit ist leichter zu erzielen.

Zu 4) Die perfekte Stoßfreiheit rührt von dem sehr niedrigen Kammerdruck zur Düsenöffnungszeit her. Auf Grund des verschwindend geringen Hintergrunddruckes kann sich die vorderste Front des Überschallstrahls nahezu ungehindert ausbreiten. Als Konsequenz bildet sich im Moment der Düsenöffnung keine Schockfront und die Machscheibe liegt theoretisch unendlich weit entfernt. In diesem störungsfreien

Umfeld läuft die Kühlung der Moleküle sehr effizient ab. Kurze Zeit nach dem Öffnen der Düse bricht das Vakuum in der Einlasskammer zusammen und der Überschallstrahl wird durch Trägergasteilchen zerstört, die von der Wand reflektiert werden. Zu diesem Zeitpunkt muss der für die Messung relevante Teil des Überschallstrahls bereits den *Skimmer* passiert haben, so dass er optimal gekühlt und von den nachfolgenden Prozessen unbeeinflusst für die Spektroskopie verwendet werden kann. Auf Grund des besseren Druckes in der Ionenquelle (Kammer 2) ist das Abziehen der Ionen in Querrichtung zum Überschallstrahl mit keinem oder nur wenigen Stößen verbunden.

Die Laserdesorption^{20,21,22} ist eine weitere Methode, um eine Probe in die Gasphase zu überführen. Die Substanzen werden mit einem fokussierten, gepulsten Laserstrahl verdampft bzw. von einer Oberfläche weggesprengt. Dieser Prozess heizt die Moleküle beträchtlich auf und sie können nur unfragmentiert weiter verwendet werden, wenn sie unmittelbar nach der Desorption, beispielsweise durch einen Überschallstrahl, heruntergekühlt werden. Die apparativ anspruchsvolle Laserdesorption ermöglicht den Zugang zu Molekülklassen, die durch thermisches Heizen nicht gasförmig darstellbar sind. Die Verwendung einer Laserdesorption in dieser Apparatur ist geplant, aber technisch sehr aufwendig.

2.2.2 Ionisation durch Elektronenanlagerung

Eine Ionenbildung kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen, zu denen das Entfernen eines Elektrons, das Einfangen eines Elektrons, das Entfernen eines Protons, das Einfangen eines Protons und die Adduktbildung mit Ionen gehören. Die Ionisation selbst eröffnet ein breites Spektrum an Ionisationsmethoden, die jede für sich Vor- und Nachteile besitzen und den Nachweis spezieller Molekülklassen erlauben. Im Folgenden wird nur der Elektronentransfer als Ionisationsmöglichkeit ausführlicher besprochen. Alle anderen Methoden erzeugen entweder "*closed shell*"-Ionen (wie z.B. die

Protonierung und Deprotonierung) oder Radikal-Kationen (wie z.B. die Feldionisation^{23,24}, die Plasmaionisation²⁵ oder die Laserionisation). Die Adduktbildung²⁶ (meist mit Na⁺, K⁺ oder Al⁺) ist insofern eine Ausnahme, als dass das Probenmolekül eigentlich neutral und durch die Adduktion nur schwach gestört ist.

Die am weitesten verbreitete Methode zur Ionisation in der klassischen MS verdampfbarer, organischer Substanzen ist die Elektronenionisation²⁷. Diese wird im Weiteren näher ausgeführt, da sie als wichtiger, erster Schritt auf dem Weg zur Anionenerzeugung dient. Bei der Elektronenionisation werden im Vakuum Elektronen auf die neutralen, gasförmigen Probenmoleküle eingestrahlt. Die kinetische Energie der Elektronen spielt dabei eine entscheidende Rolle für den resultierenden Prozess. Der Stoßprozess zwischen dem Elektron und dem Molekül ist von komplexer Natur und hängt von verschiedenen Stoßparametern ab. Beispielsweise sind streifende Stöße wahrscheinlicher als zentrale, übertragen aber weniger Energie. Hochenergetische Stöße führen manchen Molekülen mehr Energie zu, als für die erste Ionisationsschwelle benötigt wird und es kommt zu einer Fragmentierung. Um eine geeignete Balance aus gutem Signal-zu-Rauschverhältnis und intakten, ionisierten Molekülen zu bekommen, muss mit relativ hochenergetischen Elektronen gearbeitet werden.

Die technische Umsetzung erfolgt üblicherweise mit einer Elektronenenergie von 70eV. Im Weiteren soll zwischen dem „Primärelektron“, das auf das Molekül geschossen wird, und dem „Sekundärelektron“, das aus dem Molekül entfernt wird, unterschieden werden. Das Primärelektron schlägt ein Elektron aus der äußeren Hülle des getroffenen Moleküls heraus, so dass ein Radikal-Kation (M^{•+}) und neben dem Primärelektron ein weiteres freies Elektron (Sekundärelektron) entsteht. Während dieser Prozess für die klassische Massenspektrometrie als Ionisationsmethode dient, wird er in dieser Arbeit zur Vervielfachung freier Elektronen (siehe Kapitel 3.3.2) genutzt.

Neben der Ionisation sind weitere Prozesse wie elektronische Anregung

(ohne Ionisation), Mehrfachionisation, neutrale Dissoziation oder Ionenpaarbildung möglich. Sind die eingestrahlten Elektronen im Gegensatz dazu niederenergetisch ($E(\text{Elektron}) < IE$), können sie die Moleküle nur in elektronisch angeregte Zustände anregen. Es kommt je nach Molekül oft zur Fluoreszenz oder zur Dissoziation. Sind die Elektronen sehr niederenergetisch ($E(\text{Elektron}) \ll IE$), können sie sich effizient an Moleküle mit einer positiven Elektronenaffinität anlagern und es entstehen Radikal-Anionen ($M^{\bullet-}$).

Die gängigsten Techniken zur Erzeugung freier Elektronen sind geheizte Filamente^{17,28}, gepulste Feldemissionen aus einer Spitze oder laserinduzierte Photoelektronen von Oberflächen²⁹. Das letzte der genannten Verfahren liefert genügend Elektronendichte, um direkt langsame Elektronen an die Probenmoleküle anzulagern. Die anderen Techniken werden meistens verwendet, um sogenannte "Elektronenkanonen" zu versorgen. Diese beschleunigen und bündeln den Elektronenstrahl und richten ihn auf den Zielbereich aus. Die hochenergetischen Elektronen (üblicherweise keV-Bereich) ionisieren anschließend das Trägergas und produzieren, wie beschrieben, zusätzliche "Sekundärelektronen", welche niederenergetischer sind und sich effizienter an die Probensubstanz anlagern können. Für diese Forschungsarbeit ist es essentiell, dass der Überschallstrahl eine sehr hohe Teilchendichte besitzt, da nur dann der Vervielfältigungseffekt durch die Ionisation des Trägergases hoch effizient ist. Ein positiver Nebeneffekt eines dichten Überschallstrahls ist zudem eine schnelle Kühlung der Moleküle vor und nach der Elektronenanlagerung. In der hier verwendeten Düse herrscht beispielsweise ein Vordruck von 8 bar N_2 , so dass bei der Expansion die erste Kammer stark geflutet wird. Dieser "Wind" und die Verwendung von Sauerstoff oder Kohlenwasserstoffen im Überschallstrahl bedeutet für viele Elektronenkanonen mit geheizten Elektronenemittern eine sehr kurze Lebensdauer.

Im Rahmen dieser Arbeit ist eine verbesserte Elektronenkanone mit

Mikrokanalplatten (MCPs) als Elektronenvervielfältigungssystem, die durch Photoelektronen gespeist wird, zum Einsatz gekommen (siehe Kapitel 3.3.1).

Der Ort der Ionisation wird in der kationischen MS als Ionenquelle bezeichnet. Um den direkten Zugriff auf die gebildeten Ionen zu ermöglichen, ist um den Ionenentstehungsort eine elektrostatische Beschleunigungsoptik konstruiert, die die geladenen Teilchen in das Massenspektrometer hinein drückt. Die Blenden dieser Beschleunigungsoptik liegen je nach Ionisationsmethode dauerhaft (Laserionisation) oder gepulst (Elektronenionisation) auf Hochspannung und wirken auf die Probenmoleküle, unmittelbar oder kurz nachdem sie ionisiert werden. Das Design der Ionenquelle kann sich je nach der Ionisationsart und der weiteren Verwendung der Ionen unterscheiden, beinhaltet aber immer wenigstens zwei Blenden zur Erzeugung des Ionenabzugsfelds. Der Vorteil der Ionenerzeugung in der Ionenabzugsoptik ist die hohe Transmission und die meist geringe, örtliche Ausdehnung der Ionenwolke. Letzteres stellt gute Startbedingungen für die MS dar, weil weder große Energieunterschiede noch große Wegunterschiede für die Ionen gleicher Masse entstehen.

Bei der Anionen-MS werden die Probenmoleküle unmittelbar vor der Düse ionisiert und anschließend in eine zweite Vakuumkammer mit geringerem Hintergrunddruck überführt. Dieser Weg kann mehrere Zentimeter betragen, den die Ionen mit der Geschwindigkeit des Trägergases (bei N_2 ca. $0,3 \text{ mm}/\mu\text{s}$) in ca. $100 \mu\text{s}$ zurücklegen. Während dieser Zeit wirkt die Coulombabstoßung auf die Anionenwolke und diese drifft auseinander. Der Raumladungseffekt wird möglicherweise durch die Anwesenheit der Trägergasionen gemindert. Verschiedene Experimente mit verschiedenen *Skimmer*öffnungen (Durchmesser 1 - 4 mm) zeigten jedoch, dass ein guter Transfer der Ionen in die zweite Kammer nur möglich ist, wenn die *Skimmer*öffnung 4 mm beträgt. Dies resultiert in einer Ionenwolke mit einer Ausdehnung von ca. 10 mm in der Mitte der Abzugsoptik. Als Konsequenz ergibt sich eine problematische Ortsunschärfe der Ionen.

Zusammenfassend wird die Anionen-MS dadurch erschwert, dass die Elektronenanlagerungseffizienz sehr klein ist, sich der Ionisationsort nicht in der Ionenquelle befindet, die Ionen absolut feldfrei in die zweite Kammer überführt werden müssen, die effektive Kühlung der Moleküle vor und nach der Elektronenanlagerung existenziell ist und eine hohe Anzahl von Elektronen zur Ionisation benötigt wird.

2.2.3 Massenselektion

Für die PD-PES ist die Massenselektion von Bedeutung, da es bei der Anlagerung eines Elektrons zu einer Fragmentierung kommen kann. Zudem können Dimere oder auch Wassercluster entstehen. Nur nach einer Massenselektion ist es möglich, die PD-PE-Spektren einer molekularen Spezies eindeutig zuzuordnen.

Ionen lassen sich wie alle geladenen Teilchen durch elektrische und magnetische Felder manipulieren und massenspektrometrisch durch ihr Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) identifizieren. Dies kann entweder durch die Beschleunigung im elektrischen Feld oder durch die Ablenkung im magnetischen Feld erfolgen. Die Beschleunigung im elektrischen Feld führt für verschiedene Massen zu verschiedenen Geschwindigkeiten

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$$

Formel 3 - Geschwindigkeit eines geladenen Teilchens

*(mit v = Geschwindigkeit, e = Ladung des Teilchens, m = die Masse des Teilchens
und U = Beschleunigungsspannung)*

Formel 3 ist die Grundlage der Flugzeit-MS, bei der die Ionen nach der Beschleunigung eine feldfreie Strecke durchfliegen.

Bewegte Ionen werden in einem magnetischen Feld gemäß der Lorentzkraft abgelenkt:

$$F_L = (e \cdot v) \times B$$

Formel 4 - Lorentzkraft

(mit F_L = Lorentzkraft, e = Ladung des Teilchens,
 v = Geschwindigkeit des Teilchens und B = Magnetfeld)

Angesichts der massenabhängigen Quergeschwindigkeit ergibt sich eine Massenselektion über die Ablenkung der Ionen gleicher Energie aber verschiedener Massen im Magnetfeld.

Verschiedene Varianten der Ionen-Manipulationsarten haben ein breites Spektrum an technischen Möglichkeiten für die MS hervorgebracht. Im Folgenden werden diese in Bezug auf ihre Verwendbarkeit für die Anionen PD-PES erläutert:

- **Magnetfeld-Massenspektrometrie:**

Die älteste Methode zur Massentrennung ist die Magnetfeld-MS, bei der die Ionen im Verhältnis

$$\frac{m}{e} = \frac{B^2 \cdot r^2}{2 \cdot U}$$

Formel 5 - Trennverhältnis eines Magnetfeldgerätes

(mit r = Radius der Teilchenflugbahn, B = Magnetfeldstärke)

durch ein senkrecht zum Geschwindigkeitsvektor stehendes Magnetfeld (B-Feld) auf eine massenspezifische, runde Flugbahn gelenkt werden. Diese Methode kann immer nur eine Masse nach der anderen detektieren und ist deshalb langsam beim Durchscannen des Massenspektrums. Die Spektrometer sind zudem wegen ihrer Größe und ihres Gewichtes unpraktisch. Das maximal mögliche Magnetfeld definiert die obere Massengrenze, die Auflösung $m/\Delta m$ und die

Transmission (typ. $< 10^{-2}$). Insgesamt ist diese Methode auf Grund der schwierigen, apparativen Ankopplung an die Anionenerzeugung und der geringen Transmission für eine PD-PES ungeeignet.

- **Ion-Cyclotron-Resonance-Massenspektrometrie:**

Ein moderner, ebenfalls magnetfeldgestützter Trennmechanismus findet bei der "Ion Cyclotron Resonance"- (kurz ICR-) MS seine Anwendung. Ein ICR-MS besitzt einen supraleitenden Magneten, der mit seiner extremen Feldstärke zeitlich beliebig lang Ionen auf einer Kreisbahn halten kann. Diese Methode ermöglicht zwar eine sehr hohe Massenauflösung, ist jedoch enorm kostenintensiv und langsam, da sie Sekunden für die Massentrennung braucht. Insbesondere das intensive B-Feld des Gerätes würde jede PE-Messung behindern, so dass sie nicht für die Anionen PD-PES eingesetzt werden kann.

- **Quadrupol-Massenspektrometrie:**

Ein gängiges Verfahren zur Massentrennung, welches alternierende elektrische Felder verwendet, ist das Quadrupol-Massenspektrometer³⁰. Es besteht aus vier, symmetrisch angeordneten, parallelen Metallstäben. An je zwei gegenüberliegenden Stäben wird ein elektrisches Wechselfeld der gleichen Polarität angelegt. Benachbarte Stäbe besitzen entgegengesetzte Polarität. Die Ionen fliegen auf der Längsachse gleichzeitig immer zwischen zwei gegenüberliegenden, attraktiven und zwei gegenüberliegenden, abstoßenden Potentialen, so dass sie sich im Gesamtpotential auf einem Sattelpunkt befinden. Um zu verhindern, dass die Ionen im statischen Feld in der Richtung der anziehenden Potentiale entkommen, wird die Polarität hochfrequent gewechselt. Prinzipiell kann ein Quadrupol-Massenspektrometer viele Massen gleichzeitig führen. Um eine Massenselektion zu erreichen, kann beispielsweise die Frequenz abgestimmt werden. Unter stabilen Bedingungen bewegen sich die Ionen mit dem gewünschten m/z -Verhältnis auf wellenartigen Flugbahnen durch das Quadrupol-Massenspektrometer. Damit eine

Massentrennung ohne ein kompliziertes Durchfahren der Frequenz möglich ist, kann zu dem festfrequenten Wechselfeld zusätzlich eine geringe Gleichspannung angelegt werden. Die Gleichspannung verändert die Resonanzbedingungen für die Ionen, so dass jeweils nur eine Masse stabile Bahnen durchläuft. Mathematisch ist dieser Zusammenhang über das Potential im Quadrupol

$$(U_{dc} + U_{ac} \cos(\omega \cdot t)) \frac{x^2}{x_0^2} = \phi_x$$

Formel 6 - Potential im Quadrupolfeld in x-Richtung

(mit U_{dc} = Gleichspannungsanteil, U_{ac} = Wechselfeldspannungsanteil,
 ω = Frequenz, x = Raumrichtung x und Φ_x = Potential in x -Richtung)

mit der Bewegungsgleichung von Ionen im elektrischen Feld

$$m \frac{\delta^2 x}{\delta t^2} = -ze \frac{\delta \phi}{\delta x}$$

Formel 7 - Bewegungsgleichung eines Ions im el. Feld

(mit Φ = elektrisches Potential)

auszudrücken. Die resultierende Gleichung

$$m \frac{\delta^2 x}{\delta t^2} + \frac{2ze}{x_0^2} (U_{dc} + U_{ac} \cos(\omega \cdot t)) x = 0$$

Formel 8 - Ionenbewegung im Quadrupolfeld

entspricht formal einer *Mathieu'schen* Differenzialgleichung. Durch Lösen der Gleichung können die optimalen Parameter für den Betrieb eines Quadrupols ermittelt werden. Sie ermöglichen im Quadrupol je nach Betriebsbedingungen gleichzeitig einen ganzen Massenbereich oder nur eine einzelne Masse auf der Mittelbahn zu halten. Mit letzterer Einstellung sind Massenfilter mit einer Massenauflösung bis maximal $m/\Delta m = 2000$ konstruierbar, die ein Anionen-PD-PE-

Spektrometer versorgen können. Nachteil dieser Methode ist die Coulombabstoßung, die die Ionenzahl im Quadrupol begrenzt. Sie wirkt im Quadrupol-Massenspektrometer besonders störend, da die Ionen das Spektrometer mit geringer Energie durchlaufen müssen (typ. 20 eV), um möglichst viele Wechselspannungszyklen zur erfahren.

- **Ionenfallen-Massenspektrometrie:**

Hochfrequenzionenfallen verwenden wie ein Quadrupol-Massenspektrometer elektrische Wechselfelder, um die geladenen Teilchen in einem kleinen Volumen zu speichern und werden zur Aufkonzentrierung der Probensubstanz bei der PD-PES genutzt³¹. Es gibt verschiedene Varianten von Ionenfallen:

Die "Quadrupolfalle" ist eine Weiterentwicklung von linearen Quadrupolen, die um zwei zusätzliche Lochblenden an den Enden erweitert wurden. Die Blenden liegen auf einem repulsiven Potential und können bei Bedarf gepulst abgeschaltet werden, um das Eintreten bzw. Austreten der Ionen zu ermöglichen.

Die "Paul-Falle"³² ist eine Abwandlung der linearen Quadrupolfalle. Sie ergibt sich aus der Verformung eines Paares der Polstäbe zu einem Ring und der des anderen Stabpaares zu zwei hyperbolisch geformten Endkappen. Die entstehende runde Drei-Elektrodenanordnung kann mit Hilfe von Wechselfeldern Ionen auf komplizierten Bahnen in einem dreidimensionalen Feld stabilisieren, dadurch speichern und durch ein Wechselfeld an den Endkappen nach ihrer Masse selektieren bzw. "herausschütteln".

Die "Orbitrap-Falle"^{33,34} stellt die modernste Entwicklung in der Ionenfallentechnik dar. In der Orbitrap-Falle befinden sich zwei Elektroden, eine Hohlelektrode außen und eine anziehende Vollelektrode innen. Beide besitzen eine spindelartige Form, die die Ionen, die senkrecht zur Spindelachse zwischen ihnen eingeschossen werden, auf eine Kreisbahn zwingt. Die Massentrennung erfolgt durch

die unterschiedlichen Pendelfrequenzen der Ionen verschiedener m/z -Verhältnisse. Weil die gespeicherten Ionen nicht effizient aus der Falle heraus abgezogen werden können, wird dieser Fallentyp bis jetzt nicht für die PD-PES verwendet.

- **Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS):**

Für die Anionen-PD-PES ist wichtig, eine möglichst hohe Anzahl von Ionen der gewünschten Masse am Ort des *Detachment* nutzen zu können. Eine hohe Ionen-Transmission bei ausreichender Massenauflösung $m/\Delta m$ ist die Hauptanforderung an eine vorgelagerte MS. Aus diesem Grunde wird die TOF-MS am häufigsten in der Anionen-PD-PES^{35,36} eingesetzt. Auch beim experimentellen Aufbau dieser Arbeit, wird ein sogenanntes lineares TOF-Massenspektrometer, zur Probenpräparation verwendet. Die TOF-MS ist von den physikalischen Grundlagen her eine verhältnismäßig einfache Methode. Denn sie beruht nur auf dem Prinzip der unterschiedlichen Geschwindigkeit verschiedener Massen, die auf gleiche Energie beschleunigt werden. Dieser Zusammenhang ergibt sich direkt aus Formel 3, wenn sie nach dem m/e -Verhältnis umgeformt wird:

$$\frac{m}{e} = \frac{2U}{s^2} t^2$$

Formel 9 - Relation von Masse/Ladungsverhältnis m/e zur Zeit t

(mit m/e = Masse/Ladungsverhältnis m/e , t = Zeit,

U = Beschleunigungsspannung und s = Flugstrecke)

Durch Konstruktion einer Flugstrecke mit bekannter Länge können bei bestimmter Abzugsspannung die Ionen nach ihrer Masse aufgetrennt und durch ihre Flugzeit identifiziert werden. Die anschließende Abbildung veranschaulicht diesen Mechanismus.

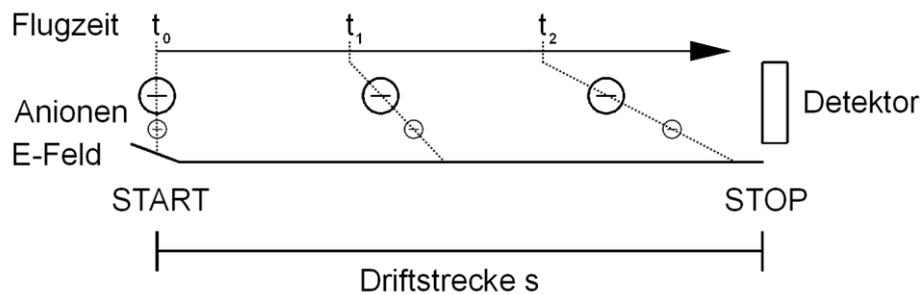


Abbildung 5 - Flugzeit-MS

Die Ionen werden nach ihrer Entstehung mit einer definierten Abzugsspannung in Richtung Detektor beschleunigt. Weil alle Teilchen gleicher Ladung dieselbe Energie erhalten, korreliert die Flugzeit bei bekannter Flugstreckenlänge mit der Wurzel der jeweiligen Massen.

Ein lineares TOF-Massenspektrometer hat üblicherweise neben dem einfachen und wenig fehleranfälligen Design den Vorteil, dass es eine nahezu 100%ige Transmission besitzt. Es ist in der Lage ein stabiles und intensives Ionensignal über einen breiten Massenbereich intensitätsgetreu zu gewährleisten. Zudem ist die Massengrenze theoretisch nach oben unlimitiert, da es technisch möglich ist, auch sehr lange Flugzeiten mit hoher Genauigkeit zu messen.

Ein Nachteil eines wie oben beschriebenen linearen TOF-Massenspektrometers ist seine begrenzte Massenauflösung. Eine Ursache dafür ist, dass die Energie der Ionen nach dem Abziehen in der Ionenquelle stark von der Position der Teilchen im elektrischen Feld abhängig ist:

$$\Delta U = E_{feld} \Delta x$$

Formel 10 - Energieunschärfe der Ionen

(mit ΔU = Energieunschärfe der Ionen nach der Beschleunigung,
 E_{feld} = elektrisches Feld in der Ionenquelle und Δx = die Ortsunschärfe
 der Ionen in Flugrichtung zu Beginn des Abziehens)

Zudem beeinflusst die kinetische Anfangsenergie der Ionen die Zeit für die Beschleunigung, so dass eine zeitliche Verbreiterung für die Ionen einer Masse auftritt. Eine solche Anfangsenergie kann wegen der Abstoßung zwischen den Ionen viel größer sein, als dies für einen abgeschalteten Überschallstrahl aus Neutralteilchen möglich ist. Gleichermaßen wirkt sich eine verzögerte Ionenbildung auf die Flug- und Ankunftszeit aus. Durch die Ortsunschärfe der Ionen zu Beginn des gepulsten Abziehens sowie der kinetischen und zeitlichen Unschärfe bei den Ionen ist es relativ schwierig, im linearen TOF-Massenspektrometer eine optimale Massenauflösung zu erhalten. Zur Kompensation der Ortsunschärfe kann der Umstand genutzt werden, dass Ionen, die einen längeren Weg haben, eine größere Potentialdifferenz in der Ionenquelle erfahren und deshalb auf höhere Energien beschleunigt werden. Auf der Flugstrecke können sie die langsameren Ionen mit dem kürzeren Weg einholen. Der Punkt im Raum, an dem sich zu einer bestimmten Flugzeit alle Ionen einer Masse, aber unterschiedlicher kinetischer Energien treffen, heißt aus historischen Gründen Ortsfokus. Dieser Name ist irreführend, da es sich nicht um eine örtliche Fokussierung der Ionen, wie bei einer Linse, handelt, sondern um eine zeitliche Fokussierung. Erstmals wurde eine Flugzeitkorrektur auf Grund unterschiedlicher Beschleunigungsorte mit erster Ordnung ($dt/dx=0$) von *Wiley* und *McLaren* beschrieben³⁷. Von *Weinkauf et al.* konnte später gezeigt werden, dass durch eine zusätzliche Wahl geeigneter Abstände im TOF-Massenspektrometer mit zwei Abzugsfeldern und einer feldfreien Flugstrecke eine Korrektur zweiter Ordnung im Ortsfokus erreicht werden kann ($dt/dx = 0$ und $d^2t/d^2x = 0$)³⁵. Um die Geometrie und die Potentiale der Ionenquelle zu berechnen, können die folgenden Formeln verwendet werden:

$$a = \frac{c - 2b}{2(c + b)} \left(c \left(\frac{c - 2b}{3c} \right)^{3/2} + b \right)$$

Formel 11 - Abstand des Ionisierungsortes zur attraktiven Blende

(mit a = Abstand des Ionisierungsortes zur 2. Blende, b = Abstand zwischen Blende 2 und 3, c = Abstand zwischen Blende 3 und dem Ortsfokus)

$$U_b = U_{tot} \frac{2c + 2b}{3c}$$

Formel 12 - Zwischenspannung auf Blende b

(mit U_b = Spannung der 2. Blende und
 U_{tot} = Gesamtbeschleunigungsspannung)

$$U_x = U_{tot} \left(\frac{2c + 2b}{3c} + \frac{x}{a} \cdot \frac{c - 2b}{3c} \right)$$

Formel 13 – Repellerspannung

(mit U_x = Spannung der 1. Blende und
 x = Abstand der 1. Blende zum Ionisierungsort)

Unter Berücksichtigung dieser Parameter kann der Ortsfokus auf den Detektor verschoben und so ein hochauflösendes lineares TOF-Massenspektrometer konstruiert werden. Wird die Ionenquelle um zwei weitere Blenden erweitert, ist es möglich, zusätzlich eine Ionenlinse zu realisieren, die auch örtlich fokussiert. Zur weiteren Verbesserung der Auflösung eines TOF-Massenspektrometers sind verschiedene Methoden wie "impulse-field focusing"³⁸, "velocity compaction"³⁹, "reflectron TOF-MS"⁴⁰ oder "post source pulse focusing"⁴¹ entwickelt worden.

- **Kombinierte Massentrennungsvorfahren:**

Auf Grund der Vielzahl an Massenselektionstechniken hat sich die MS ein breites Anwendungsgebiet erschließen können. Dies trifft im Besonderen deshalb zu, weil es möglich ist, die verschiedenen Vorzüge der einzelnen Methoden zu kombinieren. Durch MS-MS-

Techniken können beispielsweise Versuche an massenselektierten Teilchen durchgeführt und anschließend die Fragmente oder Reaktionsprodukte mit einem zweiten Massenspektrometer analysiert werden. Eine andere konkrete Kombination, die in der Anionen-PD-PES Verwendung findet, ist eine *Paul*-Falle zum Ionensammeln in Kombination mit einem Reflektron-TOF-Massenspektrometer zur Massenselektion³¹.

2.2.4 Ionendetektion

Die Detektion der Ionen- bzw. Elektronensignale kann auf vielfältige Weise geschehen. Für eine sinnvolle Anwendung bei der Anionen-PD-PES sind jedoch eine zeitnahe Auswertbarkeit und eine hohe Genauigkeit bei der Zeiterfassung Voraussetzung, so dass auf Photopapier zur räumlichen Auflösung, *Faraday*-Auffänger als Teilchenstrommesser und Induktionsstrommesser bei der ICR-MS als Detektorsysteme im Folgenden nicht eingegangen werden soll. Die Klasse der Teilchendetektoren hat eine hohe Signalverstärkung und besitzt auch die gewünschte zeitliche Charakteristik. Sie unterscheiden sich in:

- **Sekundärelektronenvervielfacher:**

Die ältesten und einfachsten Teilchendetektoren sind die Sekundärelektronenvervielfacher (SEV). Die zu detektierenden Ionen schlagen aus einer Konversionsdynode (Dynode: Gewölbte Metallplatten) Elektronen heraus. Anschließend werden weitere Dynoden, die in einem Zickzackmuster angeordnet sind, zur Elektronenvervielfältigung genutzt. An den kaskadenartigen Dynoden werden positive Hochspannungen so angelegt, dass die Elektronen auf die nächsten metallenen Oberflächen geschleudert werden und dort Sekundärelektronen erzeugen können. Je Wandstoß werden für ein Primärelektron etwa 3-5 Sekundärelektronen erzeugt. Es entsteht ein Lawineneffekt und die Elektronen werden je nach angelegter Spannung und Anzahl der Dynoden um den Faktor 10^6 bis 10^{12}

verstärkt. Der so erzeugte Strom kann an einem 50Ω -Widerstand direkt als messbare Spannung (10-100 mV) abgegriffen werden.

Die SEV-Technik ist kostengünstig, weist aber bedingt durch die makroskopische Bauform eine für die TOF-MS ungünstige Zeitcharakteristik (erheblich zeitlich verzögerte 10-20 ns breite Signale) auf.

- **Channeltron:**

Ein Channeltron besteht aus einem sich verjüngenden gewendelten Bleiglasrohr, das auf der inneren Fläche mit einer hochohmigen Beschichtung (meist Antimon) versehen ist. Diese modifizierte Oberfläche hat Halbleitereigenschaften und wird über die Enden unter eine Hochspannungsdifferenz von ca. 2 kV gesetzt, so dass ein kontinuierlicher Spannungsgradient entlang des Kanals entsteht. Das Halbleitermaterial ist in der Lage bei Teilchenbeschuss Elektronen zu emittieren. Durch Ionenbeschuss einer Konversionsdynode werden mehrere Elektronen am Anfang des Kanals herausgeschossen, die weiter in die Öffnung des Channeltrons hineingezogen werden. Diese energetischen Elektronen erzeugen durch Einschläge auf der Röhreninnenseite weitere Ladungsträger, die wiederum beschleunigt werden. Die Sekundärelektronen produzieren durch die vielen Wandstöße auch hierbei einen Lawineneffekt. Die Verstärkung des primären Signals liegt bei einem Standardchanneltron bei etwa 10^6 . Die Anode besteht wie bei einem Elektronenmultiplier aus einer Detektorplatte, so dass der Elektronenstrom direkt abgegriffen werden kann. Auf Grund der kompakten und hornartigen Form sind die Wegunterschiede, die die Elektronen erfahren können, geringer als bei einem SEV. Die Signale sind normalerweise ca. 5 ns breit und eignen sich daher besser für die TOF-MS. Der Nachteil ist jedoch die kleine Öffnung des Channeltrons (5-10 mm Durchmesser).

- **Mikrokanalplatten:**

Mikrokanalplatten (engl.: "micro channel plates", kurz MCP) sind viele parallelgeschaltete, miniaturisierte Channeltrons und besitzen deshalb bei richtiger Signalauswertung eine Ortsauflösung bei gleichzeitiger hervorragender Zeitauflösung. Wie beim Channeltron werden die Elektronen in einer innen beschichteten Glasröhre verstärkt. Es handelt sich hierbei jedoch nicht um eine einzelne und relativ große Röhre sondern um ein Bündel aus vielen parallelgeschalteten Kapillarröhrchen. In einer MCP sind ca. 10^6 Kapillaren mit jeweils etwa $10\ \mu\text{m}$ großen Öffnungen miteinander verschmolzen. Diese Kapillarbündel werden in dünne Scheiben geschnitten und besitzen eine Oberfläche, die zu 60% aus Kanalöffnungen besteht. Die restliche Oberfläche der Vorder- und Rückseite ist mit Metall bedampft, so dass eine Kontaktierung aller Kanalöffnungen mit einer Hochspannung erfolgen kann. Die einzelnen Röhrchen sind, wie beim Channeltron, aus Bleiglas und mit einem Halbleitermaterial beschichtet. Sie sind mit ca. 10° gegenüber der Oberfläche gekippt, so dass die eintretenden Ionen oder Elektronen mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit früh auf die Wand treffen. Die optimale Betriebsspannung einer MCP liegt bei 800-1000 V. Während bei zunehmend höheren Spannungen der Dunkelstrom ansteigt, kann bei geringen Spannungen der maximale Verstärkungsfaktor von ca. 10^4 nicht erreicht werden. Um eine stärkere Vervielfältigung zu erhalten, ist es möglich, mehrere MCPs hintereinander zu schalten. Die anschließende Detektion des Signals erfolgt über eine Auffangplatte hinter den MCPs und wird elektronisch wie bei den anderen Teilchendetektoren verarbeitet. MCPs stellen die teuerste Variante der Ionendetektion dar, werden aber auf Grund ihrer herausragenden Eigenschaft in den Bereichen der Zeitcharakteristik und des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses am häufigsten eingesetzt.

2.3 Photodetachment-Prozess

Als "Photodetachment" wird die lichtinduzierte Elektronenabgabe aus einem stabilen Anion bezeichnet. Dieser Prozess ist das Analogon zur Photoionisation eines neutralen Moleküls. Bei der Photoionisation muss das Elektron jedoch die Coulombanziehung des Innenrumpfes mit Ladungszahl 1 überwinden, um das Molekül zu verlassen. Beim PD bleibt das neutrale Molekül zurück. Hat das eingestrahlte Licht eine höhere Energie als die EA, sind weitere, neutrale, elektronisch angeregte Zustände erreichbar. Die PD-Prozesse zu den einzelnen Neutralzuständen konkurrieren um die zur Verfügung stehenden Photonen. Abbildung 6 veranschaulicht mittels verschiedener elektronischer Zustandsdiagramme, welche Prozesse am Anion möglich sind:

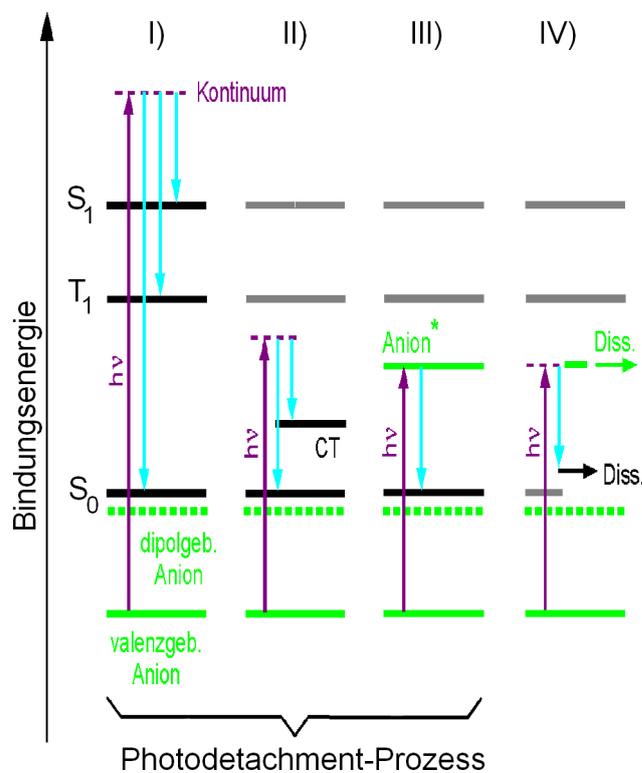


Abbildung 6 - Anionenenergiezustandsdiagramme

Die elektronischen Zustandsdiagramme demonstrieren, welche Photoanregungsprozesse aus dem Anion möglich sind:

- I) *Photodetachment aus valenzgebundenem Anionen Grundzustand bzw. dipolgebundenem Anionenzustand in den neutralen Grundzustand bzw. in die neutralen, angeregten Zustände*
- II) *Photodetachment aus Anionen Grundzustand in einen CT-Zustand*
- III) *Resonante Anregung in einen anionenangeregten Zustand, kann zu Autodetachment führen*
- IV) *Photodetachment in einen dissoziativen, neutralen Zustand bzw. resonante Anregung in einen dissoziativen, anionischen Zustand*

- Zu I) Das PD aus dem valenzgebundenen Anionen Grundzustand findet ab einer Photonenenergie statt, die größer/gleich der Energie der EA ist. Das Anion erhält genügend Energie, um das überzählige Elektron aus dem LUMO des Moleküls abzugeben und in den neutralen Grundzustand zu wechseln. Analog dazu kann das zusätzliche Elektron aus einem dipolgebundenen Anionenzustand heraus entfernt werden. In diesem Falle wurde das Elektron im Anion nicht durch eine Valenzbindung, sondern durch elektrostatische Kräfte im Potential des molekularen Dipols sehr schwach gehalten ($< 100 \text{ meV}$)⁴². Wenn die Photonenenergie höher ist als die EA, können direkt elektronisch angeregte Zustände des neutralen Moleküls (T_1 , S_1 , T_2, \dots) und auch höhere Schwingungszustände angeregt werden. Je nach Geometrieänderung zwischen dem Anion und dem Neutralen, ändern sich die Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechend der *Franck-Condon*-Faktoren. Das abgehende Elektron nimmt die Überschussenergie in Form von kinetischer Energie mit.
- Zu II) Das PD aus dem Anion eines Komplexes kann durch Ionisation des neutralen Teils des Komplexes in einen ladungstrennten Zustand (CT) münden.
- Zu III) Die resonante Anregung eines anionenangeregten Zustands kann zeitlich verzögert zu einem *Autodetachment* führen. In diesem Falle entstehen die Elektronen später und mit einer durch die Relaxation

des Anions veränderten Energie, so dass ihre Auswertung sehr schwierig ist.

Zu IV) Das PD in einem dissoziativen, neutralen Zustand (in Abb. schwarz dargestellt) kann keinem diskreten Energieniveau zugeordnet werden und ergibt keine scharfen Spektren. Die Resonante Anregung in einem dissoziativen, anionischen Kanal führt zu einer Fragmentierung des Anions (in Abb. grün dargestellt) und setzt nicht unmittelbar ein Elektron frei. Weil jedoch die Fragmente meist eine geringere bzw. keine EA besitzen, kann ein PD-Prozess aus dem anionischen Fragment anschließen.

Zur Untersuchung der verschiedenen Prozesse bzw. erreichbaren Zustände, können die folgenden vier unterschiedlichen Vorgehensweisen zielführend sein:

1) ***Photodetachment-Spektroskopie:***

Bei der *Photodetachment-Spektroskopie* (PD-S) werden alle emittierten Elektronen in Abhängigkeit der PD-Laserwellenlänge aufgezeichnet. Wird der *Detachment-Laser* abgestimmt, erhöht sich die Elektronensignalstärke mit jedem weiteren molekularen Neutralzustand, der durch die Photonenenergie erreicht werden kann. Dies gilt insbesondere, wenn der gesamte *Detachment-Querschnitt* am Detektor mittels einer magnetischen Flasche erfasst wird. Das resultierende Spektrum ist stufenförmig und kann die Neutralzustände mit einer Genauigkeit von 0,3 meV (etwa die Laserbandbreite) abbilden⁴³. Diese Genauigkeit ist nur mit einem entsprechend fein abstimmbaren Lasersystem realisierbar. Der sich ergebende apparative Aufwand erlaubt es jedoch nicht, große Energiebereiche zu messen, so dass die PD-S meist nur an interessanten Schwellen genutzt wird.

2) Anionen-Zero-Kinetic-Energy-Spektroskopie:

Die Anionen-Zero-Kinetic-Energy-Spektroskopie (Anionen-ZEKE-Spektroskopie) ist eine Weiterentwicklung der PD-S. Wie bei der PD-S wird ein abstimmbarer Laser für das *Detachment* verwendet. Die konzeptionelle Verbesserung liegt hierbei in der Selektion der nachzuweisenden Elektronen. Es werden ausschließlich Elektronen nahezu ohne kinetische Energie (engl. "zero kinetic energy") detektiert. Als Folge werden rovibronisch resonante Neutralzustände in Form von scharfen Signalen sichtbar. Diese Methode wurde von Müller-Dethlefs, Sander und Schlag unter dem Titel: "Pulsed Field Ionization"-ZEKE-Spectroscopy veröffentlicht^{44,45}. Weil Anionen keine *Rydberg*-Zustände besitzen, können die ZEKE-Elektronen leicht von molekülgebundenen oder kinetischen Elektronen unterschieden werden, indem sie räumlich und zeitlich abgegrenzt werden. Die spektroskopischen Vorzüge liegen in der extrem hohen Auflösung ($0,04 \text{ cm}^{-1}$ von Neumark *et al.*⁴⁶), der interpretierbaren Signalintensität⁴⁷ und der Diskriminierung von störenden, angeregten Anionenzuständen. Der experimentelle Aufwand liegt bei der Anionen-ZEKE-Spektroskopie noch höher als bei der PD-S, weshalb sie ebenfalls nur punktuell eingesetzt wird.

3) Autodetachment-Spektroskopie:

Die *Autodetachment*-Spektroskopie stellt in Hinsicht auf die Zustände, die untersucht werden können, das Pendant zur Anionen-ZEKE-Spektroskopie dar. Diese Art der Spektroskopie setzt voraus, dass resonante, langlebige Anionenzustände, meist dipolgebundene Zustände, durch die Photoanregung besetzt werden können. Bei dem nachfolgenden, zeitlich verzögerten *Autodetachment*-Prozess zeigen stark erhöhte Signalintensitäten den Zustand an. Die Auflösung der einfach zu diskriminierenden Zustände kann bis zu $0,00009 \text{ meV}$ betragen. Auf Grund der Komplexität dieser Messungen konnten bislang nur wenige Substanzen erfolgreich untersucht werden⁴⁸, so

dass sich die *Autodetachment*-Spektroskopie nicht als gängige Methode etablieren lässt.

4) **Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie:**

Die *Photodetachment*-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) funktioniert mit einem Laser, der eine feste Wellenlänge besitzt. Der Vorteil liegt in einer praktikableren Handhabung und vor allem in der Möglichkeit, einen energetisch breiten Bereich zu untersuchen. Die spektrale Information wird bei dieser Methode nicht über die eingestrahlte Photonenenergie sondern durch die kinetische Energie der freigesetzten Elektronen gewonnen. Die apparative Umsetzung kann kontinuierlich mittels eines hemisphärischen Analysators oder mit gepulsten Verfahren (siehe Kapitel 2.4) ausgeführt werden. Die Auflösung ist bei Elektronenanalysatoren geringer als bei abstimmbaren Lasersystemen. Die höhere Signalintensität und der weiter zugängliche Spektralbereich lassen diese Methode einen breiten Anwendungsbereich abdecken. Das hier beschriebene Forschungsprojekt befasst sich ausschließlich mit der PD-PES, so dass die PD-S, die ZEKE- und die *Autodetachment*-Spektroskopie nicht weiter behandelt werden.

2.3.1 Elektronenaffinität

Die Bindungsenergie eines Elektrons zu einem neutralen Atom, Molekül oder Komplex wird Elektronenaffinität genannt. Nur Teilchen mit einer positiven EA können durch Elektronenanlagerung stabile Anionen bilden. Auf Grund der Geometrieänderung, die ein System beim Anlagern eines Elektrons erfährt, kann sich die Struktur eines Anions vom Neutralen unterscheiden. Dies erschwert in manchen Fällen erheblich die Messung der adiabatischen Elektronenaffinität vom Grundzustand des Anions zum Grundzustand des Neutralen.

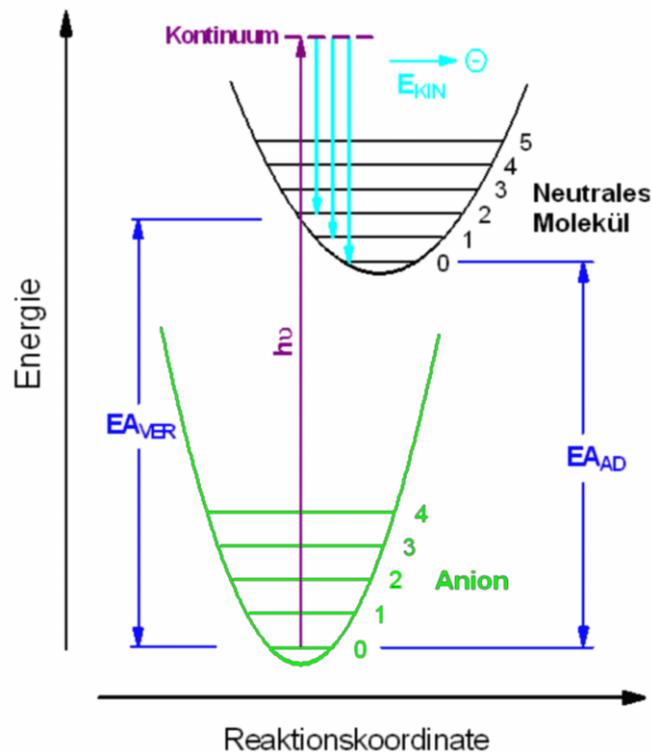


Abbildung 7 - Elektronenaffinität

Die Abbildung zeigt die Potentialkurven des neutralen Molekülgrundzustands (schwarz) und des Anions (grün) in Relation zueinander. Das Potential des Anions ist um die EA abgesenkt und kann zum Neutralen geometrisch verschoben sein. Der (0,0)-Übergang definiert die adiabatische EA, die bei einer zu starken Geometrieänderung jedoch nicht messbar ist, so dass nur die vertikale EA in einem Spektrum aufträte. Bei der Anionen-PD-PES kann die EA über die kinetische Energie der emittierten Elektronen (hell blau) gemessen werden.

Als Folge dessen ist eine Vielzahl von Messmethoden zur Elektronenaffinitätsbestimmung entwickelt worden. Die wichtigsten Methoden sind:

- Elektronenstoß⁴⁹
- Elektronenanlagerung^{50,51,52}
- Charge Transfer (CT)⁵³
- Thermal Charge Transfer (TCT)^{54,55}
- Endoergic Charge Transfer (ECT)⁵⁶
- Collisional Ionisation (CI)^{57,51}

- *Charge Transfer by Excited Rydberg Atoms*^{58,59}
- *Electron Capture Detector (ECD)*^{60,61,62}
- Magnetron-Methode⁵⁵
- *Photodetachment*-Spektroskopie
- *Photodetachment*-Photoelektronenspektroskopie

Die direktesten Methoden stellen die Methoden PD-S, Elektronenstoß oder Elektronenanlagerung dar. Die PD-S und die PD-PES sind auf Grund ihrer Genauigkeit und der Option, an massenselektierten Proben zu messen, besonders hervorzuheben⁴².

2.3.2 Auswahlregeln der Anionen-PD-PES

Im Gegensatz zur Spektroskopie an neutralen Molekülen (siehe Kapitel 2.1) sind die Übergänge beim PD anderen Bedingungen unterworfen. Aus diesem Grunde können dunkle Zustände der Neutralenspektroskopie mit der PD-PES beobachtet werden. Im Folgenden sollen die Auswahlregeln der hier eingesetzten Methode erläutert werden.

Bei der Anionen PD-PES wird ein Ein-Photon-Ein-Elektron-Schritt genutzt. Das heißt, es wird aus dem Anion mittels Photoionisation ein Elektron entfernt, ohne dabei die anderen Elektronen des Systems zu beeinflussen. Dieser Prozess ist ein elektronischer Übergang, bei welchem jedoch das auslaufende Elektron Spin und Symmetrie mitnehmen kann. Die Auswahlregeln müssen entsprechend diskutiert werden. Die drei anzuwendenden Auswahlregeln betreffen die Spin-Multiplizität (M), die Ein-Photon-Ein-Elektron-Regel und die Symmetrien des rein elektronischen Übergangs bzw. der beteiligten Schwingungszustände.

- **Spin-Multiplizität:**

Der Ausgangszustand ist das Anion als Dublett. Durch den PD-Prozess wird ein Elektron mit $s \pm 1/2$ entfernt und die Gesamtspinmultiplizität muss sich infolgedessen um ± 1 ändern. Vom Anionen-

grundzustand aus können daher Singulett- und Triplettzustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit erreicht werden. Die Multiplizität des Triplettzustands lässt sich in der PD-PES nicht wiederfinden, was mit den Übergängen zwischen den m_s -Subleveln erklärt werden kann. Dabei muss die Auswahlregel $\Delta m_s = \pm 1$ berücksichtigt werden. Übergänge zu Zuständen, die höhere Multiplizität besitzen (Quartett- oder Quintett-Zustände) sind nur möglich, wenn die Multiplizität des Anionengrundzustands unter Beachtung der $\Delta m_s = \pm 1$ dies erlaubt.

- **Symmetrien und Franck-Condon-Faktoren der Schwingungszustände:**

Die anionische Ausgangsschwingungswellenfunktion (apparativ bedingt im Schwingungsgrundzustand: $v = 0$) und die neutrale Ziel-schwingungswellenfunktion gehören nicht zum selben elektronischen Zustand und sind daher nicht orthogonal zueinander. Zur Vorhersage der Übergangswahrscheinlichkeit zu den einzelnen Schwingungen des elektronischen Neutralzustands kann jeweils das Quadrat des Betrags des *Franck-Condon*-Integrals berechnet werden.

$$S_{v',v}^2 = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'}^*(R) \cdot \psi_v(R) d\tau \right)^2$$

Formel 14 - Franck-Condon-Faktor

(mit $S_{v',v}^2 = \text{Franck-Condon-Faktor}$, $S_{v',v} = \text{Übergangsmoment}$,

$\psi_{v'} = \text{Schwingungswellenfunktion des Endzustands und}$

$\psi_v = \text{Schwingungswellenfunktion des Anfangszustands}$)

Diese *Franck-Condon*-Faktoren geben ein Maß für die Intensität der entsprechenden Schwingungsübergänge an^{5,63,64}.

Irregularitäten von Schwingungsintensitäten, wie sie durch *Herzberg-Teller*-Kopplungen auftreten können, sollten eine untergeordnete Rolle spielen, da alle elektronischen Übergänge erlaubt sind.

- **Auswahlregel des elektronischen Übergangs:**

Die Drehimpulsauswahlregel:

Beim Übergang vom Anion mit einem absorbierten Photon zum neutralen Molekül unter Emission eines Elektrons muss zwar die Drehimpulsänderung des Systems berücksichtigt werden, jedoch kann das freigesetzte Elektron jeden nötigen Drehimpuls mit sich führen, so dass alle elektronischen Zustände des neutralen Moleküls erlaubt sind. Das heißt, dass zum Beispiel im O_2 aus dem Anion ($^2\Pi$) der neutrale $^1\Delta_g$ -Zustand erreichbar ist.

Der Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen:

Mit der PD-PES können selbst elektronische Zustände erreicht werden, deren Orbitale mit dem des neutralen Grundzustands geometrisch keinen Überlapp hätten. Dies trifft für $n\pi^*$ - oder intermolekulare CT-Übergänge aus dem S_0 zu. Diese können aus den Anionen heraus durch Ionisation an einem Ort (dem n-Zustand oder dem Donormolekül) direkt erreicht werden. Vom Anion aus handelt es sich um eine Ionisation. Der einzig verbleibende, limitierende Faktor ist der Unterschied in der Geometrie des Gesamtsystems vom Anion zum neutralen Zustand. Wenn sich die Geometrien von Anion und Neutralem zu sehr unterscheiden, ist ein Überlapp der Schwingungswellenfunktionen nur für sehr hohe Quantenzustände erlaubt. Dieser Effekt wird jedoch meist durch eine günstige Geometrie des Anions abgeschwächt, die zwischen der des Singulettzustands und der des Triplettzustands im neutralen Molekül bzw. im molekularen Komplex aus Donor und Akzeptor zwischen der des CT und der des neutralen Komplexes liegt.

2.4 Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie

Die PD-PES wurde bereits kurz in Kapitel 2.3 vorgestellt. Im Folgenden soll sie ausführlicher besprochen werden.

Wie bereits erwähnt, wird bei der PD-PES mit festen Photonenenergien gearbeitet und die spektrale Information über die kinetische Elektronenenergie gewonnen. Die eingestrahlte Energie muss, um den PD-Prozess anzuregen, größer als die EA des Anions sein. Weil die EA typischerweise kleiner als 4 eV ist⁶⁵, reicht hierzu ein UV-Photon aus. Die Energiebilanz sieht bei diesem Prozess wie folgt aus:

$$E_{Neutral} = E_{Anion} + h\nu - E_{Elektron}$$

Formel 15 - Energiebilanz der PD-PES

(mit $E_{Neutral}$ = Energie des resultierenden Zustands vom neutralen Molekül,
 E_{Anion} = Energie des Anions, $h\nu$ = Energie des eingestrahlten Photons und
 $E_{Elektron}$ = kinetische Energie des freigesetzten Elektrons)

Zur Vereinfachung wird davon ausgegangen, dass sich das Anion im vibronischen Grundzustand befindet. Üblicherweise ist die Überschallstrahlkühlung nach der Ionisierung effizient genug, um dies zu gewährleisten, weshalb

$$EA + E_{Neutral} = h\nu - E_{Elektron}$$

Formel 16 - Energiebilanz der PD-PES aus dem Anionengrundzustand

gelten sollte. Ist die Kühlung aus apparativen Gründen nicht ausreichend, so entstehen im Spektrum zusätzliche, störende und rotgeschobene Signale, die Übergängen aus schwingungsangeregten Zuständen entsprechen. Sie werden "hot-bands" genannt. Zur Untersuchung der Anionenschwingungsstruktur kann dieser Effekt absichtlich provoziert werden.

Die Energiebilanz kann mittels eines elektronischen Zustandsdiagramms veranschaulicht werden.

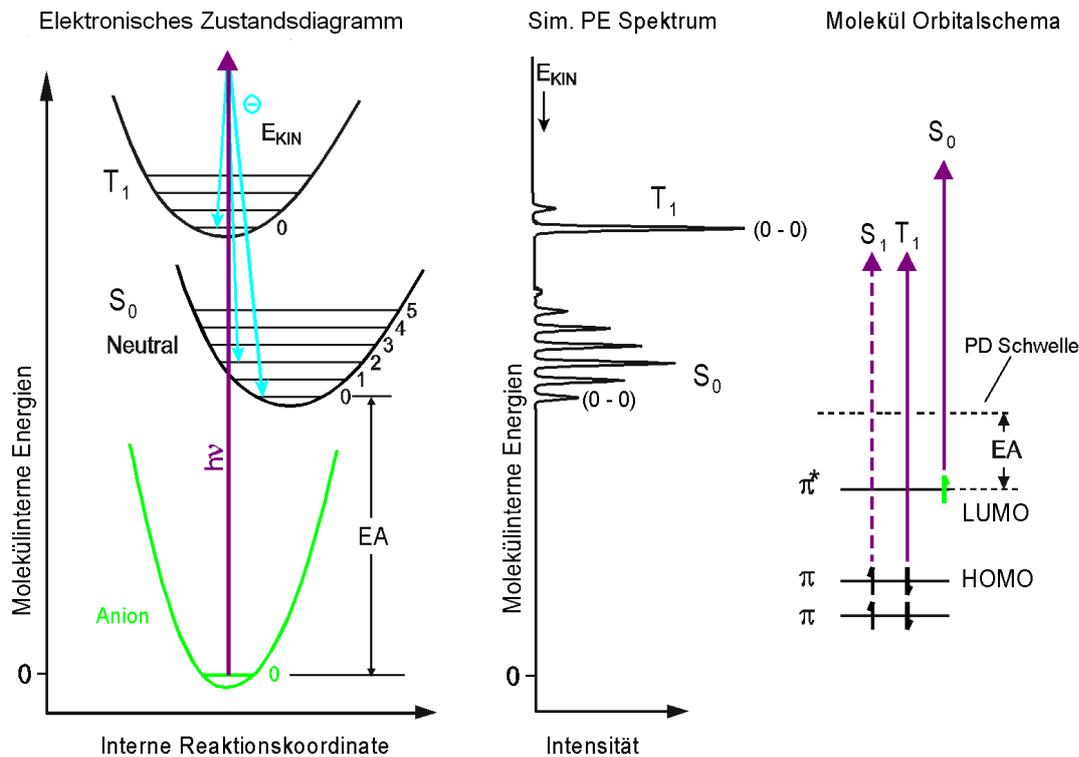


Abbildung 8 - Prozess der PD-PES im elektronischen Zustandsbild und im MO-Schema

Links zu sehen ist das Anion (grün), welches durch ein Photon (violett) über die EA hinaus angeregt wird. Die bei diesem PD-Prozess emittierten Elektronen (hell blau) führen die jeweilige Überschussenergie ab, so dass die Photoanregungen in verschiedene vibronische und elektronische Zustände (hier S_0 und T_1) münden können. Die adiabatische EA wird durch den (0,0)-Übergang in den S_0 -Zustand definiert. Die vertikalen Detachmentenergien gehen von der Gleichgewichtslage des Anions unter Beachtung der Franck-Condon-Faktoren in die Zustände des neutralen Moleküls über. Anhand des simulierten Spektrums in der Mitte der Abbildung sind die Einflüsse der Geometrieänderung auf die Übergangsintensitäten ersichtlich. Auf der rechten Seite sind die gleichen PD-Übergänge im MO-Schema aufgezeigt.

Die Abbildung stellt den Ablauf des PD-PE-Prozesses über einer Reaktionskoordinate dar. In dem mit Potentialkurven erweiterten, elektronischen

Zustandsbild sind der Anionen-, der neutrale Grund- und der erste angeregte Zustand eingezeichnet. Die Stabilisierungsenergie des Anions (EA) ist, ebenso wie die geometrischen Änderungen zu den beiden anderen Zuständen, auf der willkürlichen Reaktionskoordinate zu erkennen. Die Photonenenergie reicht bei diesem Beispiel aus, um den S_0 - und den T_1 -Zustand bevölkern zu können. Weil die Elektronenanregung auf einer viel kürzeren Zeitskala als die Kernbewegung abläuft, können die Kerne als fest und die Potentiale als statisch betrachtet werden (senkrechter Übergang). Die vertikalen Anregungen führen vom Anionengrundzustand aus primär in die Schwingungen, die eine maximale Überlappung aufweisen, so dass mittels der *Franck-Condon*-Faktoren die Verteilung der Signalintensitäten vorhergesagt werden kann⁶⁶. Das simulierte PE-Spektrum (Abbildungsmitte) zeigt beim S_0 -Zustand mit der stärkeren Änderung der Geometrie ein breiteres Aufspalten der Schwingungsstruktur als der T_1 -Zustand. Eine solche Schwingungsprogression kann bei der Interpretation der Spektren Informationen über die Zustandsgeometrien geben. Es ist zu erahnen, inwiefern ein anionenangeregter Zustand das Spektrum mit weiteren Signalen verkomplizieren könnte. Auf der rechten Seite der Abbildung ergänzt ein MO-Schema den Ablauf des PD-PE-Prozesses. Die Übergänge vom Anion in den S_0 -, T_1 - und S_1 -Zustand (gestrichelt) sowie die PD-Schwelle (gleich der EA) sind eingezeichnet, so dass der Prozess aus Sicht des neutralen Moleküls leichter nachvollzogen werden kann.

2.4.1 Apparative Methoden der PD-PES

Für ein besseres Verständnis der apparativen Methodik wird im Folgenden die Entwicklung, die zu der heutigen effizienten PD-PES geführt hat, beschrieben. Die erste spektroskopische Untersuchung an Anionen wurde bereits 1939 von *Wildt* beschrieben. Er erkannte, dass Absorptionserscheinungen im Sonnenspektrum durch H^- verursacht werden⁶⁷. Die frühesten PD-Experimente gehen auf *Branscomb et al.* zurück und können in das Jahr 1953 datiert werden. Begonnen wurde damals mit Messungen an

den Atomen H^- ⁶⁸, D^- ⁶⁹ und O^- ⁷⁰. Nur wenige Jahre später konnte die Methode auf die ersten molekularen Systeme ausgeweitet werden und es wurden OH^- ⁷¹ und O_2^- ⁷² vermessen. Das zu Grunde liegende Experiment kann in Literaturstelle 73 nachgelesen werden. Die Selektion der *Detachment*-Wellenlänge wurde mit optischen Filtern durchgeführt und begrenzte die Auflösung der Spektren. Der Ursprung der PD-PES geht auf *Brehm*, *Gusinow* und *Hall* zurück. Sie konstruierten 1967 einen Versuch, bei dem als Quelle der elektromagnetischen Strahlung ein Argon-Ionen-Laser eingesetzt wurde⁷⁴. Die frühe Lasertechnik gestattete nur eine Messung im Laserresonator (*“intra cavity“*), ermöglichte aber mit Hilfe eines hemisphärischen PE-Spektrometers von metastabilen Helium-Anionen Spektren mit einer Auflösung von 50 meV aufzuzeichnen. Schon drei Jahre später gelang es, abstimmbare Laser in der PD-S zu etablieren. *Lineberger et al.* nutzten hierfür einen Farbstofflaser und untersuchten S^- mit einer Auflösung von 0,5 meV⁷⁵. Durch die fortschreitenden Entwicklungen in der Lasertechnik gelang es bald, die Lichtintensitäten auf ein Niveau zu steigern, so dass Mehrphotonenprozesse beobachtet werden konnten. 1972 konnten ebenfalls *Lineberger et al.* das erste Zwei-Photonen-PD-Spektrum an C_2^- publizieren⁷⁶. Die Steigerung der Genauigkeit bei der Spektrenaufnahme ließ scharf abgegrenzte Substrukturen in den PD-Aufzeichnungen erkennen und wurde von *Hotop* und *Lineberger* am PtN^- spekulativ einem *Autodetachment*-Prozess⁷⁷ zugeschrieben. Vier Jahre später konnten *Brauman et al.* scharfe Signale über die resonante Anregung von dipolgebundenen Anionenzuständen mit anschließendem *Autodetachment* nachweisen⁷⁸. Ebenfalls im Jahre 1977 zeigten *Smalley et al.* die Vorteile einer Überschallstrahl-Expansion für den Probeneinlass¹⁶ und *Klots* und *Compton* die kalte Anionendarstellung mit Komplexbildung durch gekreuzten Überschall- und Elektronenstrahl¹⁷. Ein Jahr später demonstrierten *Hotop et al.* nach sukzessiver Störquellensuche ein PD-PE-Spektrometer mit auf 5 meV verbesserter Auflösung⁷⁹. *Kruit* und *Read* stellten 1982 eine magnetische Abbildungsoptik vor, die ca. 50 statt 0,03 % der entstehenden Elektronen in einem TOF-PE-Spektrometer zugänglich machen kann. Diese sogenannte

“magnetische Flasche“⁸⁰ ermöglichte es, erstmals Prozesse mit schwachen Signalintensitäten an neutralen Molekülen effizient zu beobachten. Zehn Jahre nach der ersten spekulativen Zuordnung von *Autodetachment*-Prozessen haben *Lineberger et al.* 1983 ein Experiment vorgestellt, das an C_2^- ⁸¹, Acetaldehyd⁸², NH^- ⁸³ und CH_2CN^- ⁸⁴ die Existenz des *Autodetachment* belegen konnte. Sie hatten zu diesem Zwecke modernste schmalbandige Laser mit minimierter Dopplerverbreiterung der Ionenbewegung kombiniert und konnten eine Auflösung der Spektren von 0,00009 meV (0,0007 cm^{-1} oder 20 Mhz) erreichen. Das erste hochauflösende ZEKE-Spektrum an neutralen Molekülen demonstrierte 1984 *Müller-Dethlefs* und *Schlag*^{44,45}. 1986 konstruierte und veröffentlichte *Johnson et al.* das erste gepulste PD-PE-Spektrometer, welches mit TOF-MS und TOF-PES eine PE-Auflösung von 40 meV erreichen konnte⁸⁵. Diese nicht scannende Technik war der Beginn der effizienten PES. Schon ein Jahr später konnten *Cheshnovsky et al.* das Prinzip der “magnetischen Flasche“ verbessern und auf die TOF-Anionen-PD-PES anwenden⁸⁶. Im Jahre 1989 nutzten *Neumark et al.* die ZEKE-Spektroskopie erstmals an Anionen⁸⁷. In den folgenden Jahren wurde die Auflösung der TOF-PD-PES weiter optimiert, so dass *Boesl* und *Schlag* an neutralen Molekülen 0,2 meV⁴⁷ und *Schiedt* und *Weinkauf* trotz geringerer Teilchenzahl an Anionen 3 meV⁸⁸ demonstrieren konnten. Die letzte, völlig neuartige Entwicklung in der PES ist die sogenannte “*velocity-map imaging*“ (VMI) Methode, die auf Arbeiten von *Chandler*⁸⁹ und *Helm*⁹⁰ aufbaut und 1997 von *Parker et al.* entwickelt wurde. Mit dieser Verfahrensweise können die dreidimensionalen Kugelflächen der vom PD ausgehenden, kinetischen Elektronen auf einen zweidimensionalen, bildauflösenden Detektor projiziert werden⁹¹. Die Energie der Elektronen wird hierbei als Querkomponente zur Flugrichtung abgebildet, so dass eine effiziente aber kostspielige PES-Methode resultiert.

Die historische Entwicklung zeigt, dass sich verschiedene experimentelle Konzepte herauskristallisieren konnten. Weil die hemisphärische PES

heutzutage für Anionen nicht mehr eingesetzt wird, soll sie nur kurz angeschnitten werden:

- **Kontinuierliche, hemisphärische Analysatoren:**

Die älteste Technik zur Elektronenenergiebestimmung ist die der hemisphärischen Analysatoren. Sie besteht im Wesentlichen aus zwei ineinander liegenden Halbkugelschalen, die innen mit einer positiven und außen mit einer negativen Spannung beschaltet werden. Nur die Elektronen einer bestimmten Energie finden die Trajektorie durch den Analysator, so dass sie eindeutig zugeordnet werden können. Diese Technik ist heutzutage in der PES an neutralen Systemen gängig. Bei der neutralen Spektroskopie wird in Ultraviolett-PES (UPS) und Röntgen-PES (XPS) unterschieden. Für die UPS werden meist die He I (21,2 eV) oder die He II (40,8 eV) Linien verwendet, um Moleküle zu untersuchen. Bei der XPS dienen häufig die Strahlung der Al-K_α (1486,7 eV) oder der Mg-K_α (1253,6 eV) Linien für die chemische Oberflächenanalyse (ESCA). In der PD-PES sind die Probenmengen (also die Anionenzahl) sehr viel geringer, so dass eine effiziente Elektronenanalyse nötig ist. Hemisphärische PE-Spektrometer weisen immer nur einen verschwindend geringen Anteil der Elektronen nach und leiten den Rest der Teilchen auf die beiden Kugeloberflächen. Weil die Transmission dieser Methode sehr schwach ist, wird sie nicht mehr für die Anionen-PD-PES eingesetzt.

- **Feldfreie TOFs:**

Die TOF-PES funktioniert ähnlich wie die TOF-MS. Es handelt sich auch hierbei um die Messung der Flugzeit bei bekannter Flugstreckenlänge, jedoch diesmal mit bekanntem m/e-Verhältnis des Elektrons und unbekannter Teilchenenergie. Die kinetische Energie der Elektronen, in eV berechnet, kann als Äquivalent zur Abzugsspannung der Ionen bei der TOF-MS angesehen werden. Aus diesem Grunde kann das Messprinzip umgekehrt werden und aus Formel 3 der folgende Zusammenhang hergeleitet werden:

$$E = U_e = \frac{m_e s^2}{2e} \left(\frac{1}{t} \right)^2$$

Formel 17 - Elektronenenergie im TOF-PE-Spektrometer

(mit s = Flugstrecke, t = Flugzeit, e = Ladung des Teilchens,
 m_e = Masse eines Elektrons und U_e = Beschleunigungsspannung = kinetische
Elektronenenergie [in eV])

Die Hauptschwierigkeit der TOF-PES liegt darin, dass die zu messenden Elektronen eine bedeutend geringere Masse und Energie als Ionen mit sich bringen. Dies wirkt sich zum einen auf die Teilchengeschwindigkeit (und damit auf die Flugzeit) und zum anderen auf die Störanfälligkeit der Messung aus. Die Elektronengeschwindigkeit liegt beispielsweise mit 1 eV bei 420 km/s, weshalb die Messgenauigkeit im Vergleich zur TOF-MS entscheidend höher sein muss. Um eine solche PE-Messung zu ermöglichen, ist es unabdingbar, ein akkurates Startsignal der Flugzeit und eine zeitlich hochauflösende Messelektronik zu nutzen. Apparativ bedeutet dies, dass die Laserpulsdauer möglichst kurz sein und von einer schnell ansprechenden Photodiode erfasst werden muss. Der Elektronenentstehungsort soll möglichst klein sein, damit die Wegunterschiede nicht ins Gewicht fallen und die Detektion energieunabhängig und mit steiler Signalanstiegsflanke erfolgt. Diese enormen technischen Anforderungen begründen, weshalb erst 1986 die Konstruktion eines gepulsten PE-Spektrometers gelang. Eine weitere und hinreichende Bedingung für eine hohe Auflösung bei der TOF-PES ist, dass die experimentellen Rahmenbedingungen die Elektronen auf ihrer Flugbahn vor Störeinflüssen schützen. Die Driftstrecke muss daher von allen magnetischen oder elektrischen Feldern abgeschirmt werden. Die magnetische Abschirmung wird durch μ -Metallummantelungen (mit einer magnetischen Permeabilität von 20000)⁹² erreicht, die äußere B-Felder aufnehmen und um die Flugstrecke herum führen können. Ein inneres Flugrohr weist ein vollkommen homogenes elektrisches

Potential auf und schützt vor äußeren elektrischen Feldern. Eine ausführliche Diskussion aller wichtigen Faktoren und deren Handhabung können in der Dissertation von *Florian Lehrer* nachgeschlagen werden⁹³. Sind alle apparativen Eigenschaften auf die oben genannten Bedingungen abgestimmt, bietet die TOF-PES eine zeitsparende Methode, die effizienter als hemisphärische Analysatoren Elektronenenergie erfassen kann. Der Nachteil einer feldfreien TOF-PES liegt in dem kleinen Raumwinkel, aus dem die Elektronen nachgewiesen werden können. Die Photoelektronen werden statistisch in alle Raumrichtungen von dem Ort des PD aus emittiert und erreichen beispielsweise bei einer 70 cm langen Flugstrecke nur zu 0,01%⁴² den Detektor. Trotz dieser schlechten Transmission stellt die TOF-PES bei einer begrenzten Flugstreckenlänge eine effizientere Methode als hemisphärische Energieselektion dar, weil sie die Elektronen aller Energien parallel aufzeichnen kann.

- **TOF mit magnetischen Flaschen:**

Die feldfreie TOF-PES ist, wie im vorhergehenden Absatz beschrieben, eine effektive Methode zur PE-Energiemessung, die jedoch als Handikap eine Transmission von nur 10^{-4} aufweist. Dieses Problem lösten *Kruit* und *Read* 1982 mit einer magnetischen Abbildungsoptik, die die entstehenden und in alle Raumrichtungen fliegenden PE zum Detektor leiten und trotzdem im TOF-Spektrometer analysieren kann⁸⁰. Die neue Methode wurde bald als "magnetische Flasche"-TOF-PES bekannt. Der Name ist hierbei auf die Form des genutzten Magnetfeldes zurück zu führen (siehe Abbildung 9). Das B-Feld wird durch einen starken Magneten (z.B. Festmagneten oder Hochstromspulen mit ca. einem Tesla) primärseitig erzeugt und von einem ca. 1000-fach schwächeren Luftspulenfeld in der Flugröhre aufgegriffen. Weil die Felddichte einseitig sehr viel höher ist, zeichnen die Feldlinien die Kontur des vorderen Teils einer Flasche, bei der das

starke Magnetfeld den Flaschenhals und die flugrohrabschließende Endplatte den Flaschenboden darstellt.

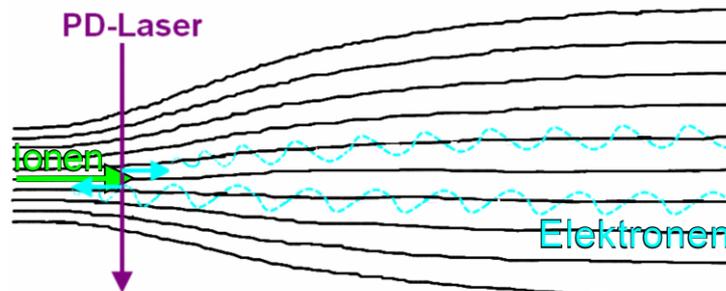


Abbildung 9 - Magnetische Flasche

Das Magnetfeld besitzt auf der linken Seite eine höhere Dichte, so dass die B-Feldlinien enger beisammen liegen und sich nach rechts aufweiten. Die Linien sind wie die Kontur einer Flasche geformt und gaben deshalb der Methode ihren Namen. In dem Magnetfeld werden Elektronen (hell blau), die in Gegenrichtung (hier nach links) fliegen, umgedreht und zum Detektor geführt. Dieser Prozess wirkt vektoriell, weshalb alle Elektronen diesseits des Magnetfeldmaximums gesammelt werden können.

Die Funktionsweise der magnetischen Flasche wurde von bekannten Phänomenen in der Elektronenmikroskopie^{94,95} abgeleitet. Sie nutzt die Lorentzkraft, um die entstehenden Elektronen auf Spiralbahnen entlang der Feldlinien zum Detektor zu leiten. Je nachdem, ob die Elektronen im Bereich der maximalen B-Felddichte oder zwischen dieser und dem Detektor entstehen, können 2π oder 4π des Raumwinkels auf dem Detektor abgebildet werden. Die Anzahl der beobachtbaren Elektronen am Detektor kann so um 4 Größenordnungen im Vergleich zur feldfreien TOF-PES gesteigert werden. Als Resultat können Messungen, die sonst Stunden dauern würden, in wenigen Minuten bei viel geringeren Laserenergiedichten mit entschieden weniger Anionen oder mit einer erheblich höheren Zählrate aufgenommen werden. Die magnetische Flasche besitzt eine

ausreichend hohe eigene Magnetfelddichte, damit sie ohne aufwendige magnetische Abschirmung auskommen kann (1 T im Vergleich zu $3,1 \cdot 10^{-5}$ T des Erdmagnetfeldes⁹⁶).

Der schwerwiegendste Nachteil an dieser Methode ist die herabgesetzte Auflösung. Die Gruppe von *Cheshnovky* wendete die magnetische Flasche erstmals auf Anionen an⁸⁶. Die Auflösung der Elektronen war zu diesem Zeitpunkt im Vergleich zur herkömmlichen TOF-PD-PES noch erheblich durch Dopplerverbreiterungen gemindert. Diese Abbildungsproblematik entsteht aus der Bewegung der Ionen und der Elektronen relativ zur Flugrichtung. Aus diesem Grunde gehen in die Energieunschärfe die Geschwindigkeit der Elektronen - wie schon *Cheshnovky et al.* berichteten - und die Geschwindigkeit der Anionen⁹⁷ ein. Die Gesamtgeschwindigkeit der Elektronen setzt sich vektoriell aus der Geschwindigkeit der Ionen \vec{v}_a und der Eigengeschwindigkeit der Elektronen $\vec{v}_{c.m.}$, mit der sie die Ionen verlassen, zusammen.

$$\vec{v}_e = \vec{v}_{c.m.} + \vec{v}_a$$

Formel 18 - Geschwindigkeit der Photoelektronen

Die magnetische Flasche ermöglicht, fast alle Elektronen aus allen emittierten Richtungen zu detektieren. Zwischen den Elektronen, die nach vorne und nach hinten emittiert werden, kommt es zu einer Dopplerverbreiterung, die mit der doppelten Ionengeschwindigkeit skaliert.

$$dE \approx 2m_e \cdot \vec{v}_{c.m.} \cdot \vec{v}_a$$

Formel 19 - Energieunschärfe der Photoelektronen durch den Dopplereffekt

Die Elektronengeschwindigkeit geht hier ebenfalls linear ein, weshalb dieser Fehler für hochenergetische Elektronen besonders

problematisch wird. Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Energieunschärfe der Elektronen und der Ionengeschwindigkeit, die von der Wurzel der Energie der Ionen abhängt. Für eine hohe Auflösung bei der TOF-PD-PES ist daher das Abbremsen der Anionen von entscheidender Bedeutung. Dennoch haben *Ganteför et al.* mit abgebremsten Anionen eine Auflösung von 6 meV bei einer Elektronenüberschussenergie von ca. 1,2 eV erreichen können⁹⁷, so dass diese Methode nach Anfangsschwierigkeiten zu einer extrem effizienten und praktikablen PES-Möglichkeit herangereift ist. In Hinblick auf die Vorteile der Methode ist sie in dem experimentellen Aufbau dieser Dissertation eingesetzt worden.

- **“Velocity-map imaging“ Methode:**

Das “velocity-map imaging“ (VMI) ist das jüngste Verfahren, bei dem, wie der Name schon andeutet, die Energie der Elektronen als Quergeschwindigkeit auf einem bildgebenden Detektor aufgenommen werden kann. Die Ursprünge dieser Methode gehen auf die Experimente von *Chandler* und *Houston* zurück, die schon 1987 die Photodissoziation auf einem Teilchenverstärker mit Phosphoreszenzschirm abgebildet haben⁹⁸. Sie nutzten hierzu nach einer bestimmten Fragmentierungszeit eine Abzugsspannung, die die sich ausbreitende, dreidimensionale Fragmentwolke (kugelförmig) auf den zweidimensionalen Detektor projizierte (ringförmig). Die Quergeschwindigkeiten der Teilchen zur Abzugsrichtung erzeugen (in dem detektierten Bild) Ringstrukturen mit der Signalintensität als dritte Dimension, die in die zugehörigen Energien umgerechnet werden können. Abbildung 10 stellt das Prinzip der Projektion zum besseren Verständnis im Querschnitt dar.

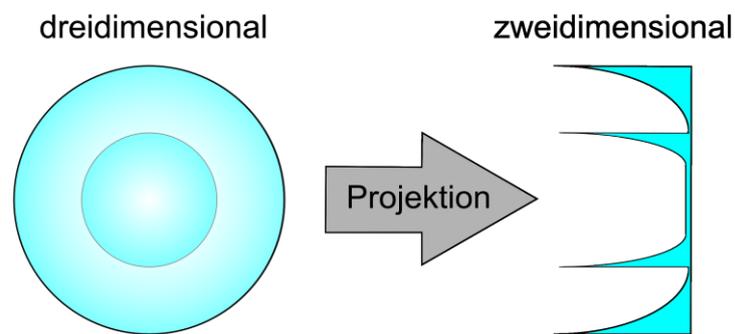


Abbildung 10 - Abbildungsprinzip der VMI- Methode

Die dreidimensionalen Kugelschalen werden auf den nur zweidimensional auflösenden Detektor projiziert und bilden dabei ein Intensitätsmuster, welches die Teilchenzahl auf der Kugeloberfläche widerspiegelt.

Um ein solches Spektrum auszuwerten, müssen die überlagerten Ringmuster der einzelnen Kugelschalen voneinander getrennt und anschließend der jeweiligen Energie zugeordnet werden. Die Diskriminierung der Kugelschalen kann mathematisch über eine "Abel-Transformation" durchgeführt werden, bei der von außen nach innen die Kugeloberflächen subtrahiert und den jeweiligen Ringen zugerechnet werden. Die resultierenden schmalen Ringe bergen zwei Informationen. Zum Einen lässt sich die Teilchenenergie mit Hilfe der Abzugsspannung vektoriell aus dem Ringradius bestimmen. Zum Anderen kann die Winkelverteilung der Teilchen aus der Intensitätsverteilung abgelesen werden⁹⁹.

Helm et al. wendeten diese Technik erstmalig auf Photoelektronen an⁹⁰, konnten jedoch nicht das Problem des unscharfen Entstehungsortes der PE kompensieren. Die Elektronen werden beim PD im gesamten Schnittvolumen zwischen Laser und Anionenstrahl, welches üblicherweise mehrere Millimeter groß ist, emittiert und verursachen so auf dem maximal 50 mm breiten Detektor eine erhebliche Unschärfe.

Der Durchbruch für die VMI gelang 1997 als *Parker et al.* mit einer elektrostatischen Linse als energiewahlendes Element zwischen dem Ort des PD und dem Detektor die Geschwindigkeitsverteilung der

Elektronen unabhängig vom Entstehungsort abbilden konnten⁹¹. Durch eine stetige Weiterentwicklung dieser Methode durch *Bordas*^{100,101}, *Sanov*^{102,103} und schließlich durch *Cavanagh*¹⁰⁴ *et al.* konnte die Auflösung auf 2-5% der Photonenenergie erhöht werden. Diese relative Energieauflösung nimmt für geringe Photonenenergien kleine Werte an und ermöglicht eine experimentell verhältnismäßig einfache und wirkungsvolle PES, die allerdings apparativ wegen der bildgebenden Detektortechnik recht kostspielig ist. Der Nachteil der relativen Energieauflösung liegt bei Messungen von weiten Energiebereichen auf der Hand. Wenn beispielsweise mit der 5. harmonischen Wellenlänge des Nd:YAGs (212,8 nm bzw. 5,82 eV) höhere angeregte Zustände eines Systems untersucht werden sollen, würde eine Auflösung von bestenfalls 115 meV resultieren. Um das Problem einzudämmen, entwickelten *Neumark et al.*¹⁰⁵ die sogenannte "*slow electron velocity-map imaging*" (SEVI), bei der das Gesamtspektrum gestückelt und mit Laserenergiestufen von ca. 50-100 meV aufgenommen wird (vgl. TOF-PES).

Die schwierige Reproduzierbarkeit der Spektren wirkt sich negativ auf die Handhabung aus. Die exakte Position der abgebildeten Ringmuster ist von der verwendeten Abzugsspannung und von der Elektronenenergie abhängig. Infolge der veränderten Bedingungen bei jeder Messung muss das Spektrometer bei jedem Einsatz neu kalibriert werden. Die Transmission dieser Methode ist im Vergleich zur feldfreien TOF-PES relativ hoch, kommt jedoch nicht an die Effizienz der TOF mit magnetischer Flasche heran.

Die verschiedenen Methoden bieten unterschiedliche Vorzüge und werden je nach Bedarf eingesetzt. Angesichts der erforderlichen PE-Sensibilität der Anionenspektroskopie finden heutzutage am häufigsten TOF-PE-Spektrometer mit magnetischer Flasche oder VMI-PE-Spektrometer ihren Einsatz. Im Fall, der hier beschriebenen Forschungsarbeit, ist bis jetzt ausschließlich das TOF-PE-Spektrometer mit einer magnetischen Flasche verwendet

worden. In Zukunft soll die Apparatur jedoch mit einem feldfreien TOF-PE-Spektrometer kombiniert werden, so dass Detailspektren mit einer sehr hohen Auflösung ergänzend aufgenommen werden können.

2.4.2 PD-PES von angeregten Zuständen des neutralen Moleküls

In den oberen Teilkapiteln ist bereits beschrieben worden, welche Auswahlregeln den PD-Prozess und welche technischen Probleme die Anionen-PD-PES beschränken. Im Folgenden soll daher nur auf die besonderen Möglichkeiten eingegangen werden, die sich aus der PD-PES ergeben.

- **Spektroskopie von Tripletzuständen:**

Die geschlossenschalige Singulettkonfiguration stellt bei nahezu allen "closed shell"-Molekülen den Grundzustand (S_0) dar, es gibt nur seltene Ausnahmen wie z.B. das O_2 -Molekül. Den ersten angeregten Zustand bildet in solchen molekularen Systemen ein Triplet¹⁰⁶. Dies ist dadurch zu veranschaulichen, dass gemäß einem erweiterten *Pauli*-Prinzip in Tripletzuständen die Elektronen mit gleichem Spin im Zeitmittel weiter von einander getrennt sind, als in den korrelierenden Singulettzuständen. Daraus folgt eine geringere Coulombabstoßung im Tripletzustand. Die Tripletzustände besitzen auf Grund ihrer beiden ungepaarten Elektronen eine überdurchschnittliche Reaktivität und wegen des Spinumkehrverbotes eine lange Lebensdauer, weshalb sie besonders interessant für die Photochemie sind. Die direkte Spektroskopie dieser Zustände ist durch das Spinumkehrverbot erschwert, so dass oft die Messung der jeweiligen Energetik nur auf Umwegen, wie beispielsweise durch Phosphoreszenzmessung, nach *Interkombination* (engl.: "inter system crossing", kurz ISC), "Elektronenenergieverlustspektroskopie" (engl.: "electron-energie-loss-spectroscopy", kurz EELS), Elektronenspinresonanzspektroskopie (engl.: "electron spin resonance", kurz ESR) oder PD-PES, möglich ist.

Phosphoreszenzspektroskopie:

Die Phosphoreszenzspektroskopie erfasst und dispergiert die Photonen, die aus dem langlebigen Triplettzustand abgestrahlt werden, nach ihrer Energie. Dabei erfolgt die Besetzung des Triplettzustands indirekt durch die Anregung des S_1 und einer strahlungslosen Besetzung des T_1 durch ein ISC. Das Phänomen der Lichtabstrahlung über lange Zeit wurde bereits 1880 von *Sir J. Dewar* entdeckt¹⁰⁷ und konnte erst später von *A. Terenin*^{108,109}, *G. N. Lewis* und *M. Kasha*^{110,111} der Phosphoreszenz von Triplettzuständen zugeordnet werden. Die Phosphoreszenzspektroskopie ermöglicht im Allgemeinen nur die energetische Bestimmung des ersten Triplettzustands, da höhere Triplettzustände vor der quantenphysikalisch verbotenen und daher langsamen Phosphoreszenz immer zum T_1 -Zustand relaxieren können. Außerdem ist die Phosphoreszenz auf Grund der geringen T_1 - S_0 -Strahlungsrate und der konkurrierenden Rate der strahlungslosen T_1 - S_0 -Rekombination bei vielen Molekülen sehr schwach¹¹. Um die höheren Triplettzustände zu untersuchen, kann die Phosphoreszenzspektroskopie mit der Spektroskopie von angeregten Zuständen (engl. "excited state spectroscopy") kombiniert werden. Die Triplett-Triplett-UV-VIS-Absorptionsspektroskopie ist in der Lage, die Positionen höher angeregter Triplettzustände relativ zum T_1 zu erfassen^{112,113}. Diese gepulste Methode hat jedoch im Nahinfrarotbereich eine sensitivitätsbedingte Nachweisgrenze, weshalb die zum T_1 nächstliegenden Triplettzustände, insbesondere der T_2 , oft nicht detektiert werden können. Auf Grund der zeitlichen Auflösung (Messbereich: ns bis s) bietet die Phosphoreszenzspektroskopie aber die Möglichkeit, die Lebensdauern der involvierten Energieniveaus einfach und exakt aufzuzeichnen.

Elektronenenergieverlustspektroskopie:

Die Elektronenenergieverlustspektroskopie wurde vor der Entwicklung der Anionen-PD-PES als einzige direkte Möglichkeit der Triplett-spektroskopie angesehen^{114,115}. Diese Methode geht auf Beob-

achtungen von *J. Hillier*¹¹⁶ zurück und wurde 1968 von *R. N. Compton* and *L. G. Christophorou* entwickelt¹¹⁷. Die EELS nutzt einen monochromatischen Elektronenstrahl um Elektronenstreuung an gasförmigen oder festen Proben zu erzeugen. Durch inelastische Stöße können die Elektronen bei dem Streuprozess Energie übertragen, welche anschließend als "Energieverlust" gemessen wird. Die Energieübertragung kann je nach Interaktionsabstand in die drei Mechanismen Dipolwechselwirkung, Elektronenstoß und Resonanzwechselwirkung unterschieden werden¹¹⁸. Der Elektronenstoßmechanismus wirkt nur auf wenigen Ångström Abstand zur Probe, kann aber eine Anregung von sonst optisch verbotenen Übergängen bewirken. Als Folge können $\pi\pi^*$ -Triplettzustände beobachtbar und wegen einer messbaren Winkelabhängigkeit zudem von Singulettzuständen unterschieden werden^{119,120,121}. Nachteile dieser Methode sind vor allem die geringen Intensitäten bei Gasphasenmessungen und die schlechte Auflösung bei höheren elektronischen Zuständen bzw. komplizierten Systemen (z.B. Bithiophen¹²²). Für größere Moleküle, die thermisch verdampft werden müssen, wäre die Kombination mit einem Edelgasstrahl notwendig. Diese ist jedoch schwierig, da die Methode mit einem kontinuierlichen Gaseinlass betrieben wird.

Elektronenspinresonanzspektroskopie

Eine technisch aufwendige und kostspielige Methode zur Identifizierung von Triplettzuständen ist die Elektronenspinresonanzspektroskopie. Sie nutzt aus, dass Triplettzustände einen Spindrehimpuls von $S = 1$ und damit ein paramagnetisches Moment besitzen. In einem äußeren magnetischen Feld spalten sich die Energieniveaus auf, vergleichbar mit der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) und können mittels Mikrowellenstrahlung angeregt werden. Die ESR funktioniert nur bei Substanzen, die ungepaarte Elektronen besitzen, so dass sie sensitiv für Triplettzustände und Radikale ist. Sie ist durch die Kopplung von Kern- und

Elektronenspin in der Lage, die Position der aktiven Elektronen, jedoch nicht die absolute Energie der Zustände, zu bestimmen.

Anionen-*Photodetachment*-Photoelektronenspektroskopie:

Die in dieser Arbeit beschriebene Anionen-PD-PES ist eine systematische und direkte Methode zur Bestimmung der Energetik von Triplettzuständen in einem isolierten Molekül. Auf die historische Entwicklung der Methode, die physikalischen Grundlagen und die apparativen Umsetzungsarten ist in den vorhergehenden Teilkapiteln schon ausführlich eingegangen worden.

An dieser Stelle soll deshalb die Anionen-PD-PES in Bezug auf die spektroskopische Anwendung für Triplettzustände besprochen werden. Seit der Entwicklung der PD-PES haben diverse Forschungsgruppen angeregte Zustände bei ihren Messungen entdeckt. In diesen Untersuchungen waren jedoch bisher nie die angeregten Zustände von neutralen Molekülen, sondern Aspekte, wie beispielsweise exotische Spezies^{123,31,124,125,126} oder die Größenabhängigkeit der Bandlücke in Metallen und Halbleitern^{127,128,129,130,131}, im direkten Fokus. Nur in seltenen Fällen war explizit ein Triplettzustand das Ziel der Untersuchungen^{125,132,133,134,135} und bisher wurde noch nie der Versuch unternommen, die dunklen Zustände von größeren, konjugierten "*closed-shell*"-Systemen oder ihren Komplexen systematisch zu untersuchen.

Das Konzept des Anionen-PD-PES ist in Kapitel 2.4 für die drei untersten Zustände erklärt. Deshalb sollen hier nur die Besonderheiten höher angeregter Zustände ergänzt werden.

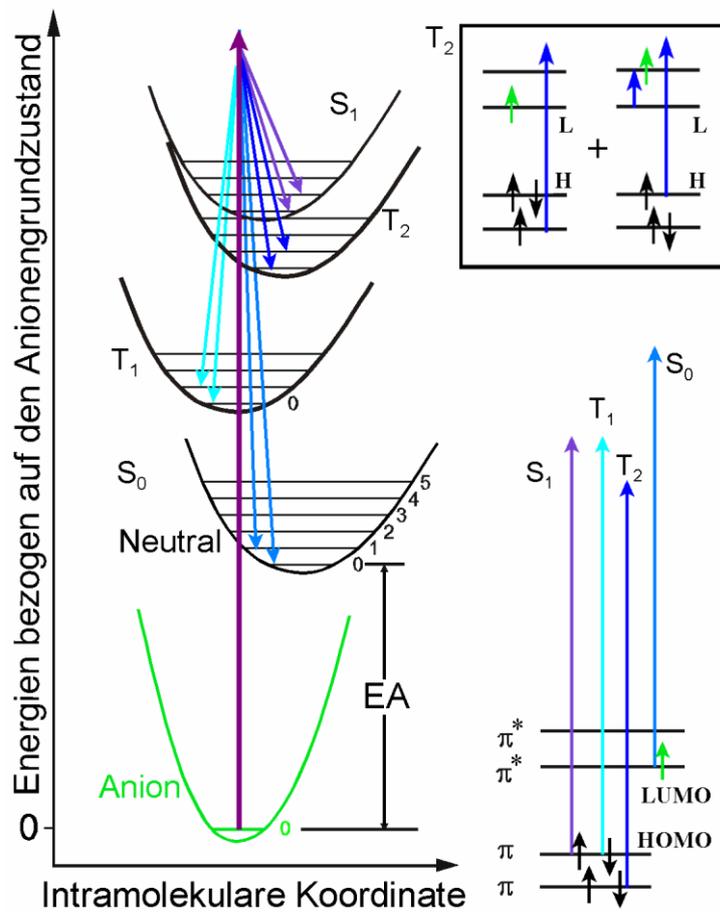


Abbildung 11 - Anregungskonzept für höherenergetische Zustände

Die Abbildung ist eine Erweiterung von Abbildung 8 und stellt zu der Anregung in den S_0 und T_1 zusätzlich die Anregungen in den T_2 und S_1 im elektronischen Zustandsbild und im MO-Diagramm dar. Die Elektronenkonfiguration des T_2 ist im Bild oben rechts ergänzt und zeigt den Mischcharakter des Zustands. Er besteht aus einer Überlagerung zweier Elektronenkonfigurationen. Die Linke ist vom Anion aus anregbar, die Rechte hingegen nicht. Würde der T_2 -Zustand nur aus einer Elektronenkonfiguration bestehen, die vom Anion aus durch das Entfernen eines Elektrons nicht erreichbar ist, so wäre dieser Zustand auch in der PD-PES dunkel. Ohne die Konfigurationswechselwirkung würden manche elektronische Zustände also auch in der PD-PES nicht sichtbar sein.

Der Grundzustand des neutralen Moleküls wird durch das Entfernen des höchstenergetischen Elektrons aus dem Radikal-Anion erreicht.

Diese EA wurde bereits beschrieben (vgl. Kapitel 2.3.1) und muss von den anionischen Übergangsenergien zu den angeregten Neutralzuständen abgezogen werden. Auf Grund des Dublettcharakters des Anions können im neutralen Molekül Singulett- und Triplettzustände beobachtet werden. Diese Übergänge werden jeweils durch einen Ein-Photon-Schritt induziert, weshalb nur Zustände erreicht werden können, bei denen genau ein Elektron entfernt wird⁸. Eine vergleichbare Auswahlregel ist aus der Neutral-zu-Kationen-PES bekannt, bei der herausgefunden wurde, dass Ein-Photon-Ein-Elektron-Übergänge intensiv und andere Übergänge schwach sind⁹. Weil sich jedoch höhere, angeregte Neutralzustände meist aus einer Linearkombination verschiedener Elektronenkonfigurationen zusammensetzen, werden die Zustände in den meisten Fällen Anteile einer Elektronenkonfiguration besitzen, die aus dem Anion durch das Entfernen eines Elektrons zugänglich ist. Der PD-Prozess läuft ultraschnell ab, weshalb Lebensdauerereffekte der neutralen Moleküle die Intensität der Messung nicht stören. Ist der Neutralzustand aber lebensdauererweitert, wird sich diese Unschärfe natürlich auch im PD-PE-Spektrum finden lassen.

Zusammenfassend kann die PD-PES an gekühlten, massenselektierten Anionen als ein neuer Zugang zur absoluten und relativen Energetik von Singulett- und Triplettzuständen von neutralen, konjugierten Molekülen bezeichnet werden.

- **Spektroskopie von $n\pi^*$ -Zuständen:**

Organische Moleküle mit Heteroatomen (N, O, S...) in ihrem π -System besitzen am Heteroatom Orbitale, die an keiner Bindung direkt beteiligt sind. Diese Orbitale werden "nichtbindend" genannt und mit dem Buchstaben "n" abgekürzt. Die n-Orbitale der Elemente, die im Periodensystem rechts vom Kohlenstoff stehen, sind in Molekülen mit Elektronen besetzt und können bei Anregung Elektronen in antibindende π^* -Orbitale abgeben. Eine solche $n\pi^*$ -Anregung ist jedoch durch die relative, geometrische Orientierung und dem geringen Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen normalerweise extrem schwach, so dass ein optischer Übergang in den

meisten Fällen praktisch nicht möglich ist bzw. vor den intensiven Signalen der $\pi\pi^*$ -Übergänge nicht gefunden werden kann (vgl. Kapitel 2.1.3). Die $n\pi^*$ -Zustände können Singulett- oder Triplettkonfigurationen aufweisen, bei denen sich die energetische Lage der Zustände kaum unterscheidet. Dies ist auf die allgemein starke Separierung der Elektronen, je eines im n- und eines im π^* -Orbital zurückzuführen. Es ist bekannt, dass $n\pi^*$ -Zustände die Photochemie bzw. die molekülinterne Dynamik entscheidend beeinflussen können, obwohl sie nicht direkt angeregt werden können. Sie liegen meist dicht unterhalb der korrespondierenden $\pi\pi^*$ -Zustände und erhöhen damit erheblich die elektronische Zustandsdichte. Gemäß der *El-Sayed-Regel*¹³⁶ können hierbei ISC-Prozesse unter Erhaltung des Gesamtdrehimpulses zwischen $^1\pi\pi^*$ - und $^3n\pi^*$ - bzw. zwischen $^3\pi\pi^*$ - und $^1n\pi^*$ -Zuständen und auf Zeitskalen im ps-Bereich (mit ISC-Raten von $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$)^{11,137,138} ablaufen. Als Konsequenz können die betreffenden Moleküle sehr hohe ISC-Raten (z.B. Xanthon¹³⁹) besitzen und nachfolgend eine überdurchschnittlich schnelle Energieumverteilung in den elektronischen Grundzustand (z.B. Nukleinsäuren) durchführen. In Molekülen mit n-Orbitalen sind strahlungslose und langsame Prozesse durch intramolekulare Schwingungen verstärkt und infolge der hohen elektronischen Zustandsdichte¹⁴⁰ überdurchschnittlich effizient.

Wie bereits dargelegt, ist der Zugang zu den $n\pi^*$ -Zuständen optisch-spektroskopisch in den meisten neutralen Molekülen aus Intensitätsgründen schwierig oder unmöglich¹⁴¹. Eine Ausnahme von dieser Intensitätsregel stellen einige biologisch relevante und photostabile Moleküle, wie beispielsweise Nukleinsäuren mit n-Orbitalen in der π^* -Systemebene, dar. Solche Ausnahmefälle gibt es jedoch nur selten.

Interessanterweise sind $n\pi^*$ -Zustände auch in der EEL-Spektroskopie sehr schwach, was vermutlich unter anderem an der kleinen

Wellenfunktion der n-Orbitale und dem damit verbundenen, geringen inelastischen Stoßquerschnitt liegt.

Im Gegensatz dazu bietet die Anionen-PD-PES einen Ansatzpunkt, mit dem alle Moleküle mit $n\pi^*$ -Zuständen vermessen werden können. Hierbei wird ein Elektron aus dem n-Orbital in Anwesenheit eines zusätzlichen Elektrons in einem π^* -Orbital des Anions entfernt. Das entstehende, neutrale Molekül befindet sich nach der Anregung in einem $n\pi^*$ -Zustand. Dieser Ionisationsvorgang ist bezüglich der Intensität vergleichbar mit einer Ionisation aus einem n-Orbital des neutralen Moleküls und ermöglicht somit die direkte spektroskopische Untersuchung des $n\pi^*$ -Zustands. Weil bei diesen Übergängen von den Anionen zu den $n\pi^*$ -Zuständen näherungsweise keine Geometrieänderungen stattfinden, sollte nur wenig Schwingungsanregung verursacht werden. Die PD-PE-Signale der entsprechenden Übergänge sollten daher keine ausgeprägten Schwingungsprogressionen aufweisen. Die einzige Problematik der Methode kann durch die hohe Zustandsdichte im Bereich der $n\pi^*$ -Zustände entstehen. Bei zu niedriger Photoelektronenauflösung können die einzelnen elektronischen Zustände nicht immer eindeutig getrennt und zugeordnet werden.

2.4.3 PD-PES von Ladungstransfer-Zuständen

Intermolekulare CT-Zustände entstehen, wenn zwei Moleküle dicht beisammen liegen und ein Elektron austauschen können. Es entsteht ein Komplex aus einem positiven und einem negativen Molekül. Hierzu ist es nötig, dass von den beiden Reaktionspartnern der eine eine gute Donoreigenschaft (gleichzusetzen mit einer geringen Ionisationsenergie) und der andere eine gute Akzeptoreigenschaft (gleichzusetzen mit einer hohen EA) aufweist. Intermolekulare CT-Zustände können in vorgeformten Molekülkomplexen oder in temporären Stoßkomplexen auftreten.

Damit CT-Zustände an der Photophysik und Photochemie teilnehmen

können, muss der CT-Zustand unterhalb des lokalen optisch zugänglichen S_1 -Zustands liegen. Diese Bedingung ist nur erfüllbar, wenn der Ladungstrennungsabstand und die Ionisationsenergie des Donors klein sind und die Elektronenaffinität des Akzeptors relativ groß ist. In speziellen Molekülen mit zwei π -Systemen kann die Ladungstrennung auch innerhalb eines Moleküls stattfinden.

CT-Zustände in vorgeformten intermolekularen Komplexen können beispielsweise in biologisch relevanten Reaktionen als Zwischenschritte auftreten. Für die *Watson-Crick* DNA-Basenpaare sind Elektronentransferreaktionen mit nachgekoppelten Protonenwanderungen theoretisch postuliert^{142,143} und später in der Gasphase nachgewiesen¹⁴⁴ worden. In übereinander *gestapelten π -Systemen* (engl.: " *π -stacked*") von DNA-Basen sind experimentell delokalisiert exzitonische und CT-Zustände gefunden worden^{145,146}. Außerdem wird die Beteiligung von kettenübergreifenden CT-Zuständen zur effizienten Deaktivierung von elektronischer Photoanregung in Peptiden diskutiert¹⁴⁷. In allen Fällen sind die interagierenden Komplexpartner durch die DNA-Seitenkette oder durch die Tertiärstruktur des Peptides zueinander orientiert, so dass der CT-Prozess ohne Diffusion oder stärkere geometrische Umorientierung auskommt und somit eine ultraschnelle Dynamik besitzen kann. Solche Systeme sind in nativer Form aufwendig zu untersuchen, da die komplexe Umgebung die Messung bzw. die Auswertung erschwert. Aus diesem Grunde müssen Modellsysteme untersucht werden, in welchen die geometrischen und elektronischen Umgebungsbedingungen auf ein Minimum reduziert werden. Nur dieses reduktionistische Vorgehen führt in vielen Fällen zu definierten Aussagen.

Die Spektroskopie von *Ladungstransferzuständen in Stoßkomplexen* (engl.: "*contact charge transfer*"-states, kurz CCT) erweist sich in Lösungen als sehr schwierig, da die Wahrscheinlichkeit, dass beide Moleküle sich kontaktieren, sehr gering ist. Nur bei sehr hohen Konzentrationen (weit oberhalb nativer Konzentrationen) ist die Komplexhäufigkeit ausreichend.

Ogleich die optischen Übergänge zu CCT-Zuständen nur geringe

Intensitäten besitzen, wurden sie bereits früh untersucht. Schon vor gut 60 Jahren sind die ersten Absorptionsspektren von CT-Übergängen in äquimolaren Stoßkomplexen von Halogenatomen mit aromatischen Molekülen beobachtet worden^{148,149,150}. Eine nachträgliche Interpretation von *R. S. Mulliken* konnte mit Hilfe theoretischer Kalkulationen diese Beobachtungen CCT-Zuständen zuordnen^{151,152}. *Mulliken* postulierte einen kontrahierten Gleichgewichtsabstand und ein kleines, aber doch signifikantes, elektronisches Übergangsmoment, welches durch eine schwache intermolekulare Überlappung der Orbitale und durch die daraus entstehende Orbitalkopplung zustande kommt. In späteren Jahren konnten durch *D. F. Evans* und *H. Tsubomura* mit *R. S. Mulliken* gemeinsam auch CCT-Zustände zwischen O₂ und Benzol bzw. O₂ und Naphthalinderivaten nachgewiesen werden^{153,154}. Wie oben erwähnt, ist die Beobachtung von CCT-Übergängen in Stoßkomplexen wegen ihrer kurzen Lebensdauer schwierig. Mit einem hohen Sauerstoffdruck kann die Wahrscheinlichkeit, dass ausreichend viele Komplexe mit den organischen Molekülen vorliegen, jedoch erhöht werden. Die optische Spektroskopie der CCT-Zustände wird zusätzlich von ihrer Überlagerung mit einer Tripletanregung des Aromaten, die vom ³Σ_g O₂ (kurz ³O₂) verstärkt wird¹⁵⁵, verkompliziert. Dies behindert die Untersuchungen an CCT-Zuständen erheblich, obwohl im Allgemeinen die Anregungsquerschnitte in die CCT-Zustände günstiger sind als die direkten Tripletanregungen¹⁵³. Manchmal gelingt eine Trennung und Identifizierung der Zustände, da die CCT-Zustände eine stärkere Lösungsmittelabhängigkeit zeigen¹⁵⁴.

Die gewonnenen Ergebnisse ließen auch wegen ihrer schwierigen Interpretation die Frage aufkommen, inwiefern CCT-Zustände an photophysikalischen bzw. photochemischen Prozessen bei organischen Chromophoren mitwirken. Bereits *H. Tsubomura* und *R. S. Mulliken* hatten Fluoreszenzquenching durch hohe O₂-Drücke und ein verstärktes ISC vom S₁ zum T₁ beschrieben, das durch einen Mechanismus über einen CCT zustande kommen könnte. Ein solcher Mechanismus wurde Jahrzehnte später am Sauerstoff-Naphthalen-Komplex bestätigt¹⁵⁶. Unter physiolo-

gischen Bedingungen kann das Löschen von angeregten Singulettzuständen durch O_2 vernachlässigt werden. Im Gegensatz dazu ist der gleiche Prozess an Triplettzuständen äußerst interessant. Die langlebigen T_1 -Zustände können mit hoher Wahrscheinlichkeit mit O_2 interagieren und, wenn die Energetik es erlaubt, über einen CCT-Zustand gelöscht werden^{157,158}. Der genaue Mechanismus ist bislang noch nicht hinreichend geklärt, obwohl beispielsweise bekannt ist, dass der reaktive Singulett-Sauerstoff $^1\Delta_g O_2$ (kurz 1O_2) aus der T_1 -Energie über einen CCT gebildet werden kann¹⁵⁹.

Zur Klärung der offenen Fragen können diverse Wege beschritten werden:

- Nasschemisch können organische Moleküle entweder über ISC¹⁵⁷ oder durch *Sensitizer*¹⁵⁸ in den T_1 -Zustand gebracht und anschließend in den CCT-Zustand überführt oder direkt mit hohen O_2 -Drücken und optischer Anregung in höhere Schwingungsniveaus der CCT-Zustände angeregt werden, um sie zu untersuchen.
- In der Gasphase sind verschiedene Cluster zur CCT-Bildung erfolgreich eingesetzt worden. Hierbei dienten bisher p-Xylen, Phenol, Anisol und Anilin als Donormoleküle und substituierte Aniline, Perylen, Antracen und Tetracyanoethylen als Akzeptormoleküle, die indirekt in einen CCT-Zustand überführt wurden^{160,161,162,163,164,165}. Die in der Überschallexpansion ausgefrorenen Komplexe werden optisch angeregt, relaxieren anschließend strahlungslos in den CCT-Zustand und können als Rotverschiebung im Emissionsspektrum nachgewiesen werden.
- Die Anionen-PD-PES wurde von *Cheshnovsky et al.* an $Y^{\bullet}X$ -Komplexen mit $Y = Cl, Br$ und I sowie $X =$ reiner, methylierter und ethylierter Ammoniak als direkter Zugang zu $Y^{\bullet}X^+$ -CCT-Zuständen demonstriert¹⁶⁶. Außerdem setzten *Weinkauf et al.* die Anionen-PD-PES ein, um Solvatationseffekte an $O_2^{\bullet-}Indol^+$ -Komplexen zu untersuchen¹⁶⁷. Hierbei wurden jedoch hauptsächlich die relativen Energien zueinander und die Bildung von freiem $O_2^{\bullet-}$ diskutiert. Die

Zuordnung absoluter Energie in CCT-Komplexen mit sehr unterschiedlichen Anregungsquerschnitten der beiden Komplexpartner stellte sich als kompliziert dar.

Die Anionen-PD-PES ist im Vergleich zur optischen Spektroskopie in der Lage, eine direktere und exaktere Messung der CCT-Energien zu ermöglichen. Daher ist sie Bestandteil dieser Arbeit und soll an dieser Stelle kurz erläutert werden. Hierzu sollen die in den oberen Teilkapiteln bereits vorgestellten theoretischen Grundlagen nur durch ein Anregungsschema und durch nötige apparative Gegebenheiten ergänzt werden.

Bei der CT-Anregung mittels Anionen-PD-PES wird nicht, wie üblicherweise, ein Elektron aus einem Donororbital in ein nur schlecht überlappendes, intermolekulares Akzeptororbital angehoben. Stattdessen wird in einem ersten Schritt ein zusätzliches Elektron in das Akzeptororbital eingefüllt und somit ein Anion gebildet, anschließend im Überschallstrahl der Anionenkomplex geformt und massenselektiert, um abschließend erst ein Elektron in Anwesenheit der überzähligen, negativen Ladung aus einem Donororbital zu entfernen. Diese Partialionisierung des neutralen Partners im Anionenkomplex wird, wie oben beschrieben, weder durch Auswahlregeln beschränkt noch durch die Geometrieänderung derartig eingeschränkt wie die optische Spektroskopie der CCT-Zustände im neutralen Molekül. Die folgende Darstellung veranschaulicht diese Prozesse anhand von MO-Schemata:

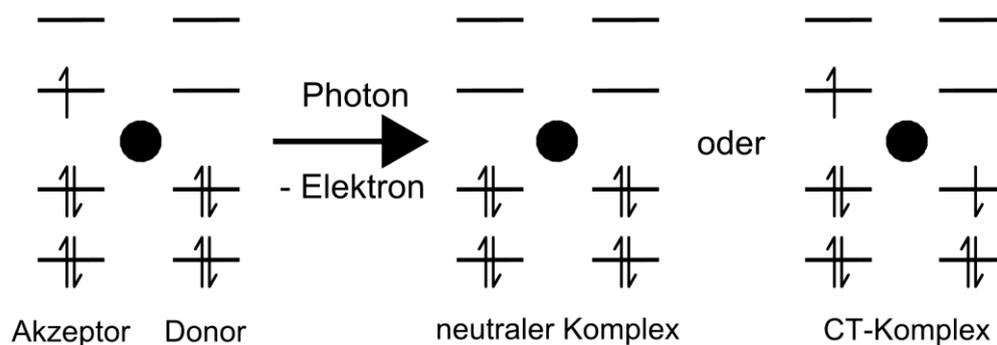


Abbildung 12 - PD von Anionenkomplexen

In Anionenclustern beherbergt der Akzeptorteil das zusätzliche Elektron, der Donorteil ist als neutrales Molekül komplex gebunden (im Bild links). Durch das PD kann entweder ein Elektron aus dem Akzepterteil (im Bild Mitte) oder aus dem Donorteil (im Bild rechts) entfernt werden. Im ersten Fall entsteht der neutrale, ladungsausgeglichene Grundzustandskomplex. Alternativ dazu resultiert im zweiten Fall ein neutraler, ladungstrennter Komplex. Dieser CT-Komplex stellt eine Anregungsform des Grundzustandskomplexes dar.

Realisiert werden kann der Anionen-PD-Mechanismus nur, weil die Komplexpartner jeder für sich im Düseninnern in die Gasphase überführt und anschließend in einem Überschallstrahl co-expandiert werden. In der Überschallexpansion werden die Moleküle effizient gekühlt, so dass die bei der Elektronenanlagerung in Schwingungsenergie transformierte EA und die Bindungsenergie des nicht kovalent gebundenen *Clusters* abgeführt werden. Die resultierenden Komplexe besitzen eine Stöchiometrie von 1 : 1 und gegenüber dem neutralen Komplex einen durch die negative Ladung bedingten, reduzierten Bindungsabstand. Wegen des kontrahierten Bindungsabstands im Anionenkomplex sind die *Franck-Condon*-Faktoren zu niedrigen Schwingungszuständen des CCT-Zustands aus dem Anionenkomplex wesentlich günstiger als aus dem neutralen Komplex. Obgleich in Gasphasenkomplexen die Relativanordnung der Partner fest ist, können sie näherungsweise als Analoga zu Stoßkomplexen im Lösungsmittel angesehen und zur Untersuchung dieser genutzt werden.

3 Experimenteller Aufbau

Im folgenden Kapitel wird auf die apparative Umsetzung des Anionen-PD-PES-Experiments eingegangen. Es handelt sich um die Kombination eines Anionen-Flugzeit-Massenspektrometers und eines Photoelektronenspektrometers mit einer magnetischen Flasche.

Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau der Apparatur.

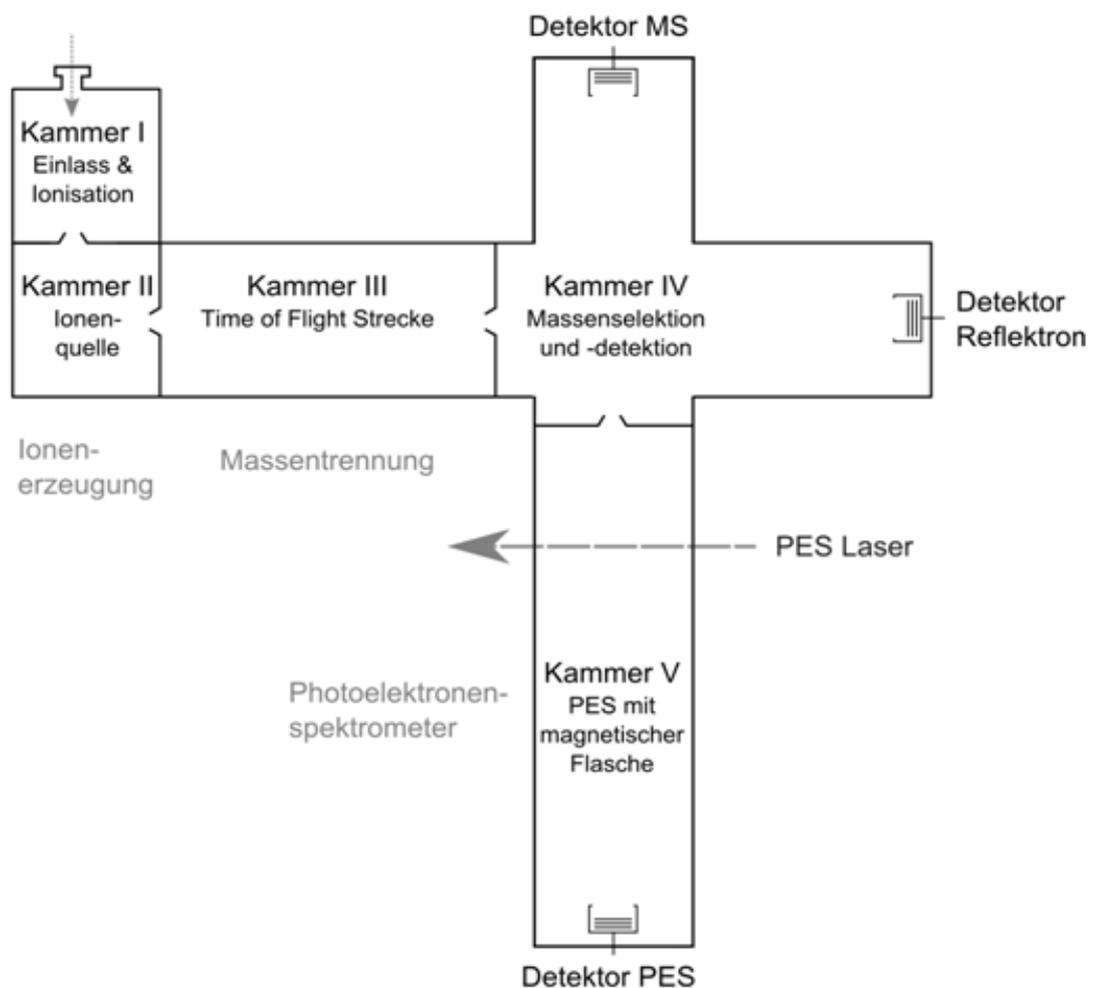


Abbildung 13 - Skizze des Versuchsaufbaus mit den einzelnen Kammern und den Funktionsabschnitten

Die Anlage umfasst fünf Vakuumkammern, die in die Funktionsbereiche

- Ionenerzeugung mit Probeneinlass,
- Abzugsionenoptik und Massenselektion mit Flugstrecke, Umlenkquadrupol (Bender) und Reflektor sowie
- Photoelektronenspektrometer mit magnetischer Flasche

gegliedert werden können. Diese werden im Folgenden näher beschrieben und ihre Funktionsweisen erklärt.

Zudem sollen kurz die peripheren Systeme der Datenaufnahme und das Lasersystem erläutert werden.

3.1 Aufbau im Gesamtüberblick

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der *Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie* von Radikal-Anionen die Neutralspektroskopie dunkler Zustände von großen konjugierten Molekülen zu realisieren. Für ein solches Experiment werden eine sehr effiziente Anionenquelle, eine Massenselektion und ein energiewahlender Elektronennachweis benötigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein komplettes Experiment für diese Problemstellung konzipiert, konstruiert und aufgebaut. Es handelt sich um ein Anionen-TOF-Massenspektrometer, das ein TOF-Photoelektronenspektrometer samt magnetischer Flasche mit massenselektierten Anionen speist. An dieser Stelle soll zunächst ein Überblick über den apparativen Aufbau gegeben werden. Detaillierte Beschreibungen der einzelnen Komponenten folgen in den anschließenden Teilkapiteln.

Der experimentelle Aufbau setzt sich wie in der Einführung erwähnt aus fünf Vakuumkammern zusammen, die ein differentiell gepumptes Vakuumsystem bilden. Die erste Kammer beinhaltet das Einlasssystem und die Anionenerzeugung, die Kammern II bis IV das TOF-Anionenmassenspektrometer, die fünfte Kammer das TOF-Photoelektronenspektrometer.

Um die räumliche Anordnung und das Zusammenwirken der einzelnen Komponenten im Detail zu veranschaulichen, sind in den beiden folgenden Abbildungen zwei schematische Querschnitte durch den Aufbau gezeigt. Abbildung 3 zeigt den vertikalen Querschnitt des Massenspektrometers:

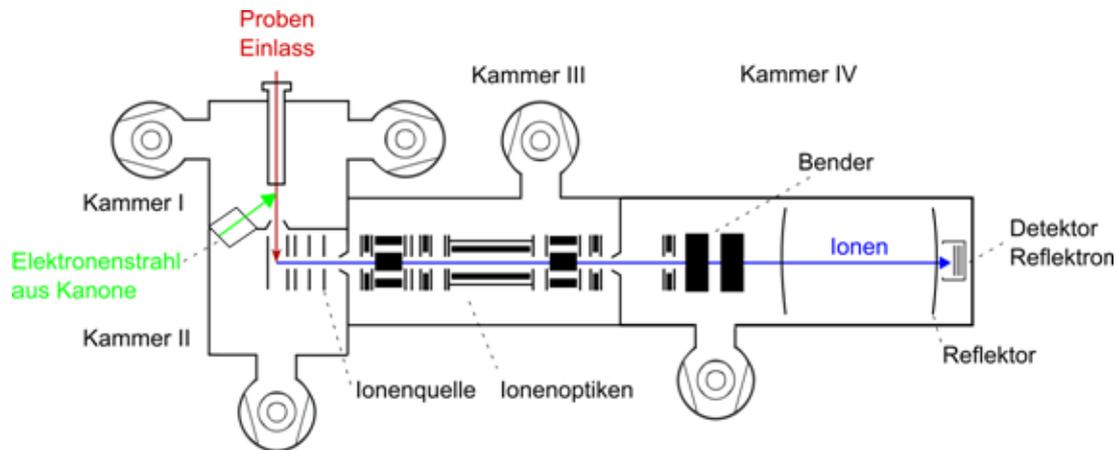


Abbildung 14 - Experimenteller Aufbau im vertikalen Querschnitt

Querschnitt des Massenspektrometers mit I) der Einlasskammer mit der geheizten und gepulsten Düse, II) der Kammer mit den gepulsten Beschleunigungsblenden und der e^- -Kanone, III) das lineare TOF mit Ionenoptiken und IV) die Kammer mit Umlenkquadrupol (Bender), optionalem Reflektron und den Anionendetektoren (einer im Reflektor zum Nachweis bei ausgeschalteter Umlenkeinheit und ein Weiterer hinter der Umlenkeinheit (nicht im Bild) zum Nachweis der Massenspektren)

In Kammer I ist von oben die gepulste und beheizbare Düse eingehängt. Mit ihr können gasförmige oder verdampfbare Proben in die Vakuumkammer expandiert werden. Unterhalb der Düse und somit zwischen Kammer I und II befindet sich in einem Winkel von ca. 30° eine Elektronen-Quelle (e^- -Kanone). Sie wird von einem gepulsten UV-Laser (266 nm, 10 ns Pulsbreite) befeuert und erzeugt einen hochenergetischen, intensiven und fokussierten Elektronenstrahl, der direkt auf den Überschallstrahl aus der Düse gerichtet wird. Hierbei lagern sich Elektronen an die Probenmoleküle an und bilden Radikal-Anionen. Sie können durch die Ionisation nahe der Düsenöffnung im Überschallstrahl effizient gekühlt werden und bleiben deshalb intakt. Direkt unterhalb der Düse ist ein *Skimmer* angebracht, durch dessen Öffnung der zentrale, besser gekühlte Anteil des ionisierten Überschallstrahles in die zweite Kammer gelassen wird¹⁶. Des Weiteren sind an Kammer I zwei Turbomolekularpumpen mit einer Gesamtsaugleistung von

ca. 1000 l/s und Verdichterstufe sowie ein Druckmessgerät angebracht. Im laufenden Betrieb kann so ein mittlerer Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ mbar aufrechterhalten werden, obwohl der Düseninnendruck ca. 7 bar beträgt.

Die zweite Kammer beherbergt neben der zu Kammer I ausgerichteten e^- -Kanone die gepulste Ionenoptik mit Abzugs- und Fokussierungsblenden. Diese Anionen-Extraktionseinheit ist der Ort, an dem die vorher gebildeten Anionen beschleunigt und dem Massenselektionsbereich zugeführt werden. An Kammer II ist eine weitere Turbopumpe ebenfalls mit Verdichterstufe und einer Saugleistung von ca. 520 l/s angebaut, so dass die ungenutzten Moleküle des Überschallstrahls optimal aus der Vakuumkammer entfernt werden können. Bei ca. 10^{-6} mbar Betriebsdruck werden die erzeugten Anionen aus dem Neutralteilchenstrahl abgezogen.

Die Kammern III und IV bilden zusammen mit der Ionenquelle das TOF-Massenspektrometer. Die unterschiedlichen Massen der Ionen werden hier anhand ihrer spezifischen Flugzeiten aufgetrennt und identifiziert. Die Driftstrecke mit den verschiedenen Ionenoptiken zur Kontrolle der Flugbahn ermöglicht es, die Anionen möglichst verlustfrei durch den Massenselektionsbereich zu führen und sie dabei gut nach ihrer Masse zu trennen. Zur Aufrechterhaltung und Kontrolle des Hochvakuums sind an Kammer III eine Turbopumpe mit einer Saugleistung von ca. 600 l/s sowie ein Druckmessgerät angebracht. An Kammer IV befindet sich eine Turbopumpe mit einer Saugleistung von ca. 450 l/s sowie ein drittes Druckmessgerät.

Im TOF-Massenspektrometer ist die Umlenkeinheit (Bender) von besonderer Bedeutung. Das Experiment ist, von oben betrachtet, kreuzweise aufgebaut und besitzt wie in Abbildung 15 zu sehen, die Umlenkeinheit als zentrales Element. Die Ionen, die am Detektor des ausgeschalteten Reflektors registriert und identifiziert werden, können alternativ durch eine geeignete Beschaltung der Umlenkeinheit wahlweise auf den eigentlichen Massendetektor (in der Abbildung nach oben gezeichnet) oder in das

PE-Spektrometer (unten) umgelenkt werden. Auf Grund des symmetrischen Aufbaus dieser Flug-Teilstrecken kann der Ionenstrahl zeitlich und örtlich auf den Massendetektor oder auf den *Photodetachmentort* gebündelt und ausgerichtet werden. Dies ermöglicht insbesondere eine einfache Justierung des Zeitablaufs. Zudem kann die Umlenkeinheit im gepulsten Modus als Massenfilter genutzt werden. Sie begrenzt den Ionenstrahl auf den Massebereich, der spektroskopiert werden sollen.

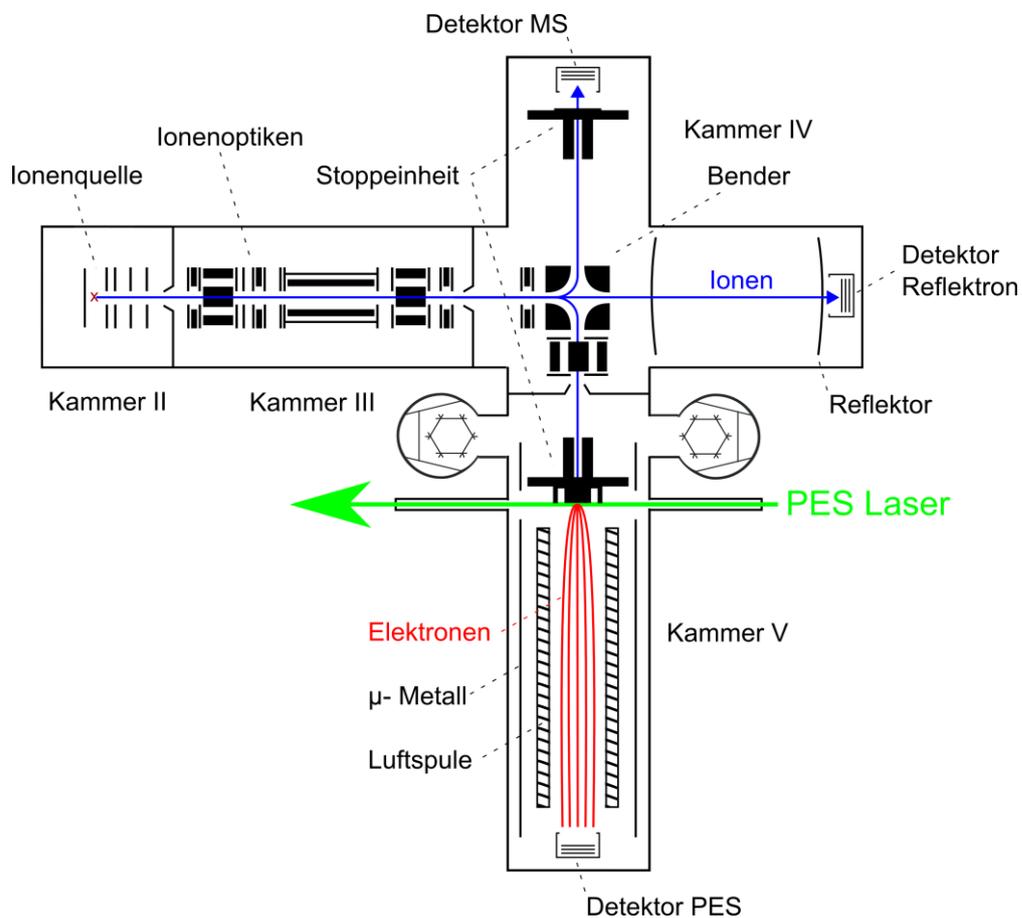


Abbildung 15 - Experimenteller Aufbau im horizontalen Querschnitt

II) Ablenkkammer mit e^- -Kanone und Ionenquelle, III) Massentrennungskammer mit TOF-Strecke und Ionenoptik, IV) Benderkammer mit Umlenkquadrupol, optionalem Reflektrom mit Detektor und Massendetektor mit Ionenabbremsoptik und V) PES-Kammer mit magnetischer Flasche und Elektronen-/Ionendetektor

Abbildung 15 zeigt des Weiteren, dass in Kammer IV zwischen der Umlenkeinheit und dem Massendetektor eine weitere spezielle Ionenabbremsoptik eingebaut ist. Diese Optik wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, um die Ionen abbremsen oder sogar zum Stillstand bringen zu können. Das Abbremsen der Ionen ist zunächst am Massendetektor einstellbar und dann mit Hilfe der Umlenkeinheit auf den *Photodetachmentort* übertragbar. An ihm befindet sich eine baugleiche Ionenabbremsoptik, die dann mit dem vorher ermittelten Spannungssatz betrieben wird. Das Abbremsen trägt zur Verbesserung der Energieauflösung im Photoelektronenspektrometer bei (Erklärung siehe unten).

Das Photoelektronenspektrometer befindet sich in der fünften Vakuumkammer und setzt sich aus dem 1,6 m langen TOF-Rohr mit einer magnetischen Flasche, den Fenstern für den Laserzugriff und einer spiegelsymmetrischen Ionenabbremsoptik zusammen. Das innere Flugrohr besteht aus Aluminium und wird von einer elektromagnetischen Luftspule umschlossen. Diese bildet zusammen mit einem Ensemble aus Festmagneten am *Detachmentort* die magnetische Flasche, die die Photoelektronen sammelt und zum Elektronen-/Ionendetektor führt. Die lineare Anordnung, also die co-lineare Flugrichtung von Ionen und Elektronen, hat den Vorteil, dass der Ionenstrahl und der *Detachment*-Laser leicht zum Überlapp gebracht und beide Signale auf dem gleichen Detektor unabhängig voneinander nachgewiesen werden können. Zur Generierung und Kontrolle des Ultrahochvakuums von 10^{-8} bis 10^{-9} mbar sind zwei Kryopumpen und ein Druckmessgerät angebaut. Da durch Schiebeventile Kammer II bis V voneinander abzuriegeln sind, kann das Ultrahochvakuum von Kammer V auch bei fast allen Wartungsarbeiten aufrecht erhalten werden.

Zur weiteren Technik in der Peripherie gehören die Hochspannungsversorgungsgeräte, die Steuerelektronik für die Düse, die Taktgeber für die gesamte Zeitkoordinierung, diverse Hochspannungspulser, die

Messtechnik, ein Nd:YAG-Laser mit Frequenzvervierfachung zum Befeuern der Elektronenkanone sowie ein Nd:YAG-Laser, der durch die Erzeugung von höheren harmonischen Frequenzen die Wellenlängen 1064 nm, 532 nm, 355 nm 266 nm und 212,7 nm für das *Photodetachment* zur Verfügung stellt.

Die exakte Zeitabfolge ist für das gesamte Experiment von entscheidender Bedeutung. Um die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Arbeitsschritte mit einer ausreichenden Präzision zu steuern, werden alle Steuerpulse von drei „*Digital Delay/Pulse Generators*“ ausgegeben. Diese können die Steuerpulse bis auf 5 ps genau erzeugen. Im folgenden Diagramm ist die zeitliche Koordination der einzelnen Arbeitsschritte zu erkennen.

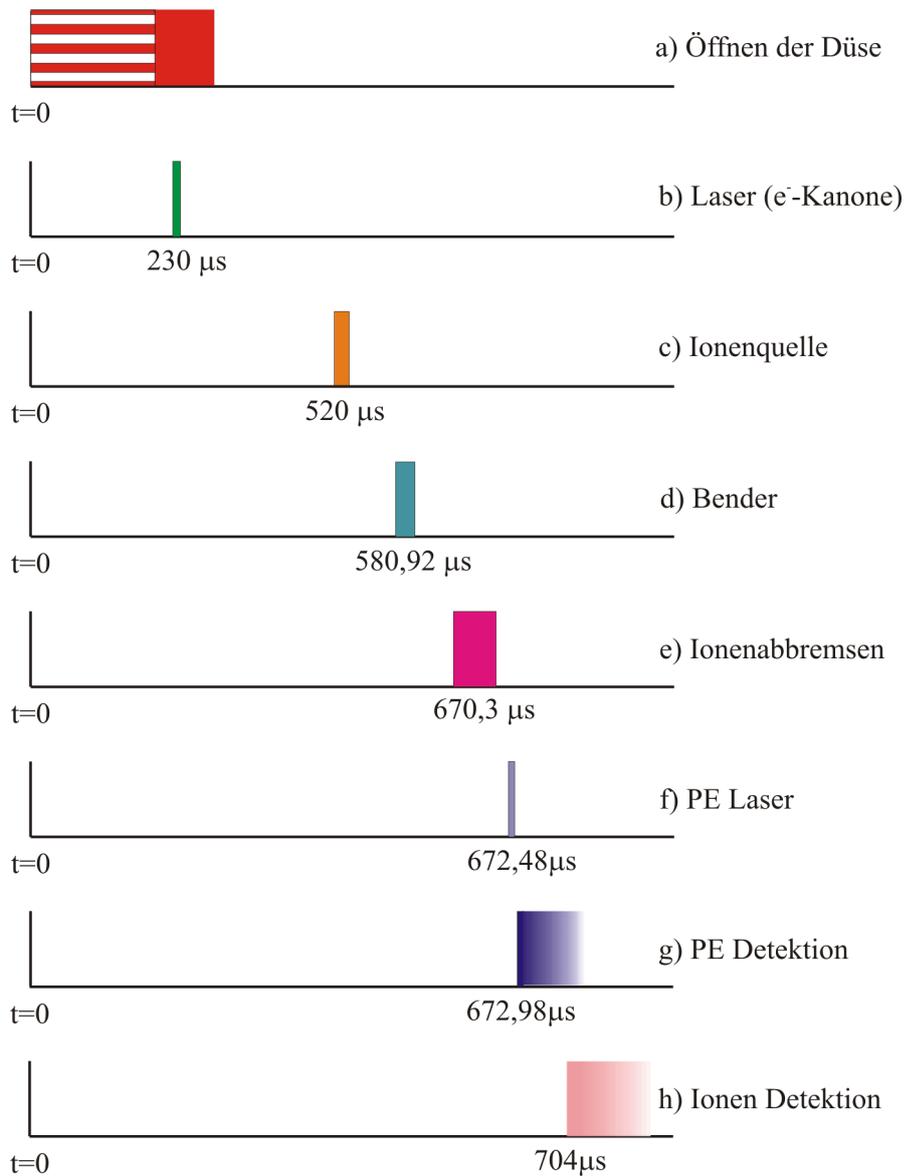


Abbildung 16 - Zeitdiagramm

Chronologische Reihenfolge der Prozesse: a) elektrische Abstimmung (gestrichelt) und mechanische Öffnung der Düse (mit Füllung), b) Laserpuls für die e⁻-Kanone, c) HV-Abzugspuls für die Beschleunigung der Anionen, d) HV-Puls zur Massen-selektion der Ionen an der Umlenkeinheit, e) Puls zum Abbremsen der Ionen, f) Feuern des Photodetachment-Lasers zur PES, g) Zeitfenster zum Nachweis der Photoelektronen und h) Zeitfenster zum Nachweis der Anionen

3.2 Einlasssystem

3.2.1 Aufbau und Funktion

Als Probeneinlasssystem wird eine modifizierte Düse des Typs "General Valve Series 9" verwendet. Es handelt sich um ein gepulst arbeitendes Ventil, in dem die Probenmoleküle direkt in den Gasstrom eingebracht werden. Der Aufbau der Düse ist schematisch in der folgenden Grafik dargestellt. Um die Position der Düse und damit des Überschallstrahls steuern zu können, ist das gesamte Düsensystem über einen xy-Versteller mit der Vakuumpapparat verbunden.

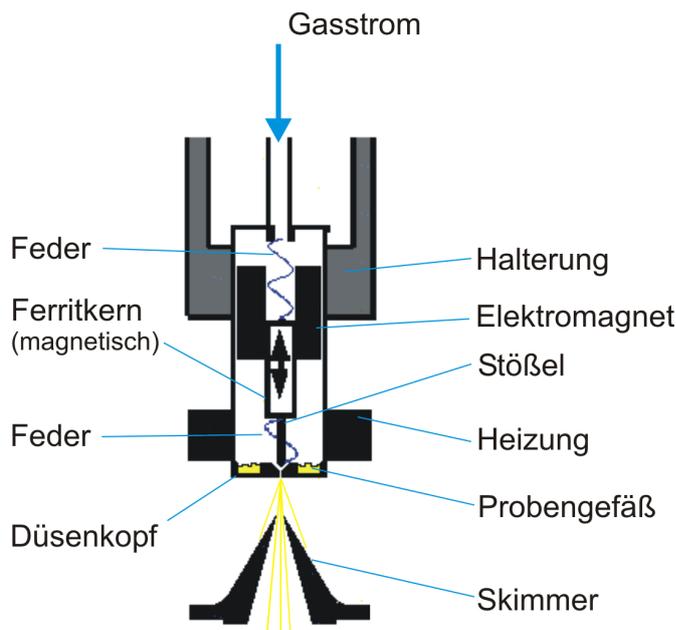


Abbildung 17 - Aufbau der gepulsten, heizbaren Düse

Der Stößel sitzt auf einem beweglichen Ferritkern (plunger), der durch den gepulsten Elektromagneten nach oben bewegt wird. Die Position des Stößels bzw. dessen Bewegung wird durch zwei Federn (eine oben und eine unten) optimiert. Oben befindet sich die Trägergaszuleitung, auf der sich 6-8 bar N_2 Gasdruck befinden (liefert ca. 95-98% des Expansionsvolumens). Der Stößel gibt die Öffnung von 150 μm Durchmesser im Düsenkopf frei. Im Düsenkopf dient eine Nut als Probenaufnahme, diese wird direkt mit dem Düsenkopf beheizt. Unten erkennt man

die Expansion des Gasgemisches in das Vakuum (gelb). Der Skimmer schält den besonders gut gekühlten Mittelteil der Expansion heraus und entlässt ihn in Kammer II mit den Abzugselektroden.

Die zu untersuchenden Substanzen liegen in einer Vertiefung direkt im Düsenkopf am Stößel vor, so dass für den Probendampf sowohl das Volumen, in dem es sich verteilen kann, als auch die zurückzulegenden Wege minimal sind. Während des Aufheizens der Düse entsteht durch die Position des Heizringes am Düsenkopf ein Temperaturgradient von der heißeren Düsenspitze zum kühleren Ventil, in dem die Bewegung des Stößels erzeugt wird. Ein Temperatursensor hilft hierbei, die Probenmoleküle bei kontrollierten und möglichst geringen Temperaturen in die Gasphase zu überführen. Die Düsenheizung erreicht Werte bis zu 580 K, so dass auch schwer flüchtige Proben verdampft werden können. Die maximal nutzbare Temperatur wird durch die thermische Zerstörungsschwelle der einzelnen Moleküle bestimmt. Sie kann durch den Einsatz von nicht katalytisch wirkenden Werkstoffen im Düsenbereich und das Vermeiden von Sauerstoff im Trägergas entscheidend erhöht werden. Dies und weitere Modifikationen des Düsensystems können in Literaturstelle 168 detaillierter nachgelesen werden. Nach dem Verdampfen mischt sich die gasförmige Probe in einer Vertiefung, die um den Stößel herumreicht, mit dem Trägergas, das über die Zuleitung von oben mit 6 - 8 bar zugeführt wird. Das Trägergas erfüllt drei wichtige Aufgaben: Erstens nimmt es die Probenmoleküle zum Transport auf, zweitens moderiert es bei dem späteren Ionisationsvorgang die Elektronen und drittens kühlt es im Überschallstrahl die Moleküle und die entstehenden Anionen ab. Wie frühere Versuche gezeigt haben, eignet sich kostengünstiger Stickstoff für diese Aufgabe am besten⁴². Wird nun ein elektrischer Impuls, dessen Spannung und Pulsbreite regelbar ist, an den Elektromagneten des Ventils angelegt, zieht dieser den Ferritkern an. Der Stößel wird in Bewegung versetzt und gibt die Öffnung der Düse frei (Durchmesser 200 μm). Das Proben-Trägergas-Gemisch kann durch die Expansionsöffnung ins Vakuum entweichen. Durch den hohen

Druckgradienten bildet sich beim Öffnen der Düse ein Überschallstrahl, der das Probenmaterial in Kammer I einbläst und dabei sehr effizient die Schwingungsenergie der Probenmoleküle in Translationsenergie des N_2 transferiert (siehe Kapitel 2.2.1).

3.2.2 Vorteile und Nachteile des Systems

Die gepulste Düse hat gegenüber einem kontinuierlichen Einlasssystem einen entscheidenden Vorteil: Beim gepulsten Betrieb werden weniger Gasmoleküle in das Vakuum eingebracht (Proben sparend) und die Pumpen können einen niedrigeren Enddruck aufrechterhalten (kleinere Pumpen hinreichend). Dies hat wegen des größeren Druckgradienten zwischen Düseninnerem und Düsenäußerem die Folge, dass während der Überschallstrahlexpansion die Moleküle intern stärker gekühlt werden können. Die Kühlung der Schwingungsfreiheitsgrade im Überschallstrahl wirkt bei Probenmolekülen mit niederfrequenten Schwingungen besonders effizient. Diese koppeln wirkungsvoll an das Trägergas an, da sie in einem ähnlichen Energiebereich wie die anfänglichen Stoßenergien mit den N_2 -Molekülen liegen. Für große, flexible Moleküle kann die verbleibende innere Energie der Probenmoleküle als nahezu Null angenommen werden^{17,18}. Bei der TOF-MS handelt es sich ebenfalls um ein gepulstes Verfahren, welches sich optimal mit dem beschriebenen Düsensystem kombinieren lässt.

Als nachteilig erweisen sich die mechanischen Komponenten des Systems. Sie unterliegen einer Fertigungs- und einer Montagetoleranz, die die Funktion stark beeinflusst. So können beim Neubefüllen durch Montagetoleranzen andere Betriebsbedingungen entstehen, die eine erneute Anpassung der Betriebsparameter erzwingt. Insbesondere der Zeitpunkt der Düsenöffnung und deren Öffnungsdauer sind betroffen. Um dennoch mit der Düse sinnvoll arbeiten zu können, war es nötig, ein Verfahren zu entwickeln, welches diese Eigenschaften messen und charakterisieren kann.

3.2.3 Charakterisierung der Düse

In einer frühen Phase dieses Experiments wurde die Düse gesondert untersucht und ihre Öffnungscharakteristik bestimmt. Um ihre tatsächlichen mechanischen Eigenschaften, wie das Zusammenspiel der Federn gegeneinander in Kombination mit dem Betriebsdruck und der richtigen Einstellung des Düsenkopfes, zu testen, ist es nötig, die Düse fertig montiert zu untersuchen. Das zeitliche Profil der Düse kann daher nur sinnvoll mit einer betriebsbereiten Düse unter möglichst betriebsnahen Bedingungen aufgenommen werden. Dies kann erreicht werden, indem der Düsenausstoß in Relation zum elektrischen Steuersignal, also dessen Spannung und dessen eingestellter Pulsdauer, gemessen wird. Als direkt messbarer Effekt des ausgestoßenen Gases werden die Dichteunterschiede des Gasstromes unmittelbar vor der Düse während des Öffnens im Vergleich zur umgebenden Luft gemessen. Interferometrische Messversuche schlugen jedoch fehl, weil diese Methode zu sensibel auf Luftverwirbelungen und nicht kompensierbare, mechanische Schwingungen im Versuchsaufbau reagierte. Ein einfacherer Aufbau, bestehend aus einem He/Ne-Laser, einer einstellbaren Lochblende, einem Strahlabschwächer und einer schnellen Photodiode, brachte den gewünschten Erfolg. Wird der Düsenausstoß nahe der Blende mit dem Laserstrahl gekreuzt, verändert sich entsprechend der höheren Dichte des Gaspulses der Brechungsindex und damit die Ausbreitungsbedingungen für den Laserstrahl. Folglich wird der Laserstrahl stärker aufgeweitet und abgelenkt. Die Diode detektiert, je nach Ausrichtung des Strahls, während des Gaspulses mehr oder weniger Licht.

Die Messkurven in Abbildung 18 sind bei Einstellungen unter Betriebsbedingungen mit 8 bar Trägergasdruck aufgezeichnet worden. Eine vorab durchgeführte Messreihe hatte gezeigt, dass leichte Variationen des Drucks in der Düse keine starken Abweichungen hervorriefen. Die verbleibenden zu überprüfenden Parameter sind die Düsenspannung und die Düsenpulsbreite des elektrischen Ansteuerpulses. Beide können am Düsensteuergerät

eingestellt werden. Die nachstehende Tabelle gibt die einzelnen Versuchsparameter an.

Tabelle 1 - Variable Parameter der Düse

	Düsenspannung	Düsenpulsbreite
1. Messung	470 V	89%
2. Messung	450 V	80%
3. Messung	450 V	100%
4. Messung	400 V	100%
<i>spätere Betriebswerte</i>	<i>470 V</i>	<i>ca. 80%</i>

Wie sich herausgestellt hat, verändert sowohl die Höhe der Steuerspannung als auch die Zeitbreite des Pulses die Wirkung in der Düse. Die folgende Abbildung zeigt die Messergebnisse in grafischer Form.

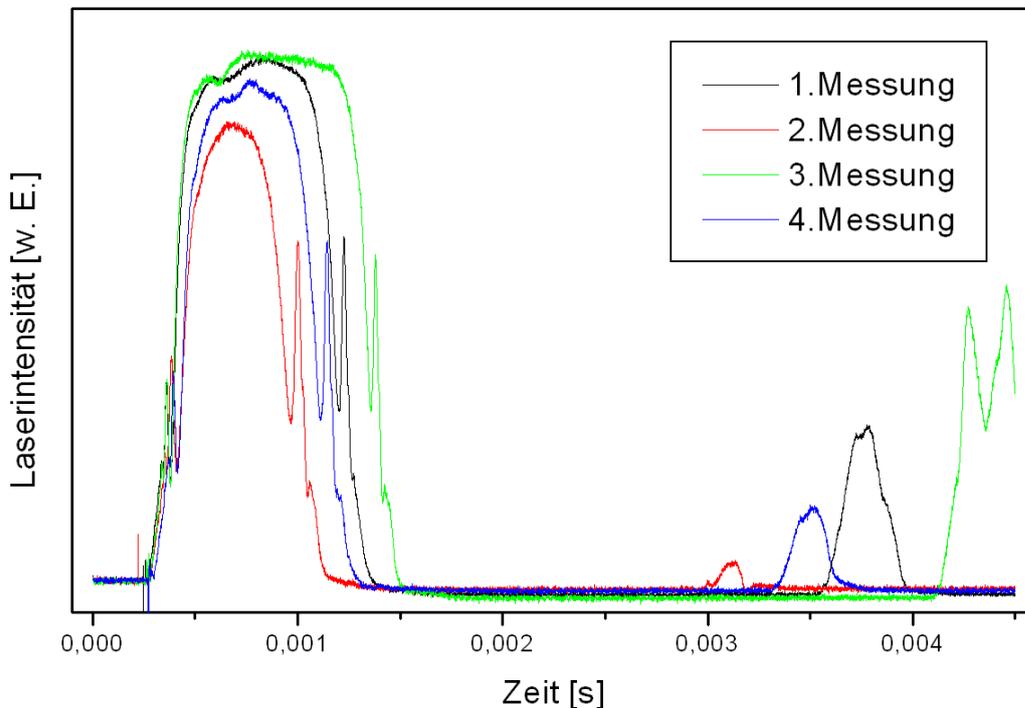


Abbildung 18 - Charakterisierung der Düsenpulse

Es wird das zeitliche Düsenausstoßprofil bei verschiedenen Betriebsbedingungen gezeigt. In den Messungen 1, 2 und 4 wurde die Spannung geändert (400 V bis zur maximalen Spannung). In den Messungen 1 bis 3 wurde die Breite des elektronischen

Ansteuerungspulses (von 80 bis 100% der Pulsbreite) geändert. Die Tatsache, dass sowohl die Höhe als auch die Breite des elektronischen Ansteuerungspulses die mechanische Öffnungszeit beeinflusst, legt nahe, dass das Produkt aus Spannung und Pulsbreite entscheidend ist. Man kann aus den Profilen a) die Verzögerung zwischen der elektrischen Ansteuerung ($t=0$ und der mechanischen Öffnungszeit), b) die Zeitbreite der Öffnung und c) die Anwesenheit von Doppelpulsen ablesen (siehe Pulse rechts). Die Höhe des Graphen unterliegt überraschenderweise einer geringen Änderung. Dies ist vermutlich auf einen Sättigungseffekt der Messmethode zurückzuführen.

Bei allen Profilen ist derselbe Öffnungszeitpunkt zu erkennen. Dies ist für die Koordination der Zeitabläufe von entscheidender Bedeutung. In der ansteigenden Flanke des Düsenausstoßes werden mit dem Elektronenstrahl die Anionen erzeugt. Zu diesem Zeitpunkt herrscht in der Vakuumkammer noch ein niedriger Druck. Infolge dessen werden ungewollte Stöße beim Abziehen der Anionen in Kammer II weitgehend vermieden. Die gemessenen steilen Anstiegsflanken der Signale sind hierbei besonders zu beachten. Die kleine Teilstruktur in der Flanke wird vermutlich von einer Schwingung des Stößels hervorgerufen. Wäre eine solche Störung zu groß, könnte der frühe Düsenöffnungsbereich nicht zuverlässig genutzt werden. Die Höhe des Graphen ist vermutlich von einem Sättigungseffekt betroffen, da sie nur geringfügig von den Ansteuerparametern abhängt.

Die abfallende Flanke weist im Vergleich zur ansteigenden Flanke das Schwingungsverhalten der Düsenmechanik auf. An dieser Stelle zeigt eine flach abfallende Struktur deutlich, dass die mechanische Trägheit beim Schließen langsamer ist, als die bei der Öffnung. Ein weiteres Artefakt, hervorgerufen von der Schwingung des Stößels bzw. des Ferritkerns, ist das Auftreten eines zweiten Pulses, dessen Höhe von den Düseneinstellungen abhängt. Er erscheint für die spektroskopische Untersuchung zwar zu einem irrelevanten Zeitpunkt, ist aber dennoch unerwünscht, weil er den Probenverbrauch erhöht und das Vakuumsystem zusätzlich belastet.

Die Messungen zeigen, dass die Düse reproduzierbar und zuverlässig

funktioniert. Eine signifikante Abweichung des Düsenverhaltens beim Transfer von Normaldruck ins Vakuum ist nicht zu erwarten, da der Druck in der Düse keine erhebliche Auswirkung auf das Ergebnis verursacht. Auf der Grundlage der erzeugten Daten ist das Zusammenwirken der Düse mit den weiteren Komponenten der Apparatur nun einfacher zu optimieren.

3.3 Radikal-Anionenerzeugung

In diesem Experiment wird, im Gegensatz zu Anderen^{31,124} im Radikal-Anion gestartet. Die Erzeugung eines stabilen und intensiven Anionensignals ist von zentraler Bedeutung für den gesamten Versuchsablauf. Aus diesem Grunde sollen die Erzeugung der Elektronen mit der e⁻-Kanone und die Ionisation an dieser Stelle ausführlicher erläutert werden.

3.3.1 Elektronenkanone

Die Elektronenkanone ist Voraussetzung, damit Radikal-Anionen nach Elektronenbeschuss gebildet werden können. Die Proben (meist Kohlenwasserstoffverbindungen) werden mit 8 bar Trägergasdruck gepulst in die Einlasskammer expandiert, so dass Elektronenquellen, die typischerweise aus sehr hoch aufgeheizten Drähten bestehen, durch den Druckstoß, Oxidation und Einlagerung von Kohlenstoff schnell degenerieren.

Im Gegensatz zu solchen Anlagen wird in diesem Experiment eine einzigartige e⁻-Kanone zur Bereitstellung einer großen Anzahl von zeitlich und räumlich stark fokussierten Elektronen verwendet. Sie wurde gegenüber ihrem Vorgängermodell¹⁶⁹ verbessert und besteht nun aus einem Massegitter, einem Elektronenemitter, fünf Mikrokanalplattenbruchstücken (MCP-Bruchstücken) als Sekundärelektronenvervielfacher, einer Fokussiereinheit, einer Ablenkoptik und einem abschließenden Massegitter (siehe Abb. 9). Sie zeichnet sich durch ihre einzigartige Konstruktion, ihr besonderes Funktionsprinzip, ihre hohe Lebensdauer sowie ihre Fähigkeit zur Erzeugung eines komprimierten Elektronenstrahls mit einer hohen Elektronendichte aus.

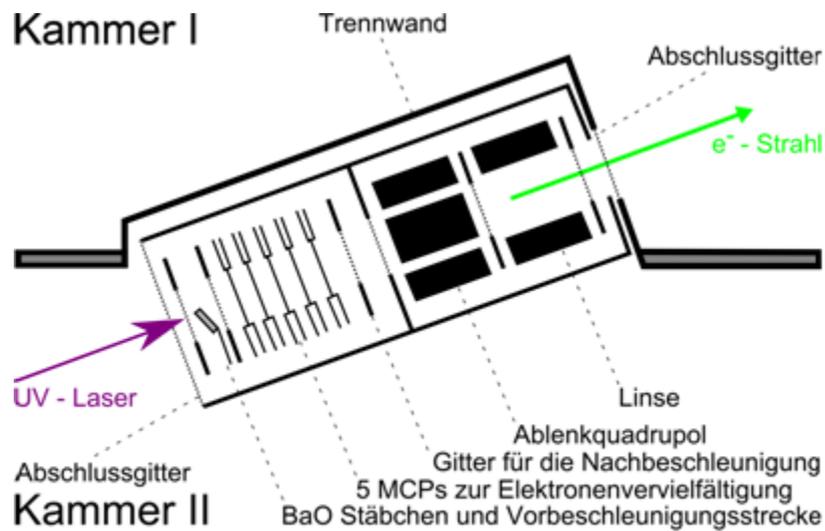


Abbildung 19 - Elektronenstrahlerzeugung durch die e^- -Kanone

Die e^- -Kanone vervielfacht die durch einen Laser auf BaO erzeugten Initialisierungselektronen mit Hilfe von fünf MCPs (linke Hälfte). Die Elektronen werden anschließend auf 1,2 keV beschleunigt, auf die Düsenöffnung ausgerichtet und fokussiert. Es sind jedoch nicht die so erzeugten Primärelektronen, die an die Probenmoleküle anlagern, sondern die durch Ionisation des Trägergases erzeugten niederenergetischen Sekundärelektronen. Der Vorteil der MCP-Elektronenkanone liegt in ihrer langen Lebensdauer trotz der sehr hohen Druckbelastungen in Kammer I ($p > 1 \cdot 10^{-4}$ mbar) und der Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen (Probemoleküle).

Die Verwendung von MCP-Bruchstücken als Sekundärelektronenvervielfacher im Einlassbereich erscheint zunächst widersinnig, da bekanntlich solche Platten sehr empfindlich und nur bei Drücken, niedriger als 10^{-6} mbar, einsetzbar sind. In der Einlasskammer steigt der Druck während des gepulsten Gaseinlasses vermutlich kurzfristig bis auf einen Druck von 10^{-1} mbar, oder höher, an. Im Folgenden wird dargelegt, wie es dennoch möglich ist, diese MCP-Elektronenkanone über viele Monate ohne hohen Wartungsaufwand zu betreiben.

Die primäre Elektronenfreisetzung geschieht durch einen UV-Laserpuls, der auf ein Material mit geringer Austrittsarbeit einstrahlt. Die Möglichkeit, mit dem Photoeffekt direkt Anionen zu bilden, ist mehrfach in der Literatur

beschrieben^{170,171}. Es werden in den meisten Fällen Elektronen mittels gepulster Laserstrahlung aus einer Metalloberfläche ausgelöst und auf Grund ihrer geringen Energie direkt zur Anlagerung an die Probenmoleküle verwendet. In der hier beschriebenen Elektronenkanone wird im Gegensatz dazu der Photoeffekt nur zum Impfen eines MCP-Sekundärelektronenverstärkers (MCP) verwendet. Das verstärkte Elektronensignal folgt automatisch der vom Impfpuls vorgegebenen Zeitcharakteristik. Um die zum Impfen der MCP verwendeten Photoelektronen zeitlich möglichst exakt und zahlreich zu erzeugen, wird ein UV-Laser eingesetzt. Es handelt sich hierbei um einen Nd:YAG-Laser. Dieser emittiert bei niedrigen Lampenspannungen mit der fundamentalen Wellenlänge (1064 nm) eine Energie von 110 mJ/Schuss. Diese kann durch einen eingebauten SHG-Kristall auf 532 nm und anschließend durch einen externen BBO-Kristall auf die 4. harmonische Wellenlänge (266 nm) gebracht werden. Die Pulsenergie bei 266 nm beträgt etwa 3 mJ/Schuss mit ca. 20 ns Pulsbreite. Der Laser wird durch ein Fenster in die e⁻-Kanone eingekoppelt und ist intensiv genug, um eine konstante Primärladungsquelle darzustellen. In unserem Falle werden die Elektronen nicht aus einer Metalloberfläche, sondern aus einem Bariumoxidstäbchen, das im vorderen Bereich der e⁻-Kanone montiert ist, herausgelöst. Bariumoxid hat eine geringe Auslösearbeit, emittiert daher eine große Anzahl von Elektronen und wird deshalb auch in Elektronenröhren als Elektronenquelle eingesetzt. Die Photoelektronen werden entlang des abfallenden, elektrischen Feldgradienten in Richtung der MCP beschleunigt und erreichen die einzelnen MC-Platten mit ca. 200 eV. Diese Energie reicht aus, um die Sekundärelektronen aus den einzelnen MCP-Oberflächen effizient herauszuschlagen zu können. An jeder MCP liegt eine Spannung von ca. 1 kV an, so dass jede der Platten die Elektronen um einen Faktor von 10³ bis 10⁴ vervielfältigen kann. Nachdem die Anzahl der Elektronen mit Hilfe der ersten vier MCPs genügend verstärkt wurde, befindet sich die letzte MCP im Sättigungszustand. Dies stabilisiert die Elektronenzahl und damit die Anionenbildung und wirkt sich günstig auf das Experiment aus. Weil in der letzten MCP kaum Elektronen verstärkt werden müssen, kann ihre

Betriebsspannung auf ca. 600 V abgesenkt werden. Dies macht sie gegen Druckanstieg unempfindlich. Das letzte MCP-Bruchstück wird in diesem Betriebsmodus zudem als Druckbarriere zwischen Kammer I und II eingesetzt, ohne dass es dabei Schaden nimmt. Der daraus resultierende Vorteil ist eine erheblich höhere Lebensdauer der übrigen MCPs. Der Alterungsprozess und die damit verbundene Abnahme der Verstärkung sind primär auf den Beschuss mit ionisiertem Restgas, der proportional mit dem Druck zunimmt, zurückzuführen. Im Moment des düsenbedingten Druckanstiegs sind die MCPs der Elektronenkanone durch das vorherige Abfeuern des Elektronenstrahls nicht mehr in der Lage, eine wirkungsvolle Ionisation des Restgases zu bewirken. Somit fällt dieser Effekt gering aus.

Mit dem beschriebenen Konzept kann der Druck innerhalb der e^- -Kanone über ein ansonsten kritisches Niveau angehoben werden und dennoch eine effiziente Elektronenverstärkung erreicht werden. Insgesamt resultiert daraus eine Vervielfältigung auf 10^9 bis 10^{10} Elektronen, die in einem sehr kurzen Intervall von ca. 20 ns abgegeben werden. Dieser Ausgangsstrom wird anschließend auf ca. 1,2 keV beschleunigt. Die nun hochenergetischen Elektronen werden mittels einer Einzellinse gebündelt und durch eine Ablenkoptik auf die Düsenöffnung ausgerichtet.

3.3.2 Anionen-Erzeugung

Die Ionisation der Probensubstanz erfolgt durch Elektronenanlagerung im Schnittpunkt zwischen dem Überschallstrahl und dem Elektronenstrahl. Dieser Kreuzungspunkt muss zur Gewährleistung einer effizienten Kühlung (siehe unten) möglichst nahe an der Düsenöffnung liegen. Als Standardmethode wurde dies in der Literatur bereits vielfach beschrieben^{172,17,28}. Die hochenergetischen Elektronen aus der e^- -Kanone besitzen jedoch im Moment des Auftreffens auf den Überschallstrahl eine viel zu hohe kinetische Energie, um sich effizient an die Probenmoleküle anlagern zu können. Da der Anlagerungsquerschnitt für die Anionenbildung mit sinkender Elektronenenergie stark zunimmt¹⁷³, können praktisch nur nieder-

energetische Elektronen (Energie < 1 eV) von den Probenmolekülen eingefangen werden. Durch Stöße der hochenergetischen Primärelektronen mit dem dichten Trägergas im Überschallstrahl werden Trägergasmoleküle ionisiert und niederenergetische Sekundärelektronen erzeugt. Ein Primärelektron mit einer Energie von 1,2 keV kann aus Stickstoffgas (N_2) kaskadenartig ca. 100 langsamere Sekundärelektronen herausschlagen, so dass im Überschallstrahl ein beträchtlicher Vervielfältigungseffekt erreicht wird. Dieser Effekt ist durch die starke Abhängigkeit des Ionensignals vom Trägergasdruck belegt. Die niederenergetischen Elektronen können im Folgeschritt effizient von den Probenmolekülen eingefangen werden. Wie in Kapitel 3.2.1 erwähnt, ist N_2 ein optimales Trägergas für eine solche Anionendarstellung im Überschallstrahl⁴². Im Vergleich zu Edelgasatomen ist die Wahrscheinlichkeit einer Sekundärelektronenerzeugung durch die Ionisation besonders günstig, weil N_2 einen hohen Ionisationswirkungsquerschnitt für die Elektronenionisation und selbst keine positive Elektronenaffinität besitzt¹⁷⁴.

3.3.3 Kühlung und Transport im Überschallstrahl

Für die untersuchten Moleküle ist, neben dem Einsatz der e^- -Kanone, die effiziente Kühlung im dichten Überschallstrahl ebenfalls von Bedeutung. Die Probenmoleküle werden durch das Verdampfen und das Anlagern des Elektrons erheblich aufgeheizt, weshalb sie vermutlich ohne Kühlung fragmentieren würden.

Manche der großen Moleküle, wie beispielsweise Sexithiophen, können erst bei 550 K in ausreichender Menge in die Gasphase überführt werden. Die interne Energie beträgt infolge der vielen niederenergetischen Schwingungen bis zu einigen Elektronenvolt. Die Stärke des hier eingesetzten Versuchsaufbaus ist es, dass zuerst die Neutralmoleküle in der Expansion gekühlt werden, bevor ein erneutes Aufheizen durch die Elektronenanlagerung erfolgt. Ist an dem Ionisationsort die Dichte des Strahls ausreichend hoch, können die Anionen weit unter Raumtemperatur gekühlt werden. Die

Vervielfachung und Geschwindigkeitsmoderierung der freien Elektronen durch die Ionisation des Trägergases ist erst bei sehr hohem Druck in der Düse zu beobachten. Zumal die Bildung von elektronisch angeregten Anionen einen höheren Elektroneneinfangquerschnitt aufweist⁵², entstehen bei der Elektronenanlagerung zusätzlich heiße, schwingungsangeregte Anionen. Gesteigert wird dieser Effekt durch die Bindungsenergie des Elektrons (entspricht der EA), die bei der Elektronenanlagerung in Form von Schwingungsenergie im Anion freigesetzt wird. Um die innere Energie der Proben-Anionen abzuführen und dementsprechend die Stabilität der gebildeten Anionen und Anionencluster bezüglich einer Fragmentierung zu gewährleisten, ist eine effiziente Kühlung durch den Überschallstrahl auch über den Ort der Elektronenanlagerung hinaus essentiell. Bei der Überschallexpansion ist die Kühlung der Teilchen bzw. die Anpassung der internen Energie der Proben-Anionen an ihre Umgebung proportional zur Stoßrate mit den Trägergasteilchen. Die Stoßrate der Moleküle im Überschallstrahl nimmt mit dem Abstand von der Düse quadratisch ab und wirkt deshalb nur bis zu einem Abstand von wenigen Vielfachen des Durchmessers der Düsenöffnung¹⁷⁵ ausgeprägt kühlend. Es ist deshalb wichtig, den Elektronenstrahl möglichst nah auf die Düsenöffnung zu fokussieren. Die Stoßrate verhält sich proportional zum Expansionsdruck, weswegen der hohe Druck von 8 bar in der Düse erforderlich ist. Die in diesem Projekt erreichte Effizienz der Kühlung kann mit den Tatsachen belegt werden, dass eine intensive Komplexbildung (z.B. ≥ 23 Wassermoleküle pro O_2^- -Anion, siehe nachfolgendes Flugzeitspektrum) beobachtet und keine Übergänge von hohen Schwingungszuständen ausgehend gefunden werden können.

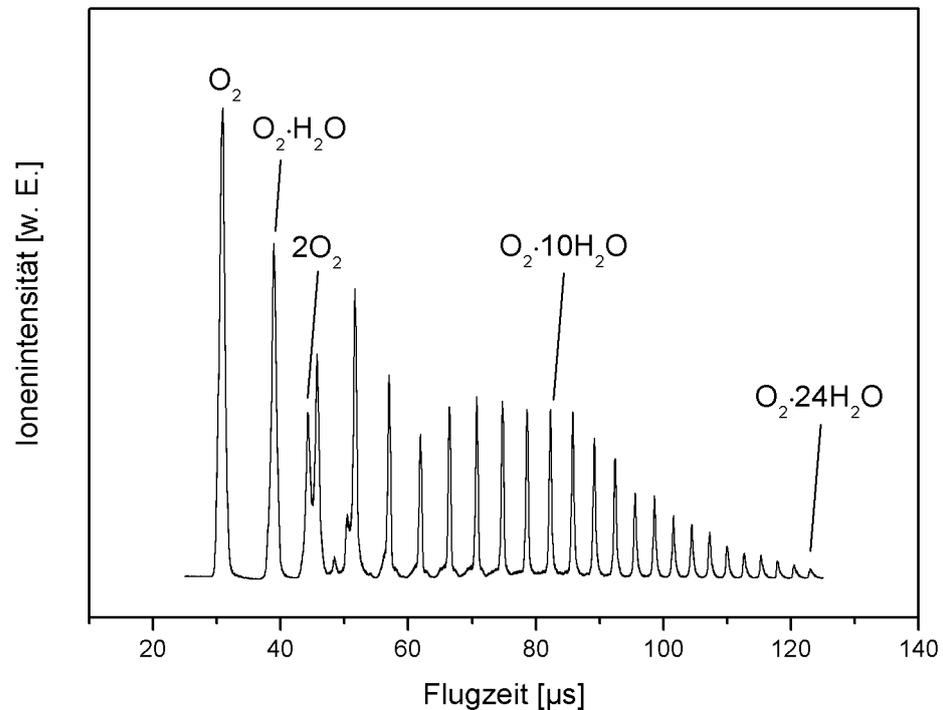


Abbildung 20 - Flugzeitspektrum von O_2 mit H_2O -Komplexen

Das Spektrum zeigt ein Sauerstoffanionensignal, das mit Luft als Trägergas aufgenommen wurde. Die erste Struktur entspricht dem O_2 -Muttersignal. Die folgenden Signale stammen von Wasserkomplexen, die von der Luftfeuchtigkeit herrühren und in der Überschallexpansion "ausgefroren" werden. Weitere kleine Signale können den Sauerstoffmultimeren und ihren Wasserkomplexen zugeordnet werden. Die hohe Anzahl der Cluster ist ein Indiz für die effiziente Kühlung der Anionen im Überschallstrahl.

Nachdem die Anionen im Überschallstrahl gekühlt worden sind, bewegen sie sich mit den Kationen zusammen mit Neutralstrahl-Geschwindigkeit (~ 300 m/s) auf Kammer II zu. Beim Eintritt in diese Kammer schält ein *Skimmer* die äußeren und damit wärmeren Bereiche des Strahls ab, so dass nur gut gekühlte Teilchen weiter genutzt werden. Zudem schützt der *Skimmer* die in Kammer II installierte e^- -Kanone vor einem zu hohen Gasdruck. Der *Skimmer* ist beheizbar, damit eine Kondensation von schwer

flüchtigen Molekülen an dessen Oberfläche vermieden wird. Da diese Ionisationsart trotz der hohen Energie der Primärelektronen fragmentierungsarm funktioniert, handelt es sich hierbei um eine sogenannte "weiche" Ionisationsmethode⁸⁸.

3.4 Abzugsoptik und ihre Optimierung

Die Abzugsoptik ist die erste Station des Massenselektionsprozesses. Die Massenselektion ist für das Experiment ein wichtiger Schritt, ohne den die Photoelektronenspektren verschiedener Anionen nicht gegeneinander diskriminiert werden könnten. Das Resultat wäre eine Superposition von Spektren mehrerer Spezies und die PD-PE-Signale könnten nicht zugeordnet werden. Eine vorgeschaltete Massentrennung ermöglicht eine gewünschte Ionenart von Atomen, Molekülen oder Clustern auszuwählen und diese ohne eine Überlagerung von anderen Spezies zu untersuchen.

In der Apparatur wurden ein Flugzeit- und ein Quadrupol-Massenspektrometer integriert. Der elektrische Quadrupol-Massenfilter kann optional zugeschaltet werden. Dieser wurde jedoch während der Arbeit nicht genutzt, da er nur einen limitierten Massenbereich bis 320 Da aufweist und keine großen Ionendichten verarbeiten kann (Coulombabstoßung der Ionen, siehe Kapitel 2.2.3). Die weitere Beschreibung konzentriert sich deshalb nur auf das TOF-Massenspektrometer.

3.4.1 Abzugsoptik

Normalerweise werden in konventionellen Massenspektrometern die Ionen in der Abzugsoptik gebildet, die auch Ionenquelle genannt wird. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist in einer Anionenapparatur die „Ionenquelle“ des Massenspektrometers nicht der Entstehungsort der Anionen sondern nur die Abzugsoptik, die die Ionen in Richtung des Spektrometers beschleunigt. Im Folgenden wird deshalb nur der Begriff Abzugsoptik verwendet.

Da die Auflösung im PE-Spektrometer empfindlich von der Anionenenergie abhängt, ist es nötig, die Ionen vor dem *Photodetachment* zu bremsen (siehe Kapitel 2.4.1 Unterpunkt: TOF mit magnetischen Flaschen). Ein solcher Bremsvorgang ist nur möglich, wenn die Ionen einer Masse gleiche oder sehr

ähnliche Energien besitzen. Diese Nebenbedingung ist bei den nachstehenden Betrachtungen zu beachten.

Die Anionen müssen mit dem Überschallstrahl in die geerdete Abzugsoptik fliegen (siehe Abbildung 14). Der aus Kammer I kommende Strahl besteht größtenteils aus neutralen Trägergasteilchen und führt die gekühlten, anionischen Probenmoleküle sowie kationische Trägergasmoleküle mit sich. Die Kationen im Trägergas sind Überreste aus dem Ionisierungsprozess. Ihre Zahl übersteigt die Zahl der Anionen um ein Vielfaches, da der Anlagerungsprozess nicht mit einer Effizienz von 1 abläuft und weniger Elektronen angelagert als erzeugt werden. Die Elektronen sind selbst bei geringen Überschussenergien auf Grund ihrer geringen Masse schnell genug, um nach einiger Zeit den Überschallstrahl zu verlassen und von leitenden Oberflächen absorbiert zu werden. Eine überwiegend positive Raumladung bleibt zurück und mindert die Coulomb'schen Abstoßungskräfte zwischen den Anionen bzw. kann die Anionen sogar im Feld der Kationen stabilisieren. Im weiteren Verlauf driften die Moleküle und Ionen des Überschallstrahls zwischen die Abzugselektroden. Trotz der Stabilisierung der Anionenwolke durch die positiven Ionen beträgt ihre Größe in Ionenflugrichtung des Massenspektrometers etwa 10 mm (vergleichbar mit Lit.-stelle 47 Seite 40). Hierbei ist von entscheidender Bedeutung, dass die Spannungen an den Abzugselektroden vor dem gepulsten Beschleunigen der Anionen exakt 0 mV betragen, da sonst die Ionen gegenüber den Neutralteilchen beschleunigt werden und es, infolge von Stößen, zu einer internen Aufheizung der Probenmoleküle kommt.

Befindet sich die Ionenwolke mittig zwischen der ersten Elektrode (*Repeller*) und der zweiten Elektrode (erste Zwischenelektrode) auf Höhe der Blendenöffnungen, wird an den Blenden eine Hochspannung angelegt. Diese beschleunigt die Ionen senkrecht zur Neutralbewegung aus dem Überschallstrahl in Richtung des TOF-Massenspektrometers. Die große Ortsunschärfe der Ionenwolke stellt eine besondere Herausforderung dar.

Auf Grund dieser Ortsunschärfe entsteht nach Durchlaufen des elektrischen Feldes eine Energieunschärfe zwischen den Ionen (auch bei Ionen gleicher Masse). Dies verringert die Massenauflösung und stört beim späteren Stoppen der Ionen, zwecks höherer PE-Auflösung. Um diese Fehler zu reduzieren, müssen die Geometrie der Ionenquelle sowie die Höhe und zeitliche Struktur des Abzugspulses geeignet gewählt werden. Die Anordnung der Blenden ist, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, derart gewählt, dass am Detektor eine zeitliche Fokussierung zweiter Ordnung³⁵ bei gleichzeitiger räumlicher Fokussierung möglich sein sollte. Die Beschleunigungsbedingungen mit fünf Blenden sind in Abbildung 21 dreidimensional dargestellt.

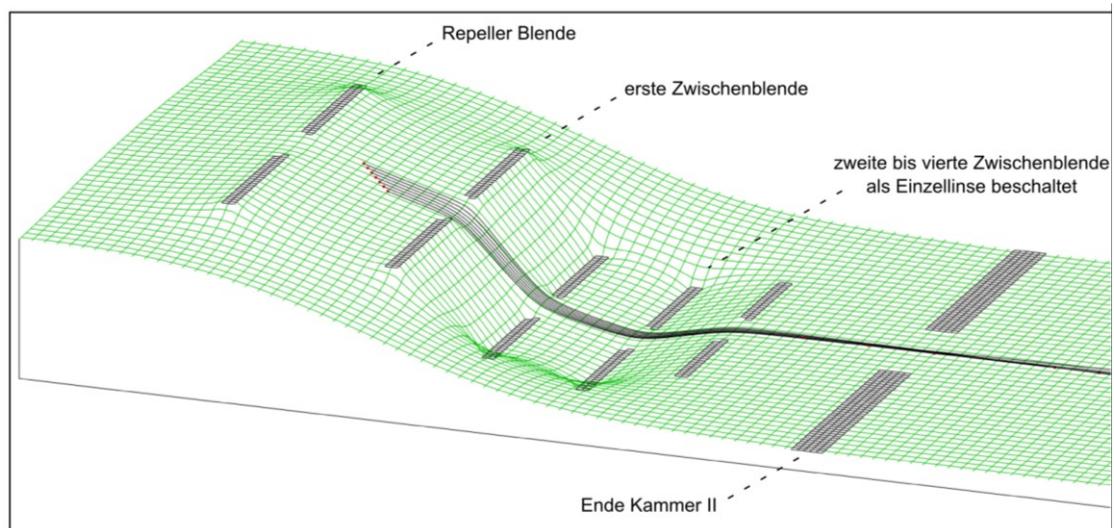


Abbildung 21 - Potentiale und Ionenflugbahnen in der gepulsten Ionenquelle
Der Querschnitt durch die fünf Blenden der Ionenquelle ist zweidimensional dargestellt. Die dritte Dimension zeigt die Höhe der Potentiale für einen typischen Spannungssatz (hier statisch). Die Ionenflugbahnen von sieben Beispielionen mit verschiedenen Startpositionen zeigen die fokussierende Wirkung der Abzugselektroden. Die Elektroden Spannungen werden erst hochgefahren, wenn sich die Ionen in der Mitte der Anordnung befinden. (simuliert mit Simion 8.0)

3.4.2 Lineares TOF-Massenspektrometer mit Optimierung zur PD-PES

Bei der Optimierung des Experiments hat sich gezeigt, dass die Ionenwolke innerhalb der Abzugsblenden zum einen stark ausgedehnt ist und zum anderen die Vielzahl der vorhandenen Ionen auf kleinem Raum einen Raumladungseffekt erzeugt. In der Praxis zeigt sich, dass in diesem Falle die bereits in der Literatur ³⁷ beschriebene Theorie zur zeitlichen Fokussierung der Ionen gleicher Masse nicht ausreicht. Insbesondere sind die Energieunterschiede für Ionen gleicher Masse möglichst gering zu halten. Nur auf diesem Wege können die Ionen später effizient gestoppt und für die PD-PES genutzt werden.

Eine simple Betrachtung zweier Grenzfälle hilft beim Verständnis:

- Zunächst soll die Abzugsspannung nach dem Einschalten so lange konstant bleiben, bis die Ionen die Ionenquelle verlassen haben. Je nach Entstehungsort bekommen die Ionen unterschiedliche Energien. Die Ionen mit einer längeren Flugstrecke erhalten mehr Energie und können dies im Idealfall auf der feldfreien Strecke durch ihre höhere Geschwindigkeit ausgleichen. Der Ort, an welchem sich Ionen einer Masse aber unterschiedlicher Entstehungsorte treffen, heißt missverständlich Ortsfokus (nicht zu verwechseln mit dem Ort, an welchem die Ionen örtlich fokussiert werden). Theoretisch kann die Lage des Ortsfokus mit zwei Beschleunigungsfeldern immer an den Ort eines Detektors gelegt werden³⁷. Durch zwei geeignete Beschleunigungsfelder kann daher in einem linearen TOF Massenaufbau die Auflösung gewonnen werden. Das Problem der großen Energieunterschiede ist aber dadurch nicht zu kompensieren.
- Im Gegensatz dazu würden die Ionen im ersten Beschleunigungsfeld kurzzeitig so beschleunigt werden, dass sie nur einen Spannungspuls sehen, der vor dem Verlassen der Optik bereits wieder abgeschaltet wird. In diesem Falle würde nur ein Impuls übertragen:

$$m_{\text{Probenm.}} \cdot v_{\text{Probenm.}} = e \cdot E \cdot \Delta t$$

Formel 20 - Impuls der Probenmoleküle

(mit $m_{\text{Probenm.}}$ = Masse der Probenmoleküle, $v_{\text{Probenm.}}$ = Geschwindigkeit der Probenmoleküle, e = Ladung der Probenmoleküle, E = Energie/Spannung des Abzugsfeldes und Δt = Zeit des Abzugspulses)

Die übertragene Energie wirkt massenabhängig. Alle Ionen gleicher Masse sollten aber unabhängig vom Entstehungsort die gleiche Energie erhalten. In einem solchen TOF-Massenspektrometer würde die Ankunftszeit direkt proportional zur Masse sein. Die Massenauflösung wäre jedoch gering. Dies ergibt sich, weil die Ionen gleicher Masse und folglich auch mit gleicher Geschwindigkeit wegen des unterschiedlichen Entstehungsortes zu verschiedenen Zeiten am Detektor ankommen würden.

Mit Hilfe der Grenzfälle ist zu erkennen, dass es mit einem Extraktionsfeld, dessen absteigende Flanke steuerbar ist, möglich sein sollte, auch einen Kompromiss zwischen kleiner Energiebreite und guter Massenauflösung zu finden.

Dazu wurde ein Hochspannungspulser entwickelt, der nach einer definierten Zeit die Beschleunigungsspannung herunterfährt. Die entscheidende Verbesserung bei dem neuen Aufbau ist, dass der Hochspannungspulser die *Repeller*- und die erste Zwischenblende mit zwei separaten, unabhängigen und zeitlich nicht konstanten Hochspannungspulsen versorgt. In der Abzugsoptik wird eine hohe Spannung angelegt, die während des Ionenabzugs mittels eines RC-Glieds kontrolliert abflacht. Durch dieses Vorgehen werden bevorzugt die späteren Ionen, die sonst eine höhere Energie besäßen, weniger beschleunigt. Dadurch werden die Energien der Ionen gleicher Masse angepasst.

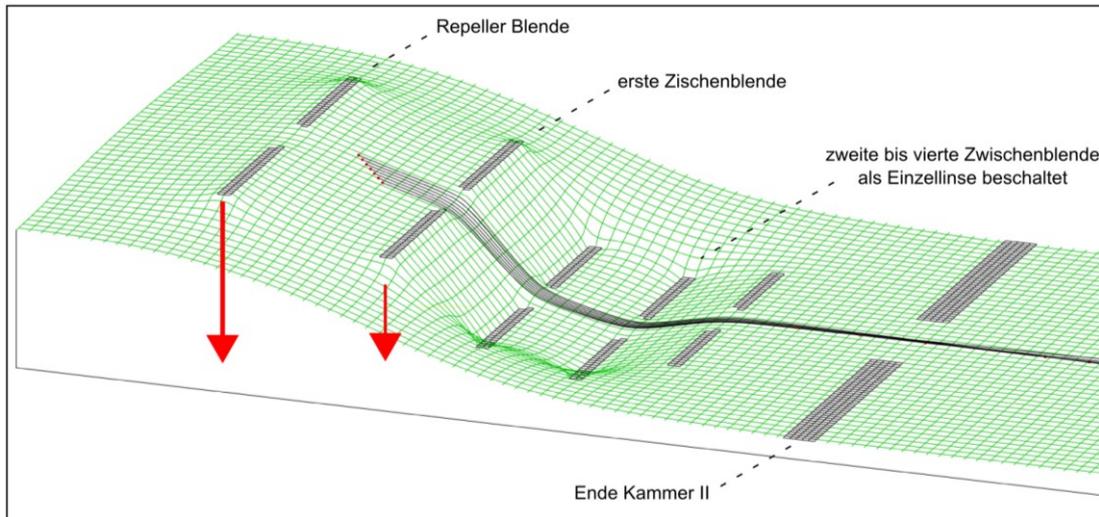


Abbildung 22 - Dynamische Potentiale der Ionenquelle

Die Simulation der Ionenquelle zeigt die Blendenanordnung und die anliegenden Potentiale. Mit der neu entwickelten Abzugsmethode werden die Spannungen der ersten beiden Blenden beim Abziehen der Anionen abgesenkt, um einen neuen Freiheitsgrad zur Fokussierung der Teilchen zu generieren. Daraus resultiert der Vorteil, die Ionen entweder an einem Ort zusammenzuführen oder in ihrer Energie angleichen zu können. (simuliert mit Simion 8.0)

Abgesehen von den neu entwickelten Blendenpulsern an der *Repeller*- und der ersten Zwischenblende bleibt die Abzugsoptik in ihrer Beschaltung unverändert. Die Abzugspulse der drei hinteren Blenden können zeitlich synchron mit den ersten beiden Blenden auf bis zu 1 kV gelegt werden und wirken auch weiterhin als herkömmliche Fokussierungslinse.

Eine weitere Modifikation der Ionenquelle, die für die Zukunft noch in Planung ist, umfasst den Einbau und die Beschaltung einer horizontal zweigeteilten Blende. Sie könnte nötig werden, wenn die Querenergie der Anionen zur Ionenflugrichtung nicht kompensierbare Ausmaße annimmt. Sie resultiert aus der Überschallstrahlbewegung und nimmt mit der Masse der Probenmoleküle zu. Im idealen Überschallstrahl bewegen sich die Probenmoleküle mit derselben Geschwindigkeit wie die Trägergasteilchen

($v(\text{Probenmol}) = v(N_2)$). Die Querenergie verhält sich infolgedessen proportional zur Probenmolekülmasse.

$$E_{kin,Probe} = \frac{1}{2} m_{Probenm} \cdot v_{N_2}^2 = \frac{2 \cdot m_{Probenm}}{2 \cdot m_{N_2}} E_{N_2}(T) = \frac{m_{Probenm}}{m_{N_2}} kT$$

Formel 21 - Querenergie der Probenmoleküle

(mit $E_{kin,Probe}$ = kinetische Energie der Probenmoleküle,

$m_{Probenm.}$ = Masse der Probenmoleküle, v_{N_2} = Geschwindigkeit des Trägergases

(hier N_2), m_{N_2} = Masse des Trägergases und E_{N_2} = Energie des Trägergases)

Die Geschwindigkeit addiert sich vektoriell auf die Ionengeschwindigkeit in Beschleunigungsrichtung und sorgt dafür, dass schwerere Ionen in das Massenspektrometer mit einer stark azentrischen Flugrichtung eintreten. Dies könnte in Zukunft bei immer schwerer werdenden Probensystemen zu einem Problem werden und müsste dann durch die geteilte Blende in der Abzugsoptik möglichst früh kompensiert werden.

3.5 Realisierung der Flugstrecke des TOF-Massenspektrometers

Die Abzugsoptik beschleunigt die Anionen aus Kammer II in den Massenselektionsbereich der Kammer III hinein. Der Ionenstrahl wird zunächst durch eine Einzellinse gebündelt und mit einem Ablenkquadrupol ausgerichtet. Nach einer Zwischenblende fokussiert eine zweite Einzellinse die Anionen in den Quadrupol-Massenselektor. Sein Wechselfeld wurde abgeschaltet und alle Stäbe auf ein konstantes Potential angelegt. Dadurch beschleunigt er vorübergehend die Ionen mit seinem attraktiven Potential (ein fokussierender Effekt ist die Folge). Die aus dem Massenquadrupol austretenden Ionen werden ein zweites Mal durch eine Kombination aus Ablenkquadrupol und Einzellinse gebündelt und ausgerichtet. Sie treten in Kammer IV ein, wo sie eine letzte Einzellinse in die Umlenkeinheit fokussiert. Die Umlenkeinheit ist ein Quadrupol, das den Ionenstrahl um 90° ablenken kann. Je nach Einstellung fliegen die Anionen entweder

- 1) feldfrei, unverändert in ihrer Richtung durch den Ionen-Reflektor bis zum dortigen Detektor (Reflektron-Detektor) oder
- 2) in Flugrichtung links um die Kurve durch eine Abbremsoptik zum Massendetektor oder als dritte Option
- 3) rechts um die Kurve in die PES-Kammer.

Genauere Details zur Umlenkeinheit folgen im übernächsten Unterkapitel.

Der Ionenreflektor (auch Reflektron) ist nur optional eingebaut worden und fand bis jetzt keine Verwendung. Er würde die Massenauflösung der Anlage stark verbessern. Jedoch wurde er bis jetzt wegen seiner schlechten Transmission nicht eingesetzt. In Zukunft könnte dessen Einsatz bei Probensystemen, die Protonen aufnehmen oder abgeben, notwendig werden, so dass mit der höheren Massenauflösung eine Protonenreaktion

ausgeschlossen werden kann. Da der Ionenreflektor im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet wurde, soll im Weiteren nicht genauer darauf eingegangen werden.

Der Detektor im Reflekttron nutzt MCPs zur Signalverstärkung und ist ein Eigenbau. Er bildet den linearen Abschluss des TOF-Massenspektrometers und wird hauptsächlich zu Justagezwecken eingesetzt.

Der MS-Detektor ist ebenfalls ein selbst gebauter MCP-Detektor. Er arbeitet weitaus sensibler als der Detektor im Reflekttron und wird als Hauptdetektor des Massenspektrometers eingesetzt. Auf Grund der symmetrischen Konstruktion des Experiments kann davon ausgegangen werden, dass die Ionen am MS-Detektor zur gleichen Zeit und mit gleicher Zeitbreite wie am *Photodetachmentort* vorliegen.

3.5.1 Ionenabbremsoptik

Die Ionenabbremsoptik ist eine eigens entwickelte Ionenoptik zum Abbremsen bzw. Stoppen der Anionen. Sie ist nötig, weil die Auflösung der PE-Spektren direkt von der Ionengeschwindigkeit abhängt. In Teilkapitel 2.4.1 wurde bereits auf die Notwendigkeit langsamer Ionen bei der PES eingegangen, so dass hier nur wiederholt sein soll, dass die Reduzierung der Ionengeschwindigkeit die Auflösung erhöht.

Eine Bremsseinheit ist vor dem MS-Detektor und eine zweite, baugleiche Einheit vor dem *Photodetachmentort* angebracht. Die Abbremsseinheit ist in der Lage, die Ionengeschwindigkeit zu reduzieren und dabei örtlich fokussierend zu wirken. Das Design, das dies ermöglicht, ist in einer Simulation zusammen mit einer Reihe von TOF-Spektren dargestellt (nachfolgende Abbildung).

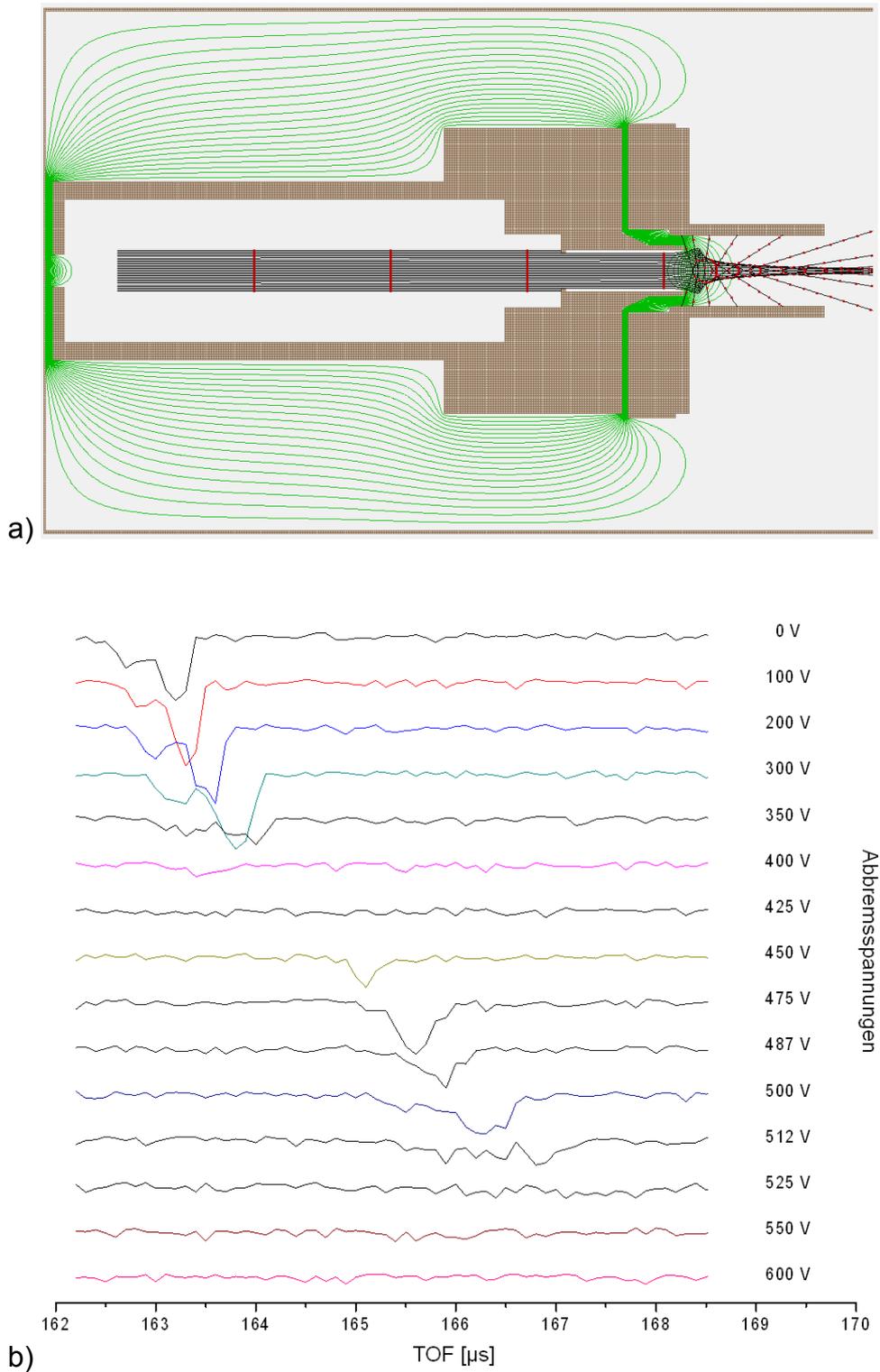


Abbildung 23 - Gepulste Ionenabbremsoptik

a) Potentialsimulation, b) experimentelle Überprüfung des Stoppens

a) *Simulation der elektrischen Potenziale an der aktiven Stoppeinheit. Zuerst fliegen die Ionen bei abgeschaltetem Feld von links durch die Öffnung in die Stoppeinheit. Während sie sich im Rohr befinden, wird das Bremspotential eingeschaltet. Die grünen Äquipotentiallinien sind für die Spannung von +500V berechnet worden (ideales Stoppen). Die vielen Ionenflugbahnen (grau) zeigen den Linseneffekt an der rechten Austrittsöffnung. Die Ionen werden dort deutlich fokussiert und zudem nehmen die Abstände der Ionen zu festen Zeitintervallen (rote Punkte) ab (Abbremsen). Sind die Ionen gestoppt, wird das Feld abrupt abgeschaltet, damit die Photoelektronen nicht gestört werden.*

b) *Messreihe mit verschiedenen Abbremsspannungen. Das integrale Photoelektronensignal (y-Achse) zeigt, wann die Ionen am Detachmentort vom Laser getroffen wurden. Es ist also proportional zur Anionenzahl. Die Anionen erreichen bei steigender Bremsspannung den Detachmentort später. Im Bremsspannungsbereich 400 – 425 V liegt der örtliche Fokus der Ionen innerhalb der Bremsoptik (nicht gezeigt) und die Anionendichte am Detachmentort ist sehr gering (kein Signal in Abbildung b). Bei höheren Spannungen rückt der örtliche Fokus vor die Abbremsenheit in den Detachmentort (siehe steigendes Signal in b) bei den Spannungen 460 - 512 V). Bei zu hoher Abbremsspannung verschwindet das Ionensignal wieder (siehe b) untere 3 Spuren) da die Ionen nun reflektiert werden.*

Das Funktionsprinzip ist das eines umgedrehten, einstufigen Linearbeschleunigers⁹⁶. Die Ionen treten bei abgeschaltetem elektrischem Feld durch eine 4 mm große Öffnung (links im Bild) in das rohrartige Ende ein. Anschließend wird die gesamte Abbremsenheit auf eine positive Hochspannung gelegt, so dass auf die Anionen beim Wiederaustritt ein anziehendes Feld aus Richtung der Abbremsenheit wirkt. Die Ionen werden verlangsamt und bei höheren Abbremsspannungen fokussiert. In der Zeichnung ist die Fokussierung der Ionen anhand simulierter Ionenflugbahnen (grau) dargestellt. In der rechten Hälfte der Abbildung sind TOF-Spektren für verschiedene Abbremsspannungen aufgetragen. Dabei rastert der *Photodetachment*-Laser die Anionendichte in Zeitschritten, relativ zum Ionenabzugspuls, ab. Die dabei freigesetzten Elektronen werden

aufgezeichnet. Sie entstehen proportional zur Anionenzahl. Bei geringer Abbremsung (in Abbildung b) oben) tritt zunächst ein defokussierender Effekt auf und die Ionenintensität am Ort des PD lässt nach. Bei steigenden Abbremsspannungen kann ein refokussierender Einfluss beobachtet werden, so dass die Ionenintensität wieder ansteigt. Bedingt durch die Feldgeometrie entsteht ein örtlicher Fokus, der bei niedrigen Spannungen zunächst innerhalb und für steigende Spannungen immer weiter außerhalb der Optik (letzten Endes jenseits des *Photodetachmentorts*) liegt. Nachdem die Ionen gebremst wurden und die Abbremsenheit verlassen haben, wird die anziehende Spannung rasch abgeschaltet und die Optik wieder auf Erdpotential gelegt. Erst Mikrosekunden später erfolgt das *Photodetachment*. Daher kann keine Restspannung die Messung des Photoelektronenspektrometers stören.

3.5.2 Umlenkeinheit

Die Umlenkeinheit ist ein Quadrupol und sitzt im Kreuzungspunkt zwischen der Massenselektion, dem linear angeordneten Reflektrondetektor, dem MS-Detektor und dem *Photodetachmentort*. Sie ist quadratisch und besteht aus vier in den Ecken angeordneten viertelzylindrisch geformten Polen. Je zwei quer zur Flugrichtung stehende Pole liegen auf einer positiven bzw. negativen Hochspannung. Die äußeren Potentiallinien folgen der Polgeometrie. Treten die Ionen zentrisch in das Quadrupol ein, folgen sie der Feldgeometrie um die Kurve. Die Umlenkeinheit kann daher genutzt werden, um den aus dem Massenselektionsbereich - oder in Zukunft aus dem Reflektron - stammenden Ionenstrahl auf den Massendetektor oder in das PE-Spektrometer abzubilden.

Die gleichen Abstände zwischen Umlenkeinheit und Massendetektor bzw. Umlenkeinheit und *Photodetachmentort* gestatten es, mit der Ankunftszeit am MS-Detektor den *Detachment*-Laser zeitlich zu justieren. Zudem kann das Abbremsen der Ionen zuerst an der Bremseinheit des MS-Detektors

eingestellt und dann auf die Einheit am *Photodetachmentort* übertragen werden (siehe Abbildung 15). Somit können die Massenspektren, die am *Photodetachmentort* vorliegen würden, aber dort nicht direkt messbar sind, erfasst werden.

Ein zweiter Vorteil der Umlenkeinheit ist, dass sie gepulst betrieben werden kann. Zu diesem Zwecke muss eine der Polspannungen elektronisch ein- und ausgeschaltet werden. In unserem Falle wird ein zeitlich exakt reagierender, selbstgebauter HV-Pulser genutzt, um zwei Pole erst auf Erdpotential, kurzfristig auf die nötige, negative Hochspannung und abschließend wieder auf Erdpotential zu legen. Mittels dieses Verfahrens können nur Ionen eines ausgewählten Zeitfensters und somit nur eine Masse ihren Zielort erreichen. Die Massenauflösung bei der Selektion beträgt $m/\Delta m = 50$.

Die Aufnahme des gesamten Massenspektrums kann zunächst im statischen Betrieb der Umlenkeinheit erfolgen. Anschließend wird im gepulsten Modus die Massenselektion durchgeführt. Dieser Operationsmodus ist für das Abbremsen der Ionen aus zwei Gründen extrem vorteilhaft:

- 1) Wegen des co-linearen Aufbaus würden sich die Massen, die leichter sind als die Zielmasse, im PE-Spektrometer befinden und die Flugbahn der freigesetzten Elektronen stören.
- 2) Im Ionen-Bremsmodus würden die Ionen anderer Masse in die abgebremste Ionenwolke der Zielmasse eindringen und die Photoelektronenaufnahme einer isolierten Masse unmöglich werden lassen.

Deshalb werden alle Photoelektronenspektren im gepulsten Betriebsmodus der Umlenkeinheit gemessen.

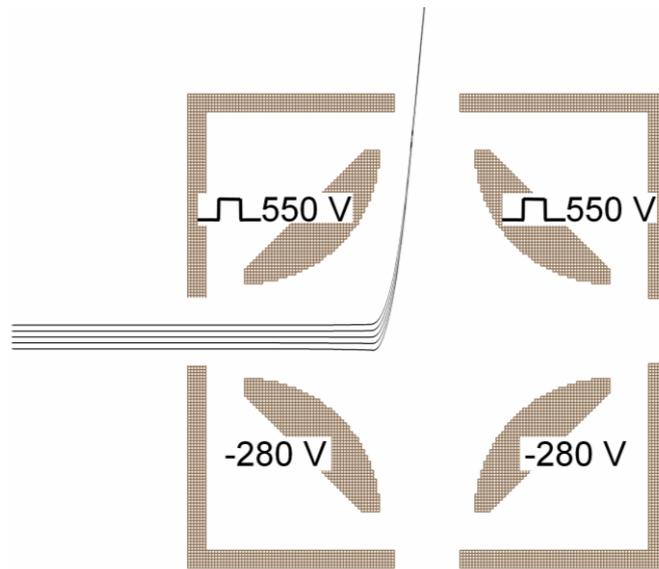


Abbildung 24 - Umlenkeinheit

Die Umlenkeinheit ist ein Quadrupol, das im Kreuzungspunkt zwischen der TOF-Flugstrecke, dem Reflektron, dem MS-Detektor und dem PE-Spektrometer montiert ist. Wird an die oberen beiden Pole eine positive Spannung gepulst und an die beiden unteren Pole eine negative Gleichspannung angelegt, kann der Ionenstrahl um 90° abgelenkt und gebündelt werden. In der Simulation ist es zurzeit nicht möglich, das Verhalten der Ionen in der Umlenkeinheit naturgetreu nachzubilden, weshalb in der Abbildung der Stahl nicht um die vollen 90° abgelenkt und in der y-Achse an Stelle der x-Achse fokussierend wirkt. (simuliert mit Simion 8.0)

Im Laufe der Erprobungsphase der Umlenkeinheit hat sich gezeigt, dass sie auch für eine sehr effiziente Form der zeitlichen Nachfokussierung genutzt werden kann. Im Anionen-PD-Experiment wird die Ionenquelle typischerweise auf eine geringe Energieunschärfe der Ionen eingestellt (siehe Kapitel 3.4.2), damit beim späteren Abbremsen eine möglichst große Ionendichte erzeugt werden kann. Die Ionen besitzen bei dieser Einstellung eine relativ große zeitliche Unschärfe, die zwar die Coulomb'sche Abstoßung reduziert, das Signal am Zielort jedoch verbreitert. Wenn die Umlenkeinheit im gepulsten Betrieb auf die hundertstel Mikrosekunde exakt ein- und wieder abgeschaltet wird, kann auf die Ionen wie in einer Puls-TOF-Ionenquelle (siehe Kapitel 3.4.2) ein Impuls übertragen werden. Die Ionen können hierbei

durch die Feldgeometrie quer zu ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung gebündelt werden, so dass eine Aufkonzentrierung in Ort und Zeit möglich ist. Das Signal einer Masse kann mit dieser Technik um den Faktor 3 in der Signalthöhe verstärkt und um den Faktor 5 in der Signalbreite reduziert werden. Der Effekt bewirkt eine signifikante Erhöhung der Anzahl langsamer Anionen für den PD-Prozess.

3.6 Photoelektronenspektrometer mit magnetischer Flasche

Kernstück der Aufbauarbeit im Rahmen dieser Dissertation war neben der Optimierung des massenspektrometrischen Teils, die Konstruktion und der Aufbau eines Photoelektronenspektrometers mit magnetischer Flasche bei einer co-linearen Flugrichtung von Ionen und Elektronen.

3.6.1 Aufbau und Funktionsweise

Das Photoelektronenspektrometer ist das Herzstück des Experiments. Es wird verwendet, um von den Anionen ausgelöste Photoelektronen auf ihre kinetische Energie zu untersuchen. Weil im Vergleich zu einer typischen Neutralenspektroskopie bei der Anionenspektroskopie sehr viel weniger Teilchen zur Verfügung stehen, ist ein effizienter Nachweis der Elektronen unabdingbar. Bei herkömmlichen TOF-PE-Spektrometern mit einer sehr hohen Auflösung liegt die oberste Priorität bei der Konstruktion auf der absoluten Feldfreiheit im Elektronenflugrohr^{93,42}. Auf diesen Kenntnissen und Erfahrungen baut die hier beschriebene Konstruktion der magnetischen Flasche (mit Einschränkung des apparativ erzeugten Magnetfeldes) auf.

Das Flugrohr ist mit einem μ -Metall-Rohr gegenüber äußeren magnetischen Einflüssen abgeschirmt. μ -Metall ist eine ferromagnetische Legierung aus Nickel, Eisen und Kupfer, die Magnetfelder aufnehmen und weiterleiten kann, so dass innerhalb eines Rohres die Magnetfeldstärken um mehrere Zehnerpotenzen reduziert werden können. Bei einem herkömmlichen PE-Spektrometer wäre eine einfache magnetische Abschirmung zu schwach, um die Elektronen vor allen magnetischen Störungen zu schützen (Abschirmung auf $0,3\mu\text{T}$ bei Literaturstelle 93). Bei dem hier diskutierten Aufbau soll jedoch ein homogenes Magnetfeld innerhalb der Abschirmung erzeugt werden, so dass äußere Einflüsse keinen signifikanten Beitrag liefern können. Zu diesem Zwecke ist eine Cu-Drahtspule zwischen dem Flugrohr und dem μ -Metallrohr eingebaut, die bei einem Stromfluss von 3 A ein Magnetfeld von ca. 0,6 mT

erzeugt. Beim Einbau der Spule mussten folgende Punkte berücksichtigt werden:

- 1) Sie muss möglichst gleichmäßig gewickelt sein.
- 2) Sie darf an keiner Stelle einen elektrischen Kontakt zu umliegenden Bauelementen aufweisen.
- 3) Sie soll einen möglichst guten thermischen Kontakt zum inneren Flugrohr haben.
- 4) Die Spule und das Montagematerial müssen hochvakuumtauglich sein.

Diesem technischen Aufwand steht der Vorteil eines extrem homogenen Magnetfeldes und einer konstanten Innentemperatur gegenüber.

Das Flugrohr ist aus Aluminium und umschließt der Länge nach die gesamte Flugstrecke. Es soll äußere, elektrische Felder vollständig abschirmen. Elektrische Felder durch Wandeffekte werden durch verschiedene Maßnahmen minimiert. Konstruktionsbedingte Kontaktpotentiale zwischen verschiedenen Baumaterialien oder verschiedenen Kristallstrukturen eines Baumaterials werden durch eine flächendeckende Oberflächenbeschichtung mit kolloidalem Graphit eliminiert. Einsatzbedingte Kontaktspannungen zwischen der Graphitoberfläche und Restgas- oder Probenmolekülbelegungen werden durch Aufrechterhalten eines Ultrahochvakuums und permanentem Heizen minimiert. Außerdem ist darauf geachtet worden, dass die Photoelektronen maximale Abstände zu allen Oberflächen haben, um den Einfluss eventuell auftretender elektrischer Potentiale gering zu halten.

Die vordere Öffnung des Flugrohres ist mit der Ionenabbremsoptik, konzentrischen Abschirmblechen (*Abschirmbaffle*) und einem Ensemble aus Festmagneten abgeschlossen. Die Ionenabbremsoptik ist identisch mit der Einheit auf der MS-Seite und wurde technisch hinreichend in Kapitel 3.5.1

erläutert. Das Abschirmblechsystem an der Öffnung des Flugrohres setzt sich aus zwei Rohrstücken zusammen, die konzentrisch in das Flugrohr eingesetzt sind und sich nach innen hin verkürzen. Sie schirmen das Innere des Flugrohres gegenüber elektrischen Feldern von der Vorderseite ab, ohne dabei den Vakuum-Saugquerschnitt nennenswert zu verringern. Die Festmagnete bestehen aus vier Stapeln von SmCo-Magneten. Sie sind auf einer Grundplatte montiert und erzeugen das dichte Magnetfeld, das in der magnetischen Flasche den Flaschenhals darstellt. Die Magnete sind alle mit ihrem Nordpol nach innen ausgerichtet, so dass sich in der Mitte zwischen den Magneten alle Feldlinien verdrängen und direkt seitlich vor den Magneten eine extrem hohe Felddichte entsteht (siehe Abbildung):

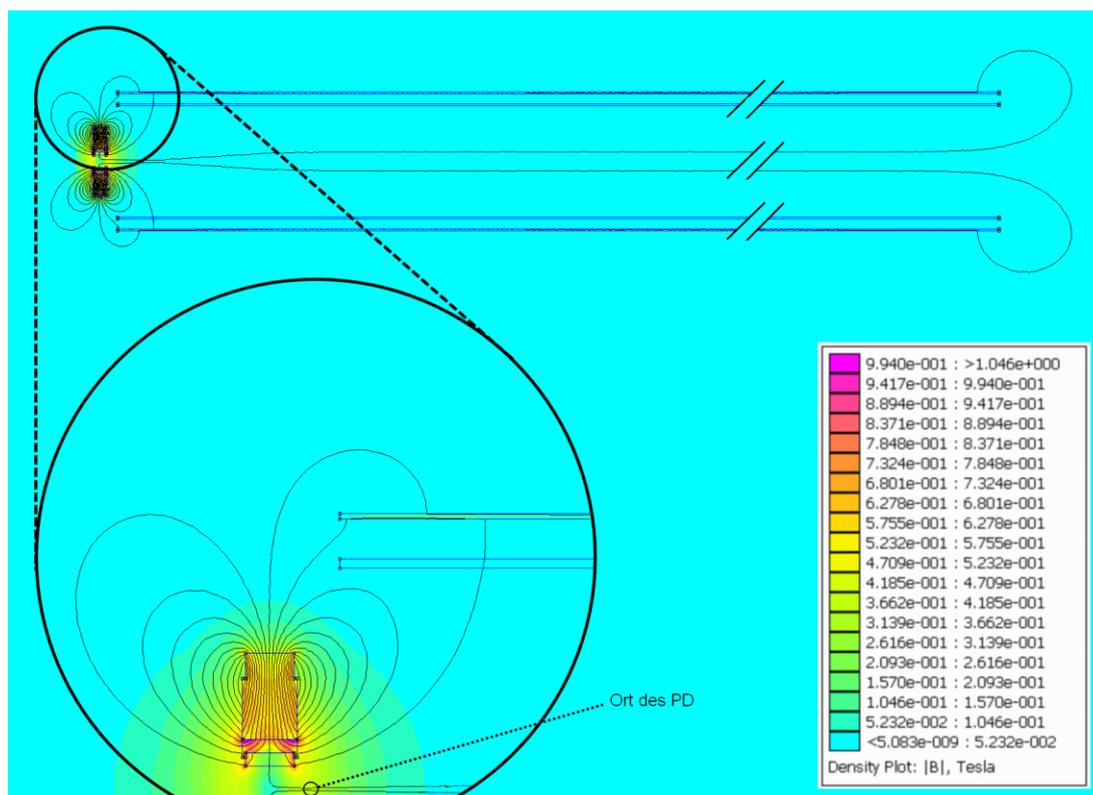


Abbildung 25 - Magnetfeldlinien am Ort des PD

Der obere Teil der Abbildung zeigt einen Querschnitt durch das gesamte PE-Spektrometer. Links sind die vier Permanentmagnete, die nach innen zeigen. Sie erzeugen im inneren Raum eine Feldstärke von 500 mT. Rechts daneben ist das Flugrohr mit dem μ -Metallrohr (dunkelblau) und der Luftspule (blau) zu sehen. Das

μ -Metallrohr nimmt die meisten Magnetfeldlinien der Luftspule auf. Nur die innerste Feldlinie (der Simulation) wird von der Luftspule aufgegriffen und am Ende des PE-Spektrometers vom μ -Metall zurückgeführt. Im Ausschnitt sind die Feldlinien um die Permanentmagnete und der PD-Ort im Detail gezeigt. (simuliert mit Simion 8.0)

Die innersten Magnetfeldlinien der Festmagneten werden vom Feld der Cu-Spule aufgenommen, um die Photoelektronen aus dem Zentrum vom B-Feld zum Detektor zu führen. Alle Elektronen, die an dieser Stelle entstehen, werden unabhängig von ihrer ursprünglichen Flugrichtung zum Detektor gelenkt, wobei sie sich um eine, ihrem Entstehungsort entsprechende, magnetische Potentialfläche kreisend fortbewegen⁸⁰. Elektronen die außerhalb des zentralen Volumens entstehen, wie z.B. Elektronen, die durch den Photoeffekt an Wänden entstehen, werden nach außen abgeleitet und stören die Messung nicht.

Den Abschluss des Flugrohres auf der Elektronennachweiseite bilden zwei feine Cu-Gitter, die die Flugstrecke, die von elektrischen Feldern frei bleiben muss, zum Detektor abschirmen. Der Detektor hat 1,2 kV Eingangsspannung und liegt etwa 10 cm hinter den Gittern. Das doppelte Gitter schirmt das Beschleunigungsfeld des Detektors ab, so dass der Felddurchgriff in die Flugstrecke der Elektronen minimale Werte annimmt. Der Detektor ist ein eigens für diese Anwendung entworfener und selbst konstruierter MCP-Detektor. Er konnte auf Grund seiner Bauform optimal auf den Wellenwiderstand 50Ω angepasst werden und eignet sich durch seine spezielle, erste MCP mit erhöhtem Verstärkungsfaktor optimal für den Elektronennachweis.

Die co-lineare Anordnung zwischen den Flugrichtungen der Ionen und der Elektronen bietet den Vorteil, dass auch der Ionenstrahl auf den Detektor ausgerichtet werden kann. Im Betrieb können die Elektronen (vorderer Bereich des Signals) und Anionen (hinterer Bereich des Signals) für jede Messung aufgenommen bzw. überprüft werden. Der *Photodetachmentort* ist im dreidimensionalen Raum durch die relative Ausrichtung der Ionenoptiken

in der Apparatur festgelegt und es ist ausschließlich der exakte Zeitpunkt für den Laserzugriff vor jeder Messung zu ermitteln. Wie oben erwähnt, ermöglicht der symmetrische Aufbau des Gerätes bezüglich der Umlenkeinheit bereits eine sehr genaue Bestimmung der Ankunftszeit der Anionen am *Photodetachmentort*. Zur exakten Bestimmung der richtigen Zeit (insbesondere im Stopp-Modus) wird mit einem Hilfsprogramm der *Detachment*-Laser verzögert und währenddessen die Summe aller freigesetzten Elektronen aufgezeichnet. Da die Anzahl der freigesetzten Elektronen proportional zur Anzahl der Anionen ist, zeigt der aufgezeichnete Graph die Elektronenzahl gegen die Verzögerungszeit des Lasers und damit das zeitliche Profil der Anionenwolke und deren exakte Ankunftszeit am *Photodetachmentort*.

3.6.2 Entwicklungsstufen der magnetischen Flasche für die PES

Die Funktion der magnetischen Flasche ist es, fast alle Elektronen die beim *Photodetachment* freigesetzt werden, zum Detektor zu führen. Wie oben ausgeführt, ist die Energieauflösung eines PE-Spektrometers mit magnetischer Flasche einerseits gegeben durch den in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Dopplereffekt zwischen Elektronen- und Anionenbewegung. Andererseits kommt bei den Elektronen, die zunächst in die falsche Richtung fliegen, die Zeit dazu, die zum Umkehren im inhomogenen Magnetfeld benötigt wird. Beide Fehler werden durch den vollen Raumwinkelnachweis aller Elektronen auf den Detektor abgebildet. Würde der Raumwinkel von 4π auf 2π reduziert, könnten nur die in Richtung des Detektors emittierten Elektronen erfasst werden und die Auflösung wäre mindestens um den Faktor 2 besser.

In der Aufbauphase wurde deshalb mit verschiedenen Konstruktionen experimentiert, in der Hoffnung apparative Verbesserungen zu finden, die eine höhere PE-Auflösung ermöglichen.

Stärke des Magnetfeldes:

Mehrere Versuche, das Magnetfeld am Ort des *Photodetachment* zu optimieren, haben ergeben, dass es allgemein für eine hohe Auflösung förderlich ist, wenn das Magnetfeld erstens möglichst stark und zweitens möglichst symmetrisch zum Entstehungsort der Elektronen ist.

Von *Kruit et al*⁸⁰ wurde bereits beschrieben, dass ein stärkeres B-Feld die Elektronen schneller auf ihre korrigierte Flugbahn zwingt und dadurch die Wegunterschiede zwischen den Elektronen gleicher Energie kleiner werden. Die Konstruktion des Flugrohrendes auf der PD-Seite musste mehrfach angepasst werden, um sie sukzessive von vier Stabmagneten auf vier Stabmagnetstapel aufzurüsten. Die resultierende Feldstärke konnte so auf ca. 0,5 T am *Detachmentort* verdreifacht werden. Trotz einer Verbesserung der Auflösung blieb es bei dieser Anordnung der Magneten hinter dem *Photodetachmentort* bei einer Abbildung der Elektronen aus allen Raumwinkeln. Es werden weiterhin alle Photoelektronen von dem B-Feld zum Detektor geführt.

Flugrichtungseffekte der Elektronen:

Wenn die Hälfte aller Elektronen abgebildet würde, so dass 180° statt 360° des Raumwinkels nutzbar wären, würde sich eine Verbesserung der Auflösung um den Faktor 2 ergeben. Um dies zu ermöglichen, kann ein spiegelsymmetrisches B-Feld erzeugt und der Ort des PD in dessen Zentrum gelegt werden. Die Elektronen würden zu 50% in die eine und zu 50% in die entgegengesetzte Richtung abgelenkt. Es resultiert eine 2π - statt 4π -Abbildung und dadurch nur die Hälfte des Ablenkfehlers. Eine Übersicht über die prinzipiellen Magnetenanordnungen, die getestet wurden, gibt die folgende Abbildung.

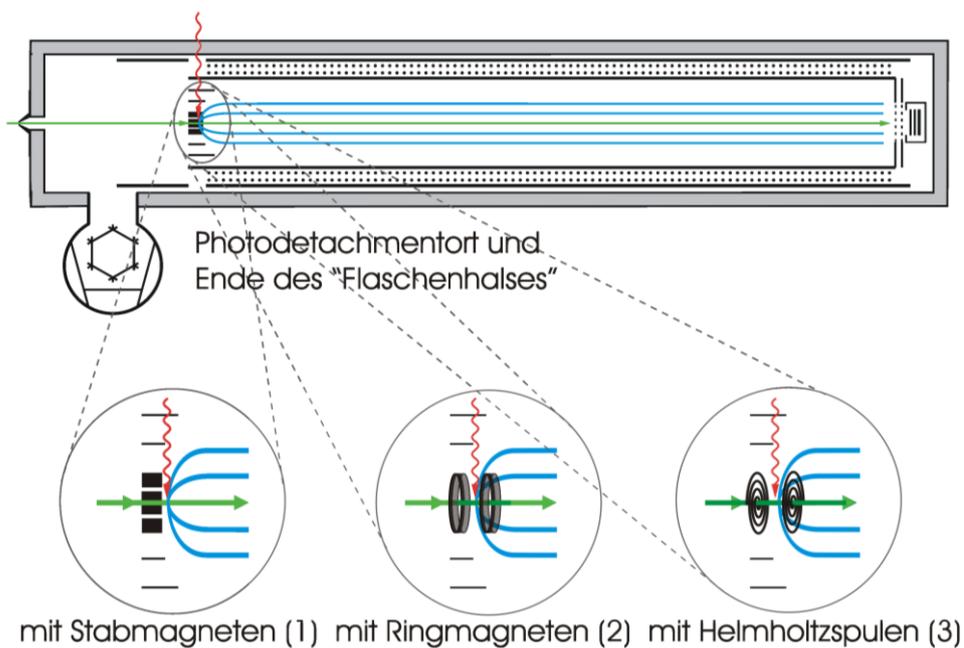


Abbildung 26 - Verschiedene Magnetfeldvarianten

In einem co-linearen PE-Spektrometer (Ionenflugrichtung parallel zur Elektronennachweisrichtung) mit magnetischer Flasche müssen sich die Ionen (grün) auf der Hauptachse bewegen können, so dass die Magneten um die Ionenflugbahn herum angeordnet werden müssen. (1) Vier Stabmagneten sind um die Hauptachse und vor dem Ort des PD positioniert. Die Polarisation aller Magneten ist nach innen gerichtet und die PE werden von dem rückseitig stärkeren Magnetfeld zum Detektor abgelenkt. (2) Ringmagnete ersetzen die Stabmagnete und erzeugen ein symmetrisches B-Feld um den Ort des PD. Die Hälfte der PE wird aber mit der doppelten Auflösung zum Detektor geleitet. Diese Variante ließ sich jedoch nicht an das restliche Magnetfeld der Flasche anpassen. (3) Die Helmholtzspulen generieren ebenfalls ein symmetrisches Magnetfeld zur 2π -Detektion und lassen sich mit dem Feld des Flugrohres vereinigen.

Wie in Abbildung 26 gezeigt, wurden zwei alternative Konzepte erprobt. Zunächst sollte das Magnetfeld weiterhin durch starke Festmagnete erzeugt und symmetrisch um den Ort des PD positioniert werden. Der Laserzugriff muss hierbei innerhalb des von den Magneten generierten Feldes liegen. Weil ein Ringmagnet mit äquatorialer Bohrung für den Laserstrahl technisch nicht umsetzbar ist, wurden zwei axial magnetisierte Ringmagnete mit einem Ring aus 99,999%igem Eisen als B-Feldleiter verbunden, so dass der Laserzugang durch den Eisenring ermöglicht wurde. Diese Einheit wurde als Ersatz für die vier Stabmagneten an der Kreuzungsstelle von Laser und Ionenstrahl eingesetzt und sollte durch ihr zentrumsymmetrisches Magnetfeld eine 2π -Elektronendetektion ermöglichen.

Es stellte sich jedoch heraus, dass das außenseitige B-Feld durch das Spulenfeld der magnetischen Flasche aufgegriffen wurde und dass die inneren B-Felder der axial magnetisierten Ringmagnete die Photoelektronen auf die Polkappen der Magnete und nicht zum Detektor geleitet haben. In einer später möglichen Simulation ließen sich die Magnetfelder berechnen und anhand der Feldlinien die falschen Flugbahnen der Elektronen erklären (siehe Abbildung 27). Ein generelles Problem von Festmagneten ist die Streubreite der Magnetfeldstärke der Einzelmagneten. Es kann deshalb bei einem Aufbau mit mehreren Magneten, symmetrischer Geometrie, nie sichergestellt werden, dass das resultierende Gesamtmagnetfeld vollständig symmetrisch ist.

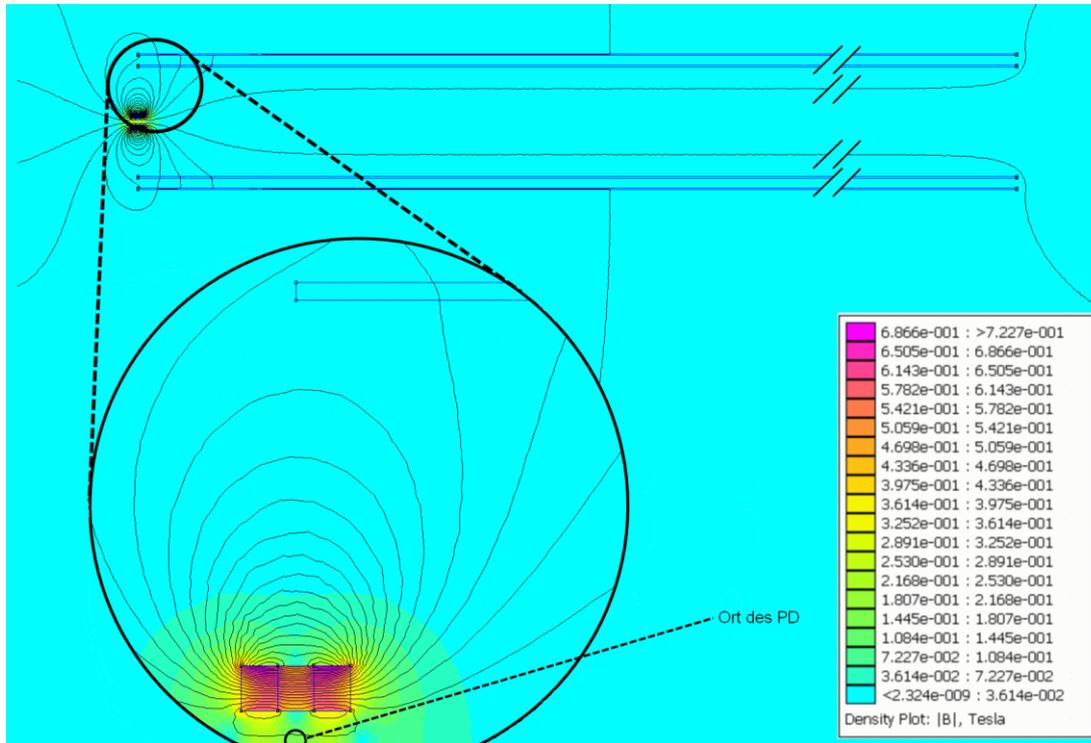


Abbildung 27 - Rundmagnete zur 2π -Elektronenabbildung

Die Simulation der magnetischen Flasche mit Rundmagneten und Laserzugriffsöffnung zeigt, dass ein symmetrisches B-Feld um den Ort des PD erzeugt werden kann. Die inneren Feldlinien der Festmagneten werden jedoch nicht wie gewünscht vom Feld des Flugrohres aufgenommen, sondern führen von dem Ort des PD zu den Polkappen der Magnete. Die PE können nicht zum Detektor geführt werden und das Konzept mit Rundmagneten zur 2π -Abbildung musste verworfen werden. (simuliert mit Femm 4.2)

Die äquatoriale Magnetisierung von zwei Ringmagneten konnte nicht umgesetzt werden, weil sie - durch eine Eisenbrücke verbunden - nicht zu einem homogenen B-Feld geführt hätten. Aus diesem Grunde wurde die Konstruktionsidee mit runden Festmagneten verworfen.

Eine zweite, technisch sehr viel anspruchsvollere Möglichkeit, ein homogenes Magnetfeld um den Laserzugriff und den Ionenstrahl zu erzeugen, stellen Luftspulen dar. Zwei Magnetspulen ohne Weichmagnetkern bilden zusammen bei einem Abstand, der gleich dem

Spulenradius ist, eine sogenannte Helmholtzspulenordnung. Die Besonderheit besteht in einem fast perfekten homogenen Magnetfeld zwischen den Spulen. Auf Grund der B-Feldgeometrie, die um die Spule herum und nicht durch den Spulenkörper selbst verläuft, ergibt sich im Gegensatz zu den Ringmagneten kein Problem mit der Adaption an das B-Feld der Flugstrecke.

Bei der Dimensionierung der Spulenkörper bzw. der Abschätzung der Größe des benötigten magnetischen Feldes musste berücksichtigt werden, dass die Magnetfeldstärke mit dem Abstand abnimmt und die Elektronen Bahnen durchlaufen sollten, die kleiner sind als der Innenraum der Spulen. Die Stärke des Magnetfeldes ist proportional zum elektrischen Strom, der durch die Spulen fließt, und kann infolge der thermischen Belastung nicht beliebig erhöht werden. Zur Senkung der Heizleistung wurden die Spulen gepulst betrieben. Zu diesem Zwecke wurde ein IGBT-Pulser, mit einer Kondensatorbank zu einer gepulsten Stromversorgung kombiniert. Diese kann 90 A (und ca. 70 V) in weniger als 250 ns auf die Spulen schalten. Durch den gepulsten Betrieb entsteht jedoch ein weiteres Problem. Das Schalten eines Stromes auf eine Spule wird zeitlich durch die Selbstinduktion verzögert. Um sie gering zu halten, muss die Anzahl der Windungen der Spule, die in die Selbstinduktion quadratisch eingeht, klein gehalten werden. Als Kompromiss aller physikalischen Rahmenbedingungen sind die Spulen mit ca. 80 Windungen auf einer Breite von 5 mm über einen 18 mm dicken Aluminiumhalter gewickelt. Ein rein technisches Problem dabei ist die Isolierung des Drahtes mit einem, für das Vakuum geeigneten, Material.

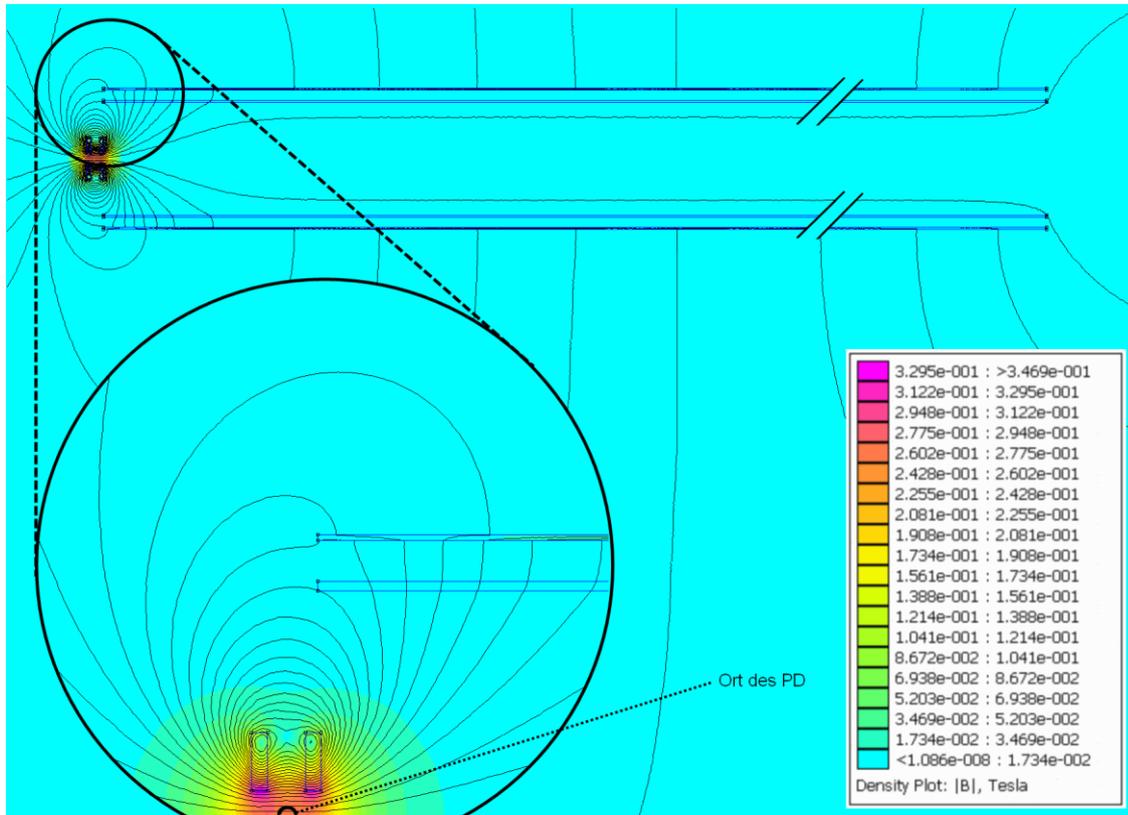


Abbildung 28 - Helmholtzspulen zur 2π -Elektronenabbildung

Die Helmholtzspulen generieren ein symmetrisches Magnetfeld am PD-Ort (siehe Ausschnitt), das sich mit dem Feld des Flugrohres kombinieren lässt. Durch PD in der Mitte der Spulen können hierbei nur die Elektronen, die zum Detektor fliegen, abgebildet werden. Dies ermöglicht eine Reduktion des Elektronen-Nachweiswinkels auf 2π , der eine bessere PE-Auflösung bringen sollte. In der Praxis führt diese Anordnung zu starken Störungen im Spektrum (vermutlich Reflexionen an den nahen Oberflächen). (simuliert mit Femm 4.2)

Frühere Versuche hatten gezeigt, dass ein Draht, der mit einem Glasfaserschlauch isoliert wird, sich nicht eng genug wickeln lässt und deshalb nicht geeignet ist. Infolge dessen wurde ein 0,9 mm dickes und mit Kapton isoliertes Litzenkabel als Spulenmaterial eingesetzt. Der Außendurchmesser der Spule beträgt 55 mm, so dass eine Helmholtzspulen-anordnung mit einem Spulenabstand von 18 mm realisiert werden kann. Die Spulen sind derart dimensioniert, dass der Laser ohne Wandkontakte durch den Ort des PD geführt werden kann und die Elektronen mindestens ein

Volumen mit 14 mm Durchmesser zur Verfügung haben. Bei der Erprobung stellte sich jedoch heraus, dass diese Konstruktion trotz vermutlich höherer PE-Auflösung nicht einsatzfähig ist. Die Elektronen werden vermutlich durch die nahen Oberflächen reflektiert, was im PE Spektrum zu einer Oszillation von Signalen führt.

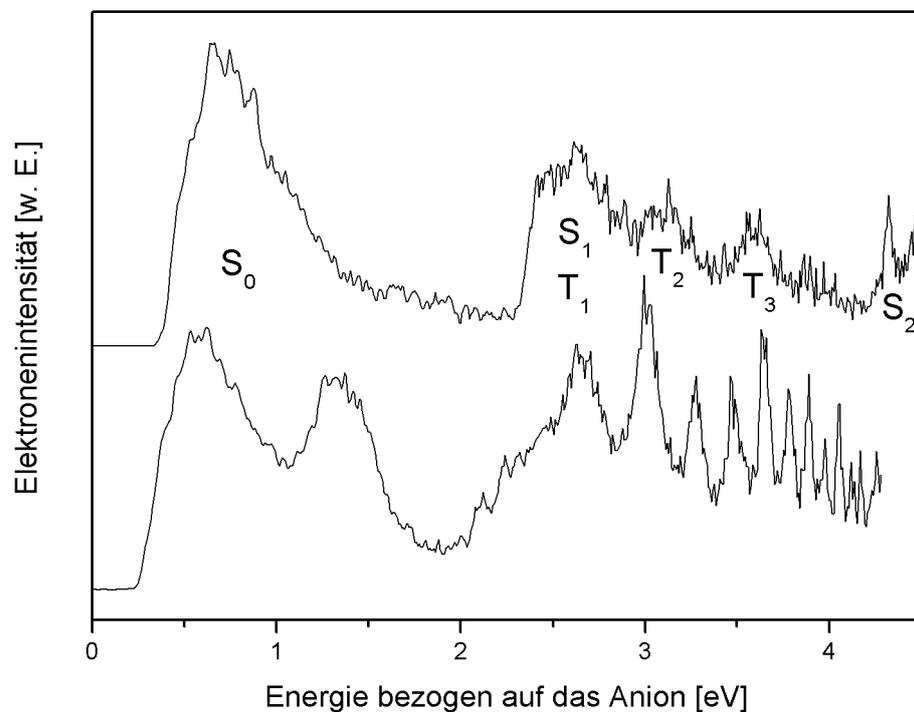


Abbildung 29 - PE-Spektren aus einer Helmholtzspule- bzw.

Testmagnetenanordnung

Der Vergleich der PD-PE-Spektren von Azulen, die mit einer Permanentmagneten- (oben) und einer Helmholtzspulenanordnung auf den Detektor abgebildet wurden, zeigt, dass im Falle der Luftspule Mehrfachsignale auftreten. Diese kommen vermutlich durch Reflexion von Elektronen an Oberflächen zustande. Sie konnten nicht vermieden werden, so dass sich die Luftspulenanordnung als unbrauchbar erwies.

Als fataler Fehler hat sich die Verwendung von Glasfasermatten als elektrisches Isolationsmaterial für die Spule des Flugrohres erwiesen. Zwar gasen kunststofffreie Glasfasergewebe nicht aus, jedoch brechen aus ihnen makroskopisch sichtbare Nadeln heraus, die sich beim Anpumpen und Belüften in der ganzen Anlage verteilen. Die Isolatorpartikel können unkontrollierte Potentiale auf ihrer Oberfläche aufbauen und somit die TOF-Messungen der Elektronen empfindlich stören. Das PE-Spektrometer musste aus diesem Grunde zerlegt, vollständig gereinigt und neu graphitiert werden. Bei dieser aufwendigen Wartung wurde zudem die zweite Lage der Cu-Spule entfernt. Die magnetische Flasche bestand ursprünglich aus zwei übereinander liegenden Spulen, die bei 10 A Stromfluss insgesamt ein Feld von 25 mT erzeugen konnten. Bei Versuchsreihen stellte sich heraus, dass nur ein Fünftel des Stromes für die optimale Balance zwischen Auflösung und Elektronenzahl gebraucht wurde. Die Erkenntnis, dass bereits eine Wicklung für den effizienten Elektronennachweis ausreicht, führte zu der Vereinfachung dieser Konstruktion.

Die Stärke des B-Feldes im Flugrohr definiert aus welchem Volumen die Elektronen zum Detektor geführt werden. Wenn das Magnetfeld des Flugrohres kleinere Werte annimmt, können nur die innersten Magnetfeldlinien aus dem Flaschenhals aufgenommen und zum Detektor geführt werden. In diesem Falle ist die Zählrate geringer, die Auflösung jedoch verhältnismäßig höher, weil nur Elektronen aus dem Bereich höchster Felddichte und damit kleinster Ablenkzeit abgebildet werden. Als Konsequenz wurde die obere Cu-Spulenlage entfernt und der Strom um den Faktor 2,5 reduziert.

3.6.3 Fehlerdiskussion für das PE-Spektrometer

Ein allgemeines Gesetz der Spektroskopie ist, dass sich Transmission und Auflösung widersprechen. Deshalb muss die Auflösung gegen die Signalstärke (hier: die Zählrate der Elektronen) abgewogen werden. Bei dem hier zu Grunde liegenden Experiment kann davon ausgegangen werden,

dass die Anionendarstellung von Molekülen und Clustern mit zunehmender Größe schwieriger und damit die Anzahl der Ionen in den meisten Experimenten kleinere Werte annehmen wird. Zwar werden die Wirkungsquerschnitte für die Photoanregung mit der Konjugationslänge größer, aber dennoch werden lange Messzeiten insbesondere für Spektren mit höchster Auflösung erwartet. Eine ineffiziente Elektronennachweismethode würde auf lange Sicht nicht tragbar sein. Damit der gesamte Aufbau zukunftsorientiert ist, wurde entschieden, nicht die bestmögliche PE-Auflösung sondern eine effiziente Elektronendetektion zu verwirklichen. Es wurde ein PE-Spektrometer mit magnetischer Flasche konzipiert, dessen durchschnittliche Auflösung bei ≤ 50 meV bei einer Elektronenenergie von ca. 1200 meV liegt. Die beste Auflösung eines PD-PE-Spektrometers, die in der Literatur beschrieben ist, liegt bei 3 meV ⁴², jedoch wurde in diesem Experiment feldfrei und bei einer Überschussenergie von nur 40 meV gemessen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit dieser feldfrei aufgenommenen Photoelektronen lag bei ca. 0,01%, während sie in dem hier verwirklichten Experiment bei nahezu 100% liegt.

Im Folgenden werden alle wichtigen apparativen Einflüsse zur Begrenzung der Auflösung des PE-Spektrometers aufgelistet und abgeschätzt. Es gibt:

- Energetische Einflüsse, zu denen der Dopplereffekt, welcher durch die Geschwindigkeit der Ionen und Elektronen hervorgerufen wird, die Ungenauigkeit in der Laserwellenlänge und die verschiedenen elektrischen Felder im Flugrohr (z.B. von der Ionenwolke, Restaufladung der Ionenabbremsoptik, Felddurchgriffen oder Kontaktspannungen) zählen.
- Geometrische Einflüsse, zu denen die Weglängenunterschiede für verschiedene Flugbahnen der Elektronen mit gleicher Energie im Magnetfeld und die Ortsunschärfe - gegeben durch die Überschneidungsfläche von PD-Laser und Anionenwolke - gehören.

- Zeitliche Einflüsse, zu denen die Laserpulsdauer, die Detektionsgenauigkeit der Messelektronik und die Genauigkeit des Startsignals der Messung zählen.

Um die meisten Faktoren als signifikante Störgrößen auszuschließen, wurden diverse Maßnahmen ergriffen. Der Laser wird mit einem *Seeder* betrieben, so dass er eine auf $0,1 \text{ cm}^{-1}$ einstellbare Wellenlänge, eine 7 ns breite Pulslänge und ein reproduzierbares Anschwingverhalten aufweist. Auf die Möglichkeiten, elektrische Felder zu reduzieren, ist bereits in Kapitel 3.6.1 eingegangen worden. Eine Verschiebung der Spektren durch die Raumladung der Ionenwolke konnte nach mehreren Versuchsreihen ausgeschlossen werden. Die gesamte Messelektronik weist eine zeitliche Ungenauigkeit von $\leq 2 \text{ ns}$ auf und ist hauptsächlich durch die Photodiode, die das Startsignal liefert, begrenzt. Die geometrischen Fehler liegen bei maximal 10 mm (3 mm durch die Größe des Laserstrahls und 7 mm durch Wegunterschiede auf Grund der gebogenen Flugbahnen verursacht durch das Magnetfeld) und können auf Grund der $1,61 \text{ m}$ langen Flugstrecke ebenfalls vernachlässigt werden. Als auflösungsbeschränkende Faktoren verbleiben nur noch die Dopplereffekte durch die vektorielle Addition der Ionen- und Elektronenbewegungen der in verschiedene Richtungen emittierten Elektronen. Auf den Einfluss der Ionengeschwindigkeit ist bereits bei der Ionenabbremsoptik beim Aufbau des PE-Spektrometers eingegangen worden (siehe Kapitel 2.4.1, Formel 19). Es ist daher bekannt, dass sich die Energieunschärfe der Elektronen proportional zur Anionengeschwindigkeit verhält⁹⁷. Anhand eines experimentellen Ergebnisses soll die Abhängigkeit der PE-Auflösung von der Anionengeschwindigkeit demonstriert werden. Die in Abbildung 30 gezeigten Spektren sind zum Vergleich, bis auf die Ionengeschwindigkeit, unter gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen worden. Es handelt sich um PD-PE-Spektren von Diphenylhexatrien, die mit einer *Detachment*-Laserwellenlänge von 355 nm aufgenommen wurden. Auf die genauen experimentellen Umstände und die Interpretation der Spektren soll hier nicht im Detail eingegangen werden. Im

direkten Vergleich ist auch ohne weitere Angaben zum molekularen System und zur Auswertung der PE-Spektren zu erkennen, dass die abgebremsten Anionen ein schärferes Spektrum ergeben. Die Signale im unteren Graphen zeigen eine ausgeprägtere Substruktur, die auf eine Schwingungsstruktur zurückgeht.

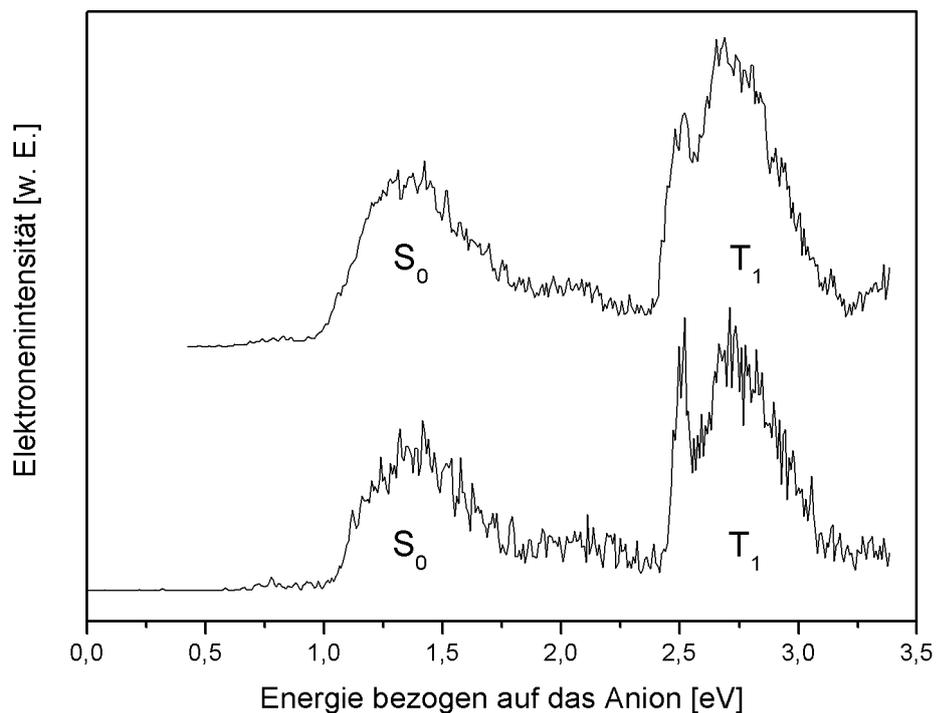


Abbildung 30 - Einfluss der Ionengeschwindigkeit

Die zwei PD-PE-Spektren von Diphenylhexatrien sind zum Vergleich von schnellen (oben) und langsamen Anionen (unten) aufgenommen worden. Die ungebremsten, schnellen Ionen erzeugen eine Dopplerverbreiterung, die die PE-Auflösung reduziert. Die PE-Auflösung hängt vom Produkt aus Ionen und Elektronengeschwindigkeit ab (vgl. Formel 19). Der Effekt wird daher umso geringer, je niedriger die Ionenenergie ist. Dies motiviert, die Anionen generell vor dem PD zu stoppen.

Da im Dopplereffekt die Anionen- und die Elektronenbewegung eingehen (vgl. Formel 19), kann dieser prinzipiell durch das Abbremsen der Anionen oder einer Reduktion der Elektronenüberschussenergie verringert werden.

Aus diesem Grunde werden die PE-Spektren eines molekularen Systems grundsätzlich mit verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Das Gesamtspektrum wird am Schluss aus verschiedenen niederenergetischen Teilbereichen zusammengesetzt. Als Photonenquelle wird ein Nd:YAG-Laser mit seinen höheren harmonischen Wellenlängen eingesetzt, damit die Überschussenergie in einem Teilspektrum maximal $1165,5 \text{ meV}$ ($9.398,6 \text{ cm}^{-1}$) beträgt. In einem einfacheren Betriebsmodus wird die höchste Photonenenergie zunächst zur Aufnahme eines Übersichtsspektrums verwendet. Unter Verwendung der höchsten Photonenenergie läge die Überschussenergie für niedrige Energieniveaus um den Faktor fünf höher und würde eine erhebliche Verschlechterung der Auflösung verursachen. Exemplarisch kann der Effekt im Vergleich des Spektrums der fundamentalen Wellenlänge mit dem Spektrum von der fünften Harmonischen des Nd:YAG aufgezeigt werden (s. Abbildung 31).

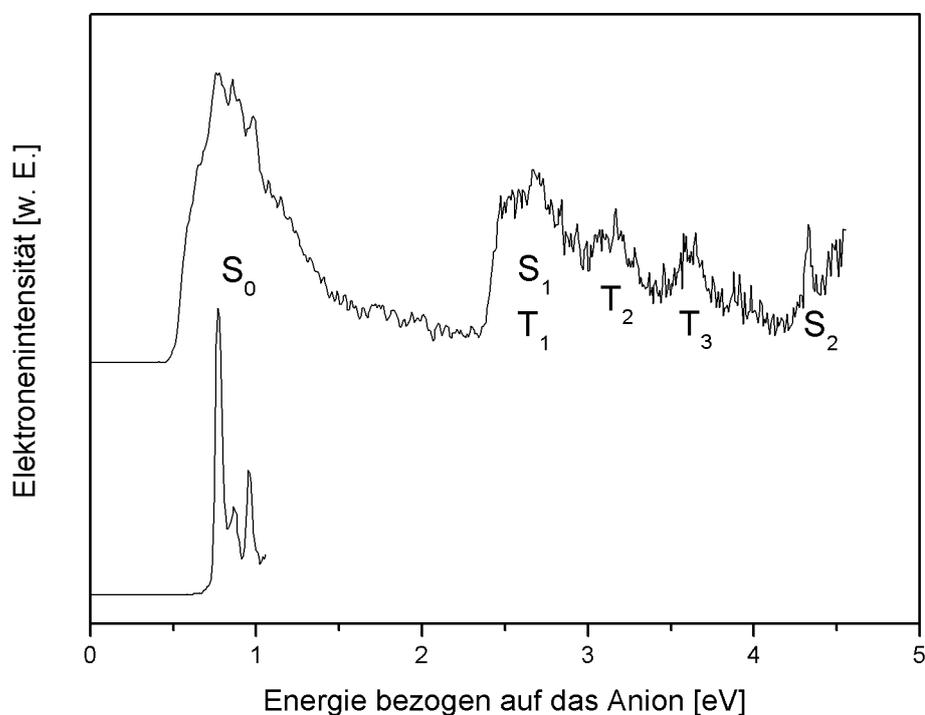


Abbildung 31 - Geschwindigkeitseinfluss der Elektronen

Der Vergleich der PD-PE-Spektren des Azulens, aufgenommen mit der 4. Harmonischen (266 nm), im oberen Teil und mit der Fundamentalen (1064 nm)

des Nd:YAG-Lasers im unteren Teil zeigt die Energieverbreiterung der schnellen Elektronen. Die Elektronen, die das neutrale Molekül im S_0 zurücklassen, besitzen oben eine hohe Energie (ca. 4 eV) und unten eine geringe Energie (ca. 0,4 eV). Die schnelleren Elektronen besitzen eine deutlich schlechtere Auflösung (vergleiche S_0 -Struktur oben und unten), weil erstens die Elektronengeschwindigkeit in der magnetischen Flasche eine Dopplerverbreiterung erzeugt (Ionen- und Elektronengeschwindigkeiten addieren sich (siehe Abbildung 30 und Text)) und sich zweitens die Zeit zum Umdrehen der Elektronenflugrichtung in der magnetischen Flasche verlängert (längere Flugstrecke).

Es ist zu erwarten, dass die Unschärfe der Spektren bei einer geringen Überschussenergie niedriger als der angegebene Durchschnittswert ausfällt. In Zukunft könnte die Auflösung verbessert werden, indem ein alternatives Lasersystem mit kleineren Zwischenschritten die durchschnittliche Überschussenergie weiter herabsetzt.

3.7 Periphere Systeme

Die peripheren Geräte steuern, versorgen und kontrollieren das Experiment. Zu ihnen gehören, wie in der Einführung des Aufbaus erwähnt, die Steuerelektronik für die Düse, drei „*Digital Delay/Pulse Generators*“ als Taktgeber, Hochspannungsversorgungsgeräte, diverse Hochspannungspulser, die Messtechnik, das Lasersystem, die Kryopumpen, die Turbopumpen sowie die Vorpumpen. An dieser Stelle sollen nur die Messtechnik und das Lasersystem näher beschrieben werden. Die anderen Komponenten wurden bereits beschrieben oder sind kommerziell erhältliche Geräte.

3.7.1 Detektion und Datenaufnahme

Alle Teilchendetektoren, die im Experiment eingesetzt werden, sind selbst konstruierte und aufgebaute MCP-Detektoren. Sie bestehen aus zwei MCPs, die unabhängig versorgt werden können. Ihr Felddurchgriff in den feldfreien Bereich wird durch ein bzw. zwei Cu-Gitter (70 Linien/Zoll) abgeschirmt. Ab dem Eintrittsgitter steigen die Potentiale zu positiven Werten an. Elektronen und Anionen werden so auf die Vorderseite der ersten MCP nachbeschleunigt, um eine optimale Nachweiswahrscheinlichkeit zu erhalten. An jeder MCP liegt etwa eine Spannung von 800 V an. Die Gesamtverstärkung eines solchen Detektors beträgt 10^6 - 10^8 .

Von der Auffangplatte aus können über einen Kondensator die schnellen Signale ausgekoppelt werden. Das an 50 Ω angepasste Elektronen- oder Ionensignal kann anschließend direkt über ein Oszilloskop relativ zum Ionenabzugspuls aufgezeichnet werden.

Beim PES-Detektor wurde großen Wert auf eine Ultrahochvakuum-tauglichkeit und eine optimale 50 Ω -Anpassung gelegt. Um das Ultrahochvakuum nicht zu beeinträchtigen, ist beim Bau des Detektors auf jegliche Art von Kunststoffen oder flüchtigen Substanzen verzichtet worden. Die freien Drähte sind mit Glasfaserschläuchen ummantelt und alle übrigen Isolationen

aus Keramik gefertigt worden. Sämtliche elektrische Kontakte sind mit metallischen Steckverbindungen ausgeführt worden. Außerdem sind die MCPs speziell nach ihrer hohen Verstärkung selektiert. Die Elektronenauffangplatte hinter den MCPs ist relativ klein dimensioniert und bis zur Vakuumdurchführung keilförmig verjüngt, um eine fehlerfreie Signalauskopplung zu ermöglichen.

Das Elektronensignal wird mit einem schnellen Verstärker um den Faktor 10 multipliziert, um primär das Oszilloskop vor Hochspannungsdurchschlägen zu schützen und zweitrangig die Signalhöhe zu verbessern. Anschließend wird das Signal in einem Oszilloskop (500 MHz Auflösung) erfasst, digitalisiert und abgespeichert. Eine extrem schnell ansprechende Photodiode, mit einer Anstiegsflanke von 35 ps, liefert das Startsignal für die Flugzeit-Messung. Sie ist direkt über eine Glasfaser an den Laserresonator angekoppelt. Mit dieser Anordnung kann der Startpuls für die Messung auf ca. eine Nanosekunde exakt bestimmt werden. Das aufgezeichnete Spektrum wird abschließend mit Hilfe eines *LabView*-Programms vom Oszilloskop ausgelesen und auf die vorhergehenden Spektren aufaddiert.

3.7.2 *Photodetachment*-Lasersystem

Für das PD wird ein Nd:YAG-Festkörperlaser verwendet. Er ist mit Modulen zur Erzeugung höherer harmonischer Wellenlängen ausgerüstet. Dies ermöglicht 1064 nm als fundamentale, 532 nm als zweite harmonische, 355 nm als dritte harmonische, 266 nm als vierte harmonische und 212,8 nm als fünfte harmonische Wellenlänge zu nutzen. Ein integrierter Strahlabschwächer gestattet, die Laserintensität stufenlos zu reduzieren. Zusätzlich wird der Laser von einem *Seeder* in seiner Frequenz stabilisiert (siehe Kapitel 3.6.3) und außerdem sein zeitliches Profil geglättet. Die vom Laser erzeugten Wellenlängen werden durch entsprechende $\lambda/2$ -Platten auf horizontale Polarisation ausgerichtet. Der Strahlengang ist so konzipiert, dass beim Wechsel der Wellenlänge nicht neu justiert, sondern nur der Laser

auf einem drehbaren Lasertischelement rotiert werden muss. Ein einzelnes Prisma mit *Pellin-Broca* Form fungiert im Drehpunkt des Lasertisches als 90°-Spiegel in Richtung des PE-Spektrometers.

Je nach genutzter Wellenlänge weicht der Ablenkwinkel um einen definierten Betrag von den 90° ab, so dass der Lasertisch auf diesen Winkel eingestellt werden muss. Hinter dem Prisma bleiben alle restlichen Optiken unverändert, damit die Justage des Laserstrahls bezüglich des PE-Spektrometers nicht verloren geht.

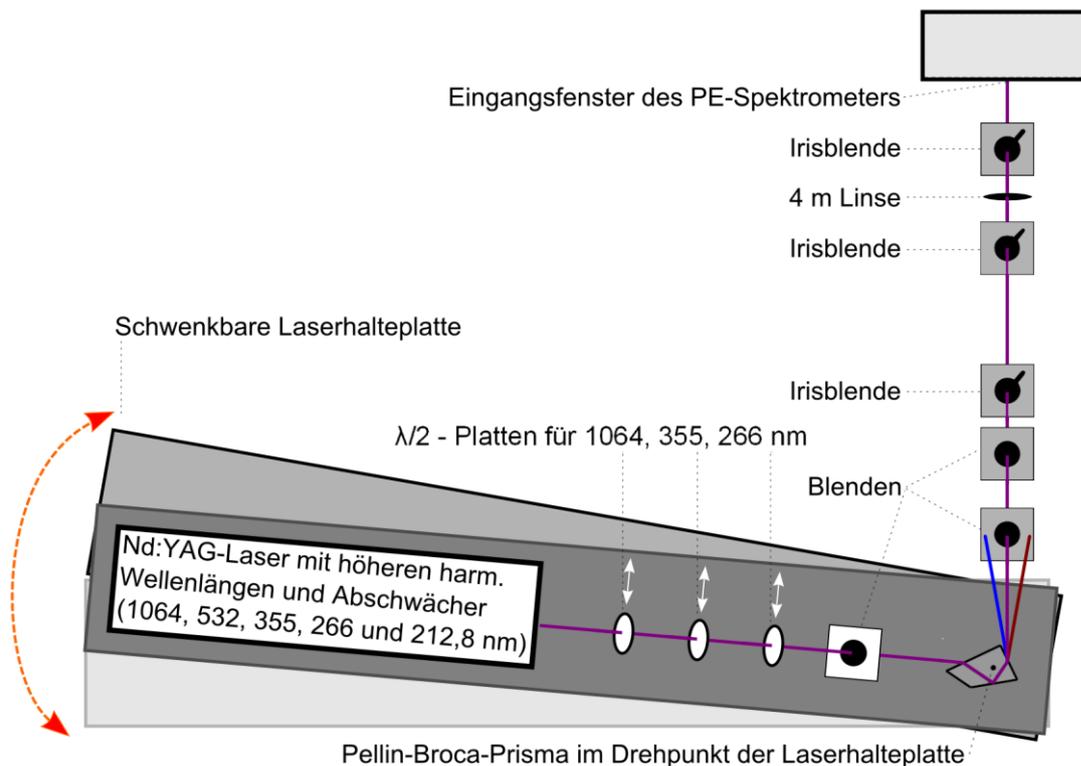


Abbildung 32 - Laserstrahlengang

Der Laser ist zusammen mit weiteren Optiken auf einem mobilen Lasertischelement montiert, so dass über den Drehpunkt im Pellin-Broca-Prisma die Wellenlänge selektiert wird. Der Laser emittiert Wellenlängen von 1064, 532, 355, 266 und 212,8 nm und ist mittels eines internen Strahlabschwächers in der Intensität steuerbar. Auf dem schwenkbaren Lasertischelement sind drei $\lambda/2$ -Platten für die vertikal polarisierten Wellenlängen auf Klappspiegelhaltern installiert, wodurch die

Laserstrahlen aller Frequenzen, horizontal polarisiert, genutzt werden können. Das Prisma reflektiert den Strahl dispersiv um ca. 90° und gestattet in Verbindung mit den nachfolgenden Blenden die Nutzung einer Laserfarbe. Unter Verwendung der Irisblenden können die Begrenzung der Streustrahlung und das Laserprofil kontrolliert werden.

Der Strahl wird durch zwei feste Blenden, einer Linse und drei Irisblenden exakt in das PE-Spektrometer geführt, um punktgenau an den Ort des PD zu gelangen und möglichst wenig Streustrahlung und somit Photountergrund zu erzeugen. Hinter dem PE-Spektrometer ist eine abschließende Irisblende zur Kontrolle und Justage des Strahlengangs aufgestellt. Am Ende wird der Laser in einem möglichst weit entfernten Absorber gelöscht.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Anionen-PD-PES-Experiment konzipiert, konstruiert, aufgebaut und erprobt. Im Vordergrund dieses Projektes stand hierbei die effiziente Bildung von Radikal-Anionen und deren effizientes *Photodetachment*. In Kapitel 2 wurden die Grundlagen der Methode erklärt und die prinzipielle Funktionsweise veranschaulicht. Anschließend wurde der apparative Aufbau in Kapitel 3 beschrieben. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der PD-PES an verschiedenen molekularen Testsystemen aufgezeigt und diskutiert. Für das neu aufgebaute Experiment ergaben sich folgende Fragen:

- Kann das Experiment apparativ umgesetzt werden?
- Funktionieren die technischen Abläufe ausreichend effizient und zeitlich exakt, um die Versuche über eine ausreichend lange Zeit durchführen zu können?
- Können die dunklen Tripletzustände, $n\pi^*$ -Zustände und CT-Zustände durch die PD-PES erreicht werden?
- Welcher Nutzen resultiert aus den mittels der PD-PES gewonnenen Daten?

Auf diese Fragestellungen wird im folgenden Kapitel eingegangen und anhand von geeigneten Testsystemen belegt, dass die Anionen-PD-PES ihren Erwartungen gerecht wird.

4.1 PES an $\pi\pi^*$ -Triplettzuständen von α -Oligothiophenen

Zur Demonstration der Anwendbarkeit der PD-PES auf $\pi\pi^*$ -Triplettzustände neutraler Moleküle wird im Folgenden die Spektroskopie der unteren angeregten Zustände von neutralen α -Oligothiophenen nT (n bezeichnet hier die Anzahl der Thiophenringe) vom 2T bis zum 6T vorgestellt. Die gezeigten experimentellen Ergebnisse werden parallel zu dieser Arbeit zusammen mit den theoretischen Rechnungen von Frau Prof. C. Marian^a in einer eigenständigen Publikation veröffentlicht.

Neben der EA geben die PD-PE-Spektren Auskunft über die energetische Lage des S₁- sowie der T₁- und T₂-Zustände. Letztere sind mit anderen Methoden wegen des Spinumkehrverbotes nur schwer zugänglich. Dies gilt insbesondere dann, wenn sie kurzlebig sind (wie bei den α -Oligothiophenen) und nicht phosphoreszieren.

In den folgenden Teilkapiteln werden neuere PD-PE-Spektren interpretiert und die gewonnenen experimentellen Werte mit Literaturwerten und theoretischen Werten von Frau Prof. C. Marian^a verglichen, so dass die Zuordnung der Übergänge in den Spektren zu elektronischen Zuständen getroffen werden kann. Es handelt sich bei den theoretischen Arbeiten in erster Linie um Rechnungen, die mit einer Kombination aus der *Dichtefunktionaltheorie* (engl.: “*density functional theory*“, kurz DFT) und einem *Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren* (engl.: “*multi-reference configuration interaction*“, kurz MRCI)¹⁷⁶ durchgeführt wurden. Diese

^a Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für theoretische Chemie und Computerchemie

Methode erlaubt auch die zuverlässige Berechnung von elektronischen Zuständen mit komplexen Elektronenkonfigurationen. Insbesondere war dies bei der Identifizierung des T_2 -Zustands von entscheidender Bedeutung. In den Rechnungen wurden die T_2 -Zustände für alle α -Oligothiophene unterhalb der jeweiligen S_1 -Zustände gefunden, wodurch die bisherige Zuordnung experimenteller Daten in der Literatur¹³² widerlegt wird, die in erster Linie auf die gute Übereinstimmung mit den S_0 - S_1 -Anregungsenergien in den Lösungsmittelspektren zurückging. Die theoretischen Ergebnisse an den α -Oligothiophenen sagen für das Sexithiophen einen doppelt angeregten, elektronischen Zustand voraus, der nahezu isoenergetisch zum S_1 liegt. Er hat aber, wie die Rechnungen zeigen, eine geringe Anregungswahrscheinlichkeit aus dem Anion und sollte im PD-PE-Spektrum, wenn überhaupt, nur sehr schwach beobachtet werden können. Die Gasphasenwerte der elektronischen Zustände liegen 0,2 bis 0,3 eV höher als die in Lösung gemessenen Energien (Anstiegswerte). Dies verdeutlicht die relativ starke Rotverschiebung der Zustände auch durch die Solvation mit unpolaren Lösungsmitteln.

Die α -Oligothiophene sind konjugierte, polyzyklische Polymere, die im Festkörper durch Dotierung in Radikal-Kationen überführt werden können und dadurch eine hohe elektrische Leitfähigkeit bekommen¹⁷⁷. Sie werden so modifiziert als effiziente organische Leiter verwendet. Darüber hinaus werden Thiophene jedoch auch in anderen organisch elektronischen Bausteinen, wie Feldeffekttransistoren¹⁷⁸, organischen Leuchtdioden (engl.: "*organic, light emitting diodes*", kurz OLEDs)¹⁷⁹ oder Solarzellen¹⁸⁰ eingesetzt. Hierbei wird in den meisten Fällen α -Sexithiophen verwendet, so dass die elektronischen Eigenschaften dieses Oligothiophens im Vergleich zu denen der anderen Kettenlängen von besonderem Interesse sind. Zur Verbesserung der Funktionalität neuer organischer Elektronikbauteile ist ein detailliertes Verständnis der möglichen Anregungs- und Relaxationsmechanismen in isolierten, festen und aggregierten Phasen wichtig.

Insbesondere bei den technischen Anwendungen, bei denen die α -Oligothiophene Licht ausgesetzt sind, ist eine extrem hohe Photostabilität erforderlich. Deshalb ist es für ein tieferes Verständnis der Photophysik unabdingbar, die angeregten Zustände möglichst detailgenau zu kennen. Die kurzkettigen α -Oligothiophene 2T und 3T besitzen beispielsweise sehr hohe ISC-Raten und verschwindend kleine Phosphoreszenzraten^{181,182,183}. Dieses Phänomen ist weitgehend unverstanden, weshalb eine detaillierte Aufklärung der relativen Energien der dunklen T_1 - und T_2 -Zustände bezüglich des optisch zugänglichen S_1 -Zustands sehr wichtig ist.

Es ist zu beachten, dass bei allen Lichuanregungsprozessen nur ein extrem geringer Anteil zu lichtinduzierter Chemie führen muss, damit auf lange Sicht eine organische Solarzelle zerstört wird. Eine sinnvolle technische Anwendung wäre in diesem Falle unmöglich. Den Triplettzuständen soll auf Grund ihrer herausragenden Rolle in der Photochemie im Folgenden besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Triplettzustände sind mit ihren typischerweise langen Lebensdauern Speicher für elektronische Energie. Sie besitzen zwei ungepaarte Elektronen und können direkt oder indirekt photochemisch aktiv sein. Wegen der langen Lebensdauer können sie diffusionskontrollierte, intermolekulare Reaktionen (z.B. Spintransferreaktionen) ermöglichen. Beispielsweise sind für α -Oligothiophene Spintransferreaktionen aus dem T_1 -Zustand zum 3O_2 mit einer nachfolgenden 1O_2 -Erzeugung beobachtet worden^{183,184,185}. Weil die IE der α -Oligothiophene tief liegen^{186,187}, können CCT-Zustände, vergleichbar zum $O_2 \cdot \text{Indol-Komplex}^+$ (siehe Kapitel 4.3.3), auftreten.

Eine große Zahl von experimentellen und theoretischen Studien befasste sich bereits mit der Erforschung der Photophysik von massenselektierten α -Oligothiophenen. Eine Vielzahl von Absorptions- und Photolumineszenzspektren in Lösung^{183,188,189,190,191,132}, Matrizen^{192,193}, Kristallen¹⁹⁴, dünnen Schichten^{191,195,122,120} und sogar der Gasphase^{132,196,197} wurden aufgezeichnet.

Von diversen Oligothiophenen sind bislang die T_1 -^{194,198}, einige T_n -¹¹³ Zustandsenergien sowie wenige T_1 - T_n -Absorptionen¹⁹⁹ - im Festkörper und in Lösung – publiziert worden.

Für 2T wurden von *Kohler et al.* Gasphasenspektren des S_1 -Zustands in einer Überschallexpansion gemessen. Sie haben in diesen Messungen festgestellt, dass bei einer Temperatur von 50°C die instabilere cis-Konformation des Bithiophens nur nahe der Düse beobachtet werden kann. Die Besetzung des cis-Konformers wird bei weiterer Kühlung im Überschallstrahl vollständig in das stabilere trans-Konformer umgewandelt. *Kohler et al.* haben aus ihren Ergebnissen die Position des cis-Konformers 280 cm^{-1} über der des trans-Konformers bestimmt und auf eine kleine Energiebarriere der Konformere geschlossen. Außerdem konnten Sie zeigen, dass die S_1 -Lebensdauer kürzer ist als die Laserpulsbreite (8 ns). Sie postulierten ein effizientes ISC vom S_1 zum T_2 mit einer nachfolgenden *inneren Umwandlung* (engl.: "*internal conversion*", kurz IC) in den T_1 .

Die Problematik der cis-trans-Konformere der längeren α -Oligothiophene ist bereits von diversen Arbeitsgruppen erforscht worden. Jüngere Berechnungen an nT ($n = 2-8$) mit Hilfe von DFT-Rechnungen²⁰⁰ haben für steigende Kettenlängen eine zunehmende Stabilität der trans-Konformere und eine zunehmend höhere Torsionsbarriere vorhergesagt. Die Rechnungen sagen also für lange Oligothiophene selbst bei höheren Temperaturen eine vorherrschende Besetzung von trans-Konformeren voraus. Diese Vorhersagen stimmen qualitativ mit Matrixuntersuchungen überein, bei denen cis-Konformere für das Bithiophen aber nicht für das Ter-¹⁹² und Tetrathiophen¹⁹³ gefunden wurden.

Für die Anionen-PD-PES sind jedoch die Befunde der ESR-Messungen an Radikal-Anionen und -Kationen der nT im Lösungsmittel von großer Bedeutung. Bei diesen Messungen konnte gezeigt werden, dass der Anteil der cis-Konformere der Anionen vom 2T zum 3T sinkt und für 4T und 5T nur trans-Konformere gefunden werden²⁰¹. Es wird daher davon ausgegangen, dass bei den folgenden Messungen im gekühlten Überschallstrahl die

Radikal-Anionen nahezu ausschließlich als trans-Konformere vorliegen werden.

Üblicherweise sind in Kohlenwasserstoffverbindungen die ISC-Raten entschieden niedriger als die Fluoreszenzraten aus dem S_1 (10^7 bis 10^9 s^{-1}). Dies ist bei den kürzeren α -Oligothiophenen jedoch nicht der Fall. Die hohen ISC-Raten (10^9 bis 10^{11} s^{-1})^{120,202,203,204,205,206,207,208} können in 2T und 3T sogar die Fluoreszenz weitgehend unterdrücken. Interessant ist hierbei, dass die ISC-Quantenausbeute beim 2T am höchsten ist und für steigende Kettenlängen abfällt (0,94 für 2T, 0,95 für 3T und 0,7 für 4T)¹⁸⁸. In Konsequenz liegen die S_1 -Lebensdauern in der Größenordnung von Pico-sekunden und steigen mit der Kettenlänge an (51 ps für 2T, 135 ps für 3T und 531 ps für 4T)^{188,205}. Die hohen ISC-Raten und ihre Kettenlängen-abhängigkeit werden auf Grund von theoretischen Rechnungen mit der Lage des T_2 -Zustands unter dem S_1 in Verbindung gebracht. Die Aufklärung der hohen ISC-Raten in den α -Oligothiophenen ist eine Motivation für diese Arbeit.

Das Hauptproblem bei bisherigen Erklärungsversuchen sind fehlende experimentelle Daten zur Energetik der beteiligten Triplettzustände (vgl. Kapitel 2.4.2). In den meisten Fällen wurden nur die T_1 -Energien durch die Phosphoreszenzspektroskopie bestimmt. Selbst diese liefert beim 2T nur schwache¹³² bzw. beim 3T bis zum 6T nur uneindeutige¹⁸³ Signale. Es wurde deshalb auf kalorimetrische Messungen²⁰⁹ und "Triplet-Triplet-Annihilations"-Messungen¹⁹⁴ an α -Oligothiophen-Kristallen zurückgegriffen.

Die T_2 -Zustände liegen häufig nahe oder unterhalb der S_1 -Zustände, so dass das ISC durch Energieresonanzeffekte und eine günstige Anpassung der gleichzeitig nötigen Schwingungsübergänge sehr effizient werden kann ("energy gap law", hergeleitet durch *Englman* und *Jortner*)¹⁴⁰. Das Gesetz beschreibt die ISC-Rate als Produkt eines elektronischen Kopplungsterms mit den *Franck-Condon*-Faktoren. Der elektronische Kopplungsterm ist hierbei nur schwach von der Energielücke abhängig, während die *Franck-*

Condon-Faktoren exponentiell auf die Energiedifferenz (E_{gap}) reagieren. Die T_2 -Zustände sind aber wegen ihrer kurzen Lebensdauer (effizientes IC zum T_1), des Spinumkehrverbotes und ihrer Nähe zu den T_1 -Zuständen (sie liegen im nahen IR, ein Bereich der mit zeitlicher Auflösung schwer zugänglich ist) bisher experimentell nicht zugänglich.

Für die neutralen α -Oligothiophene existieren diverse theoretische Rechnungen, die die angeregten Zustände mit unterschiedlichen theoretischen Methoden berechnen. Die älteren, semiempirischen Methoden^{181,186,210} wurden 2001 durch die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl.: "*time dependent density functional theory*", kurz TD-DFT) abgelöst¹⁸⁷. *Telesca et al.* untersuchten die MO-Energien und die IE von 1T bis 8T und veröffentlichten T_1 - sowie S_1 -Zustandsenergien¹⁸⁷. Noch im gleichen Jahr wurden die ersten TD-DFT-Rechnungen zu dem angeregten T_2 -Zustand vorgestellt, die diesen oberhalb des S_1 ausmachten²¹¹. Dieselbe Arbeitsgruppe fand später mit genaueren "*ab initio*"-Methoden für die α -Oligothiophene eine neue Reihenfolge der elektronischen Zustände²¹². In dieser Arbeit wurde die "*linear response*"-Theorie genutzt, um die angeregten Zustände des 2T bis zum 5T auf dem Niveau von DFT und "*coupled cluster*" mit CC2-Näherung zu berechnen. Das "*linear response*"-Modell kann jedoch nicht auf doppelangeregte Zustände angewendet werden, weshalb z.B. der erste doppelangeregte Zustand in langen, konjugierten Polymeren, wie den Carotinen, nicht beschrieben werden kann²¹³. *Rubio et al.* präsentierten im gleichen Jahr die ersten "*complete active space self-consistent field*"-Rechnungen (CASSCF) mit einem Störungsterm zweiter Ordnung (CASPT2) an ausgesuchten Punkten für die Oligothiophene 2T, 3T und 4T^{214,215}. Die beiden neueren theoretischen Ergebnisse^{212,214} ordneten den T_2 -Zustand unterhalb des S_1 -Zustands ein und erklärten die außergewöhnlich hohen ISC-Raten der kleinen α -Oligothiophene mit einer effizienten Kopplung des S_1 - an den darunterliegenden T_2 -Zustand. In diesen Veröffentlichungen wurde auch die Existenz eines doppelangeregten Zustands diskutiert, der von *Periasamy et al.* experimentell auf Grund von scharf abgegrenzten

Strukturen in nicht resonanten Zwei-Photonen-Anregungsspektren in 6T-Kristallen entdeckt wurde²¹⁶.

Im Rahmen dieses Kapitels soll die Anionen-PD-PES auf die sonst nicht zugänglichen $\pi\pi^*$ -Triplettzustände der α -Oligothiophene angewendet und somit ihre Stärke und ihre Umsetzbarkeit gezeigt werden. In dieser Studie werden frühere Messungen an 2T, 3T und 4T¹³² wiederholt und auf die größeren molekularen Systeme 5T und 6T ausgedehnt. Die Ergebnisse werden direkt mit hochgenauen Rechnungen der angeregten Zustände der α -Oligothiophene von Frau Prof. C. Marian^a verglichen.

Besonders interessant an diesen Untersuchungen ist die Bestimmung der energetischen Reihenfolge zwischen T_2 und S_1 . Da die T_2 - S_1 -Energiedifferenzen für längere Ketten immer größer werden sollten^{212,214} und deshalb messtechnisch besser zugänglich werden, ist die spektroskopische Untersuchung der α -Oligothiophene um größere Kettenlängen erweitert worden. Zusätzlich liefern die Messungen Informationen über die EA-Werte und die T_1 -Energien der fünf untersuchten Systeme, so dass mit dem Vergleich zu den DFT/MRCI-Rechnungen die energetischen Lagen der untersten vier Elektronenzustände in Abhängigkeit zur Kettenlänge ermittelt und bis $n = \infty$ extrapoliert werden können.

Die in der Gasphase erhaltenen Daten können natürlich nur bedingt auf die Situation in Festkörpern - und damit auf organische Elektronikbausteine - übertragen werden. Intermolekulare, exzitonische Kopplungen verbreitern und verschieben die Singulettsppektren (Rotverschiebung bei J-Aggregaten

^a Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für theoretische Chemie und Computerchemie

und Blauverschiebung bei H-Aggregaten)^{217,218}. Tief liegende, intermolekulare CT-Zustände²¹⁹ können zusätzlich die Dynamik der angeregten Zustände entscheidend verändern. Da für Triplettzustände die intermolekulare Kopplung schwach ist, sind sie auch im Kristall kaum verschoben. Deshalb gibt die Untersuchung von Triplettenergien im isolierten System auch Anhaltspunkte zur Energetik im Kristall und stellt einen wichtigen Schritt zu einem detaillierten Verständnis der Photophysik und Photochemie von α -Oligothiophenen dar. Außerdem können die einzigartigen Messdaten bei der Kalibrierung von theoretischen Rechnungen auf hohem Niveau hilfreich eingesetzt werden.

4.1.1 Theoretische Methoden und Ergebnisse

Die theoretischen Rechnungen wurden von Frau Prof. C. Marian^a durchgeführt und sind in Kooperation mit unserer Arbeitsgruppe zur Interpretation der PD-PES-Messungen verwendet worden. Zu diesem Zwecke sind kombinierte DFT/MRCI-Kalkulationen für die Berechnung der vertikalen Anregungsenergien bei der Geometrie der neutralen und der anionischen Moleküle sowie adiabatischen Anregungsenergien verwendet worden.

Alle Rechnungen wurden im Institut für theoretische Chemie und Computerchemie mit dem TURBOMOLE 5.7 Programmpaket²²⁰ ausgearbeitet. Als Atomorbitalbasis wurden der *TZVPP-Basissatz* für Schwefel und der *TZVP-Basissatz* für Kohlenstoffe und Wasserstoffe eingesetzt. Die Geometrieoptimierungen sind mit DFT an den neutralen Grundzuständen S_0 , mit *uneingeschränktem DFT* (UDFT) an den anionischen Grundzuständen D_0

^a Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für theoretische Chemie und Computerchemie

und den T_1 -Zuständen sowie mit *zeitabhängigem DFT* (TD-DFT)²²¹ an den S_1 - und T_2 -Zuständen mit Nutzung des B3-LYP-Funktionals^{222,223} durchgeführt worden.

Für den Vergleich der theoretischen Daten mit den PD-PE-Spektren sind zu den geometrieoptimierten Radikal-Anionengrundzuständen die korrelierenden adiabatischen EA-Werte und zu allen anderen geometrieoptimierten Neutralzuständen 32 elektronische Zustände mittels DFT/MRCI-Methode¹⁷⁶ berechnet worden. Die α -Oligothiophene mit gerader Anzahl von Monomereinheiten (2T, 4T und 6T) besitzen bei ihrer Gleichgewichtsstruktur eine C_{2h} -Symmetrie. Für eine detaillierte Beschreibung der technischen Parameter kann z.B. die frühere Arbeit²²⁴ am Monothiophen herangezogen werden.

Die Ergebnisse der theoretischen Berechnungen sind in den folgenden vier Tabellen zusammengefasst und werden in Teilkapitel 4.1.3 mit theoretischen Werten anderer Gruppen und experimentellen Ergebnissen verglichen.

Aus der Auswahlregel der erlaubten Ein-Photon-Ein-Elektron-Anregung bei der Anionen-PD-PES (vgl. Kapitel 2.3.2 und 2.4.2) folgt, dass ausschließlich Übergänge zu Einzellochzuständen möglich sind^{8,9}. Tabelle 2 führt für jeden neutralen, elektronischen Zustand vom 2T bis zum 6T die quadrierten DFT/MRCI-Konfigurationskoeffizienten des Ein-Elektron-Übergangs an der Anionengrundzustandsgeometrie auf. Die Tabelle gibt eine Übersicht über die nötigen Änderungen der Elektronenkonfiguration, um vom Anionengrundzustand in die neutralen Zustände zu gelangen. Die möglichen Ein-Elektron-Übergänge sind mit einem Stern markiert, so dass die maximal erreichbare Übergangsstärke vom Anion ersichtlich wird. Wie erwartet, kann die D_{0^-} zu S_0 -Anregung durch Entfernung des zusätzlichen Elektrons aus dem LUMO mit einem hohen Beitrag (95% im 2T und 87% im 6T) ablaufen. Gleiches gilt für die Übergänge vom D_0 zum T_1 und S_1 , bei denen jeweils nur ein Elektron mit unterschiedlicher Spinorientierung aus dem HOMO entfernt werden muss. Alle diese Anregungen sollten folglich ein hohes Übergangsmoment haben. Im Gegensatz dazu haben die T_2 -Zustände mit 37% im 2T und 35% im 6T einen geringeren Einzellochcharakter bzw. besitzen Elektronen-

konfigurationsanteile, die vom Anion nicht durch eine Ein-Elektron-Anregung zugänglich sind, weshalb die entsprechenden Anregungen schwächer und die PD-PE-Signale weniger intensiv erscheinen sollten. Ähnlich verhalten sich die Quadrate der Elektronenkonfigurationsanteile des S_2 -Zustands (anregbar mit 25% im 2T und 16% im 6T) und der T_3 - bzw. T_4 -Zustände, die noch geringere vorausgesagte Signalstärken aufweisen.

An dieser Stelle kann zusammengefasst werden, dass die PD-PES einen verhältnismäßig effizienten und direkten Zugang zu den neutralen, unteren angeregten Zuständen ermöglicht. Für die höher angeregten Zustände werden deutlich kleinere PD-PE-Signale auf Grund schwächerer Übergangsmomente erwartet und das Auffinden der Übergänge erweist sich als deutlich schwieriger.

Tabelle 2 - Berechnete, quadrierte DFT/MRCI-Koeffizienten der Ein-Elektron-Anregungen aus dem Anion

Die Ein-Elektron-Koeffizienten an der Anionen Grundzustandsgeometrie geben den Anteil der Ein-Elektron-Anregungen an, der nötig ist, um durch eine Photoionisation vom Anionen Grundzustand zum jeweiligen neutralen Elektronenzustand zu gelangen. Mit * sind die Konfigurationen markiert, die durch eine Lochbildung (eine einfache Ionisation) vom Anionen Grundzustand erreicht werden können. Mit † markierte Zustände weisen eine Konfiguration auf, die vom Anionen Grundzustand aus nur durch eine Ein-Photon-Zwei-Elektronen-Anregung erreicht werden würden und deshalb übergangsverboten sind. Der Exponent ⁺¹ bedeutet eine Erhöhung der Elektronenzahl um 1 und der Exponent ⁻¹ eine Reduktion der Elektronenzahl um 1. (mit L = LUMO, H = HOMO, L + 1 = erstes Orbital oberhalb des LUMOs, etc.)

	2T	3T	4T	5T	6T
S ₀	* 0,95 L ⁻¹	* 0,93 L ⁻¹	* 0,90 L ⁻¹	* 0,88 L ⁻¹	* 0,87 L ⁻¹
S ₁	* 0,90 H ⁻¹	* 0,89 H ⁻¹	* 0,87 H ⁻¹	* 0,84 H ⁻¹	* 0,81 H ⁻¹
S ₂	† 0,30 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ † 0,24 H ⁻² L ⁺¹ * 0,15 (H-3) ⁻¹ * 0,10 (H-1) ⁻¹	† 0,31 H ⁻² L ⁺¹ † 0,26 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,17 H ⁻¹	† 0,30 H ⁻² L ⁺¹ † 0,23 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,17 (H-1) ⁻¹	† 0,27 H ⁻² L ⁺¹ † 0,20 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,17 (H-1) ⁻¹	† 0,25 H ⁻² L ⁺¹ † 0,18 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,16 (H-1) ⁻¹
T ₁	* 0,89 H ⁻¹	* 0,85 H ⁻¹	* 0,81 H ⁻¹	* 0,77 H ⁻¹	* 0,72 H ⁻¹
T ₂	† 0,51 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,37 (H-3) ⁻¹	† 0,50 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,35 (H-3) ⁻¹	† 0,46 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,36 (H-1) ⁻¹	† 0,44 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,36 (H-1) ⁻¹	† 0,41 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,35 (H-1) ⁻¹
T ₃	* 0,81 (H-1) ⁻¹	* 0,50 (H-3) ⁻¹ * 0,17 (H-1) ⁻¹	† 0,35 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+2) ⁺¹ † 0,26 (H-1) ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,16 (H-6) ⁻¹	† 0,33 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+2) ⁺¹ † 0,26 (H-1) ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,16 (H-2) ⁻¹	† 0,30 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+2) ⁺¹ † 0,26 (H-1) ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,20 (H-2) ⁻¹
T ₄	* 0,74 (H-2) ⁻¹	† 0,35 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+3) ⁺¹ † 0,22 (H-1) ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹ * 0,21 (H-5) ⁻¹	* 0,28 (H-1) ⁻¹ * 0,21 (H-2) ⁻¹ † 0,19 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹	* 0,35 (H-1) ⁻¹ † 0,27 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹	† 0,25 H ⁻¹ L ⁻¹ (L+3) ⁺¹ † 0,21 (H-1) ⁻¹ L ⁻¹ (L+2) ⁺¹ † 0,17 (H-2) ⁻¹ L ⁻¹ (L+1) ⁺¹

Die berechneten, vertikalen Übergangsenergien bei der nicht planaren S_0 -Zustandsgeometrie sind in Tabelle 3a aufgelistet. Qualitativ stimmen diese Ergebnisse mit den Literaturrechnungen von *Fabiano et al.*²¹² und *Rubio et al.*²¹⁴ mit dem T_2 - unterhalb des S_1 -Zustands für alle α -Oligothiophene größer als 2T und mit der für größere Kettenlängen steigenden T_2 - S_1 -Energiedifferenz überein. Beim 2T liegen der T_2 - und der S_1 -Zustand nahezu isoenergetisch. Die eingeklammerten Zahlen zeigen die Energieverschiebung zu einer planaren S_0 -Geometrie an. Die Beträge dieses Wertes werden für wachsende Kettenlängen kleiner, was die Tatsache zeigt, dass die angeregten Zustände planar sind (außer in 2T). Anhand dieser Ergebnisse ist die zunehmende Planarität der S_0 -Zustände mit der Kettenlänge erkennbar.

Tabelle 3 - Berechnete DFT/MRCI vertikale Anregungsenergien (in eV) bezogen auf den neutralen Grundzustand bei verschiedenen Geometrien

Die in Klammern stehenden Werte sind die Energiedifferenzen (in eV) der Zustandsenergie zwischen der planaren und der nicht planaren Grundzustandsgeometrie. Negative Werte bedeuten, dass die Anregungsenergien bei der planaren Struktur vom S_0 geringer ist als in der geringfügig verdrehten Minimumstruktur. Auf Grund der Geometrie der planaren, angeregten Zustände müssen die S_0 -Zustände mit zunehmender Kettenlänge planarer werden.

a) bei der nicht planaren, neutralen Grundzustandsgeometrie

	2T	3T	4T	5T	6T
S_1	¹ B 4,18 (-0,17)	¹ A" 3,40 (-0,17)	¹ B 2,87 (-0,03)	¹ A" 2,60 (-0,03)	¹ B 2,40 (-0,02)
S_2	¹ A 4,81 (-0,23)	¹ A' 3,98 (-0,15)	¹ A 3,28 (-0,04)	¹ A' 2,92 (-0,05)	¹ A 2,66 (-0,04)
T_1	³ B 2,78 (-0,19)	³ A" 2,22 (-0,14)	³ B 1,82 (-0,01)	³ A" 1,66 (-0,02)	³ B 1,56 (-0,03)
T_2	³ A 3,72 (-0,03)	³ A' 2,98 (-0,06)	³ A 2,41 (-0,01)	³ A' 2,10 (-0,03)	³ A 1,88 (-0,02)
T_3	³ A 4,17 (-0,08)	³ A" 3,71 (-0,03)	³ B 3,11 (0,00)	³ A" 2,66 (-0,02)	³ B 2,35 (-0,02)
T_4	³ B 4,20 (-0,01)	³ A' 3,88 (-0,08)	³ A 3,58 (0,00)	³ A' 3,23 (-0,01)	³ A 2,84 (-0,02)

b) bei der *Anionengrundzustandsgeometrie*

	2T	3T	4T	5T	6T
S ₁	¹ B _u 3,61	¹ B ₁ 2,93	¹ B _u 2,54	¹ B ₁ 2,28	¹ B _u 2,11
S ₂	¹ A _g 4,26	¹ A ₁ 3,29	¹ A _g 2,73	¹ A ₁ 2,38	¹ A _g 2,16
T ₁	³ B _u 2,14	³ B ₁ 1,70	³ B _u 1,46	³ B ₁ 1,32	³ B _u 1,24
T ₂	³ A _g 3,56	³ A ₁ 2,72	³ A _g 2,22	³ A ₁ 1,90	³ A _g 1,69
T ₃	³ A _g 3,87	³ A ₁ 3,61	³ B _u 3,00	³ B ₁ 2,53	³ B _u 2,21
T ₄	³ B _u 4,00	³ B ₁ 3,64	³ A _g 3,36	³ A ₁ 3,07	³ A _g 2,74

Die aktuellen Berechnungen bestätigen die Geometrieänderung zwischen dem S₀ und den angeregten Zuständen, die bereits in früheren Publikationen^{212,214} vorgestellt wurden. Die C=C Doppelbindungen werden bei der elektronischen Anregung gestreckt und die C-C Einfachbindungen verkürzt.

Tabelle 3b) beinhaltet die vertikalen Anregungsenergien bei der Anionengeometrie des D₀. Sie zeigt im Vergleich mit Tabelle 3a) eine erhebliche Verschiebung der Anregungsenergien zu geringeren Werten. Dies bedeutet, dass die Anionengeometrie näher an der neutralen, angeregten Zustände als an der des neutralen Grundzustands liegt.

Die neutralen, adiabatischen Übergangsenergien und die experimentellen Energien der angeregten, neutralen Zustände sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Der Vergleich von Experiment und Theorie zeigt eine deutliche Abweichung der theoretischen Daten zu kleineren Werten. Diese Unterschiede sollen in Kapitel 4.1.3 näher diskutiert werden. Die Energiedifferenz zwischen den vertikalen (bei planarer Grundzustandsenergie) und den adiabatischen Werten ΔE_{v-a} sinkt systematisch mit der Kettenlänge. Dies bedeutet für die längeren α -Oligothiophene, dass die Geometrieunterschiede zwischen dem nahezu planaren Grundzustand und den angeregten Zuständen kleiner werden. Dieser Umstand wirkt sich

insbesondere auf die C-C-Bindungslängen aus. Denn bis auf die des 2T sind alle angeregten Zustände planar.

Tabelle 4 - Berechnete DFT/MCRI-Werte der adiabatischen Anregungsübergänge bezogen auf den neutralen Grundzustand S_0 bei nicht planarer Geometrie des S_0 -Zustands

Die Tabelle beinhaltet die mit DFT/MRCI berechneten adiabatischen Anregungsenergien E_{ad} der unteren, angeregten Zustände, die experimentellen Werte E_{ex} und die Differenzenergie zwischen den adiabatischen und den vertikalen Werten ΔE_{v-a} (Alle Werte sind in eV angegeben). ΔE_{v-a} ist ein Maß für die Geometrierverschiebung des jeweiligen Zustands zum neutralen Grundzustand. Diese Werte nehmen mit zunehmender Kettenlänge ab, ein Beleg dafür, dass die angeregten Zustände mit steigender Kettenlänge dem Grundzustand immer ähnlicher werden. (weitere Ausführung siehe Text)

	2T	3T	4T	5T	6T
$E_{ad}(S_1)$	1B_u 3,68	1B_1 3,00	1B_u 2,62	1B_1 2,36	1B_u 2,19*
$E_{ex}(S_1)$	3,86	3,31	3,02	2,87	2,76
$\Delta E_{v-a}(S_1)$	0,50	0,40	0,25	0,24	0,21
$E_{ad}(T_1)$	3B_u 2,18	3B_1 1,74	3B_u 1,52	3B_1 1,38	3B_u 1,30
$E_{ex}(T_1)$	2,32	1,90	1,75	1,67	1,58
$\Delta E_{v-a}(T_1)$	0,60	0,48	0,30	0,28	0,26
$E_{ad}(T_2)$	3A 3,37	$^3A'$ 2,75	3A 2,25	$^3A'$ 1,94	3A 1,74
$E_{ex}(T_2)$	unbestimmt	2,99	2,56	2,31	2,21
$\Delta E_{v-a}(T_2)$	0,35	0,23	0,16	0,16	0,14

Eine ausführliche Diskussion der theoretischen und experimentellen Daten im Vergleich zueinander und zu Literaturwerten folgt in Kapitel 4.1.3.

4.1.2 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Anionen-PD-PES-Experiments an den α -Oligothiophenen 2T bis 6T gezeigt und diskutiert. Anhand des PD-PE-Spektrums des 6T (Abbildung 33) wird zunächst exemplarisch besprochen, wie die Spektren aus verschiedenen Teilspektren, die mit unterschiedlichen Wellenlängen aufgezeichnet wurden, entstehen und wie die Energieskala des neutralen Moleküls gewonnen werden kann. Zudem wird die Interpretation des PD-PE-Spektrums von 6T detailliert ausgeführt. Im Anschluss folgt die gemeinsame Darstellung aller fünf Spektren (2T bis 6T), ihr Vergleich und ihre Diskussion. Der Grund, weshalb mit dem Spektrum des 6T begonnen wird, ist die Übersichtlichkeit der einzeln separierten, elektronischen Zustände.

- **Anionen-PD-PE-Spektrum von Sexithiophen**

Abbildung 33 zeigt das PD-PE-Spektrum des Sexithiophens, das sich aus verschiedenen Teilspektren zusammensetzt. In Kapitel 2.4.1 ist anhand der Formel 19 gezeigt worden, dass die Auflösung der PE-Spektren wegen Dopplerverbreiterungen durch die vektorielle Addition der Elektronen- und Anionengeschwindigkeiten begrenzt wird. Um die PD-PE-Spektren mit maximal möglicher Auflösung präsentieren zu können, ist neben apparativen Maßnahmen zur Reduktion der Ionengeschwindigkeit (siehe Kapitel 3.5.1) ebenfalls die Verringerung der Photonenenergie - und damit verbunden die Elektronenüberschussenergie - notwendig. Aus diesem Grunde werden für eine Substanz Spektren mit verschiedenen Photonenenergien aufgezeichnet. Bei der anschließenden Auswertung wird ein Gesamtspektrum aus mehreren Teilspektren mit der für den Energiebereich besten Auflösung zusammengesetzt. Die Flächenintegrale der einzelnen spektralen Strukturen werden bei dieser Prozedur erhalten. Die Verteilung der Intensitäten wird dadurch auf das Gesamtspektrum übertragen. Die Grenzen, an denen die Teilspektren aneinander

gesetzt werden, weisen zur eindeutigeren Kennzeichnung eine Lücke auf und werden durch einen Pfeil markiert. Das PD-PE-Spektrum des 6T wurde mit den PD-Laserwellenlängen 532 nm (Energiebereich von 0 eV bis 2,0 eV), 355 nm (Bereich von 2,0 eV bis 3,25 eV) und 266 nm (Bereich von 3,25 eV bis Ende) aufgenommen. Das komplette Spektrum der 266 nm Messung (hier nicht abgebildet) diente bei der Auswertung als Maßstab der Übergangintensitäten der tiefer liegenden, elektronischen Zustände (S_0 und T_1) und konnte im Vergleich der Teilspektren genutzt werden, um Messartefakte wie beispielsweise anionenangeregte Zustände²²⁵ oder energie- verfälschende Störfelder auszuschließen. Die Genauigkeit der experimentellen Intensitäten kann nach Vergleich der Teilspektren mit ca. 20% angegeben werden. Die experimentellen Intensitäten sind jedoch noch von der Elektronenüberschussenergie beeinflusst: Übergänge, die mit geringer Elektronenüberschussenergie aufgezeichnet werden, besitzen geringere Intensitäten als Übergänge, die mit höherer Überschussenergie aufgezeichnet werden.

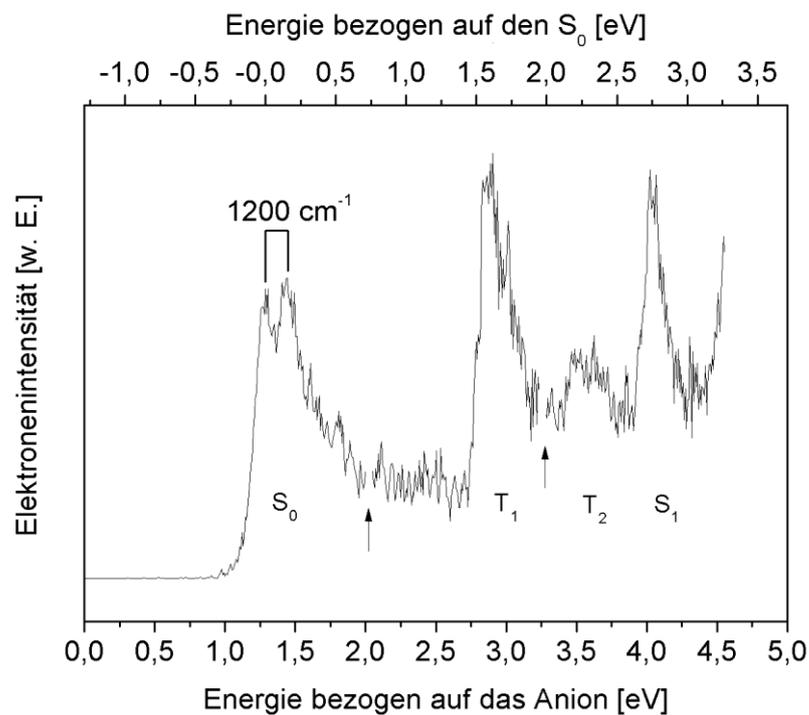


Abbildung 33 - PD-PE-Spektrum von Sexithiophen (6T)

Das PD-PE-Spektrum des Sexithiophen-Anions zeigt die Übergänge zu den Zuständen S_0 , T_1 , T_2 und S_1 . Am Beispiel dieses Spektrums soll das Zusammensetzen des Gesamtspektrums aus Teilspektren und die Lage der Achse der Neutralenergien erläutert werden. Die Spektren sind zur Auflösungserhöhung aus verschiedenen Teilspektren zusammengesetzt. Die Schnittstellen werden hierbei mit Pfeilen gekennzeichnet. Die Teilspektren wurden mit den Anregungswellenlängen 532 nm, 355 nm und 266 nm aufgenommen. Normalerweise sind Anionen-PD-PE-Spektren auf den Anionen Grundzustand D_0 bezogen. Sie können aber für einen besseren Vergleich mit Daten aus optischen Spektren durch Subtraktion der EA auch auf den neutralen Grundzustand S_0 bezogen werden. Zur Verdeutlichung des Unterschiedes sind in diesem Spektrum beide Skalierungen eingetragen (oben bezogen auf den neutralen S_0 und unten auf den anionischen D_0). Die relativen Übergangsintensitäten zeigen eine höhere Genauigkeit als 20%. Sie hängen von der Photonenüberschussenergie und den Quadraten der Anteile der Lochkonfigurationen ab.

Es ist anzumerken, dass sich die Spektroskopie von höher angeregten Zuständen, wie z.B. der S_1 -Zustände, allgemein als kompliziert gestaltet, weil sich erstens die emittierten Elektronen auf mehrere Zustände (hier S_0 , S_1 und T_1) verteilen und somit weniger Intensität in die einzelnen, hohen Zustände fließt und zweitens mit steigender Photonenenergie der Photountergrund erheblich ansteigt. Dieser entsteht durch die Ionisation von Hintergrundgas oder dem Photoeffekt an Oberflächen. Beide Effekte zusammen verschlechtern das Signal-zu-Rauschverhältnis bei den höher angeregten, neutralen Zuständen.

Das PD-PE-Spektrum des 6T beinhaltet Übergänge vom Anion zu den Zuständen S_0 , T_1 , T_2 und S_1 . Der Anstieg am rechten Rand des Spektrums konnte durch eine Messung mit einer PD-Laserwellenlänge von 212,8 nm als reale Struktur verifiziert und vorläufig dem T_3 zugeordnet werden. Die Zugehörigkeit der Signale zu den einzelnen elektronischen Zuständen wurde mit Hilfe der theoretischen Rechnungen von Frau Prof. C. Marian (siehe Tabelle 2 und Tabelle 3) bestimmt. Wie bekannt ist, können Solvatationseffekte die UV-VIS-Lösungsmittelspektren beträchtlich rotverschieben, weshalb in dieser Arbeit in erster Linie die theoretischen Energiewerte und Intensitäten zur Zuordnung herangezogen wurden. Das Signal des dritten Übergangs ist auffällig schwach. Dies stimmt mit den Vorhersagen der Übergangintensität vom Anionengrundzustand zum T_2 -Zustand überein. Die theoretischen Rechnungen prognostizieren auf Grund der Elektronenkonfiguration des T_2 -Zustands nur einen geringen Ein-Photon-Ein-Elektron-Anregungsanteil von 35% für den Übergang aus dem Anion (vgl. Tabelle 2). Dieser Wert gibt die Signalstärken im Spektrum im Vergleich zu den Ein-Elektron-Anregungen von S_0 , T_1 und S_1 (81% (S_0), 72% (T_1) und 81% (S_1)) relativ präzise wieder. Dementsprechend wird der dritte Übergang in Abbildung 33 dem T_2 -Zustand zugeordnet. Dies wird unterstützt durch die eindeutige Reihenfolge der berechneten Energien: 1,24 eV für den T_1 , 1,69 eV für

den T_2 und 2,11 eV für den S_1 (siehe Tabelle 3b).

Für den berechneten doppelangeregten S_2 -Zustand lassen sich im PD-PE-Spektrum keine Anzeichen finden. Obwohl die Rechnungen den S_2 -Zustand nur 0,05 eV oberhalb des S_1 -Zustands ansiedeln, sagen sie für die Anregung aus dem Anion einen quadrierten Ein-Elektron-Anregungsanteil von lediglich 16% voraus, so dass das S_2 -Signal sehr gering sein sollte und möglicherweise von der Struktur des S_1 -Zustands verdeckt wird. Der Anstieg am rechten Rand stimmt mit dem berechneten Wert des T_3 überein und wird diesem zugeordnet. Die höchste PE-Auflösung von 25 meV konnte beim 2T (siehe Abbildung 34) erreicht werden, obgleich die Elektronenüberschussenergien bei anderen längeren α -Oligothiophenen vergleichbar waren. Dies deutet an, dass die Signalbreiten der elektronischen Bande bei dem 6T und den anderen längeren α -Oligothiophenen nicht allein durch die experimentelle Auflösung, sondern zusätzlich durch die Schwingungsstruktur der elektronischen Zustände beeinflusst wird. Einige niederfrequente, interne Rotationen und niederfrequente, molekulare Deformationsschwingungen liegen energetisch unterhalb der hier erreichten PE-Auflösung, weshalb vermutlich nur die Einhüllenden der niederenergetischen Schwingungen, die auf die anderen Schwingungszustände aufmoduliert sind, beobachtet werden können. Unter dieser Annahme läge die adiabatische Übergangsenergie in der Nähe des Anstiegs der spektralen Strukturen. Die genauere Betrachtung der Formeln für die Auflösung in einer magnetischen Flasche zeigt aber, dass die experimentelle Verbreiterung von Strukturen in den PD-PE-Spektren symmetrisch um die Signalposition erfolgt. Dies bedeutet, dass die linken Flanken je nach PE-Auflösung und Überschussenergie verschoben sind. Um diese Abhängigkeit so weit wie möglich zu reduzieren, wird die obere Kante des Anstiegs verwendet. Der hierbei möglicherweise entstehende Fehler betrifft primär die EA-Werte. Denn die neutralen Übergangsenergien sind Differenzen von Werten, die nach dem

gleichen Verfahren abgelesen wurden und sind damit von dieser Definition wenig betroffen. Angesichts der Verbreiterung der Spektren und der durch die Theorie vorhergesagten, leichten Geometrieänderungen im 6T kann davon ausgegangen werden, dass die oberen, vorderen Kanten der spektralen Strukturen nahe an den adiabatischen Übergängen liegen (maximal 0,1 eV oberhalb). Die schwache Abrundung am Sockel des ersten niederenergetischen, elektronischen Signals wird vermutlich durch geringe Anteile von heißen Banden (*Hot-bands*), also Übergängen aus schwingungsangeregten Zuständen des Anions, verursacht. Die Intensität dieser heißen Banden ist aber vor dem Hintergrund der hohen Wärmekapazität des 6T, bedingt durch seine 126 Normalmoden, sehr klein. Bei einer Sublimationstemperatur von 550 K in der Düse müsste die interne Energie von 6T weit über 1 eV liegen. Zusätzlich wird das Molekül bei der Ionisierung um weitere 1,25 eV aufgeheizt, so dass der geringe Anteil der *Hot-bands* am Gesamtspektrum für eine extrem effektive Kühlung der Teilchen im Überschallstrahl spricht. Die enorme, interne Schwingungsenergie kann vermutlich nur über die effiziente Kopplung der niederfrequenten Schwingungsmoden des 6T an die translatorische Zustandsdichte der N₂-Moleküle im Überschallstrahl abgeführt werden. Zusammenfassend liegt die Genauigkeit der PD-PE-Spektren für die neutralen Übergangsenergien inklusive des Ablesefehlers bei ca. ± 40 meV. Die abgelesenen EA-Werte sind möglicherweise 0,1 eV gegenüber dem adiabatischen Wert zu hoch.

Alle Strukturen, die innerhalb der elektronischen Übergänge aufgelöst werden können, sind hochfrequenten Schwingungen zuzuschreiben (siehe Abbildung 33). Im 6T ist auf den Übergang des D₀ zum S₀ eine Struktur mit 1200 cm⁻¹ Intervallen aufmoduliert. Diese Energie entspricht der C-C Streckschwingungsfrequenz. Ihr Auftreten im Spektrum wird durch die Geometrieänderung vom Anion zum Neutralen verursacht. Die im oberen Teil aufgeführten theoretischen

Berechnungen, sowie die Kalkulationen der Literatur^{212,214} bestätigen, dass sich die Bindungslängen der Einfach- und Doppelbindungen beim D_0 -zum- S_0 -Übergang verändern und deshalb eine solche hochenergetische Schwingung beim Übergang angeregt werden sollte. Die Schwingungsintensitäten werden aber nicht detaillierter mit der *Franck-Condon*-Faktoren-Analyse untersucht, weil die Übergangsmomente der Schwingungen unter Umständen durch anionenangeregte Zustände manipuliert werden²²⁵.

Der Energieabstand des S_0 -Zustands zum Anion entspricht der Bindungsenergie des zusätzlichen Elektrons, also der EA, die beim 6T $1,25 \pm 0,03$ eV beträgt. Weil im Rahmen dieser Messungen die Energiedifferenzen der neutralen Moleküle im Vordergrund stehen, wird im Folgenden die EA jeweils von den entsprechenden PD-PE-Spektren abgezogen, so dass die neue Energieskala die elektronisch angeregten Zustände auf den neutralen Grundzustand S_0 bezieht. Um dies zu veranschaulichen, sind in Abbildung 33 beide Energieskalen eingefügt. Am unteren Rand ist die Energie bezogen auf den Anionen Grundzustand (wie sie sich direkt aus der Messung ergibt) und am oberen Rand bezogen auf den S_0 -Zustand verwendet. Die Energien aller gemessenen, elektronischen Zustände sind in Tabelle 4 zusammengefasst und werden in Kapitel 4.1.3 mit den theoretischen Werten und Literaturdaten verglichen.

- **Anionen-PD-PE-Spektren der α -Oligothiophene im Vergleich**

Die PD-PE-Spektren der α -Oligothiophene von 2T bis 6T sind gemeinsam in Abbildung 34 dargestellt. Wie die obere Ansicht des 6T-Spektrums erklärt, sind die EA-Werte von den x-Achsen der jeweiligen PD-PE-Spektren abgezogen, so dass sich alle Werte auf die neutralen Grundzustände (S_0 -Positionen) der einzelnen Thiophene beziehen. Die abgezogenen EA-Werte sind in Tabelle 5 aufgelistet und sollen später genauer diskutiert werden. Die gewählte Darstellung ermöglicht es, einen direkten, bildlichen Vergleich der

Zustandsenergien zwischen den verschiedenen Kettenlängen der α -Oligothiophe herzustellen (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 5 - Berechnete (DFT/B3-LYP) und gemessene (PD-PES) EA-Werte (in eV) verglichen mit theoretischen Literaturwerten

	2T	3T	4T	5T	6T
experimentelle Werte PD-PES ^{a)}	0,075 ^{f)}	0,66	0,94	1,10	1,25
theoretische, adiabatische Werte ^{b)}	-0,04	0,61	0,99	1,25	1,43
theor., adiabatische Werte + E ₀ ^{c)}	0,08	0,73	1,10	1,35	1,53
theoretische, vertikale Werte ^{d)}	0,12	0,74	1,12	1,36	1,54
theoretische, Literaturwerte ^{e)}				1,82	

- a) Gemessene Werte dieser Arbeit (näher am adiabatischen als am vertikalen Wert)
- b) Adiabatische Theoriewerte dieser Arbeit
- c) Adiabatische Theoriewerte dieser Arbeit mit Nullpunktsenergiekorrektur
- d) Vertikale Theoriewerte dieser Arbeit mit Anionengeometrie
- e) Berechnet mit DFT (Ref.: *Alkan und Salzner, 2008*)²²⁶
- f) Erstes Signalmaximum (Literaturstelle 132: Wert am Signalsockel 0,049 meV)

Die EA des 5T liegt mit 1,10 eV nur 0,15 eV unterhalb der des 6T. Das PD-PE-Spektrum des 5T zeigt beim D₀-zum-S₀-Übergang eine überdurchschnittlich hohe Aktivität der C-C Streckschwingung. Dies kann mittels theoretischer Vorhersagen und Kontrollmessungen mit anderen PD-Laserenergien in erster Linie auf einen resonanten Anionenzustand zurückgeführt werden. Die berechneten Strukturen der α -Oligothiophene prognostizieren für die längeren Kettenlängen zunehmend geringere Geometrieänderungen bei elektronischer Anregung (vgl. Tabelle 3a), weshalb im Gegensatz zum experimentellen Ergebnis kaum Schwingungsaktivität vorliegen sollte. Abgesehen von diesen Intensitätsabweichungen und einer leichten Verschiebung der angeregten Zustände zu höheren Energien ist das

5T-Spektrum bezüglich der Energiepositionen und der Signalintensitäten dem Spektrum des 6T sehr ähnlich. Die Signalstärken des T_1 , T_2 und S_1 besitzen das Verhältnis 1 : 0,4 : 0,8 und stimmen qualitativ mit den berechneten Quadraten der Ein-Elektron-Anregungsanteile (0,72 : 0,36 : 0,84, vgl. Tabelle 2), unter Berücksichtigung der Einschränkung, dass höhere Zustände auf Grund der geringeren Elektronenüberschussenergie immer sinkende Intensitäten aufweisen, überein. Der Signalanstieg am rechten Rand kann wie beim 6T unter Vorbehalt dem T_3 -Zustand zugeordnet werden. Zwar stimmt die energetische Lage mit der Berechneten überein, aber die Intensität des Übergangs ist im Vergleich zur Theorie zu hoch.

Die PD-PE-Spektren des 2T, 3T und 4T sind im Vergleich zur Literatur¹³² mit besonderer Aufmerksamkeit auf die energetisch höheren, elektronischen Zustände erneut aufgenommen worden. Die Spektren dieser Arbeit wurden selbst bei der Verwendung von Photonen mit der Wellenlänge von 266 nm untergrundfrei und mit einer hohen Zählrate aufgezeichnet, weshalb die Qualität der Spektren erheblich hochwertiger ist als die der Vorausgegangenen¹³². Die EA der α -Oligothiophene sinkt mit kleineren Kettenlängen stetig: 0,94 eV (4T), 0,66 eV (3T) und 0,075 eV (2T). Wie erwartet, verschiebt sich die Energie der angeregten Zustände mit abnehmender Kettenlänge zu höheren Beträgen. Die Werte der neutralen Zustandsenergien werden aus den Differenzen der jeweiligen ersten Signalmaxima zu denen des S_0 berechnet (siehe Tabelle 4 und Tabelle 5). Sie unterscheiden sich geringfügig von den früher mit der PD-PES-Methode publizierten Werten, bei welchen der erste Anstieg (am Fuß) zum Ablesen verwendet wurde. Für das 4T und das 3T sinken die Übergangsintensitäten der beiden oberen elektronischen Zustände in Relation zu dem unverändert intensiven T_1 -Zustand überproportional schnell ab. Diese Beobachtungen lassen sich nicht durch die berechneten Übergangsintensitäten für T_1 , T_2 und S_1 erklären. Sie sollten sich für

das 4T wie 0,81 : 0,36 : 0,87 und für das 3T wie 0,85 : 0,35 : 0,89 verhalten. Ein Grund für die Intensitätsverzerrung in den PD-PE-Spektren könnte neben den geringeren Elektronenüberschussenergien die Beteiligung eines angeregten Zustands des Anions sein. Seine Elektronenkonfiguration könnte bevorzugt das Elektron in den S_0 und T_1 emittieren lassen. Solche angeregten Zustände in Anionen sind bei der Untersuchung höher liegender, neutraler Zustände ein prinzipielles Problem für die PD-PES. Die Intensitätsverteilung der Spektren kann daher nur bewertet werden, wenn sie wellenlängenunabhängig und deutlich unterschiedlich ist.

Weil bei den dritten und vierten Übergängen des 4T und des 3T die Signalpositionen und damit die Energetik der Zustände die Tendenzen von 5T und 6T fortsetzen und an den von der Theorie erwarteten Stellen liegen, werden sie den T_2 - und S_1 -Zuständen zugeordnet. Die experimentellen Signalhöhen entsprechen qualitativ den Vorhersagen und untermauern somit diese Zuordnung. Folglich wird bei beiden Spektren von 3T und 4T der T_2 unterhalb des S_1 -Zustands eingeordnet. Diese neue Zuordnung unterscheidet sich von der, die in der Literatur beschrieben ist¹³². Ursprünglich wurden dort die T_2 - und S_1 -Zustände auf der Basis von Lösungsmittelspektren identifiziert. Die neue Zuordnung bestätigt die Berechnungen von *Fabiano et al.*²¹² und *Rubio et al.*^{214,215}, die ebenfalls den T_2 -Zustand unterhalb des S_1 ansiedeln. Als Konsequenz liegen die aktuellen Gasphasenwerte des T_2 bzw. S_1 für 4T bei 2,56 eV bzw. 3,02 eV und für 3T bei 2,99 eV bzw. 3,31 eV.

Der Grundzustand des 4T konnte wegen seiner Lage zum Anion nicht vollständig mit 1064 nm PD-Laserenergie aufgezeichnet werden. Mit der nächst möglichen Wellenlänge des Nd:YAG (532 nm) wurde ein angeregter Zustand des Anions getroffen, weshalb in den verwertbaren Spektren der S_0 mit einer noch höheren Überschussenergie (355 nm) und einer entsprechend niedrigen Auflösung gemessen

wurde. Das S_0 -Spektrum ist daher nicht schwingungsaufgelöst, wird aber sehr wahrscheinlich auch durch die C-C-Streckschwingung verbreitert sein (vgl. andere PD-PE-Spektren der α -Oligothiophene). Eine entsprechende Schwingung von 1478 cm^{-1} ist in Fluoreszenzspektren von 4T in Tetradecan bei 4,2 K gefunden worden¹⁹³. Die gemessene S_0 - T_1 -Energiedifferenz von 1,75 eV stimmt ebenfalls gut mit dem Wert der Festkörperuntersuchung aus der Literatur überein¹⁹⁴. Die S_1 -Energien aus dem Lösungsmittel (2,75 eV^{183,190}), der Matrix (2,751 eV¹⁹³) und der "ab initio"-Rechnung (2,72 eV) sind jedoch zur Gasphase deutlich rotverschoben.

Die EA des 2T liegt bei 0,079 eV für das Signalmaximum und bei 0,049 eV für den Fuß des Anstiegs. Dieser Wert ist für ein valenzgebundenes Elektron sehr gering und erschwert bei der Anionenbildung die effiziente Elektronenanlagerung, so dass das Anionensignal sehr klein ist. Auf Grund dieses Mangels an anionischem Ausgangsmaterial und dem relativ geringen, optischen Anregungsquerschnitt ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des 2T-Spektrums erheblich niedriger als bei den längeren Oligothiophenen. Das PE-Spektrum des Bithiophens wurde mit 1064 nm, 355 nm und 266 nm als PD-Energien aufgenommen (siehe Pfeile in Abbildung 34). Das Gesamtspektrum ist ebenfalls um die EA verschoben, so dass die neutralen Zustände mit denen der restlichen Spektren verglichen werden können. Die ersten beiden elektronischen Zustände sind wieder dem S_0 und dem T_1 zugeordnet. Der schrittweise Anstieg oberhalb des T_1 -Zustands beginnt bei 3,83 eV und zeigt eine kompakte, unaufgelöste Struktur, die eine zweite Stufe bei 4,33 eV aufweist. Um sicherzustellen, dass dieser zweite Anstieg echt und nicht messartefakt-behaftet ist, wurde das Teilspektrum mehrfach gemessen und dabei darauf geachtet, dass kein Untergrund vorhanden ist. Die hochenergetischen Strukturen des 2T in Abbildung 34 stellen sich erheblich deutlicher und schärfer als im Vorgänger-

spektrum dar, das mit Photountergrund aufgezeichnet und mit anschließender Subtraktion des Untergrundes korrigiert wurde¹³². Das 2T-Spektrum sollte auf Grund der Aussagen von *Kohler et al.*¹⁹³, wegen der effizienten Überschallkühlung und der niedrigen Isomerisierungsbarriere vom cis zum trans, keine Superposition der cis- und trans-Konformere beinhalten. Die Teilstrukturen der elektronischen Übergänge sollten daher vollständig auf Schwingungen zurückzuführen sein.

Der energetische S_0 - T_1 -Abstand beträgt $2,32 \pm 0,04$ eV (siehe Tabelle 4) und stimmt hervorragend mit den Literaturwerten aus dem Kristall (2,26 eV)¹⁹⁴ und der Ethanolmatrix bei 77K (2,25 eV)¹³² überein. Die Struktur des T_1 -Zustands zeigt einen zweiten Signalanstieg mit einem Abstand von 1470 ± 100 cm^{-1} , der von niederfrequenten Inter-Ring-Biegeschwingungen und Torsionsschwingungen (100 cm^{-1} ¹⁹⁶ und 135 cm^{-1} ²²⁷) verbreitert wird. Berechnungen zeigen, dass die zentralen Signalabstände einer Ringatembewegung mit C=C-Gerüstschwingung entsprechen (S_1 (theoretisch): 1454 cm^{-1})²²⁸. Strukturen mit vergleichbarer Energie (1470 cm^{-1} und 1570 ± 100 cm^{-1}) treten auch beim S_0 -Zustand im PD-PE-Spektrum auf und haben einen ähnlichen Schwingungscharakter (S_0 (exp.): 1467 cm^{-1} und 1571 cm^{-1})²²⁷.

Das letzte Teilspektrum des 2T ist mit 266 nm PD-Energie gemessen worden und zeigt, wie oben erwähnt, eine kompakte, nicht einzeln differenzierbare Stufenstruktur mit starken Signalfluktuationen. Die theoretischen Berechnungen sagen für diesen Energiebereich voraus, dass dort die Zustände T_2 , S_1 , T_3 und T_4 liegen (vertikale Übergangsennergien S_1 mit 4,01 eV, T_2 mit 3,75 eV, T_3 mit 4,09 eV und T_4 mit 4,19 eV). Abgesehen vom T_2 weisen alle genannten Zustände eine relativ hohe Ein-Elektron-Anregungswahrscheinlichkeit auf (S_1 mit 90%, T_2 mit 37%, T_3 mit 89% und T_4 mit 74%). Eine Überlagerung dieser Zustände kann infolge der geringen Energieunterschiede erwartet werden. Eine Identifizierung der einzelnen Zustände ist allein

aus den Daten des PD-PE-Spektrums nicht möglich. Mit Hilfe der Gasphasenmessung (3,857 eV)¹⁹⁶ kann der Anstieg der Struktur im PD-PE-Spektrum dem Übergang zum S_1 zugeschrieben werden. Die Position des T_2 -Zustands kann auf Grund seiner geringen Signalhöhe aus dem PD-PE-Spektrum nicht ermittelt werden.

Die Frage ist nun, welchen Beitrag der T_2 -Zustand zum schnellen ISC leistet. Um diesen Übergang zwischen den Wellenfunktionen der Zustände S_1 und T_2 zu ermöglichen, muss die Symmetrie des Moleküls gestört werden. Für eine solche Störung der molekularen Struktur muss das System verdreht werden, um die außergewöhnlichen ISC-Raten des 2T erklären zu können. Die theoretischen Arbeiten für dieses Projekt haben eine leicht verdrehte Molekülform im Grundzustand für das 2T und mit abnehmender Tendenz für die länger werdenden α -Oligothiophene festgestellt. Bei dem sich hieraus ergebenden Mechanismus wird durch die interne Torsion des Moleküls zunächst der T_2 aus dem S_1 bevölkert und nach interner Relaxation seine Besetzung an den T_1 durch IC übertragen.

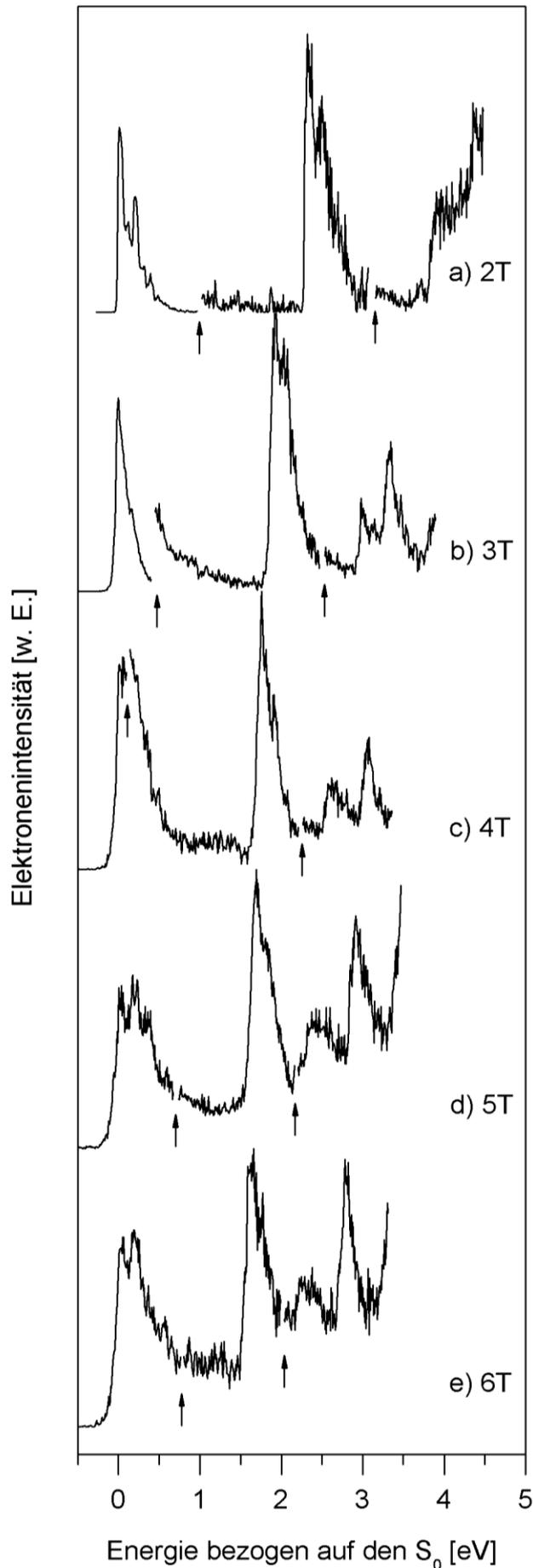


Abbildung 34 - Die PD-PE-Spektren der Reihe vom 2T bis zum 6T

Die Abbildung zeigt die PD-PE-Spektren der α -Oligothiophen-Reihe vom 2T bis zum 6T. Um die Spektren besser vergleichen zu können, sind sie jeweils auf den neutralen Grundzustand bezogen. Hierzu wurde die EA von 0,075 eV (2T), 0,66 eV (3T), 0,94 eV (4T), 1,10 eV (5T) und 1,25 eV (6T) bei den x-Achsen der einzelnen Spektren subtrahiert. Die Pfeile markieren Stoßstellen, an denen die Spektren zur Auflösungsverbesserung aus Teilspektren unterschiedlicher Anregungswellenlängen (1064 nm, 355 nm und 266 nm bei 2T bis 4T sowie 532 nm, 355 nm und 266 nm bei 5T und 6T) zusammengesetzt wurden. Die geringeren T_2 -Intensitäten stimmen mit den vorhergesagten Übergangsintensitäten für die Ein-Elektron-Anregungen überein. Beachtenswert sind die Verschiebungen der Zustandsenergien und die hohe Komplexität des 2T-Spektrums.

4.1.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die aus den Anionen-PD-PE-Spekten bestimmten T_1 -Energien zeigen eine exzellente Übereinstimmung mit den Messungen im Lösungsmittel und im Kristall, sowie mit den vorhergesagten theoretischen Werten (siehe Tabelle 6). Die Theorie unterschätzt geringfügig die Übergangenergien, was bei den längeren α -Oligothiophenen stärker ins Gewicht fällt. Diese Tendenz kann erklärt werden durch die Überschätzung der Mehrfachanregungen bei der DFT/MRCI-Methode, wie bereits bei den Carotinen²²⁹ und anderen linearen Polyenen²³⁰ gefunden wurde. Generell stimmen jedoch die theoretischen Werte qualitativ mit den experimentell ermittelten Daten überein. Insbesondere die im Folgenden besprochenen Tendenzen (Steigungen in Abbildung 35) der Zustände in Relation zur Kettenlänge und die daraus entstehenden Kreuzungspunkte werden zutreffend wiedergegeben.

Tabelle 6 - Vergleich der experimentellen und theoretischen T_1 -Energien mit Referenzen aus der Literatur (in eV)

	2T	3T	4T	5T	6T
Experimentelle Werte (s.o.) ^{a)}	2,32	1,90	1,75	1,67	1,58
Experiment Kalorim. Spek. de Melo et al. ^{b)}	2,232	1,926	1,800	1,718	-
Experiment im Kristall P. Landwehr et al. ^{c)}	2,260	1,881	1,667	1,581	-
Experiment in Ethanol Rentsch et al. ^{d)}	2,25	-	-	-	-
Theoretische Werte (s.o.) $E_{ad}(T_1)$ ^{e)}	³ B _u 2,18	³ B ₁ 1,74	³ B _u 1,52	³ B ₁ 1,38	³ B _u 1,30
Theorie Fabiano et al. ^{f)}	2,49	2,06	1,85	1,74	-
Theorie E_{ad} Rubio et al. ^{g)}	2,74	2,00	1,65	-	-

- a) Vorderstes Maximum der kalten Bande im PD-PE-Spektrum (E_{ad})
- b) Anstiegswerte aus der *Kalorimetrischen Spektroskopie*²⁰⁹
- c) Triplett-Triplett-Annihilation und Fluoreszenz-Messungen¹⁹⁴
- d) Phosphoreszenz in Ethanol¹³²
- e) Adiabatische Werte berechnet mit der DFT/MRCI Methode
- f) Berechnet mit der CC2-Methode: Vertikale Werte an der Anionen-geometrie gerechnet (entspricht neutralen, angeregten Zuständen)²¹²
- g) Berechnet mit der CASPT2-Methode: Adiabatischer Wert beim 2T, bei 3T und 4T Werte an der planaren Grundzustandsgeometrie S_0 gerechnet^{214,215}
(Anmerkung: Erstmalige Berechnung für 2T durch *Rubio et al.*: 3,74 eV als T₃- und 4,03 eV als T₄-Wert)²¹⁴

Ähnlich wie bei den T₁-Energien stimmen auch die aus der Anionen-PD-PES bestimmten S₁-Werte mit den Vergleichswerten aus der Literatur in der Lösung, der Matrix und beim 2T in der Gasphase überein.

Tabelle 7 - Vergleich der experimentellen und theoretischen S_1 -Energien mit Referenzen aus der Literatur (in eV)

	2T	3T	4T	5T	6T
Experimentelle Werte (s.o.) ^{a)}	3,86	3,31	3,02	2,87	2,76
Experiment Kalorim. Spek. de Melo et al. ^{b)}	3,71	3,17	2,86	2,69	2,55
Experiment Gasphase/Matrix LIF, Kohler ^{c)}	3,86	3,08	2,76	-	-
Experiment in Rentsch et al. ^{d)}	3,65	3,10	2,75	2,58	2,46
Theoretische Werte (s.o.) $E_{ad}(S_1)$ ^{e)}	¹ B _u 3,68	¹ B ₁ 3,00	¹ B _u 2,62	¹ B ₁ 2,36	¹ B _u 2,19*
Theorie Fabiano et al. ^{f)}	3,88	3,24	2,88	2,66	
Theorie E_{ad} Rubio et al. ^{g)}	4,22	3,13	2,74		

- a) Vorderstes Maximum der kalten Bande im PD-PE-Spektrum (E_{ad})
- b) Anstiegswerte der Absorptionsmessung in Dioxan²⁰⁹
- c) 2T gemessen als trans-Konformer in der Gasphase mit LIF¹⁹², 3T und 4T gemessen und gemittelt bei 4,2 K in Tetradecan^{192,193}
- d) Anstiegswerte der Absorptionsmessung in Dioxan¹⁸¹
- e) Adiabatische Werte berechnet mit der DFT/MRCI-Methode
- f) Berechnet mit der CC2-Methode: Vertikale Werte an der Anionengeometrie gerechnet (entspricht neutralen, angeregten Zuständen)²¹²
- g) Berechnet mit der CASPT2-Methode: Adiabatischer Wert beim 2T, bei 3T und 4T Werte an der planaren Grundzustandsgeometrie S_0 gerechnet^{214,215} (Anmerkung: Erstmalige Berechnung für 2T durch Rubio et al.: 3,74 eV als T₃- und 4,03 eV als T₄-Wert)²¹⁴

Einige der T₂-Werte konnten zum ersten Mal aufgezeichnet werden, weshalb kaum experimentelle Vergleichswerte aus der Literatur bekannt sind. Der

Vergleich mit den theoretischen Literaturwerten und den eigenen Theoriewerten stützt die hier getroffene Einreihung der T₂-Übergänge unter den S₁-Zuständen (siehe Tabelle 4). Es ist deshalb naheliegend, dass der T₂-Zustand essentiell an der Photophysik in α-Oligothiophenen beteiligt ist (weitere Ausführungen siehe unten).

Tabelle 8 - Vergleich der experimentellen und theoretischen T₂-Energien mit Referenzen aus der Literatur (in eV)

	2T	3T	4T	5T	6T
Experimentelle Werte (s.o.) ^{a)}	unbestimmt	2,99	2,56	2,31	2,21
exp. E(T _x) <i>Oseki et al.</i> ^{b)}		3,4	3,3	3,2	
Theoretische Werte (s.o.) E _{ad} (T ₂) ^{c)}	³ A 3,37	³ A' 2,75	³ A 2,25	³ A' 1,94	³ A 1,74
Theorie <i>Fabiano et al.</i> ^{d)}	4,04	3,20	2,71	2,40	
Theorie E _{ad} <i>Rubio et al.</i> ^{e)}	3,29	2,85	2,40		

- a) Vorderstes Maximum der kalten Bande im PD-PE-Spektrum (E_{ad})
- b) Werte gemessen durch intermolekularen Triplettenergietransfer, x als 2 angenommen¹¹³
- c) Adiabatische Werte berechnet mit der DFT/MRCI Methode
- d) Berechnet mit der CC2-Methode: Vertikale Werte an der Anionengeometrie gerechnet (entspricht neutralen, angeregten Zuständen)²¹²
- e) Berechnet mit der CASPT2-Methode: Adiabatischer Wert beim 2T, bei 3T und 4T Werte an der planaren Grundzustandsgeometrie S₀ gerechnet^{214,215} (Anmerkung: Erstmalige Berechnung für 2T durch *Rubio et al.*: 3,74 eV als T₃- und 4,03 eV als T₄-Wert)²¹⁴

Die EA-Werte steigen, wie erwartet, mit zunehmender Kettenlänge an und haben beim 6T noch kein gesättigtes Niveau erreicht. Für das 2T stimmen die experimentellen und die theoretischen Werte unter Berücksichtigung der Nullpunktsschwingungsenergie vollkommen überein (siehe Tabelle 5). Für

zunehmende Kettenlängen zeigen die berechneten Werte die Tendenz, die experimentellen EA-Werte zu überschätzen. Dieser Effekt kann zurzeit noch nicht erklärt werden, weil die Theorie üblicherweise die Elektronenkorrelation unterschätzt und diese für das Anion stärker ins Gewicht fallen müsste.

In Abbildung 35 sind die experimentell ermittelten Energien der T_{1-} , T_{2-} und S_{1-} -Zustände graphisch in Abhängigkeit zur reziproken Anzahl der Kohlenstoffbindungen ($1/b$) der α -Oligothiophene aufgetragen (2T hat 7, 3T 11, 4T 15, 5T 19 und 6T 23 C-C-Bindungen). Diese Darstellungsweise ist vom "Teilchen im Kasten"-Modell abgeleitet und wird in der Polymerforschung typischerweise zur Veranschaulichung von Tendenzen bei elektronischen Zuständen in π -Systemen verwendet^{182,231,232}. In der Abbildung liegen die T_{1-} und die S_{1-} -Energie auf nahezu parallelen Geraden und ermöglichen die Extrapolation für eine unendliche Thiophenkettlänge. Für den T_{1-} -Zustand ergibt sich daraus der Wert 1,25 eV und für den S_{1-} -Zustand der Wert 2,3 eV. Das Monothiophen ist bei dieser Auftragung nicht berücksichtigt worden, da es eine starke Kopplung zwischen dem HOMO der molekularen Kohlenstofforbitale und den nichtbindenden Schwefelorbitalen (engl.: "lone pair", Orbitale: n_s) aufweist und deshalb eine Quasi-Aromatizität besitzt²³³. Weil die n_s -Orbitale nahezu kettenlängenunabhängig sind und die HOMO-Energien der länger werdenden α -Oligothiophenkettlen absinken, vermindert sich vermutlich die n_s -Kopplung rapide für zunehmend längere Ketten und stört die Auftragung daher kaum.

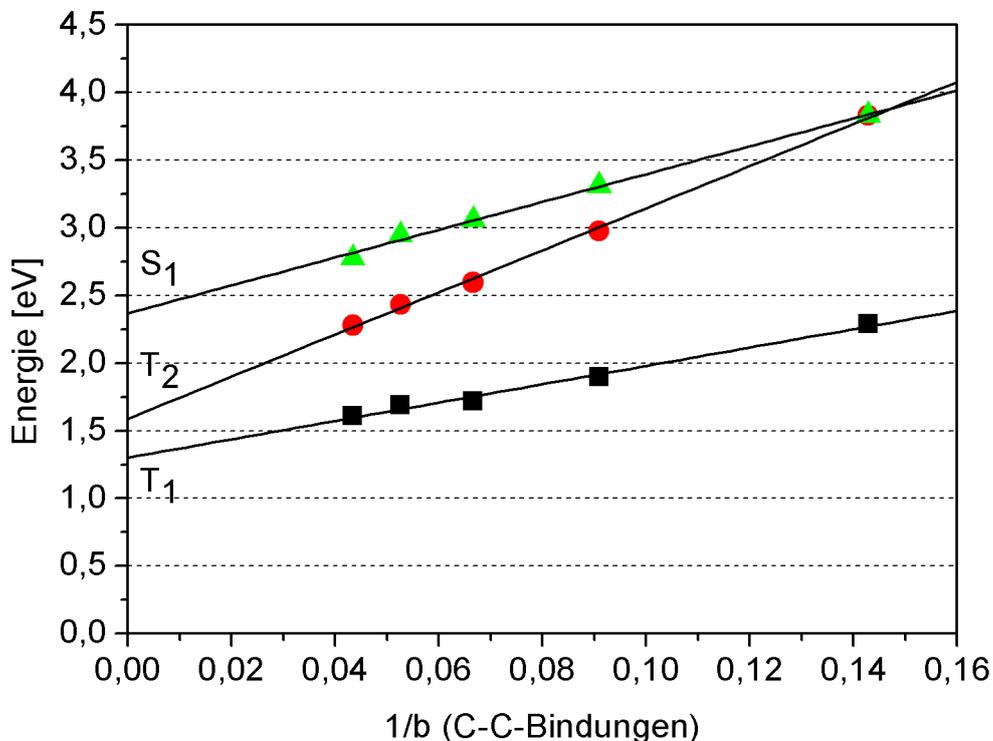


Abbildung 35 - Auftragung der Zustandsenergien über den reziproken Moleküllängen

Das Diagramm stellt die T_1 -, S_1 - und T_2 -Energien der α -Oligothiophene über der $1/b$ -Koordinate (mit b = Anzahl der C-C-Bindungen) dar. In dieser Auftragung sind die linearen Zusammenhänge, der unerwartet steile Anstieg der T_2 -Werte, der Kreuzungspunkt des S_1 -Zustands mit dem T_2 -Zustand und die extrapolierten Werte für unendlich lange Ketten zu erkennen.

Abbildung 35 zeigt weiterhin, dass die Steigung der T_2 -Gerade viel steiler als die der beiden anderen Zustände ausfällt. Interessanterweise hat T_2 den stärkeren Konfigurationsmischcharakter. Dieses Verhalten lässt für das 2T einen Kreuzungspunkt des T_2 - und des S_1 -Zustands vorhersehen. Da das PD-PE-Signal des 2T sehr komplex ist, kann diese Überlagerung der beiden Zustände experimentell nicht bestätigt werden. Die theoretischen Rechnungen finden den T_2 -Zustand knapp unter dem S_1 -Zustand. Demzufolge kann angenommen werden, dass die energetische Nähe des S_1 -

und des T_2 -Zustands mit dem ultraschnellen ISC des 2T und des schnellen ISC des 3T korreliert. Die ISC-Rate sinkt vom 2T zum 4T um den Faktor 20 ab^{183,205}. Unter Vernachlässigung des T_2 -Zustands würde diese Verringerung der ISC-Rate mit zunehmender Oligomerkettenlänge nicht erklärt werden können. Weil der S_1 - T_1 -Energieabstand mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, würde gemäß dem „*energy gap law*“¹⁴⁰ (siehe Kapiteleinleitung) wider der experimentellen Beobachtung eine Erhöhung der ISC-Rate erwartet werden.

Bei den meisten frühen Erklärungsansätzen der ISC-Raten von S_1 wurde bereits ein T_n -Zustand unterhalb des S_1 -Zustands für dieses Verhalten verantwortlich gemacht (vgl. Literaturstelle 197). Basierend auf Gasphasenmessungen schlagen *Kohler et al.* konkret vor, dass die ISC-Dynamik des S_1 -Zustands über den T_2 abläuft¹⁹⁷. Diese Annahme haben *Fabiano et al.*²¹² im Jahre 2005 erstmals mittels theoretischer Betrachtungen untermauern können. Der T_2 liegt nach ihren Berechnungen unterhalb des S_1 -Zustands und rückt energetisch bei steigenden Kettenlängen von diesem nach unten ab. Sie schlagen deshalb vor, dass sich die Veränderung des ISC mit der Kettenlänge aus dem „*energy gap law*“ ergibt: Durch den vom 2T zum 4T größer werdenden S_1 - T_2 -Abstand verringert sich folglich die ISC-Rate.

Weitere Überlegungen zeigen jedoch, dass diese Interpretation zu stark vereinfacht ist. In Anbetracht der Symmetrien der Zustände ist im planaren Molekül die Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem S_1 und dem T_2 gleich Null. Das ISC kann nur bei Verdrehung um die Torsionskoordinate ablaufen. Während beim 2T diese Verdrillung in den angeregten Zuständen vorliegen kann (dies bedarf weiterer, genauerer Rechnungen), werden die angeregten Zustände mit wachsender Kettenlänge zunehmend planarer. Die Kopplung wird demnach nur durch thermische Anregung der Torsionsbewegung, wie sie unter den Bedingungen im Lösungsmittel bei Raumtemperatur existiert, ermöglicht.

Die hier präsentierten Ergebnisse zeigen erstmals experimentell (mit Einschränkung des 2T und natürlich dem Monothiophen), dass sich der T_2 - unterhalb des S_1 -Zustands (bzw. beim 2T in einem Kreuzungspunkt) befindet. Zudem zeigen die hier zu Grunde liegenden theoretischen Rechnungen, dass insbesondere die kurzkettigen α -Oligothiophene eine erhebliche Abweichung von der planaren Geometrie aufweisen (vgl. Ende Teilkapitel 4.1.2). Deshalb kann der T_2 effizient an einer schrittweisen, effizienten $S_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$ -ISC-Dynamik beteiligt sein. Bedingt durch die zunehmende Energielücke zwischen dem S_1 und dem T_2 und der abnehmenden "out of plane"-Geometrie, zeigen die ISC-Raten für längere Ketten eine fallende Tendenz.

Die α -Oligothiophene besitzen bei wachsender Kettenlänge steigende T_1 - S_0 -ISC-Raten und damit einhergehend eine T_1 -Lebensdauerverkürzung (2T: 104 μ s, 3T: 88 μ s und 4T: 38 μ s)¹⁸³. Dieser Lebensdauerereffekt kann auf Grund des "energy gap law" durch das Absinken der S_0 - T_1 -Lücke (E_{S-T}) erklärt werden (2,32 eV für (2T), 1,75 eV (4T) und 1,58 eV für (6T), vgl. Tabelle 6).

In der Summe erklären obige Fakten, weshalb mit zunehmender Kettenlänge die ISC-Raten vom S_1 zum T_2 sinken und gleichzeitig die ISC-Raten vom T_1 zum S_0 ansteigen. Für die technische Anwendung folgt, dass die Photostabilität vom 2T bis zum 6T entscheidend ansteigt und dass bei Kettenlängen größer sechs oder sieben höhere T_n -Zustände ein erneutes Absinken der Photostabilität bewirken können (Tendenzen der berechneten T_3 - und T_4 -Werte in Tabelle 3). Da mit der Kettenlänge die IE abnimmt und die EA zunimmt, können für lange Ketten intermolekulare CT-Zustände tiefer als der S_1 oder sogar der T_1 liegen. Sie könnten die Photophysik wesentlich beeinflussen und neue Kanäle für photoinduzierte Chemie eröffnen (vgl. Kapitel 4.3). Nach diesen experimentellen und theoretischen Untersuchungen kann auf Basis des tieferen Verständnisses für die hohe Photostabilität des Sexithiophens begründet werden, warum es oft in organischen Elektronikbauteilen verwendet wird.

Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgestellt werden, dass die präsentierte Spektroskopie der angeregten Zustände von α -Oligothiophenen bewiesen hat, dass die Anionen-PD-PES anwendbar und auf Grund des direkten Triplettzuganges ein nützliches Werkzeug zur Untersuchung dunkler Neutralzustände ist. Wie dargestellt, sind die PD-PE-Messungen in der Lage, neue Argumente und neue Einsichten in dem Bereich der photoinduzierten Dynamik von Molekülen zu liefern. Von hervorzuhebendem Interesse sind die Positionen niedrig liegender T_1 -, T_2 - oder T_3 -Zustände, die für die Photophysik entscheidend sind und nicht durch Phosphoreszenzmessungen bestimmt werden können.

Die Anionen-PD-PE-Spektren der α -Oligothiophenreihe demonstrieren die experimentelle Anwendbarkeit dieser Methode für konjugierte und aromatische Moleküle, die andernfalls durch optische Auswahlregeln, Lebensdauerereffekte oder andere beschränkende Faktoren dunkel blieben. Es müssen jedoch bei den Messungen technikspezifische Probleme, wie die Resonanzeffekte von angeregten Anionenzuständen, beachtet werden. Diese können Einfluss auf die Intensitäten von Schwingungsstrukturen (vgl. 3T-Spektrum) oder die elektronischen Übergangsmomente (vgl. 4T-Spektrum) ausüben, weshalb bei der Aufnahme der Spektren sowie bei der Auswertung Fehlinterpretationen entstehen könnten.

Neben den T_1 -Energien konnten die Untersuchungen erstmalig die bisher unbekanntenen T_2 -Energien bestimmen und somit zur Aufklärung der ungewöhnlich schnellen ISC-Raten und ihrer Kettenlängenabhängigkeit beitragen.

4.2 PES an $n\pi^*$ - Zuständen von Xanthon

Nachdem im oberen Kapitel die Anionen-PD-PES an Triplettzuständen dargestellt wurde, werden an dieser Stelle die $n\pi^*$ -Zustände betrachtet. In aromatischen Carbonylverbindungen verursacht die Lage der $n\pi^*$ -Zustände unter den $\pi\pi^*$ -Zuständen einen dramatischen Anstieg der ISC-Raten. Dies lässt sich mit Hilfe der *El Sayed*-Regel erklären, die bereits in Kapitel 2.4.2 erläutert wurde. Folglich sind die ISC-Raten der aromatischen Carbonylverbindungen im Gegensatz zu denen der meisten anderen Aromaten dazu in der Lage, mit den alternativen Deaktivierungsprozessen innerhalb der Singulettmannigfaltigkeit zu konkurrieren oder sie sogar zu übertreffen^{11,234}. Arbeiten jüngerer Datums belegen, dass hierbei Schwingungskopplungen in Form von "out of plane" Schwingungsmoden den $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Übergang verstärken können²³⁵, so dass das ISC diverser Vertreter dieser Substanzklasse im Zeitbereich von Picosekunden beobachtet werden kann²³⁶.

Verkompliziert werden die Untersuchungen an $n\pi^*$ -Zuständen meist, wie in Kapitel 2.4.2 ausgeführt, durch ihr geringes Übergangsmoment in der optischen Spektroskopie. Zudem widersprechen sich teilweise die Messungen an $n\pi^*$ -Zuständen, weil sich ihre energetische Lage durch Lösungsmittelleffekte signifikant verschiebt. In unterschiedlich polaren Umgebungen ändert sich ihre Energetik erheblich²³⁴. In vielen Fällen konnte diese trotz intensiver Untersuchungen nicht vollständig aufgeklärt werden, weshalb eine effiziente Methode zur Erfassung des gesamten $\pi\pi^*$ - und $n\pi^*$ -Bereiches von erheblichem Nutzen sein könnte.

Die Anionen-PD-PES sollte gemäß der Ausführungen in Kapitel 2.4.2 in der Lage sein, neben dem Zugang zu Triplett- und Singulettzuständen mit $\pi\pi^*$ -Charakter auch den Zugang zu Triplett- und Singulettzuständen mit $n\pi^*$ -Charakter zu eröffnen. Um diese Anwendungsmöglichkeit zu zeigen, werden im Folgenden Ergebnisse am Testmolekül Xanthon dargelegt.

Xanthon ist der Kernchromophor von technisch und biologisch relevanten Derivaten und wurde bislang intensiv untersucht, so dass es sich mit den inzwischen bekannten Zustandsenergien als Probenmolekül zur Überprüfung der Methode anbietet. Die Resultate werden zeigen, dass sich die Spektren erheblich in ihrem Charakter von denen der zuvor gezeigten $\pi\pi^*$ -Untersuchungen unterscheiden und dass die EA sowie der niedrigste $n\pi^*$ -Zustand eindeutig zugeordnet werden können. Auf Grund der erwartungsgemäß hohen Zustandsdichte, die sich aus den $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zuständen zusammensetzt, ist eine exakte Identifizierung der einzelnen, höher angeregten Zustände äußerst schwierig, weshalb zusätzlich Informationen aus experimentellen oder theoretischen Arbeiten erforderlich sind.

Anhand des Beispiels Xanthon wird im nächsten Teilkapitel dargelegt, wie das Zusammenspiel von experimentellen Daten mit theoretischen Berechnungen zu einem detaillierten Verständnis der intramolekularen Energetik führt.

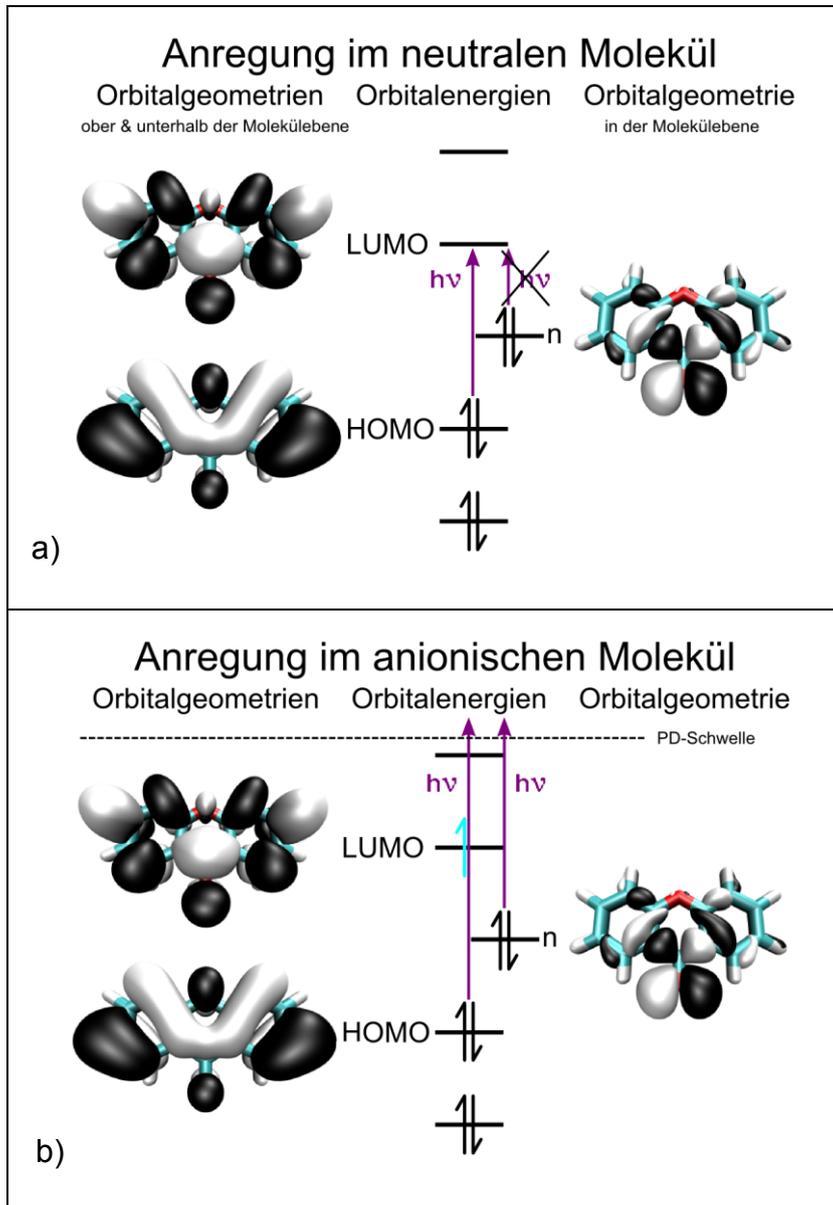
Basierend auf den quantenchemischen Berechnungen, die in der theoretischen Chemie^a durchgeführt und zur Verfügung gestellt worden sind, können an dieser Stelle die geringen Übergangsmomente vom neutralen Grundzustand zu den $n\pi^*$ -Zuständen am Beispiel des Xanthon erläutert werden. In den Kapiteln 2.1.3 und 2.4.2 sind die Anregungsprozesse für neutrale und radikal-anionische Moleküle genauer beschrieben worden, so dass hier der direkte Vergleich gezogen werden kann.

Abbildung 36 veranschaulicht die drei relevanten Molekül-Orbitale, die an

^a Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für theoretische Chemie und Computerchemie

einer $\pi\pi^*$ - (jeweils links) und einer $n\pi^*$ -Anregung (jeweils rechts) beteiligt sind. Abbildung 36a) zeigt die Anregungen der ersten $\pi\pi^*$ - bzw. $n\pi^*$ -Übergänge im neutralen Molekül. Die berechneten MO verdeutlichen die Unterschiede zwischen den elektronischen End- und Start-Orbitalen der Übergänge. Das HOMO und das LUMO sind Bestandteile des π -Systems und bilden das höchste π -Orbital bzw. das niedrigste π^* -Orbital. Beide sind oberhalb und unterhalb der Molekülebene lokalisiert und besitzen nahezu keinen Überlapp mit den n-Orbitalen. Die zuletzt Genannten liegen hauptsächlich am Sauerstoffatom und vollständig in der Molekülebene vor. Angesichts dieses geringen Interaktionsvolumens (vgl. Abbildung 36a links und rechts), ist ein effizienter $n\pi^*$ -Übergang nur durch eine Verzerrung des Atomgerüsts und nicht allein durch Photoanregung zu erreichen. Als Folge ist die optische Spektroskopie von $n\pi^*$ -Anregungen in der Regel schwierig bzw. gänzlich unmöglich. Im Gegensatz dazu sind in Molekülen mit n-Orbitalen strahlungslose, schwingungsgekoppelte Prozesse überdurchschnittlich effizient.

Zur spektroskopischen Untersuchung der tiefliegenden, angeregten Elektronenzustände kann, wie oben beschrieben, die Anionen-PD-PES verwendet werden (siehe Kapitel 2.4.2). Als Pendant zum ersten Teil stellt Abbildung 36b den Übergang zu den $\pi\pi^*$ - bzw. $n\pi^*$ -Zuständen vom Radikal-Anion des Probenmoleküls aus dar. Ein zuvor angelagertes Elektron befindet sich beim Anion im LUMO und besetzt somit das π^* -Orbital bereits vor der Photoanregung. Wird nun ein Elektron lichtinduziert auf eine Energie angehoben, die höher als die EA ist, befindet sich dieses Elektron oberhalb der PD-Schwelle und kann das Molekül verlassen. Das PD aus einem n-Orbital mündet direkt in den $n\pi^*$ -Zustand, ohne Elektronendichte zwischen den beiden beteiligten Orbitalen strahlungsinduziert austauschen zu müssen. Die Überschussenergie kann, vergleichbar zu allen anderen bereits beschriebenen PD-Anregungen, mittels PES gemessen werden. Ein direkter spektroskopischer Zugang zu $n\pi^*$ -Zuständen sollte daher möglich sein.



**Abbildung 36 -
Neutraler und
anionischer
Zugang zu $n\pi^*$ -
Zuständen im
MO-Schema**

In der Abbildung sind die Übergänge zu den $\pi\pi^*$ - (jeweils links) und die $n\pi^*$ -Zuständen (jeweils rechts) in Teil a) für das neutrale Molekül und in b) für den Anionen-PD-Prozess dargestellt. Die beteiligten MO sind hier am Beispiel des Xanthons gezeigt, ein Vergleich

zwischen den verschiedenen Geometrien ist somit direkt möglich. Das HOMO und das LUMO des π -Systems bilden das höchste π - bzw. das niedrigste π^* -Orbital. Sie sind beide oberhalb und unterhalb der Molekülebene lokalisiert, weshalb sie nahezu kein Überlappungsvolumen mit den n -Orbitalen, die vollständig in der Molekülebene liegen, besitzen. Angesichts dieses geringen Interaktionsvolumens (siehe a), ist ein effizienter $n\pi^*$ -Übergang vom S_0 durch Photoanregung nicht möglich und ihre optischen Spektren sind intensitätsschwach. Im Gegensatz dazu kann die Anionen-PD-PES verwendet werden, um beide Zustände zu beobachten (siehe b). Das zusätzliche Elektron des Anions befindet sich im LUMO und nimmt die Besetzung des π^* -Orbitals vorweg. Das PD eines Elektrons aus einem n -Orbital führt infolgedessen

direkt in den $n\pi^$ -Zustand, ohne Elektronendichte zwischen den beiden beteiligten Orbitalen strahlungsinduziert austauschen zu müssen. (Berechnung des Xanthon und Erstellung der MO-Grafiken sind in der theoretischen Chemie^a durchgeführt worden.)*

4.2.1 Eigenschaften von Xanthon

Das Xanthon und ähnliche Substanzen sind wegen ihrer Struktur und ihrer außergewöhnlich schnellen ISC von fundamentalem und praktischem Interesse.

Xanthon hat eine Symmetrie (C_{2v}), die durch die Photoanregung nicht geändert wird²³⁷. Dank der planaren²³⁸ und starren Struktur kann den Orbitalen ein eindeutiger n- oder π -Charakter zugeordnet werden²³⁹. Im Allgemeinen weisen starre und planare Moleküle eine höhere ISC-Rate als nicht planare Systeme auf²⁴⁰. Xanthon besitzt eine Quantenausbeute für das ISC bei Raumtemperatur von 0,97²⁴¹.

Zudem ist Xanthon eine der wenigen Substanzen, die in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln entweder eine "duale Phosphoreszenz" oder eine "duale Fluoreszenz" aufweisen. Das Phänomen, dass Xanthon je nach Umgebungseigenschaft unterschiedliche Lebensdauern der verschiedenen Zustände besitzt, ist von diversen Forschungsgruppen unter verschiedenen Bedingungen und mit unterschiedlichen Methoden untersucht worden. *Pownall et al.* haben mit Absorptions- und Phosphoreszenzmessungen in mehreren Lösungsmitteln bei 77 K und in Abhängigkeit von der Polarisation festgestellt, dass sich der $n\pi^*$ -Zustand in polarer Umgebung über den $\pi\pi^*$ -Zustand blauverschiebt²⁴². Andere Arbeitsgruppen vermuteten ein

^a Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für theoretische Chemie und Computerchemie

thermisches Gleichgewicht zwischen dem $^3\pi\pi^*$ und dem $^3n\pi^*$, wobei letzterer energetisch höher liegen sollte^{243,244,245}. Um die Energetik der Triplettzustände aufzuklären, verwendeten *Chakrabarti et al.* eine Kombination aus der Phosphoreszenzanregungsspektroskopie und der “*Optically Detected Magnetic Resonance*” (ODMR) an Kristallen²⁴⁶. Außerdem untersuchten *Mumi et al.* die Triplettzustände des Xanthons mit zeitaufgelöster ESR bei 77 K in festen Lösungsmitteln (Ethanol, Diethylether und Gemische mit Isopentan sowie Methylcyclohexan) und fanden eine Superposition von drei Zuständen, die je nach Lösungsmittel unterschiedliche Mischungsverhältnisse aufwies²⁴⁷. In späteren Jahren wurde das Feld der am Xanthon eingesetzten Methoden um die Femtosekundenspektroskopie erweitert. Mit dieser “*pump-probe*“-Technik konnte erstmals die Dynamik der ISC-Prozesse von den untersten $^1\pi\pi^*$ - und $^1n\pi^*$ -Zuständen ausgehend und über die anschließende intramolekulare Triplett-Triplett-Absorption verfolgt werden¹³⁹. Auf Grund der unterschiedlichen Ergebnisse aus den Kristall- und Lösungsmittelversuchen sind von *Baba et al.* 1991 Gasphasenuntersuchungen durchgeführt worden. Diese Phosphoreszenzanregungsspektroskopie konnte S_{1-} , S_{2-} (nach ISC) und T_{1-} Werte für das isolierte, nicht von H-Brückenbindungen oder anderen Käfigeffekten beeinflusste, Xanthon erbringen²⁴⁸. Eine aktuelle femtosekundenspektroskopische Untersuchung stellt eine temperaturabhängige, extrem erhöhte ISC-Rate in wässriger Umgebung fest. Es bildet sich hierbei ein Gleichgewicht zwischen dem $^3n\pi^*$ und dem $^3\pi\pi^*$ aus, das eine stark verzögerte Fluoreszenz verursacht²⁴⁹. Die höher angeregten Triplettzustände bleiben jedoch weiterhin unbekannt und sind bis heute nicht allumfassend aufgeklärt.

Neben den fundamentalen Eigenschaften des Xanthons sind untersuchungstechnische und biologische Fragestellungen von Interesse.

Xanthon ist infolge der Energetik seiner Triplettzustände in der Lage, intermolekulare “*Triplet-Triplett-Energy-Transfers*” (TTET) durchzuführen. Wegen der Abstandsabhängigkeit des hier zu Grunde liegenden *Dexter-*

Mechanismus kann der vom Xanthon ausgehende TTET zur Untersuchung von Distanzen in Makromolekülen, wie beispielsweise bei Proteinen, eingesetzt werden²⁵⁰. Bedingt durch das ultraschnelle ISC des Xanthons können die Donor-Akzeptorinteraktionen zur zeitlich aufgelösten Beobachtung von Peptidfaltungen und vergleichbaren Dynamiken verwendet werden²⁵¹.

Einen direkt biologisch interessanten Aspekt stellen die physiologischen Xanthoderivate *Gentiacalein* und *Norswertianin* dar. Beide Substanzen können photosensibilisierende Systeme wie beispielsweise Riboflavin (Vitamin B2), das nach Photoanregung DNA-schädigend wirken^{252,253} kann, über Energietransfer oder effizienter über Wasserstoffaustausch deaktivieren²⁵⁴. Die Inhibition dieser und anderer reaktiver Spezies kann als ein Mechanismus zur Vorsorge von Mutationen verstanden werden.

Von ähnlich hoher biologischer Relevanz, bei gegenteiligem Effekt, ist die Photoionisationsmöglichkeit des Xanthons und seiner Derivate in Lösung²⁵⁵ bzw. in physiologischen Systemen²⁵⁶. Dabei nimmt der Chromophor durch eine Zwei-Photonenabsorption genügend Energie auf, um ein Elektron abzugeben und als reaktives Kation destruktive Photochemie zu erzeugen. Verstärkt wird diese Wirkung noch in Anwesenheit eines Elektronendonors, der nach Photoanregung (im nahen UV-Bereich) des Xanthons und anschließendem ISC ein Elektron übertragen kann. Der von *Hussein et al.* neu vorgeschlagene Radikalbildungsmechanismus aus dem Triplett eröffnet die Möglichkeit, bereits mit sichtbarem Licht, als zweites Photon, das Radikal zu ionisieren und so mit höherer Wahrscheinlichkeit einen schädlichen Effekt zu erzielen²⁵⁷.

4.2.2 Theoretische Methoden und experimentelle Ergebnisse

Um die Zuordnung elektronischer Zustände treffen zu können, werden die experimentellen Ergebnissen mit den theoretischen Daten verglichen. Letztere wurden ausschließlich am Lehrstuhl von Frau Prof. C. Marian^a erzeugt. Diese Arbeiten werden im Folgenden kurz beschrieben und ihre errechneten Daten anschließend als Basis zur Interpretation der experimentellen Resultate eingesetzt.

Alle theoretischen Kalkulationen wurden mit dem TURBOMOLE 5.10 Programmpaket²⁵⁸ erstellt. Zu diesem Zwecke wurden die Geometrien des Xanthons für den Grundzustand auf dem Niveau von DFT, für die angeregten Zustände auf Basis des *zeitabhängigen DFT* (TD-DFT)²⁵⁹ und für das Anion mit *uneingeschränktem DFT* (UDFT), jeweils mit Nutzung des *B3-LYP-Funktionals*^{222,221} und mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz optimiert. Die Berechnungen sind mit C_{2v} -Symmetrie durchgeführt worden. Das kartesische Koordinatensystem wurde hierbei so gewählt, dass die xy-Ebene mit der Molekülebene übereinstimmt und die $C_2(x)$ -Achse durch die Carbonylbindung verläuft. Um sicherzustellen, dass die Geometrien Minima auf den Potentialhyperflächen entsprechen, wurden mit dem Programm *SNF* harmonische Schwingungsfrequenzen numerisch ermittelt²⁶⁰. Die vertikalen Anregungsenergien, die Dipolübergangsmomente und die Oszillatorstärken vom Anion aus wurden durch die kombinierte DFT/MRCI-Methode mit Einzelpunktberechnung für die ersten 21 Singulettzustände und die ersten 21 Triplettzustände errechnet¹⁷⁶.

^a Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für theoretische Chemie und Computerchemie

Die experimentelle Untersuchung des Xanthons wurde unter vergleichbaren Bedingungen wie die des Thiophens durchgeführt. Das Xanthon konnte bei 400 K in die Gasphase überführt werden und im TOF-Massenspektrometer als selektiertes Anion dargestellt werden. Die Daten wurden zur Verbesserung der Auflösung, ebenso wie in Kapitel 4.1.2, in einzelnen Schritten mit unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen. Die hierbei verwendeten Laserenergien waren 532 nm, 355 nm und 266 nm, so dass alle signifikanten Abschnitte des Spektrums mit der bestmöglichen Auflösung gemessen werden konnten. Anschließend wurden die Flächenintegrale der Teilspektren bestimmt und mit unverfälschten Intensitäten zu einem Gesamtspektrum kombiniert. Abbildung 37 zeigt das Resultat der Auswertung:

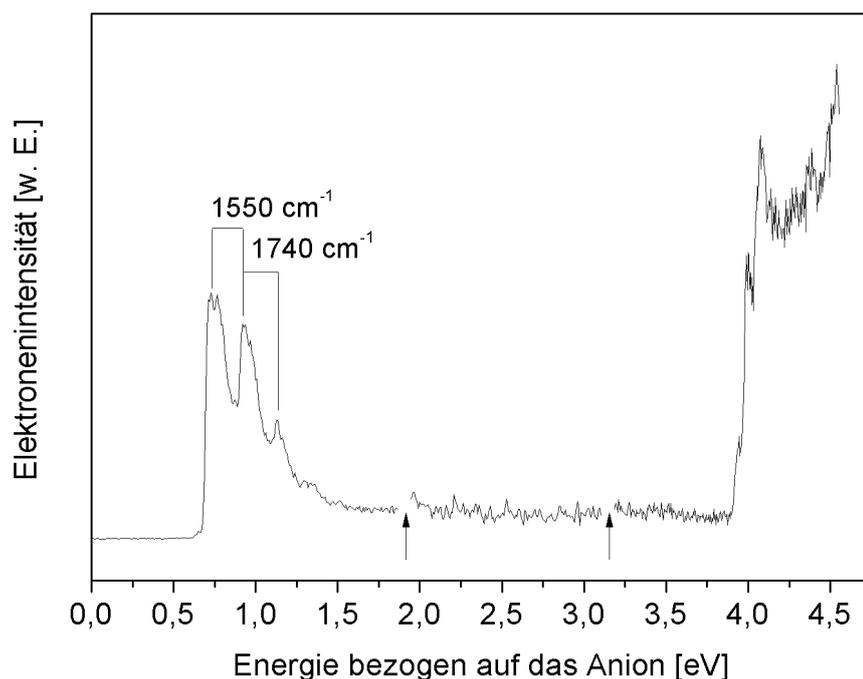


Abbildung 37 - PD-PE-Spektrum von Xanthon

Das PD-PE-Spektrum des Xanthons unterscheidet sich in seiner Struktur und den dargestellten Energien signifikant von den zuvor gezeigten PD-PE-Spektren. Die Erzeugung von Einzelspektren verschiedener PD-Laserwellenlängen (532 nm, 355 nm und 266 nm) und dem anschließenden Zusammensetzen (siehe Pfeile) zu einem

Gesamtspektrum bleibt als Methode der Datenerfassung und -auswertung unverändert. Daher sind die spektralen Strukturen auf die Energetik des Moleküls zurückzuführen und nicht auf methodische Unzulänglichkeiten. Das erste Signal entspricht dem Übergang vom Anion zum neutralen S_0 . Die Lage des S_0 -Ursprungs im PD-PE-Spektrum bestimmt die EA (0,73 eV). Die klar strukturierte Schwingungsprogression liegt im Energiebereich der Carbonylschwingungen. Die kleine Doppelspitze ist signifikant und wird vermutlich durch eine sehr niederfrequente Schwingung erzeugt. Oberhalb von 4 eV sind ein Anstieg und eine breite Struktur zu finden. Ein Vergleich mit den theoretischen Rechnungen zeigt, dass sich die Triplett- und Singulett-Zustände der $n\pi^$ - und der $\pi\pi^*$ -Zustände nahezu überlagern. Bedingt durch die unzureichende apparative Auflösung können die einzelnen Zustände nicht sauber aufgelöst und getrennt werden. Die dennoch zu erkennenden Unterstrukturen sind wegen der hohen Anzahl von gemittelten Elektronensignalen keine statistischen Ausreißer, sondern echte Strukturen.*

Das erhaltene PD-PE-Spektrum zeigt eine grundsätzlich andere Molekülenergetik als die Spektren der Moleküle mit reinen $\pi\pi^*$ -Zuständen, wie beispielsweise das der Thiophene. Auf Grund der unveränderten apparativen und methodischen Bedingungen ist die ungewöhnliche Energetik eine Moleküleigenschaft.

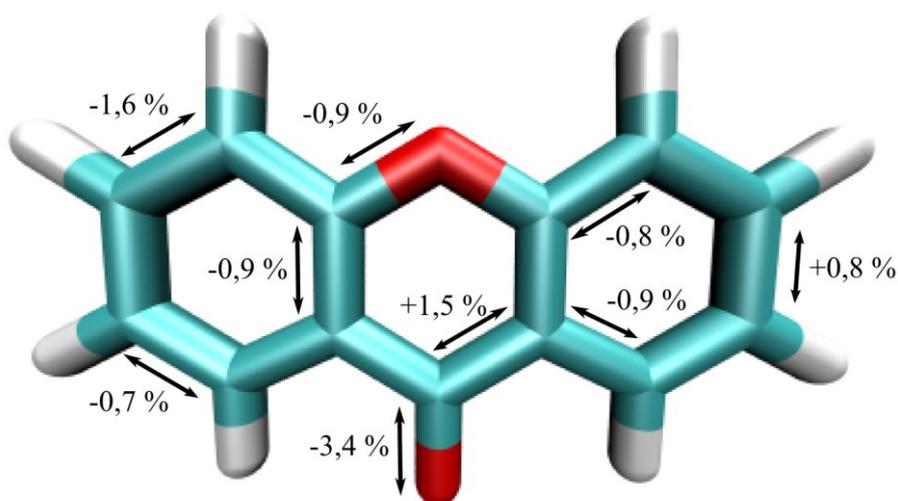


Abbildung 38 - Geometrieänderung vom anionischen zum neutralen Xanthon

Basierend auf der berechneten Gleichgewichtsgeometrie des Anionengrundzustands und der des neutralen Grundzustands sind die Bindungslängenänderungen beim Übergang bestimmt worden. Die in der Abbildung eingetragenen Werte sind als Längenabweichung von der Anionengeometrie zu verstehen. Sie zeigen deutlich eine starke Änderung an der Carbonylgruppe, so dass die zugehörige Schwingung auch im PD-PE-Spektrum sichtbar sein sollte. Die übrigen Abstandsänderungen können hauptsächlich einer Atembewegung zugeordnet werden, die im Platzbedarf des zusätzlichen Elektrons begründet ist. (Berechnung des Xanthons und Erstellung der Grafiken der Molekülgeometrie sind im Institut für theoretische Chemie^a durchgeführt worden.)

Der erste Signalanstieg hat sein Maximum bei 0,73 eV (EA) und korreliert mit dem Anion-Neutral-Übergang. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der theoretisch berechneten EA von 0,69 eV überein. Die auffällige Schwingungsprogression des S_0 -Zustands kann durch Betrachtung der am

^a Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für theoretische Chemie und Computerchemie

Übergang beteiligten Zustandsgeometrien erklärt werden.

Im Vergleich der berechneten Gleichgewichtsgeometrien des neutralen Moleküls und des Anions ist zu erkennen, dass beide Strukturen, wie in der Literatur geschildert, planar sind. Bei der Anlagerung des Elektrons an das neutrale Molekül ist auf Grund des Platzbedarfs des zusätzlichen Elektrons eine Vergrößerung des Moleküls zu sehen (ähnlich einer Atembewegung). Zudem zeigt das theoretische Modell im Anion eine engere Bindung des Carbonyl-Kohlenstoffs an das Ringsystem als im neutralen Molekül. Das PD-PE-Spektrum gibt diese prognostizierte Geometrieänderung deutlich als Schwingungsprogression einer C=O-Schwingung wieder. Die theoretisch berechnete Frequenz der korrespondierenden Schwingung beträgt 1715 cm^{-1} und deckt sich qualitativ mit den im Spektrum auftretenden Schwingungsübergängen von 1550 cm^{-1} und 1740 cm^{-1} bei einer geschätzten Fehlertoleranz von $\pm 240\text{ cm}^{-1}$.

Das zweite Teilspektrum im mittleren Energiebereich wurde mit 355 nm aufgenommen. Die Messung zeigt neben dem Rauschen nur die Grundlinie und keine molekülspezifischen Signale. Dies beweist die erhebliche Energielücke zwischen dem S_0 und dem ersten angeregten Zustand.

Die ersten angeregten Zustände des Xanthons liegen im Vergleich mit Molekülen ohne $n\pi^*$ -Zustände bei relativ hohen Energien. Ab $3,91\text{ eV}$ ist ein steiler Anstieg des Elektronensignals zu verzeichnen. Angesichts der Form der ansteigenden Flanke wäre ein deutlicher Abfall des Signals nach dem Maximum zu erwarten. Begründet durch die hohe Zustandsdichte der $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zustände fällt das Signal aber nur um 23% ab und steigt anschließend wieder mit einer schwach differenzierten Substruktur an. Zudem sind die Formen des ersten Maximums und der Strukturen im höherenergetischen Bereich ungewöhnlich. Diese Struktur der Übergänge vom Anion zu den $n\pi^*$ -Zuständen wird durch die geringe Geometrieänderung bewirkt. Die experimentelle Auflösung des PE-Spektrums liegt im Energiebereich oberhalb von 4 eV bei $\leq 60\text{ meV}$ und erschwert die Lokalisierung der einzelnen Signalanstiege. Zur exakten Bestimmung dieser apparativ schlecht aufgelösten Zustände wurde das Spektrum wiederholt mit

einer hohen Anzahl an PE gemessen. Weil das Spektrum die Summe aller Einzelelektronensignale darstellt, ergibt sich die Struktur der beobachteten Energie aus den statistisch emittierten PE der einzelnen Zustände. Die hohe Zählrate in Verbindung mit einer langen Messzeit gewährleistet die hohe Güte des Spektrums und minimiert die Möglichkeit von Ausreißern. Die resultierende Struktur der spektroskopisch nachgewiesenen PE-Signale zeigt daher mit höchster Wahrscheinlichkeit echte, elektronische und vibronische Zustände. Hierbei ist zu beachten, dass die $n\pi^*$ -Zustände kaum eine Schwingungsanregung beim elektronischen Übergang vom Anion her erfahren. Eine Auflistung der in dem Spektrum zu erahnenden Signalpositionen ist im folgenden Abschnitt gemeinsam mit Werten aus Theorie und Literatur tabelliert.

4.2.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die Beschreibung des Xanthonpektrums hat bereits dargelegt, dass die apparative Auflösung für eine verlässliche Zuordnung der Strukturen zu diskreten, elektronischen Zuständen eigentlich nicht ausreicht. Dementsprechend erstaunlicher sind die Ergebnisse, wenn alle Feinstrukturen des Spektrums beziffert und mit Referenzdaten verglichen werden. In der folgenden Tabelle sind für alle (auch die kleinsten) Erhebungen die Energiewerte aufgeführt. Die Werte sind jeweils, sofern bestimmbar, von den vorderen Signalmaxima abgelesen und die EA von 730 meV subtrahiert worden, so dass die vertikalen Anregungsenergien vom S_0 aus erhalten werden konnten. Bezogen auf die Steigung der eindeutig zu erkennenden Zustände (S_0 und T_1) kann von einer maximalen Energiedifferenz von 40 meV zwischen den vertikalen und adiabatischen Werten ausgegangen werden.

Auf Grund der Hypothese, dass diese Energien den elektronischen Zuständen zugeordnet werden können, wurden zum Vergleich Theorie- und Literaturwerte, der energetischen Reihenfolge nach, den Ergebnissen gegenübergestellt:

Tabelle 9 - Vergleich der experimentellen und theoretischen Energien mit Referenzen aus der Literatur (in eV)

		Exp. a)	Theorie b)	Lit. aus der Gasphase ^{c)}	Lit. aus dem Kristall ^{d)}	Lit. aus der Lösung ^{e)}
S ₁	¹ nπ* (¹ A ₂)	3,35	3,46	3,34	3,43	3,35
S ₂	¹ ππ* (¹ A ₁)	3,81	3,86	3,64		3,65
T ₁	³ nπ* (³ A ₂)	3,27	3,26	3,2	3,31	3,31
T ₂	³ ππ* (³ A ₁)	x ^{f)}	3,29		3,13	
T ₃	³ ππ* (³ A ₁)	3,55	3,58			
T ₄	³ ππ* (³ B ₁)	3,66	3,66			

- a) Erstes Maximum der kalten Banden im PD-PE-Spektrum (E_{vert})
- b) Adiabatische Werte mit DFT/MRCI Methode berechnet
- c) Phosphoreszenz Werte aus dem Überschallstrahl²⁴⁸
- d) *Optically detected magnetic resonance* (ODMR) Messungen im Kristall²⁴⁶ (T₁ und T₂ durch Umgebungseffekte verschoben)
- e) Phosphoreszenzmessungen in 3-Methylpentan bei 77 K²⁴² (T₁ und T₂ durch Umgebungseffekte verschoben)
- f) T₂-Wert unbekannt

Die Übereinstimmung der hier experimentell erbrachten Ergebnisse mit den Referenzen ist erstaunlich, könnte aber angesichts der schlechten Auflösung auch eine zufällige Ähnlichkeit sein. Mit Ausnahme der S₁-Energie, bei der auch die Literaturwerte Diskrepanzen aufweisen, liegen alle experimentellen Werte im Vergleich zur Theorie innerhalb der angenommenen Fehlertoleranz von ±0,06 eV. Die Vergleichswerte der Gasphasenmessungen, die als zuverlässige Referenz angenommen werden müssen, wurden ebenfalls relativ genau wiedergegeben. Der T₂ mit seiner ππ*-Konfiguration liegt in den theoretischen Berechnungen und vermutlich ebenfalls im Spektrum extrem dicht am T₁ mit einer nπ*-Konfiguration. Infolge des ππ*-Charakters wird der

T_2 eine erheblich stärkere Schwingungsanregung beim Übergang aus dem Anion erfahren und deshalb im Spektrum von den schärfer abgegrenzten $n\pi^*$ -Zustandssignalen überlagert. Es ist zu berücksichtigen, dass der T_1 und der S_1 durch ihren $n\pi^*$ -Charakter besonders empfindlich auf ihre Umgebung reagieren (und T_1 und T_2 sogar ihre Position vertauschen können, s.o.), weshalb den theoretischen Werten sowie den Werten aus der Gasphase besondere Bedeutung beigemessen werden muss. In Hinblick auf die hohe Fehlertoleranz der Messung, die geringe Signalhöhe der meisten Zustände und die extreme Zustandsdichte der angeregten Elektronenniveaus ist jedoch anzunehmen, dass bis auf die beiden Signale bei 3,35 eV und 3,66 eV die restlichen Strukturen keinen elektronischen Übergängen zuverlässig zugeordnet werden können, obwohl die $n\pi^*$ -Zustände geometriebedingt als gut diskriminierbare Strukturen auftreten müssten. Die im Spektrum zu erkennende Zustandsdichte zeigt jedoch deutlich die technischen Probleme bei der Anwendung der Anionen-PD-PES auf $n\pi^*$ -Zustände.

Ebenfalls bemerkenswert ist die S_0 - T_1 -Lücke im Signalverlauf über eine Breite von 3,26 eV. Sie fällt bei Molekülen mit einer vergleichbaren Anzahl von π -Bindungen ohne n-Orbitale, wie beispielsweise Stilben mit 2,2 eV (vgl. Abbildung 41), deutlich geringer aus. Dies widerspricht der naiven Anschauung, die aus MO-Schemata gewonnen werden kann. Üblicherweise sind die n-Orbitale in MO-Schemata isoliert und energetisch unverändert zum Atomorbital, so dass sie zwischen den stabilisierten π -Orbitalen und den destabilisierten π^* -Orbitalen eingezeichnet werden. Im Vergleich der Anionen-PD-PE-Spektren, der theoretischen Berechnungen oder der Phosphoreszenzspektren von Substanzen mit und ohne n-Orbitale ist jedoch zu erkennen, dass Elektronenkorrelationseffekte die S_0 - T_1 -Lücke verbreitern. Dies beruht primär auf der zusätzlichen Ladung der räumlich nahen n-Elektronen, weshalb alle Zustände blauverschoben werden.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass die Anionen-PD-PES die $n\pi^*$ -Zustände erfassen, aber zurzeit noch nicht zufriedenstellend spektral

auflösen kann. Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeit auf, mit dieser Methode auch höher angeregte $n\pi^*$ -Zustände zu erfassen und wichtige Informationen zur Energetik und folglich zur Dynamik der Photophysik beisteuern zu können.

Die hier gezeigte Messung weist vermutlich experimentell den in der Literatur diskutierten, geringen T_1 - T_2 -Abstand im isolierten Molekül auf und lässt daher ebenfalls die Fähigkeit, der beiden Zustände zu koppeln, erahnen. Die in Veröffentlichungen vielfach thematisierten Mischungen bzw. Vertauschungen der niedrig positionierten und dicht beisammen liegenden $n\pi^*$ - und $\pi\pi^*$ -Zustände sind eine logische Konsequenz dieser Energetik und können durch die Umgebungsabhängigkeit der n-Orbitale verstanden werden. Auf Grund dieser Eigenschaften sind die hier aufgezeigten Gasphasenmessungen verhältnismäßig sinnvoll auf unpolare Lösungsmittel oder andere neutrale Umgebungen, wie beispielsweise Proteine, zu übertragen, werden jedoch ihre Gültigkeit in polaren Lösungsmitteln verlieren, in denen Xanthon äußerst schlecht löslich ist und seine $n\pi^*$ -Wechselwirkung ändert.

In Bezug auf den Anionen-zu-Radikal-Mechanismus, der von *Hussein et al.* aufgestellt wurde²⁵⁷, können nun mit den Gasphasenwerten exakte Rahmenbedingungen beziffert werden. In dem ersten Photoanregungsschritt muss das Xanthon mindestens in den S_1 -Zustand mit 3,46 eV (358 nm) angehoben werden. Angesichts des $n\pi^*$ -Charakters des S_1 -Zustands kann jedoch davon ausgegangen werden, dass dieser Übergang zu schwach für einen effizienten Schädigungsmechanismus ist und der S_2 -Zustand mit 3,81 eV (326 nm) nach der hier präsentierten Messung bzw. 3,65 eV (340 nm) im Lösungsmittel²⁴² als vermittelnde Energieschwelle dient. Nach dem ISC und dem Relaxieren in den untersten Triplettzustand ($^3n\pi^*$) liegt die intramolekulare Energie immer noch bei 4 eV über der des Anionenradikals (vgl. Anionen-PD-PE-Spektrum). Diese Energie steht auf Grund der Lebensdauer des Triplett-Zustands verhältnismäßig lange zur Verfügung, weshalb die Wahrscheinlichkeit für ein statistisches Zusammentreffen mit einem Donormolekül signifikant hoch wird. Jedes Donormolekül, welches in diesem

Zeitfenster das Xanthon erreicht und eine entsprechend niedrige Ionisationsenergie aufweist, kann das Xanthon durch Elektronentransfer in den radikalischen Zustand überführen. Der Grundzustand (S_0) des Xanthons kann vom Radikal aus, analog zu dem hier verwendeten spektroskopischen Mechanismus, durch Aufbringen der EA 0,73 (1698 nm) erreicht werden. Diese nun bezifferbare Neutralisierungsenergie liegt im IR-Bereich, so dass der von *Hussein et al.* vorgeschlagene Mechanismus effizienter als erwartet ablaufen muss.

Die Anionen-PD-PES bietet zurzeit mit der demonstrierten Auflösung die Möglichkeit, als Maßstab für die theoretische Chemie zu dienen und wird mit einer erhöhten Auflösung ein umfassendes Werkzeug zur Untersuchung der Energetik von molekularen oder komplexen Systemen mit eingebundenen n-Orbitalen darstellen.

4.3 PES an Ladungstransfer-Zuständen

Ein weiterer, wenig erforschter Anwendungsbereich für die PD-PES ist die Spektroskopie von Ladungstransfer-Zuständen. CT-Zustände sind von technischem bzw. photochemischem Interesse, wenn Sie unterhalb des lokalen S_1 liegen. Es gibt intermolekulare und intramolekulare CT-Zustände. Angesichts der besonderen Möglichkeit, der hier besprochenen Apparatur, im Überschallstrahl Molekülkomplexe bilden zu können, beschränkt sich diese Dissertation auf den ersten Fall der intermolekularen CT.

Häufig treten CT-Zustände zwischen verschiedenen Molekülen auf, die nur vorübergehend interagieren. Derartige Zustände werden Kontaktladungstransferzustände (CCT) genannt und können mit der PD-PES an Anionenkomplexen in der Gasphase spektroskopisch untersucht werden. Dies kann, wie im Folgenden gezeigt wird, aufschlussreiche Daten über die Natur verschiedener CT-Prozesse erbringen.

Die CCT-Komplexe sind nicht-kovalent gebunden und bestehen aus heteromolekularen Bausteinen, die apparativ in einer geeigneten Düse dargestellt werden können. Als Anionencluster massenselektiert, ermöglichen sie mittels der PD-PES eine direkte Messung der Energetik der CCT-Zustände. Es gibt ebenso CT-Zustände zwischen zwei gleichen Molekülen, die gegebenenfalls unterhalb des S_1 -Zustands liegen könnten. Der Nachweis solcher CT-Zustände in Homokomplexen ist jedoch aus dem Anion schwieriger, da die Ladung im Anion gleichmäßig delokalisiert ist. Folglich erschwert die ausgeglichene Ladungsverteilung im symmetrisch geladenen Dimer den Zugang zum CT-Zustand. Demgegenüber macht die Lokalisierung des zusätzlichen Elektrons im Akzeptorchromophor den Übergang zum neutralen CT-Zustand zu einer einfachen Ionisation des Donors.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Umsetzbarkeit und der Nutzen der Anionen-PD-PES für CCT-Zustände exemplarisch für 2,2'-Bithiophen•Indol- (2T•Indol-), O₂•Stilben-, O₂•Indol- und O₂•*N*-Methylindol-Komplexe getestet worden. Um zunächst zu zeigen, dass die Anionen-PD-PES prinzipiell auf CCT-Komplexe angewendet werden kann, ist der 2T•Indol-Cluster untersucht worden. Weil dieser Komplex zwei Chromophore mit vergleichbaren Anregungsquerschnitten besitzt, muss das PD-PE-Spektrum die Übergänge beider Moleküle enthalten: das *Photodetachment* des Akzeptors und die Ionisation des Donors. Das Auftreten eines CCT-Zustands muss dementsprechend eindeutig nachweisbar und seine Energetik genau bestimmbar sein.

Bei den Komplexen O₂•Stilben, O₂•Indol und O₂•*N*-Methylindol sind die optischen Anregungsquerschnitte der konjugierten Chromophore entschieden größer als der des Sauerstoffs, weshalb der Hauptteil der Photonen in die CCT-Zustände anregt. Der O₂•Stilben-Komplex stellt hierbei das Bindeglied zwischen dem leicht interpretierbaren 2T•Indol- und den komplizierteren O₂•Indol- und O₂•*N*-Methylindol-Komplexen dar. Die CCT-Zustände des 2T•Indols und des O₂•Stilbens liegen unterhalb der jeweiligen S₁-Zustände, weshalb sie von keinem übergeordneten, photochemischen Interesse sind. Sie können in Hinblick auf die kurze Lebensdauer des S₁ im isolierten Stilben nur in vorgeformten Komplexen zustandslöschend wirken. Anders sieht die Situation bei den CCT-Zuständen des O₂•Indols und des O₂•*N*-Methylindols aus, die beide unterhalb der jeweiligen T₁-Zustände liegen und damit diverse photophysikalische und photochemische Kanäle eröffnen. Da sich Indol und *N*-Methylindol in vielen Eigenschaften, wie in der Lage des S₁-Zustands oder der IE, nur geringfügig unterscheiden, lässt der signifikante Unterschied der Energien der jeweiligen CCT-Zustände in den Komplexen mit O₂ vermuten, dass im Anionenkomplex O₂⁻ in Position 1 des Indols bindet und im *N*-Methylindol diese Position blockiert ist.

Werden die Komplexe mit diesen unterschiedlichen Bindungsstellen als Modellsysteme für kurzlebige Stoßkomplexe herangezogen, folgt daraus, dass verschiedene Stoßstellen unterschiedliche CCT-Energien besitzen und dass je nach Bedingung eine effiziente $^1\Delta_g$ O₂-Bildung auftreten kann. Dies hat biologische Relevanz, weil Indol den Chromophor des Tryptophans (Trp) darstellt und somit eine Deaktivierung des angeregten Indols nach Photoanregung über einen CCT-Zustand mit O₂ zum physiologisch gefährlichen Singulett-Sauerstoff führen kann. Die systemische Vereinfachung, Indol an Stelle von Trp für die Beobachtung der Photophysik bzw. Photochemie einzusetzen, wurde zuvor bereits von *D. Creed*²⁶¹, *S. Papp* und *J. M. Vanderkooi*²⁶² vorgestellt. Das allgemeine Interesse an Trp begründet sich in der biologischen Relevanz und dem hohen optischen Absorptionsquerschnitt. Insbesondere seine solvationsabhängige Fluoreszenz wurde bisher oft für die Untersuchung von strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Proteinen herangezogen^{263,264,265,266}. Für Trp ist die Quantenausbeute des ISC aus dem S₁ auf 0,28 bestimmt worden²⁶⁷. Mit Sauerstoff kann zudem eine starke Löschung der Phosphoreszenz beobachtet werden^{268,269,270}. Diese Phosphoreszenzlöschung zeigt in Peptiden fast keine Orts- oder Strukturabhängigkeit, weshalb von einer nahezu ungehinderten O₂-Migration in Proteinen ausgegangen werden kann^{271,272,273}. Es wird hinsichtlich der hohen T₁-Löschungseffizienz angenommen, dass diese für jeden Stoß O₂-Indol nahe bei 1 liegt und daher von der Stoßwahrscheinlichkeit abhängt. Die Natur der intermolekularen Löschung ist bislang unklar²⁷⁴. Als mögliche Mechanismen werden elektronischer Energietransfer¹⁸⁵, kollektiver Zweielektronenaustausch²⁶⁷ und CT-Bildung²⁶⁹ diskutiert. Die Produkte $^1\text{O}_2$ und O₂⁻ können gebildet werden, welche hoch reaktiv sind²⁷⁵ und sehr wahrscheinlich eine Rolle bei der UV-lichtinduzierten Schädigung der Haut spielen (wie z.B. Alterung und Krebs)²⁷⁶.

Bis zum heutigen Zeitpunkt wurden keine optischen Experimente mit CCT-Komplexen des O₂•Indols im Lösungsmittel durchgeführt, obwohl Indol als Chromophor von Trp nur eine geringe Ionisationsenergie von 7,76 eV hat

und somit mit O₂ einen tief liegenden CCT-Zustand besitzen sollte.

Aus diesem Grunde soll die Zielsetzung dieses Teilkapitels neben der Erprobung der Anionen-PD-PES für CCT-Zustände primär auf die Untersuchung der Rolle von Sauerstoff in Kombination mit Trp (bzw. Indol) in elektronisch angeregten Zuständen ausgerichtet sein.

4.3.1 CCT-Zustand von 2,2'-Bithiophen•Indol

Der CCT-Zustand von 2T•Indol soll dazu dienen, die Methode der Anionen-PD-PES in Bezug auf die Anwendbarkeit an CT-Zuständen auszutesten. Durch einfache Betrachtung der Größe der π -Systeme im 2T und im Indol kann davon ausgegangen werden, dass beide Chromophore einen ähnlichen, elektronischen Photoanregungsquerschnitt aufweisen. Dies hat für den Test den Vorteil, dass beide Moleküle in ähnlichem Maße zum PD-PE-Spektrum beitragen sollten.

Der Anionenkomplex des 2T•Indols lässt sich apparativ relativ einfach darstellen. Beide Stoffe besitzen einen vergleichbaren Dampfdruck und können gemeinsam in einer geheizten Düse bei 390 K in die Gasphase gebracht werden.

In Abbildung 37 sind die PD-PE-Spektren des isolierten 2T und des 2T•Indol-Komplexes gezeigt. Das PD-PE-Spektrum am isolierten 2T-Ion (siehe Abbildung 39a) führt zu den neutralen Zuständen S₀, T₁ und der Superposition des S₁- mit dem T₂-Zustand als ansteigende Flanke am Ende des Spektrums ab 3,7 eV. Das 2T hat eine geringe EA von nur 75 meV (vordere Anstiegskante des S₀) und ein kleines Dipolmoment, weshalb das zusätzliche Elektron in einem π^* -Orbital sitzen muss (vgl. Kapitel 4.1).

Das PD-Spektrum des 2T•Indols (siehe Abbildung 37b) enthält dieselben Zustände wie beim isolierten 2T, nun aber um 0,55 eV zu höheren Energien verschoben (die unterschiedliche Skalierung der beiden Spektren ist zu beachten). Wegen der Anwesenheit einer Ladung kann angenommen werden, dass in anionischen Komplexen die Bindungsenergie erheblich

höher ist als im neutralen Komplex. Beispielsweise wurde im neutralen, parallel angeordneten Benzoldimer die Bindungsenergie auf 115 meV berechnet²⁷⁷. Wenn ein ähnlicher Wert für den neutralen 2T•Indol-Komplex angenommen wird, bedeutet dies, dass die Anionenkomplexbindungsenergie bei ca. 675 meV liegen muss. Der wichtigste und auffälligste Unterschied der beiden Spektren in Abbildung 39a,b ist jedoch das neue Signal, das im Komplexspektrum oberhalb des T_1 -Zustands auftaucht. Es wird der Ionisierung des Indols in Gegenwart des anionischen 2,2'-Bithiophens zugeschrieben, so dass die Anregung im CCT-Zustand des Komplexes endet.

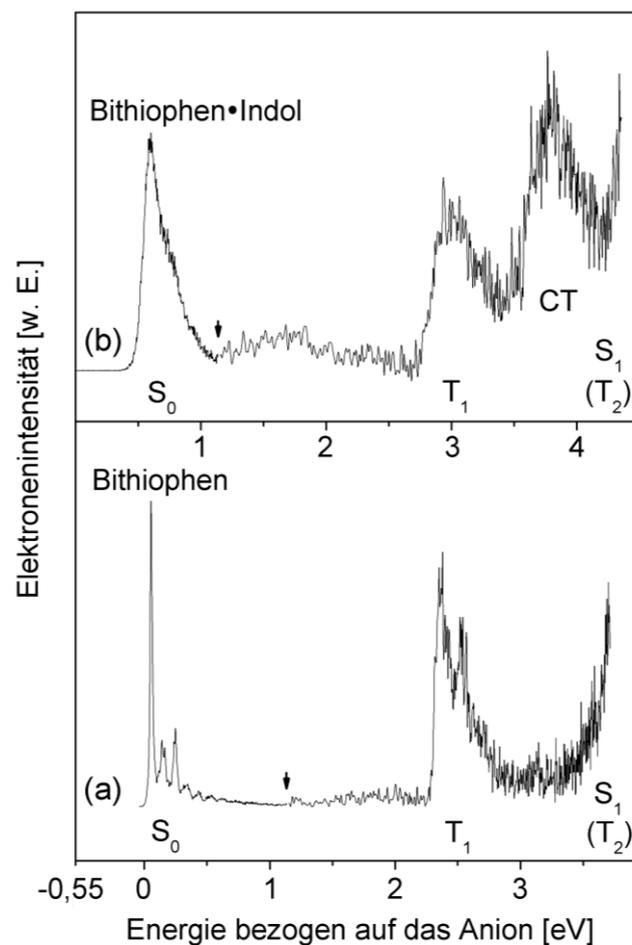


Abbildung 39 - PD-PE-Spektren von 2T (a) und 2T•Indol (b)

a) Das PD-PE-Spektrum vom Bithiophen (2T) beinhaltet den S_0 , T_1 und die Überlagerung von dem T_2 mit dem S_1 . b) Das Spektrum vom Bithiophen-Indol-

Komplex ist im Vergleich zum Spektrum (a) um 0,55 eV verschoben. Diese 0,55 eV entsprechen der Solvationsenergie der Ladung im Komplex (siehe Skalen in Abbildung 37). Die Spektren setzen sich jeweils aus Teilspektren verschiedener Anregungswellenlängen (1064 nm und 330 nm bei (a) bzw. 1064 nm und 270 nm bei (b)) zusammen. Die Schnittstellen sind durch Pfeile gekennzeichnet. In Spektrum (b) sind die S_0-T_1 - und die S_0-S_1 -Energiedifferenzen identisch zu (a), so dass diesen Signalen das PD des anionischen Bithiophens zugeordnet werden kann. Zusätzlich zeichnet sich im Komplex eine neue Struktur zwischen den beiden oberen Bithiophenzuständen ab, die durch ein PD am Indol bedingt sein muss. Eine Ionisation des Indols führt vom Anionenkomplex zu einem CT-Zustand, so dass diese beiden Spektren im Vergleich nahe legen, dass die PD-PES in der Lage ist, intermolekulare CT-Zustände spektroskopisch zu beobachten.

Bevor das Konzept der CCT-Spektroskopie mit Hilfe der PE-PES detailliert entwickelt werden kann, müssen alle anderen möglichen Erklärungen für das neue Signal ausgeschlossen werden. Alternativen, die ein zusätzliches Signal erklären könnten, wären zum Einen eine chemische Reaktion der Komplexpartner und zum Anderen ein resonanter *Autodetachment*-Prozess:

- Eine chemische Reaktion in der Düse ist unwahrscheinlich, weil die beiden Moleküle in Abwesenheit reaktiver Spezies relativ inert sind und die Masse des Komplexes exakt der Summe der beiden Moleküle entspricht. Es ist zudem höchst unwahrscheinlich, dass die Übergänge zu den neutralen Zuständen in einem chemischen Reaktionsprodukt, denen der Monomere, völlig gleichen.
- Frühere Experimente zeigten, dass die Anionenbildung in der Überschallexpansion fragmentfrei und daher die Kühlung effizient genug abläuft, um die Teilchen vor einer erhöhten Reaktivität zu schützen.
- Die Anregung des neutralen Indols in den S_1 -Zustand kann theoretisch im Anionenkomplex ablaufen. Dies könnte entweder zur, für das Experiment unsichtbaren, Fragmentation des Komplexes

führen oder durch einen Energietransfer zum 2T ein *Autodetachment* bewirken. Dagegen spricht jedoch, dass die Elektronen aus *Autodetachment*-Prozessen niederenergetisch und spektral breit verteilt sind, aber nicht wie in diesem Falle als isoliertes Signal auftreten. Zudem wird das Signal auch bei einer Anregungswellenlänge von 330 nm beobachtet, obwohl der S_0 - S_1 -Übergang von Indol bei 284 nm liegt.

Die obige Argumentation entkräftet alternative Erklärungsmöglichkeiten, womit der erfolgreiche Einsatz der PD-PE-Messung zur Spektroskopie von CCT-Zuständen bewiesen ist.

Nachdem in Teilkapitel 2.4.3 zur CT-Anregung nur Grundlegendes anhand von MO-Schemata erklärt worden ist, soll für das bessere Verständnis an dieser Stelle der PD-Prozess zu CCT-Zuständen ausführlicher dargelegt werden. Das MO-Schema des Komplexes (siehe Abbildung 40a) fasst die wichtigsten, bei einer bestimmten Photonenenergie möglichen, PD-Prozesse zusammen. Da das PD-PE-Spektrum des anionischen Komplexes den gleichen Energieabstand der ersten beiden Übergänge besitzt wie das des 2,2'-Bithiophen-Anions, kann davon ausgegangen werden, dass die zusätzliche Ladung im Komplex im LUMO des 2T zu finden ist. Daher können aus 2T der S_0 - (1), der T_1 - (2) und der S_1 -Zustand (3) des neutralen Akzeptormoleküls und aus dem Indol der CCT-Zustand (4) durch Ionisation aus dem HOMO des Donormoleküls angeregt werden. Die Ionisationsenergie des Indols ist dabei durch die Nähe zum anionischen 2T entscheidend abgesenkt, so dass sie in diesem Beispiel nur 3,0 eV über dem S_0 liegt (vgl. Differenz in Abbildung 37b).

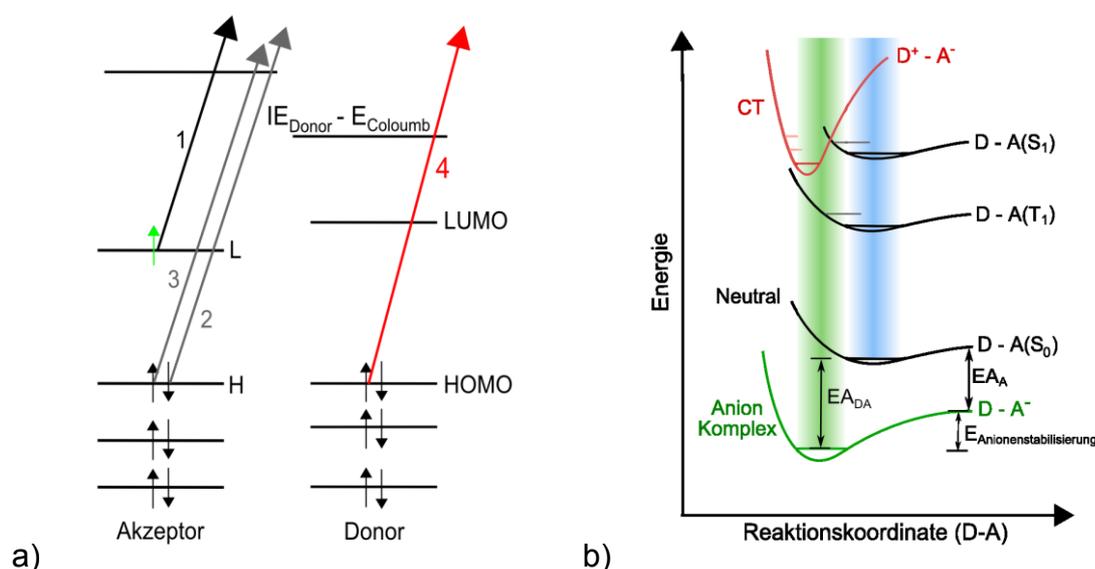


Abbildung 40 - PD-PES zu CT-Zuständen im Komplex

a) Orbitalschemata von Donor und Akzeptor und b) das elektronische Zustandsschema mit den möglichen PD-Prozessen. PD des anionischen Teils (des Akzeptormoleküls) führt zum S_0 - (Anregung 1), T_1 - (Anregung 2) und S_1 - (Anregung 3) Zustand, während die Ionisation des neutralen Donormoleküls Indol im CT-Zustand (Anregung 4) endet. Die CT-Erzeugung ist eine Ein-Photon-Ein-Elektron-Ionisierung in Anwesenheit der nahen, negativen Ladung des Akzeptors. Im elektronischen Zustandsschema sind die Geometrien der einzelnen Zustände schematisch berücksichtigt. Die Bindungsenergien nehmen vom neutralen Komplex über den anionischen Komplex zum CT-Zustand zu. Entsprechend nehmen die Bindungsabstände in gleicher Richtung ab. Die Anregung in den CT-Zustand ist vom neutralen Grundzustand aus, infolge der deutlichen Kontraktion des CT-Zustands, nur bei hohen Photonenenergien sichtbar. Ausgehend vom Anionenkomplex, der stärker komprimiert ist als der neutrale Komplex, sind jedoch die neutralen Zustände und der CT-Zustand gut zu erreichen.

Abbildung 40b zeigt qualitativ die Energien, die Geometrien und die Potentialkurven des gleichen Systems. Weil das Anion eine viel höhere Komplexbindungsenergie als das Neutrale hat (siehe oben), sind die Gleichgewichtsabstände im Anionenkomplex kleiner. Diese Beobachtung wird von Messungen untermauert, bei denen zum Beispiel im System $O_2 \bullet$ Benzol

der intermolekulare Abstand von 3,5 Å im neutralen Komplex zum anionischen Komplex um 0,5 Å reduziert ist²⁷⁸. Diese Komprimierung des anionischen Komplexes führt zu günstigeren *Franck-Condon*-Faktoren für kleine Schwingungsquantenzahlen des CCT-Zustands. Im Gegensatz dazu können auf Grund der extremen Geometrieverschiebung des CCT-Zustands vom neutralen Komplex aus nur sehr viel höhere Schwingungsquanten erreicht werden, was bislang oft bei der Diskussion von CT-Zuständen vernachlässigt wurde. Es ist anzumerken, dass die Differenz zwischen der anionischen (E_A) und der neutralen Bindungsenergie (E_{DA}) die Solvatationsenergie ($E_{\text{Anionenstabilisierung}}$) der negativen Ladung des 2,2'-Bithiophens durch das Indol darstellt. Sie kann durch $E_{DA} - E_A$ berechnet werden und beträgt für diesen Komplex 0,55 eV (experimenteller Wert).

Der erstaunlich niedrige Wert des CCT-Zustands lässt an dieser Stelle eine Plausibilitätsprüfung der ermittelten Energien und der Geometrie des Komplexes sinnvoll erscheinen. Das zusätzliche Signal liegt im Komplexspektrum 3,6 eV über dem Grundzustand des anionischen Komplexes und 3,0 eV über dem Grundzustand des neutralen Komplexes. Auf Grund dieser Daten lässt sich die Frage stellen, weshalb der CCT-Zustand in solchem Grade niederenergetisch ist. Eine Abschätzung der CCT-Energie (E_{CT}) kann mit Hilfe der folgenden Formel durchgeführt werden¹⁶⁶:

$$E_{CT} = IE_D - EA_A - \int_d^{\infty} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr - E_{CT\text{-Stabilisierung}}$$

Formel 22 - Energie des CCT-Zustands (E_{CT})

(mit IE_D = Ionisierungsenergie des Donormoleküls, EA_A = Elektronenaffinität des Akzeptormoleküls, e = Ladung, d = Abstand der beiden Ionen und

$E_{CT\text{-Stabilisierung}}$ = Stabilisierung des CT-Komplexes)

Das Coulombintegral berücksichtigt, dass die Ladung nicht ins Unendliche - wie bei einer Ionisation - gebracht werden muss. Infolgedessen können die

Ionisierungsenergie des Donors ($IE_{\text{Indol}} = 7,76 \text{ eV}^{279}$), die Elektronenaffinität des Akzeptormoleküls ($EA_{\text{Bithiophen}} = 0,075 \text{ eV}$) und das Coulombintegral zusammen mit der Stabilisierungsenergie des CCT-Komplexes ($E_{\text{CT-Stabilisierung}}$) benutzt werden, um die Energie des CCT-Zustands (E_{CT}) annähernd zu berechnen.

In dem Falle der experimentellen Bestimmung der CCT-Energie, wie in dieser Arbeit, können die ermittelten Daten mit den Werten, die sich aus der obigen Formel berechnen, verglichen werden. Dabei liegen die Risiken in der Rechnung zum Einen wegen des nicht exakt bekannten, intermolekularen Abstandes im CCT-Zustand beim Coulombintegral und zum Anderen bei der CCT-Stabilisierungsenergie, die nur abgeschätzt werden kann.

Das reine Coulombintegral ergibt beispielsweise für einen Abstand der beiden Ladungszentren von $3,2 \text{ \AA}$ (von *Cheshnovsky et al.* für Cl^-NH_3^+ gefunden¹⁶⁶) ca. $4,5 \text{ eV}$ und für einen Abstand von $3,5 \text{ \AA}$ (der ungefähr für die Molekülgrößen dieses Experiments erwartet wird) ca. $4,1 \text{ eV}$. Weitere Berechnungsbeispiele für CT-Energien bei verschiedenen Ladungsabständen sind in Tabelle 10 aufgelistet. Die intermolekulare Stabilisierungsenergie des CCT-Komplexes ($E_{\text{CT-Stabilisierung}}$) setzt sich aus der intermolekularen Elektronenkorrelation, dem gegenseitigen Solvationseffekt, sowie weiterer komplexer Faktoren, zusammen. Es ist deshalb vernünftig anzunehmen, dass sie, bedingt durch die zwei Ladungen, höher ist als die Stabilisierungsenergie des Anions ($0,55 \text{ eV}$), weshalb dieser Wert als Abschätzung von $E_{\text{CT-Stabilisierung}}$ nach unten verwendet werden kann. In Tabelle 10 sind die Energien von CCT-Zuständen jeweils ohne bzw. mit der CCT-Stabilisierungsenergie gegenüber möglichen Teilchenabständen und den daraus resultierenden Coulombintegralwerten aufgelistet.

Tabelle 10 - Abschätzung der Energetik von CCT-Zuständen bei verschiedenen intermolekularen Abständen (r)

Abstand der Ladungsschwerpunkte r in Å	Coulombintegral in eV	CCT-Energien für $E_{\text{CT-Stabilisierung}} = 0$ eV	CCT-Energien für $E_{\text{CT-Stabilisierung}} = 0,55$ eV
3,1	4,64	3,07	2,52
3,2	4,49	3,22	2,67
3,3	4,35	3,36	2,81
3,4	4,23	3,49	2,94
3,5	4,11	3,61	3,06
3,6	3,99	3,72	3,17
3,7	3,88	3,83	3,28

Der experimentelle Wert von 3 eV für die CCT-Energie passt gemäß dieser Abschätzung zu einem intermolekularen Abstand von 3,4 - 3,5 Å, was beispielsweise dem Abstand in einem neutralen Benzoldimer mit "Sandwich"-Struktur (3,5 Å)²⁷⁷ entspricht. Es ist beachtlich, dass in diesem Beispiel der Molekülabstand und der Abstand der Molekülschwerpunkte identisch sind. Im Falle einer anderen, gegenseitigen Anordnung, zum Beispiel senkrecht zueinander, wäre dies nicht der Fall und der Abstand der Schwerpunkte wäre deutlich größer.

In geladenen Komplexen ist gegenüber der neutralen Komplexe mit kürzeren intermolekularen Abständen zu rechnen. Dies gilt bereits für den anionischen Komplex und muss im gesteigerten Maße für den CCT-Zustand mit seinen komplementären Ladungen gelten. Es ist daher zu erwarten, dass die Komplexpartner näher beisammen liegen müssten, als der oben genannte Wert angibt. Bisherige Argumente bezogen sich auf Punktladungen. Da beide Moleküle ein ausgedehntes π -System besitzen, können die Ladungen darin delokalisiert werden. Bei fester Komplexgeometrie wird der daraus resultierende, gemittelte Abstand deutlich größer als im Falle von

Punktladungen. Eine Abschätzung der Obergrenze könnte der Abstand der Massenschwerpunkte sein. Hierzu muss jedoch weiterhin beachtet werden, dass auf Grund der gegenseitigen Anziehung der Ladungen in beiden Molekülen Ladungsschwerpunkt und Massenschwerpunkt nicht zusammen liegen müssen.

Insgesamt stützt die Abschätzung die Interpretation der hier dargestellten Messergebnisse als CCT-Zustände, obwohl sie auf den ersten Blick ungewöhnlich niedrig liegen. Für eine exakte Interpretation der Energien, der Strukturen und der Ladungsverteilungen müssten detaillierte "*ab initio*"-Rechnungen auf sehr hohem Niveau durchgeführt werden.

Der besondere Vorteil der Anionen-PD-PES für die Spektroskopie der CCT-Zustände liegt in der Möglichkeit, im Überschallstrahl verschiedene Moleküle zu nicht kovalent gebundenen Komplexen zusammenzufügen und diese zu untersuchen. Grundbedingung dafür ist, dass einer der beiden Partner eine positive EA aufweist. Die Anionen-PD-PES ist die einzige Methode, die einen direkten Zugang zu intermolekularen CCT-Zuständen in Komplexen erlaubt, welche sonst nur als kurzlebige Stoßkomplexe existieren würden und somit nicht spektroskopisch untersucht werden könnten.

Anzumerken ist, dass bei neutralen Systemen der CCT-Zustand vom Grundzustand aus sehr schlecht erreichbar ist. Dies liegt erstens am kleinen elektronischen Übergangsmoment (siehe Kapitel 2.1.3) und zweitens an der starken Geometrieverschiebung (siehe Abbildung 40b). Die Anionen-PD-PES umgeht diese Problematik durch das Anlagern eines zusätzlichen Elektrons in ein Orbital des einen Moleküls und dem Entfernen eines Elektrons aus einem Orbital des anderen Moleküls. Es handelt sich folglich beim PD des Anionenkomplexes um die vollständig erlaubte Ionisation eines neutralen Moleküls. Zudem ist der anionische Komplex stärker komprimiert als der neutrale Komplex, weshalb aus dem Anion günstige *Franck-Condon*-Faktoren zu niedrigen Quantenzuständen des CCT-Zustands möglich sind.

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass nicht alle CCT-Zustände zugänglich sind. Beispielsweise würde in einem $O_2 \bullet \beta$ -Carotin-Komplex das Elektron vermutlich an das β -Carotin angelagert werden, weshalb der $O_2^- \bullet \beta$ -Carotin⁺-CCT-Zustand, der von hohem, biologischem Interesse ist, nicht erreichbar wäre.

4.3.2 CCT-Zustand von $O_2 \bullet$ Stilben

Der $2T \bullet$ Indol-Komplex dient als Testsystem, um die theoretische Anwendungsmöglichkeit der Anionen-PD-PES für die CCT-Spektroskopie praktisch zu bestätigen. Die vergleichbaren Photoabsorptionsquerschnitte von Donor- und Akzeptormolekülen ermöglichen dabei, ähnlich ausgeprägte Signaturen beider Moleküle in dem PD-PE-Spektrum zu beobachten und damit die Interpretation des PD-PE-Spektrums zu vereinfachen. Das vorrangige Ziel der gesamten Arbeit ist jedoch, die Interaktion von O_2 mit konjugierten Molekülen in Stoßkomplexen zu untersuchen. In solchen Systemen ist der Unterschied zwischen den PD-Übergangsmomenten der beteiligten Moleküle bedeutend größer. Um die Komplexität der Fragestellung schrittweise zu steigern, wird im Folgenden ein Komplex von O_2 mit trans-Stilben (kurz: Stilben) untersucht. Stilben besitzt ein ähnliches S_0 - S_1 -Übergangsmoment wie Indol, ist jedoch unpolar und besitzt ein geringfügig größeres π -System.

In Abbildung 41 sind die PD-PE-Spektren von Stilben, $O_2 \bullet$ Stilben und O_2 wiedergegeben. Das Stilben wurde in der geheizten Düse bei 390 K verdampft und mit Stickstoff co-expandiert. Für Stilben liegt der S_0 -Zustand in Abbildung 41a bei $0,45 \pm 0,05$ eV. Das PD mit der fünften Harmonischen des Nd:YAGs zeigt die S_0^- , T_1^- , T_2^- , S_1^- und S_2^- Zustände des neutralen Stilbens. Bezogen auf den S_0 -Zustand befindet sich die zweite Struktur in Abbildung 41a einerseits energetisch erheblich niedriger als der Übergang im UV-VIS-Spektrum und andererseits nahe am Literaturwert von 2,2 eV¹⁵⁵. Sie wird deshalb eindeutig dem T_1 -Zustand zugeordnet. Das Signal oberhalb von

4 eV entsteht durch die Übergänge zu den T_2^- , S_1^- und S_2^- Zuständen. Eine detaillierte Diskussion dieser Zustände und ihrer energetischen Lage soll in Zusammenarbeit mit der theoretischen Chemie erfolgen und separat publiziert werden.

Bis auf das Trägergas, das gegen komprimierte Luft ausgetauscht wurde, waren die Messbedingungen für den $O_2 \cdot$ Stilben-Komplex die gleichen wie bei Stilben. Das resultierende PD-PE-Spektrum des Komplexes (siehe Abbildung 41b) unterscheidet sich erheblich vom Spektrum des isolierten Stilbens. Abgesehen von kleinen, nicht aufgelösten Strukturen oberhalb von 1 eV ist nur ein einziges intensives Signal ab 4,1 eV zu beobachten. Dieser extreme Unterschied im Erscheinungsbild der beiden Spektren in Abbildung 41a und b kann als Schlussfolgerung nur ergeben, dass sich das zusätzliche Elektron des Anionenkomplexes im O_2 -Molekül und nicht im Stilben aufhält. Begründet durch die gleiche EA von Stilben (EA = 0,45 eV, siehe oben) und O_2 (EA = 0,45 eV⁸⁸) könnten theoretisch beide Moleküle die Ladung entweder jedes für sich stabilisieren oder mittels einer resonanten Ladungsdelokalisation teilen. Das Experiment belegt, dass sich die Ladung im O_2 befindet und vom Stilben solvatisiert wird. Die Situation einer solvatisierten Punktladung ist offensichtlich energetisch günstiger als eine breit delokalisierte Ladung, die durch ein neutrales O_2 -Molekül solvatisiert wird. Die exakte Bindungsposition des O_2^- -Anions am Stilben ist nicht bekannt, liegt aber vermutlich in Analogie zum $O_2^- \cdot$ Benzol²⁷⁸ an einem der positivierten H-Atome. Aus sterischen und elektrostatischen Gründen wird hierbei sehr wahrscheinlich eines der mittleren H-Atome des Stilbens bevorzugt.

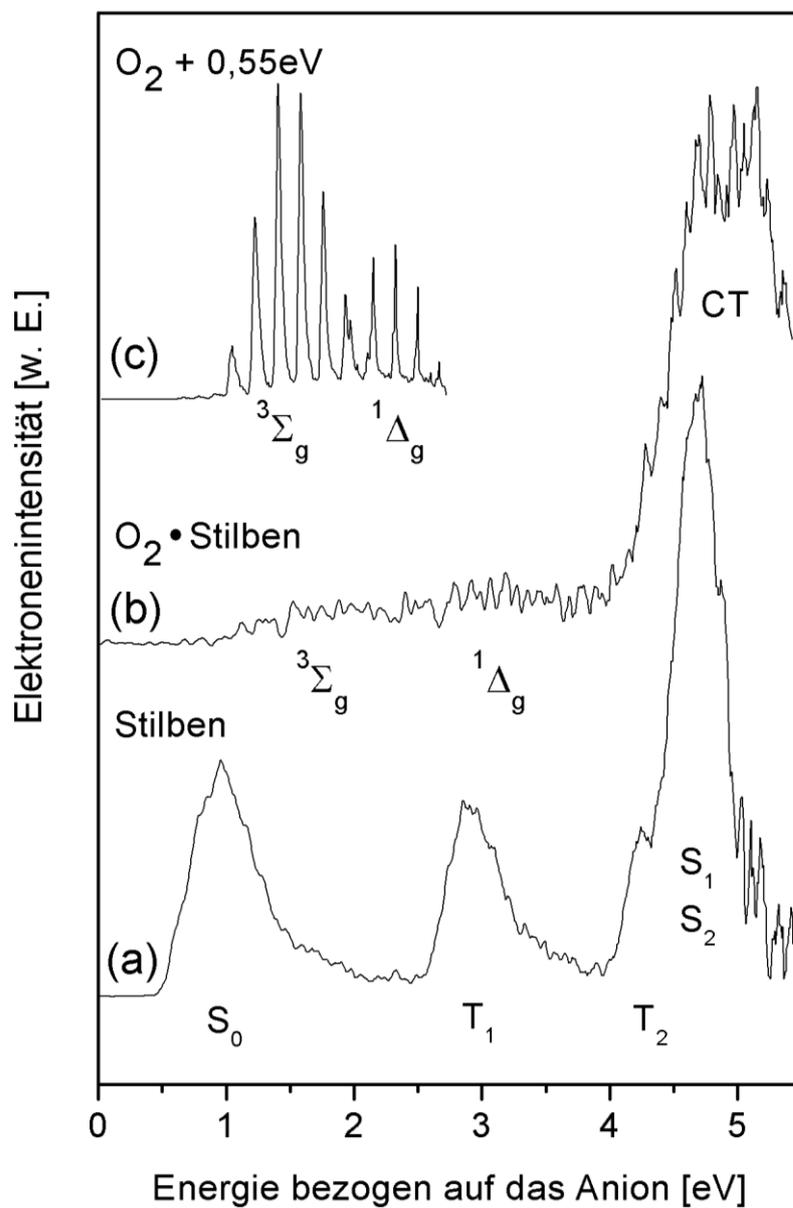


Abbildung 41 - PD-PE-Spektren von Stilben, $O_2 \cdot$ Stilben und O_2

Die Abbildung stellt die PD-PE-Spektren des isolierten *trans*-Stilbens (a), des massenselektierten $O_2 \cdot$ Stilben-Komplexes (b) und des isolierten O_2 (c) dar. Das Spektrum (b) zeigt kleine, breite Signale oberhalb von 1 eV, die vom PD des Sauerstoffs im Anionenkomplex herrühren und ein intensives, steil ansteigendes Signal ab 4,1 eV, das dem Übergang zum $O_2^- \cdot$ Stilben⁺-CT-Zustand zugeschrieben wird. Zum Vergleich ist das um 0,55 eV nach rechts verschobene PD-PE-Spektrum des O_2^- -Anions abgebildet. Das O_2 -Spektrum kann wegen seiner hoch-energetischen Schwingungsprogression teilweise aufgelöst werden. Es enthält die Struktur des

Grundzustands $^3\Sigma_g$ und des ersten angeregten Zustands $^1\Delta_g$. Wäre es mit der gleichen Photonenenergie aufgezeichnet wie die beiden anderen Spektren, würde sich im Bereich höherer Energien der Übergang zum $^1\Sigma_g$ -Zustand anschließen. Im Komplexspektrum (b) ist der Teil des Spektrums, der aus dem Photodetachment des O_2^- stammt, durch die intermolekularen Schwingungen verbreitert.

Die kleinen, nicht aufgelösten Strukturen ab 1 eV in Abbildung 41b können dem PD vom O_2^- in die Zustände $^3\Sigma_g$ und $^1\Delta_g$ (und eventuell $^1\Sigma_g$) zugeschrieben werden. Für diese Zustände können die Schwingungen im Komplex nicht aufgelöst werden, weil niederenergetische, intermolekulare Schwingungen des neutralen Komplexes angeregt werden, die nicht aufgelöst werden können. Dient der erste, leichte Anstieg als Bestimmungspunkt für die Lage des neutralen Grundzustands, weist der O_2 •Stilben-Komplex eine EA von 1 eV auf. Die Solvatationsenergie ist infolge dessen 0,55 eV. Dieser Wert liegt minimal unterhalb der Werte an ähnlichen Systemen wie O_2 •Benzol- und O_2 •Naphthalin-Komplexen (0,61 eV und 0,96 eV)²⁸⁰. Dies kann durch eine geringe Polarisierbarkeit und die lineare Struktur motiviert werden. Im Gegensatz zu den Proben der Literaturstelle 280 erlaubt die längere Struktur des Stilbens nur einem Teil des Moleküls eine effiziente Interaktion mit dem geladenen O_2 . Die Literaturspektren zeigen bis zur Anionen-Solvatationsenergie (0,59 eV) in Komplexen Anzeichen einer Schwingungsstruktur auf. Diese Interaktionsenergie kann als Grenze gesehen werden, bis zu der ein adiabatischer Übergang zum neutralen Grundzustand möglich ist und relativ wenig intermolekulare Schwingungen angeregt werden.

Ähnlich zum Komplex O_2 •Benzol liegt die Solvatationsenergie des O_2^- •Stilben Anionenkomplexes unterhalb von 0,59 eV, so dass angenommen werden kann, dass der Beginn des PD-PE-Spektrums nahe an der adiabatischen Übergangsenergie zum neutralen Grundzustand liegt (Fehler ca. $\pm 0,03$ eV). Hieraus ergibt sich eine CCT-Energie, die unterhalb von 3,1 eV und damit zwischen den T_{1-} und den T_{2-} , S_{1-} und S_{2-} Zuständen liegt. Es folgt, dass in Anwesenheit von Sauerstoff der S_1 des Stilbens effizient

über einen $O_2\bullet$ -Stilben-CCT-Komplex gelöscht werden kann. Bei Spinerhaltung im Komplex würde dieser Mechanismus nicht zu O_2 im Singulettzustand führen.

4.3.3 CCT-Zustand von $O_2\bullet$ -Indol und $O_2\bullet$ -*N*-Methylindol

Wie in der Einleitung zu Kapitel 4.3 erklärt, wird Indol als Modellsystem für die Aminosäure Trp verwendet, deren optische Anregungsquerschnitte, Singulettzustands- und Ionisationsenergien durch den Indolchromophor gegeben ist. Der $O_2\bullet$ -Indol-Komplex wird in einer geheizten Düse bei 380 K mit Pressluft gebildet und nach der Massenselektion mit der Laserwellenlänge von 290 nm bestrahlt und photoelektronenspektroskopisch untersucht (1 mJ/Puls, 10 ns Pulsbreite).

Das $O_2\bullet$ -Indol-PD-PE-Spektrum ist in Abbildung 42a dargestellt. Es zeigt einen langsamen Anstieg ab 3,2 eV ($\pm 0,1$ eV) bezogen auf den Grundzustand des Anionenkomplexes. Weil Indol keine positive EA und nur einen schwach gebundenen Anionendipolzustand besitzt²⁸¹, befindet sich das Elektron im Sauerstoff. Vor dem Hintergrund der $O_2\bullet$ -Stilben-Ergebnisse und dem hohen Absorptionsquerschnitt des Indols erscheint es plausibel, die Struktur ab 3,2 eV dem CCT-Zustand $O_2^-\bullet$ -Indol⁺ zuzuordnen. Die analoge Aussage gilt qualitativ auch für das Spektrum des Komplexes $O_2\bullet$ -*N*-Methylindol (Abbildung 42b). Wie Formel 22 gezeigt hat, beeinflusst die IE des Donormoleküls direkt die CCT-Energie. Durch die Methylierung des Indols am Stickstoff wird die IE des Donors um -0,36 eV abgesenkt²⁷⁹. Die Verschiebung des Signalmaximums des CCT-Zustands beträgt bei Methylierung -0,28 eV und korreliert somit qualitativ mit der IE-Änderung. Diese Verschiebung ist eine Bestätigung für den CCT-Charakter der Bande. Anzumerken ist, dass der Startpunkt des $O_2^-\bullet$ -*N*-Methylindol⁺-Signals wegen des graduellen Ansteigens der breiten, vorderen Struktur bei ca. 1,4 eV viel schwieriger zu definieren ist. Analog zu der Interpretation des $O_2\bullet$ -Stilben-

Spektrums wird angenommen, dass die breite, schwache Struktur bei beiden Spektren dem PD des O_2^- zuzuschreiben ist.

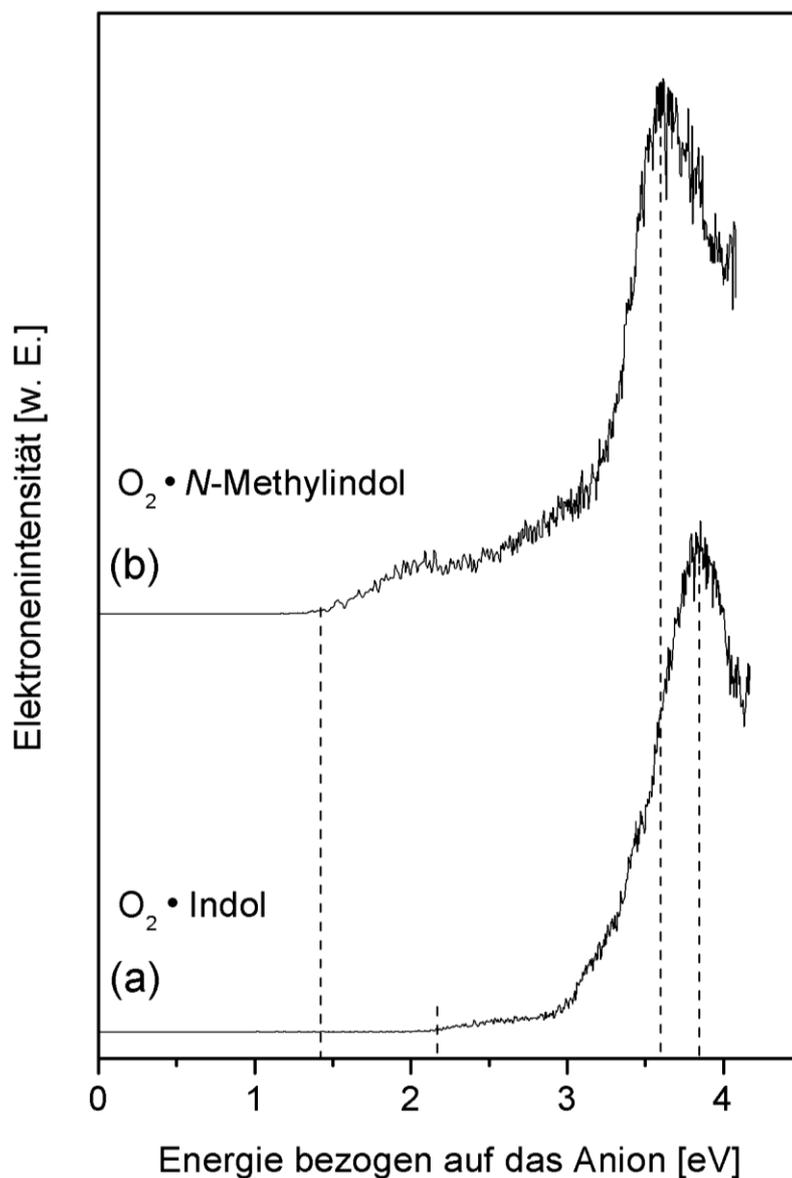


Abbildung 42 - PD-PE-Spektren von $O_2 \bullet$ Indol und $O_2 \bullet$ N-Methylindol

Die Abbildung zeigt das $O_2^- \bullet$ Indol- (a) und das $O_2^- \bullet$ N-Methylindol-Spektrum (b) im Vergleich. Der Anstieg im Spektrum (a) bei 3,2 eV kann dem $O_2^- \bullet$ Indol⁺-CT-Übergang zugeordnet werden. Die Methylsubstitution der N-Position des Indols reduziert die IE und verschiebt den CT-Zustand zu niedrigerer Energie (b). Die mit der IE-Absenkung korrelierende Verschiebung bestätigt die Annahme, dass die beobachtete Struktur ein CT-Zustand ist. Interessant sind die energetisch erheblichen

Unterschiede bei den breit ansteigenden Signalen, die dem Photodetachment der jeweiligen O_2^- entsprechen. Sie definieren die Lage des neutralen Grundzustands des Komplexes. Mit ihrer Hilfe lässt sich durch Differenzbildung die Absolutenergie der CT-Zustände ableiten.

Die Intensität und die Energie (2,1 eV beim $O_2 \bullet$ Indol und 1,4 eV beim $O_2 \bullet$ N-Methylindol) dieser Übergänge zu den jeweiligen Grundzuständen der beiden Komplexe unterscheiden sich deutlich. Die Tatsache, dass die EA der Komplexe verschieden ist und die Übergänge zum neutralen Grundzustand verschiedene Intensitäten aufweisen, kann nicht nur durch die geänderte IE des Indols erklärt werden, sondern muss zusätzlich mit der Bindungsstelle des O_2^- am Indol bzw. am N-Methylindol korrelieren.

Es stellen sich daher die beiden Fragen, warum die Energien sich derart unterscheiden und wie nah die Werte an den adiabatischen, neutralen Grundzustandsenergien liegen.

- **Die Energieunterschiede:**

Berechnungen am $O_2 \bullet$ Benzol-Komplex zeigen, dass der Sauerstoff an zwei Wasserstoffe anlagert und in der Benzolebene liegt²⁷⁸. In Analogie dazu müsste der Sauerstoff im $O_2 \bullet$ Indol-Komplex in der Ebene und an dem N-gebundenen und mit Abstand positivsten Wasserstoff²⁸² lokalisiert sein. Dies würde für den $O_2 \bullet$ N-Methylindol-Komplex bedeuten, dass der Sauerstoff auf Grund der blockierten N-Stelle eine andere Bindungsposition belegen muss. Die Interpretation wird von der Verschiebung und den unterschiedlichen Intensitäten zum neutralen $^3\Sigma_g$ Grundzustand im Vergleich zum CCT-Zustand gestützt (siehe Abbildung 42). Es ist daher wahrscheinlich, dass in beiden Komplexen der Sauerstoff an zwei verschiedenen Seiten bindet und sich daraus für die beide Fälle unterschiedliche CCT-Energien ergeben.

- **Die Nähe zum adiabatischen Grundzustand:**

Das erste PD-Signal des Übergangs zum neutralen $O_2 \bullet$ N-Methylindol-

Grundzustand (1,4 eV) ist steiler als beim $O_2\bullet$ -Stilben, aber vergleichbar steil zum Spektrum des $O_2\bullet$ -Naphthalins (1,4 eV)²⁸¹. Dies ist nachvollziehbar, weil *N*-Methylindol im Vergleich zu Stilben kompakter ist, an den Wasserstoffatomen nur geringe Partialladungen (0,15 e)²⁸² hat und daher zum Naphthalin größere Ähnlichkeit aufweist. Wie oben bereits angemerkt, hat Indol an der *N*-Position ein überdurchschnittlich positives H-Atom²⁸². Wenn diese Stelle die bevorzugte Bindungsposition ausmacht, würde sich beim $O_2\bullet$ -Indol-Komplex die höhere Solvatationsenergie erklären. In einem so stark gebundenen Anionenkomplex wie $O_2^-\bullet$ -Indol wäre ein erheblich kürzerer intermolekularer O_2 -Indol-Bindungsabstand als im neutralen Komplex zu erwarten. *Franck-Condon*-Faktoren, die nur einen Zugang zum repulsiven Teil des neutralen Komplexpotentials zulassen würden, wären die Folge. Dies würde bedeuten, dass die adiabatischen EA kleiner als die durch den Signalanstieg ermittelten 2,1 eV wären. Weil das *van-der-Waals*-Potential typischerweise flach ist, sollte die Diskrepanz zwischen dem beobachteten Wert und dem adiabatischen Wert bei ca. 0,3 eV (geschätzt) aber deutlich unterhalb 1 eV liegen.

Im Folgenden werden die Signalanstiegswerte als Näherung für die CCT-Energie in Bezug zum neutralen Grundzustand verwendet (Übergang zum Grundzustand des $O_2\bullet$ -*N*-Methylindol 1,4 eV bzw. des $O_2\bullet$ -Indol 2,1 eV und Übergang zum CCT-Zustand des $O_2\bullet$ -*N*-Methylindol 3,2 eV bzw. des $O_2\bullet$ -Indol 3,2 eV). Der Abstand des $O_2^-\bullet$ -*N*-Methylindol⁺-Komplexes zum neutralen Grundzustand beträgt dementsprechend $E_{CT} = 1,8$ eV und der des $O_2^-\bullet$ -Indol⁺-Komplexes $E_{CT} = 1,1$ eV. Selbst eine sehr vorsichtige Abschätzung mit der EA des Komplexes $O_2\bullet$ -Stilben (1 eV) als unterste Grenze für die EA des $O_2\bullet$ -Indol-Komplexes würde einen sehr niedrigen CT-Energiewert von 2,2 eV ergeben.

Die genäherten CCT-Energiewerte liegen sehr niedrig im Bereich von 1,1 bis 2,2 eV. Mit Blick auf Formel 22 ist es offensichtlich, dass als Konsequenz die

korrespondierenden CCT-Ladungs-zu-Ladungs-Abstände unverhältnismäßig klein werden würden. Die CT-Energie im $O_2 \bullet$ Indol-Komplex ist zwar unerwartet niedrig, könnte aber mit einer ungewöhnlich hohen Stabilisierungsenergie der Ladungen in diesem Komplex erklärt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass selbst die vorsichtigen Näherungen für die $O_2 \bullet$ Indol- und $O_2 \bullet$ N-Methylindol-Komplexe CCT-Energien ergeben, die weit unterhalb des langlebigen $O_2(^3\Sigma_g) \bullet$ Indol(T_1)-Zustands bei 3,1 eV liegen. Eine Deaktivierung des T_1 -Zustands des Indols über den CCT-Zustand ist daher energetisch erlaubt und seine Konsequenzen werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

4.3.4 Diskussion und Zusammenfassung

Für nicht kovalent, gebundene binäre Komplexe, bei denen die EA des Akzeptors große Werte aufweist, sind CT-Zustände bekannt. Zum Beispiel haben *Cheshnovsky et al.* für $Cl \bullet$ Triethylamin den CCT-Zustand nah dem ladungsausgeglichenen Grundzustand gefunden¹⁶⁶. In optimierten Systemen wie 7,7,8,8-Tetra-cyanoquinodimethan•Tetrathiafulvalen nimmt der CT-Zustand sogar das Grundzustandsniveau an, so dass in einem äquimolaren Gemisch im Festkörper Radikal-Anionen und Radikal-Kationen alternieren^{283,284}. Solche Systeme sind auf Grund ihrer hohen, metallartigen Leitfähigkeit von besonderem technischem Interesse.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen die Vorhersage von Formel 22, dass intermolekulare CCT-Zustände in Komplexen von Indol mit aromatischen Molekülen bei niedrigen Energien liegen. Im $O_2 \bullet$ N-Methylindol und besonders im $O_2 \bullet$ Indol befinden sich die CCT-Zustände bei sehr tiefen Energien sogar weit unterhalb der T_1 -Zustände. Diese sehr niedrigen CCT-Energien können nicht mit Formel 22 erklärt werden.

Das Beispiel $O_2 \bullet$ Indol zeigt also, dass die Beschreibung der CCT-Zustände als vollständig getrennte Ladungen offensichtlich nur grob zutreffend ist und

gleichzeitig der Beitrag der Stabilisierungsenergie in den CCT-Zuständen sehr hoch ist. Beide Effekte dürfen offensichtlich nicht vernachlässigt werden.

Der detaillierte Deaktivierungsmechanismus von angeregten Zuständen eines Chromophors durch einen CCT-Zustand in einem Stoßkomplex mit O₂ hängt von der Energetik zwischen dem lokalen T₁ des Donormoleküls und dem CCT-Zustand des Stoß-Komplexes sowie der relativen geometrischen Anordnung und letztlich der Solvation ab.

Im Allgemeinen ist plausibel, dass die Energie eines solvatisierten CT-Zustands in der Lösung, im Kristall, im Festkörper oder im Peptid niedriger liegt als in der Gasphase. Daher kann prognostiziert werden, dass CT-Prozesse, die in der Gasphase ablaufen, ebenfalls in der kondensierten Phase energetisch möglich sind.

Im Folgenden werden die entstehenden Konsequenzen für die Photophysik und Photochemie in Bezug auf die lokalen angeregten Zustände besprochen.

- **Komplexe mit zwei oder mehr aromatischen Molekülen**

Wenn zwei oder mehr aromatische di- oder polyzyklische Moleküle in einer vorgeformten, starren Struktur organisiert sind, ist zu erwarten, dass ein CT-Zustand unmittelbar unterhalb des S₁-Zustands liegt. Ein Mitwirken des CT-Zustands an einer Deaktivierungsdynamik ist möglich. Für 2T•Indol als vorgeformten Komplex kann der S₁, aber nicht der T₁, des Indols direkt über den CT-Zustand gelöscht werden. Da vergleichbar zum 2T die EA von Nukleinsäuren nahe Null liegt²⁸⁵, werden bei paralleler Anordnung von Indol mit Nukleinsäuren vermutlich ebenfalls CT-Zustände unterhalb des S₁ zu finden sein und damit ein effizientes Löschen des S₁-Zustands ermöglicht.

Anzumerken ist, dass intermolekulare CT-Zustände auch in Homodimeren oder größeren Aggregaten gleicher Moleküle existieren sollten. Ihr Nachweis im Festkörper ist jedoch schwierig.

In geordneten Strukturen, die von konjugierten Ketten aufgebaut

werden, kann ein intermolekularer Ladungstransfer der erste Schritt einer Ladungstrennung bei der Photoleitfähigkeit sein. Eine effiziente Photoleitfähigkeit wird zum Beispiel in 6T-Kristallen beobachtet. In geordneten Strukturen z.B. von Sexithiophen sollte der CT-Zustand voraussichtlich weit unterhalb des S_1 und vielleicht sogar unterhalb des T_1 liegen. Der Grund für das Ausbleiben der Photoleitfähigkeit bei Sexithiophen, wenn kein großes unterstützendes elektrisches Feld anliegt oder keine höhere Überschussenergie bei der Photoanregung verwendet wird, kann wahrscheinlich auf Probleme bei der weiteren Trennung der Ladungen aus dem intermolekularen CT-Zustand zurückgeführt werden²⁸⁶. Im Festkörper oder in Komplexen, die aus mehreren gleichen Chromophoren bestehen, sind zusätzliche Effekte, wie z.B. das Teilen einer Ladung mit Nachbarmolekülen, zu berücksichtigen. Die Stabilisierung von positiven^{287,288,289,290,291} und negativen²⁹² Ladungen durch Delokalisierung über zwei oder mehrere Moleküle wurde bereits in der Literatur beschrieben. Da beide Ladungen auch im CT-Zustand delokalisiert werden können, entstehen mehrere CT-Zustände mit verschiedenen Delokalisierungsgraden und verschiedenen Ladungszentren. Bezüglich intermolekularer CT-Zustände besteht noch erheblicher Forschungsbedarf. Obwohl die IE von Nukleinsäuren hoch²⁹³ und die EA niedrig²⁸⁵ liegen, scheint es möglich zu sein, in π -geschichteten Anordnungen angeregte Singulettzustände über intermolekulare CT-Zustände zu deaktivieren^{145,146}. Dieser Effekt wird vermutlich durch die Ladungsdelokalisierung über weitere angrenzende Nukleinbasen unterstützt. Selbst in *H*-gebundenen *Watson-Crick*-Paaren^{142,144} mit verhältnismäßig großen Abständen der Massenzentren können CT-Zustände an der Singulettdeaktivierung teilhaben. Es wurde herausgefunden, dass hierbei die CT-Energien extrem von den intermolekularen Reaktionskoordinaten abhängen^{294,295}. Eine Protonenbewegung zum Akzeptormolekül kann dabei sogar die Ladungstrennung löschen.

- **Komplexe von O₂ mit Indol und N-Methylindol**

Im Vergleich zu der CCT-Energie im O₂•Stilben-Komplex erscheinen die Übergangsenergien von O₂•N-Methylindol und besonders von O₂•Indol zum jeweiligen CCT-Zustand unerwartet niedrig. Weil dies nicht ausschließlich durch die reine Coulombkraft erklärt werden kann, sind aufwendige Rechnungen mit hoher Qualität zur exakten Aufklärung nötig.

Allgemein kann festgehalten werden, dass, wenn Donor- und Akzeptormoleküle sich nach der Donoranregung nur statistisch durch Diffusion treffen, der T₁-Zustand als elektronischer Energiespeicher fungieren muss, um die Reaktionswahrscheinlichkeit in dem verbleibenden Zeitfenster auf ein sinnvolles Niveau zu erhöhen. In diesem Falle muss der CCT-Zustand unterhalb der T₁-Energie liegen, damit er an der Photophysik mitwirken kann. Dies trifft für O₂•N-Methylindol und O₂•Indol zu.

Auf Grund der flachen *van-der-Waals*-Potentiale der neutralen Molekülkomplexe, kann angenommen werden, dass bei Raumtemperatur der Weg, auf dem sich O₂ dem Indol nähert, statistisch und durch räumliche und elektrostatische Einflüsse des Proteins bestimmt ist. Bei Raumtemperatur zerfallen die instabilen Komplexe nach der Bildung rasch, weshalb sie als Stoßkomplexe bezeichnet werden. Die Kopplung der CCT-Zustände mit den jeweiligen lokalen Zuständen muss bei einem Stoß relativ intensiv sein, damit ein effizienter Lösungsmechanismus möglich ist.

Wenn der Sauerstoff das Indol statistisch trifft, sind verschiedene Stoßstellen möglich. Es kann daher angenommen werden, dass die beiden Strukturen, die in dem PD-PES-Experiment durch die Überschallexpansion von N-Methylindol und Indol erzeugt wurden, eine große Ähnlichkeit zu möglichen Stoßkomplexen in Peptiden oder in Lösung aufweisen.

Die oben beschriebenen Ergebnisse legen nahe, dass die Energetik, die geometrischen Strukturen und die Zustandkopplungen der CCT-Zustände von der Stoßstelle abhängen. Dies impliziert eine Abhängigkeit des Lösungsmechanismus bzw. der nachfolgenden Reaktivität von der Stelle, an welcher der O_2 den reaktiven Partner trifft. Alle Flüssigphasenexperimente würden daher nur einen statistischen, seitenspezifisch gemittelten Effekt beobachten können.

Wie im oberen Teil beschrieben, verhält sich die Energetik von Indol nahezu gleich zu der von Trp, weshalb die Ergebnisse des Indols auf Trp übertragen werden können.

Im Folgenden wird deshalb ein effizienter, photoinduzierter Singulett-Sauerstoffbildungsmechanismus mit einem beteiligten $O_2 \cdot \text{Trp}^+$ -CCT-Zustand vorgeschlagen:

Abbildung 43 zeigt ein qualitatives Energieschema der verschiedenen Zustände über der $O_2 \cdot \text{Trp}$ -Reaktionskoordinate. Als CCT-Energiewert ist der sehr vorsichtig abgeschätzte Wert des $O_2 \cdot N$ -Methylindols (2,2 eV), der für Indol auch für nicht optimale Stöße als obere Grenze gelten sollte, verwendet worden. Die Sauerstoffenergien stammen aus der Literatur²⁹⁶ und die Potentiale des Neutralkomplexes sind für den Grundzustand $O_2(^3\Sigma_g) \cdot \text{Trp}(S_0)$ und die angeregten Zustände $O_2(^1\Delta_g) \cdot \text{Trp}(S_0)$, $O_2(^1\Sigma_g) \cdot \text{Trp}(S_0)$, $O_2(^3\Sigma_g) \cdot \text{Trp}(T_1)$ und $O_2(^3\Sigma_g) \cdot \text{Trp}(S_1)$ als relativ flach in der intermolekularen Koordinate angenommen worden.

Zustand nahezu isoenergetisch zum Singulettkanal wird. Eine geometriebedingte Barriere würde in diesem Falle den Sauerstoff in den Grundzustand zwingen.

Wird im Folgenden angenommen, dass in Proteinen die Umgebungspolarität nicht allzu hoch ist, lässt sich die in der Gasphase ermittelte Energetik und die daraus abgeleiteten intermolekularen Abstände qualitativ für das Innere eines Proteins übernehmen. Für diesen Fall kann anhand von Abbildung 43 ein plausibles Szenario für eine schrittweise, photoinduzierte Singulett-Sauerstoffbildung demonstriert werden.

1. Schritt: Das Trp wird bei Bestrahlung mit Licht einer kürzeren Wellenlänge als 300 nm in einen höher angeregten Singulettzustand überführt.
2. Schritt: 28% der Besetzung des angeregten Singulettzustands gehen durch ISC in den T_1 über, der unter Sauerstoffausschluss eine sehr hohe Lebensdauer aufweist²⁶².
3. Schritt: Sauerstoff, der frei durch das Protein diffundieren kann²⁶⁸, trifft örtlich und zeitlich statistisch das angeregte Trp und bildet den Stoßkomplex $O_2(^3\Sigma_g) \cdot Trp(T_1)$, welcher in der Summe eine Singulettmultiplizität besitzt.
4. Schritt: Durch Elektronentransfer entsteht der energetisch günstigere CCT-Zustand $O_2^- \cdot Trp^+$. Wenn die Korrelation des Elektronenspins nicht verloren geht, bleibt der CCT-Zustand in der Singulettkonfiguration erhalten. Alternativ kann ein angeregter CCT-Zustand die Deaktivierung des T_1 vom Indol erleichtern, der nach kurzer Zeit in den energetisch tiefer liegenden CCT-Zustand übergeht. Anzumerken ist, dass ebenfalls ein Triplett-CCT-Zustand existiert.

5. Schritt: Von dem CCT-Zustand aus wird ein anderes Elektron an das Trp zurückgegeben, so dass der $O_2(^1\Delta_g)\cdot Trp(S_0)$ -Zustand geformt wird, der weiterhin eine Gesamtmultiplizität von Null aufweist.
6. Schritt: Auf Grund der geringen Bindungsenergie kann der entstandene Singulett-Sauerstoff bei Raumtemperatur genügend Energie aufbringen, um den Komplex zu verlassen und das Trp im Grundzustand zurückzulassen. Der Sauerstoff kann anschließend durch freie Diffusion an einem beliebigen Ort eine schädliche Folgechemie auslösen. Während des kompletten Mechanismus laufen alle Zwischenschritte energetisch abwärts und der Gesamtspin bleibt immer ein Singulett.

Der CCT-Zustand sollte die T_1 -Deaktivierung über Zwischenzustände bis hin zum $O_2(^1\Delta_g)$ erheblich verstärken können. Weil der CCT-Zustand ungefähr 1 eV (*N*-Methylindol) unterhalb des T_1 -Zustands und intermolekular, geometrisch verschoben liegt, ist anzunehmen, dass es konische Schnitte zwischen dem CCT-Potential und den $O_2(^3\Sigma_g)\cdot Trp(T_1)$, sowie $O_2(^1\Delta_g)\cdot Trp(S_0)$ geben muss. Beide Durchschneidungen würden diesen Reaktionskanal sehr effizient ausfallen lassen und müssten alle konkurrierenden Mechanismen unterdrücken.

Wichtig an dem in Abbildung 43 dargestellten Szenario sind die Stellen der Potentialflächenschnitte, die durch die Kontraktion des CCT-Zustands und seiner Energetik entstehen. Es können zwei Engstellen auftreten: Erstens der Besetzungstransfer vom $Trp(T_1)$ zum CCT-Zustand und zweitens der Zerfall des CCT-Zustands in den $O_2(^1\Delta_g)$ - oder in den $O_2(^3\Sigma_g)$ -Kanal. Die Effizienz, mit der diese Engstellen überwunden werden können, hängt stark von der relativen Position der Potentiale ab und ob sich die konischen Schnitte in den Potentialminima oder von ihnen versetzt, mit entstehenden Barrieren, ergeben. Beim $O_2\cdot N$ -Methylindol liegen die Schnitte ideal für einen

schnellen Energieabbau und eine effiziente $^1\text{O}_2$ -Produktion. Da im *N*-Methylindol die *N*-Position blockiert ist, könnte dieser Komplex ein Modellsystem für Stoßkomplexe des O_2 mit Indol außerhalb der bevorzugten Bindungsstelle sein.

Wenn der Sauerstoff an der bevorzugten Stelle (*N*-Position) trifft, wird der CCT-Zustand nur 1,1 eV oberhalb des neutralen Grundzustands liegen. Als Konsequenz wird die verschobene Geometrie des CCT-Zustands eine Barriere zu dem fast isoenergetischen $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ erzeugen, somit die $^1\text{O}_2$ -Produktion unterbinden und die Energie in den Kanal zum Grundzustand mit $^3\text{O}_2$ -Erzeugung zwingen. Es ist anzumerken, dass für diesen Fall das Besetzen des $\text{O}_2(^1\Sigma_g)$ -Zustands, der zum $\text{O}_2(^1\Delta_g)^{297,298}$ zerfällt, unmöglich ist.

In Abbildung 43 treten für beide Fälle keine Barrieren auf. Die optimale Übereinstimmung mit der beobachteten Löschungseffizienz des T_1 über Stoßkomplexe²⁷⁴ bestätigt dies.

Bemerkenswert ist, dass sich der Spintransfermechanismus aus zwei aufeinander folgenden Ladungsverschiebungen zusammensetzt, weshalb er theoretisch ohne direkten Kontakt und ohne eine Orbitalüberlappung auskommt. Im Gegensatz dazu wären diese begrenzenden Faktoren bei dem postulierten Dextermechanismus mit einem simultanen Zwei-Elektronenaustausch nötig²⁹⁹. Der benachteiligte Dextermechanismus kann als alternativer Kanal, für den Fall von auftretenden Barrieren oder zu hohen CCT-Energien, ablaufen, ist aber vermutlich von untergeordneter Bedeutung. In einer polaren Umgebung wird sich die Energetik der CCT-Zustände ändern und der Energieabbaumechanismus kann zu anderen, experimentell beobachteten Kanälen wechseln^{158,159}.

Zusammenfassend kann, basierend auf den hier präsentierten Ergebnissen, ein Mechanismus zur Deaktivierung des T_1 -Zustands im Indol deklariert werden, der von der Stoßposition des beteiligten Sauerstoffes am Indolchromophor abhängig ist. Ebenfalls kann erklärt

werden, weshalb bei Experimenten in Lösung das parallele Ablaufen unterschiedlicher Mechanismen gefunden wurde.

In diesem Zusammenhang bleibt die Frage offen, in welchem Umfang der CCT-Zustand von $O_2 \bullet$ Indol die vorhergesagten^{294,295} und experimentell gefundenen³⁰⁰ Dynamiken von $\pi\sigma^*$ -Zuständen des Indols beeinflusst. Beachtenswert ist, dass die Ladungsverteilung in den $\pi\sigma^*$ - und CCT-Zuständen sehr ähnlich aussehen.

Allgemein erklärt der vorgeschlagene schrittweise Mechanismus, weshalb bei Trp und vermutlich ebenfalls bei anderen Molekülen mit hoch liegenden T_1 -Zuständen und niedrigen IE nach Photoanregung effizient über den CCT-Zustand Singulett-Sauerstoff entstehen kann. Die Ergebnisse am $O_2 \bullet$ Indol zeigen außerdem, dass die Singulett-Sauerstoffbildung an manchen Stoßstellen blockiert ist und das System dann bevorzugt in den Grundzustand zurückfällt.

Abschließend kann bezüglich der Anwendung der Anionen-PD-PE-Messung für die Spektroskopie von größeren intermolekularen CT-Zuständen zusammengefasst werden, dass die Methode nicht nur technisch umsetzbar ist, sondern ihren Wert anhand dieser ersten Ergebnisse an biologisch relevanten Systemen unter Beweis gestellt hat. Die Anionen-PD-PES bietet eine einzigartige Möglichkeit, Stoßkomplexe auf ihre elektronischen Eigenschaften zu untersuchen und kann nun im Folgenden auf biologische oder applikative Systeme angewendet werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation ist eine Apparatur zur Anionen-*Photodetachment*-Photoelektronenspektroskopie konzipiert, konstruiert, montiert, getestet und optimiert worden. Zur möglichst effektiven Spektroskopie dunkler Neutralzustände ist eine weltweit einmalige Kombination von neu entwickelten Methoden und verbesserten, bereits etablierten Verfahren zusammengestellt und erprobt worden.

Während der Arbeit verschoben sich die Problemstellungen je nach Entwicklungsstand des Gerätes.

Zu Beginn des Vorhabens stand die technische Umsetzung und Machbarkeit des Vorhabens der PD-PES im Mittelpunkt. Basierend auf den Erfahrungen der Arbeitsgruppe *Weinkauf* und den entsprechenden Veröffentlichungen anderer Forschungsgruppen wurde mit Hilfe der Förderung im Rahmen des Sonderforschungsbereiches "Molekulare Antwort nach elektronischer Anregung" (SFB 663) die Arbeit an dem Projekt begonnen.

Anhand der Literatur zeichnete sich ab, dass die Anionen-PD-PES die zu bevorzugende Methode zur Spektroskopie dunkler Neutralzustände sei. Ein Nachteil dieser Spektroskopie ist das Problem der geringen Anionenzahlen. Als Konsequenz wurde diese Komplikation bereits bei der Konzepterstellung berücksichtigt und auf die maximale Effizienz aller Teilkomponenten geachtet.

Eine einzigartige Elektronenkanone, die eine maximale Anzahl von Primärelektronen bei gleichzeitig überdurchschnittlich hohem Vakuumkammerdruck bereitstellen kann, ist die Basis einer wirkungsvollen Anionendarstellung.

Für die Anionenerzeugung durch Elektronenanlagerung wird ein sehr dichter, gepulster Molekularstrahl mit den Primärelektronen aus der Elektronenquelle gekreuzt. Durch Ionisation des Trägergases werden wirkungsvoll niederenergetische Sekundärelektronen, zur effizienten Anlagerung an die Probenmoleküle, erzeugt. Die anschließende massenspektrometrische Trennung der Probenmoleküle wird mit der nahezu verlustfrei operierenden Flugzeit-MS durchgeführt. Für die Energieanalyse der Elektronen wird ein Flugzeitanalysator verwendet, in welchen annähernd alle Elektronen zum Detektor gelenkt werden.

Während der Konstruktionsphase wurden zur Effizienzsteigerung im Bereich der MS neu- oder weiterentwickelte Techniken eingesetzt. Zudem gestattet eine neuartige Ionenquellenbeschaltung die Nutzung fast aller Anionen aus einer weit ausgedehnten Ionenwolke. In Kombination mit einem gepulsten Umlenkquadrupol, welches nach der Flugzeittrennung die Ionen einer Masse gezielt selektieren und bündeln kann, ist das Massenspektrometer unübertroffen effektiv.

Für das PE-Spektrometer ist in diesem Konstruktionsabschnitt zusätzlich zu der magnetischen Flasche eine Ionenabbremsoptik entwickelt worden, die die spektrale Auflösung verbessern und gleichzeitig, ebenfalls zur Steigerung des Wirkungsgrades, die Anionen nachfokussieren kann. Im Ergebnis weist der Versuchsaufbau eine, ihn alleinstellende, Leistungsstärke auf und ist nur noch im Bereich der energetischen Auflösung der PE ausbaufähig.

In der Erprobungsphase des Experiments konnte gezeigt werden, dass die theoretisch dargelegten Übergänge und Zustände, die bei der Spektroskopie an neutralen Molekülen und Komplexen dunkel oder gänzlich verboten sind, unter Verwendung der Anionen-PD-PE-Untersuchung direkt spektroskopiert werden können. Die hier vorgestellten Ergebnisse demonstrieren die mögliche Spektroskopie von Triplettzuständen, von $n\pi^*$ -Zuständen und von Ladungstransfer-Zuständen:

- Die Spektroskopie der Triplettzustände wird am Beispiel der α -Oligothiophene gezeigt. Die Oligothiophene werden auf Grund ihrer Eigenschaften häufig in der organischen Elektronik verwendet, wobei das Sexithiophen von herausragender Bedeutung ist. Die $\pi\pi^*$ -Triplettzustände sind vom neutralen Grundzustand allgemein wegen des Spinumkehrverbots dunkel. Im Vergleich mit der Theorie konnten die T_1 - und T_2 -Zustände des konjugierten Systems beobachtet und eindeutig zugeordnet werden. Für den Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie wurden durch Frau Prof. *Marian*^a die Energien und die Elektronenkonfigurationen der elektronischen Zustände mit einer Kombination von Dichtefunktionaltheorie und Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren berechnet.

Die Serie der α -Oligothiophene ist vom Bithiophen bis zum Sexithiophen aufgenommen worden und zeigt die energetischen Positionen der S_0 -, T_1 -, T_2 - und S_1 -Zustände bezogen auf die jeweiligen Anionen. Die Energie des S_0 -Zustands gibt hierbei die EA der jeweiligen Verbindung an und wird für einen Vergleich der Neutralzustände in der grafischen Auswertung von den einzelnen Spektren abgezogen. Die Energetik der ersten vier elektronischen Zustände konnte so in Relation zur Kettenlänge der Chromophore dargestellt werden. Diese systematische Untersuchung der α -Oligothiophene in Abhängigkeit der Konjugationslängen zeigt die Verschiebungen der Zustände und lässt Einblicke in deren Photophysik zu. Die Gasphasenwerte liegen im Durchschnitt 0,2 bis 0,4 eV höher als die entsprechenden Messwerte in der Lösung. Dieser Unterschied zeigt die erhebliche Rotverschiebung durch den

^a Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für theoretische Chemie und Computerchemie

Solvatationseffekt auch bei unpolaren Lösungsmitteln.

Die ersten beiden Triplettzustände können unterhalb des S_1 -Zustands lokalisiert werden. Die Lage des T_2 -Zustands unterhalb von S_1 ist von besonderer Bedeutung für das Verständnis des effizienten ISC in den Oligothiophenen. Im Falle des Bithiophens liegt der T_2 sogar näherungsweise isoenergetisch zum S_1 , so dass über eine "out of plane"-Torsionsschwingungen die effiziente Kopplung beider Zustände ermöglicht wird. Diese Resultate bieten erstmalig eine detaillierte Erklärung der ungewöhnlich schnellen ISC-Raten der Oligothiophene. Basierend auf der gemessenen Energetik kann nun eine ISC-Dynamik postuliert werden, bei der die Anregungsenergie des S_1 -Zustands über den T_2 und dann in den T_1 abgebaut werden kann. Die theoretischen Berechnungen lassen erkennen, dass der "out of plane"-Anteil der Molekülgeometrie für zunehmende Kettenlänge sinkt und die Experimente zeigen zudem, dass sich mit zunehmender Molekülgröße die Energielücke zwischen T_2 und S_1 vergrößert. Beide Effekte besitzen die gleiche Abhängigkeit von der Kettenlänge und wirken zusammen. Als Konsequenz kann die wohlbekannt niedrige ISC-Rate in den T_1 des Sexithiophens und das verhältnismäßig schnelle ISC in den elektronischen Grundzustand plausibel erklärt und die technische Bedeutung des Sexithiophens begründet werden. Dieses Beispiel zeigt, dass die technische Anwendung der Photophysik teilweise nur auf empirischen Erkenntnissen aufbaut und erst durch die Erforschung der beteiligten Energiezustände fundiert aufgeklärt werden kann.

- Die Spektroskopie von $n\pi^*$ -Zuständen ist im Allgemeinen durch die extrem schwachen Übergangsmomente ähnlich erschwert, wie die der $\pi\pi^*$ -Triplettzustände. Die $n\pi^*$ -Zustände werden deshalb oft in der neutralen Spektroskopie bestenfalls als ein kleiner Sockel in der Nähe der $\pi\pi^*$ -Zustände beobachten. Liegen sie unter oder nahe an diesen, können sie nicht identifiziert werden. Die spektroskopische Untersuchung von $n\pi^*$ -Zuständen mit Hilfe der PD-PES ist in dieser

Dissertation exemplarisch am Beispiel des Xanthons dargestellt. Das Xanthon weist außergewöhnlich hohe ISC-Raten auf und wird daher vielseitig als Testsystem eingesetzt.

Mit Hilfe der theoretischen Chemie^a konnten die von uns beobachteten spektralen Strukturen teilweise dunklen $n\pi^*$ -Zuständen zugeordnet werden. Die hierzu verwendete Theorie besteht aus einer Kombination von Dichtefunktionaltheorie und Multireferenz-Konfigurationswechselwirkungs-Verfahren und wird zur Geometrie- und Energieberechnung genutzt. Das PD-PE-Spektrum zeigt im Vergleich zu den Spektren der reinen π -Systeme eine grundsätzlich andere Zustandsenergetik. Die EA und die angeregten Neutralzustände befinden sich überdurchschnittlich hoch, weshalb eine erhebliche Energielücke zwischen dem S_0 und dem ersten angeregten Zustand zu beobachten ist. Im Bereich der angeregten Neutralzustände ist die Dichte der $n\pi^*$ - und der $\pi\pi^*$ -Zustände extrem hoch, wodurch einerseits die starke Beteiligung der $n\pi^*$ -Zustände an der Photophysik erklärt werden kann. Andererseits jedoch liegen die elektronischen Zustände so nahe zusammen, dass sich die Schwingungsstrukturen überlagern. Diese Dichte von Übergängen liegt weit unterhalb der derzeitigen, spektralen Auflösung des PE-Spektrometers. Die gemessenen Signale zeigen dennoch echte elektronische oder vibronische Zustände, auch wenn diese nicht eindeutig getrennt und zugeordnet werden können. Der Gesamtbereich der angeregten Zustände und einzelnen Teilstrukturen kann durch Vergleich mit den Referenzdaten aus der Theorie und der

^a Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für theoretische Chemie und Computerchemie

Literatur den dunklen $n\pi^*$ -Triplett und $\pi\pi^*$ -Singulett-Zuständen zugewiesen werden. Die Zustandsdichte erklärt zudem die hohe ISC-Rate des Xanthons.

Zusammengefasst kann die Anionen-PD-PES $n\pi^*$ -Triplett- und $n\pi^*$ -Singulett-Zustände detektieren. Die momentane Auflösung des PD-PE-Spektrometers ist jedoch nicht ausreichend, um die spektralen Strukturen aufzulösen (Verbesserungsmöglichkeiten siehe Kapitel 5.2.1). Diese und weitere Messungen bestätigen dennoch die breiten Einsatzmöglichkeiten der hier verwendeten PD-PE-Methode, die auch angeregte $n\pi^*$ -Zustände zu erfassen vermag. Die gewonnenen Erkenntnisse zur Energetik von $n\pi^*$ -Zuständen können wichtige Schlüsselinformationen zum Verständnis der meist komplexen Moleküldynamik liefern, wie sie in der Photophysik von Molekülen mit Heteroatomen im π -System abläuft.

- In dieser Arbeit wurde des Weiteren der Beweis erbracht, dass mittels der PD-PES an heteromolekularen Anionenkomplexen ein direkter Zugang zu neutralen, intermolekularen Ladungstransfer-Zuständen möglich ist. Es wurden die Komplexe 2,2'-Bithiophen•Indol-, O_2 •Stilben-, O_2 •Indol- und O_2 •*N*-methylinol vermessen und anschließend die Auswirkung der Ergebnisse auf den Zerfall der elektronischen Anregung diskutiert. Der erstgenannte Komplex wurde als Testsystem eingesetzt, um die Möglichkeit einer direkten CT-Spektroskopie zu demonstrieren. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Energetik des isolierten Bithiophens bestimmt und die S_0 -, T_1 - und eine Superposition der S_1 - und T_2 -Zustände zugeordnet. In einem zweiten Schritt wurde dann das Bithiophen•Indol beobachtet. Angesichts der ähnlichen, optischen Absorptionsquerschnitte beider Chromophore wurden im Clusterspektrum vergleichbar intensive Signaturen beider Komponenten erwartet. In Übereinstimmung mit dieser Vorhersage erscheint im zweiten Spektrum zwischen den

neutralen Zuständen des Bithiophens eine neue Struktur, die auf die Ionisation des Indols in Anwesenheit des anionischen Bithiophens zurückgeführt werden kann.

Die grundsätzliche Anwendbarkeit der PD-PE-Methode auf CT-Zustände erlaubt die Untersuchung von komplexen Systemen mit unterschiedlichen Photoabsorptionsquerschnitten der Donor- und Akzeptorteile. Das PD führt in solchen asymmetrischen Komplexen primär zur CT-Anregung. Als Zwischenschritt zu biologisch relevanten Beispielen wurde der O_2 •Stilben-Komplex ausgewählt, da der Sauerstoff von allgemeinem Interesse ist und die Photonenabsorption, bezogen auf das π -System, primär im Monomer des Stilbens erwartet wurde. Das resultierende PD-PE-Spektrum besteht mehrheitlich aus dem Übergang zum CT-Zustand. Des Weiteren sind nur schwache, breite Signale des neutralen Grundzustands zu beobachten. Der CT-Zustand im O_2 •Stilben-Cluster liegt ebenfalls wie der des Bithiophen•Indols unterhalb des S_1 -Zustands. Da dieser Komplex in Lösung nur gelegentlich als kurzlebiger Stoßkomplex vorliegt, hat diese Erkenntnis keine nennenswerte Relevanz.

Im letzten Schritt werden die O_2 •Indol- und O_2 •*N*-methylindol-Komplexe untersucht. Indol ist der Chromophor der aromatischen Aminosäure Tryptophan und bestimmt deren elektronischen Zustandsenergien, deren Größe des optischen Anregungsquerschnittes sowie deren Ionisationsenergie. Aus diesem Grunde kann Indol als Modellsystem verwendet werden, um die CT-Eigenschaften von tryptophanhaltigen Proteinen zu simulieren. Die PD-PE-Spektren der O_2 •Indol- und O_2 •*N*-methylindol-Komplexe implizieren, dass die energetische Position des CT-Zustands unterhalb der des T_1 -Zustands des Tryptophans liegt und somit signifikant an der Photophysik bzw. Photochemie mitwirken kann. Basierend auf dieser Energetik kann ein neuer, schrittweise ablaufender Mechanismus zur Singulett-sauerstofferzeugung postuliert werden. Hierzu muss Tryptophan

zunächst durch Strahlung mit Wellenlängen kürzer als 300 nm in einen angeregten Singulettzustand überführt werden. Als Nächstes kann durch ISC 28% der Singulettbesetzung in den T_1 -Zustand abfließen. Der T_1 ist langlebig und dient als Energiespeicher, bis eine intermolekulare Folgereaktion eintritt. Hierbei ist das Zeitfenster länger als eine Sekunde, weshalb beispielsweise ein Sauerstoffmolekül mit hoher Wahrscheinlichkeit das im T_1 befindliche Tryptophan durch freie Diffusion statistisch treffen kann. Der für kurze Zeit gebildete $O_2(^3\Sigma_g^-)\cdot\text{Tryptophan}(T_1)$ -Komplex besitzt einen Gesamtspin von Null und kann längs der intermolekularen Streckschwingungskordinate in den niederenergetischeren CT-Zustand ($O_2^-\cdot\text{Tryptophan}^+$) übergehen. Nach der Relaxation des CT-Zustands kann ein anderes Elektron an das Donormolekül zurückgegeben werden, so dass der $O_2(^1\Delta_g)\cdot\text{Tryptophan}(S_0)$ -Komplex mit Tryptophan im Grundzustand gebildet wird. Wenn die Elektronenspinkorrelation bei keinem der Übergänge verloren geht, befindet sich der Sauerstoff an dieser Stelle im angeregten Singulettzustand. Als letzter Schritt kann sich der neutrale Singulett-Sauerstoff, bedingt durch die schwache Bindungskraft des neutralen Komplexes und der vorliegenden Energie bei Raumtemperatur, von dem Tryptophan lösen und durch freie Diffusion an einem beliebigen Ort schädliche Folgereaktionen verursachen. Die Aneinanderreihung der Zustände wirkt wie eine energetische Treppe, die unter Spinerhaltung die Photoanregungsenergie des Tryptophans effizient in die Bildung des Singulett-Sauerstoffs $O_2(^1\Delta_g)$ lenken kann.

Vergleichbare Abläufe können auch für Komplexe mit O_2 und anderen biologisch relevanten Chromophoren vorhergesagt werden, wenn diese niedrige Ionisationsenergien und hoch liegende Triplettzustände aufweisen. Da die gemessenen CT-Energien überraschend tief liegen, kann generell davon ausgegangen werden, dass intermolekulare CT-Zustände in vielen biologischen Umgebungen als Intermediate auftreten können. Dies gilt insbesondere in vorgeformten Komplexen

bzw. in - durch die Solvatation - gut polarisierbaren Umgebungen. Die in der unpolaren Gasphase gefundenen Treppensituationen für die elektronischen Zustände werden daher auch in der kondensierten Phase anzutreffen sein.

Die exemplarischen Untersuchungen in dieser Arbeit dokumentieren, dass die PD-PES in der Lage ist, auf direktem Wege Tripletzustände, $n\pi^*$ -Zustände und Ladungstransfer-Zustände zu erreichen. Die hier besprochenen, molekularen Beispiele belegen zudem, dass die exakte Bestimmung der dunklen, elektronischen Zustände, einschließlich der CT-Zustände, zu neuen Erkenntnissen in der Photophysik und Photochemie beitragen. Die neu erworbenen Daten können von fundamentalem (vgl. $n\pi^*$ -Messungen am Xanthon), technischem (vgl. $\pi\pi^*$ -Untersuchungen der α -Oligothiophenreihe) oder biologischem (vgl. CT-Zustände der Spektroskopie an Komplexen) Nutzen sein. Die im Rahmen dieser Forschungsarbeit entwickelte Anionen-PD-PES für angeregte Neutralzustände ebnet somit den Weg zu einer schnellen, systematischen und lückenlosen Aufklärung der energetischen Reihung der unteren angeregten, elektronischen Zustände.

5.2 Ausblick

Während des Aufbaus des Experiments und der Erprobung der PD-PE-Methode wurden kontinuierlich Abläufe und Effizienz einzelner Komponenten optimiert, sowie neue molekulare Systeme getestet. Diese stetige, apparative und methodische Entwicklung wird auch in Zukunft weiter fortgeführt werden. Im Folgenden sollen zunächst technische Verbesserungen und anschließend einige, Erfolg versprechende Probensysteme für PD-PE-Untersuchungen vorgeschlagen werden.

5.2.1 Apparative Weiterentwicklung

Die konstruktiven Veränderungen, die sich momentan im Aufbau befinden, dienen primär der Erhöhung der Auflösung bei der Bestimmung der Photoelektronenenergie. Ansatzpunkte zur Lösung dieses Problems sind die Methode der Elektronenenergiemessung und die Photonenüberschussenergie des *Photodetachment*-Lasers.

Die bislang eingesetzte Messmethode des PE-Spektrometers nutzt die Flugzeit in einer magnetischen Flasche, um die Energieanalyse durchzuführen. Dabei dient die magnetische Flasche zum Sammeln bzw. Fokussieren aller Photoelektronen. Sie besitzt eine exzellente Nachweiseffizienz, aber eine eingeschränkte Energieauflösung. Die Verwendung dieses Spektrometers bleibt sinnvoll, wenn es um die Untersuchung von großen Molekülen mit niederfrequenten Schwingungen geht, die nicht auflösbar sind. Gleichzeitig sind solch große Moleküle meist schwer flüchtig, weshalb fast immer eine extrem geringe Anionendichte und damit verknüpft eine sehr geringe Signalstärke zu beobachten ist. Die Erprobung der PD-PE-Anlage für kleinere molekulare Systeme und deren $n\pi^*$ -Zustände hat gezeigt, dass die Auflösung mit der magnetischen Flasche nicht ausreichend ist, um eine klare Trennung der elektronischen Zustände zu ermöglichen (siehe Kapitel 4.2.2).

Es bietet sich in dieser Situation eine Erweiterung des Experiments bei Beibehaltung der magnetischen Flasche an. Ergänzend soll ein hochauflösendes, feldfreies TOF-PE-Spektrometer installiert werden. Dieses optional nutzbare TOF basiert auf den Arbeiten von *Florian Lehrer*⁹³ und sollte im optimalen Betrieb eine Auflösung von 3 cm^{-1} oder besser erreichen können.

Das Spektrometer ist in einem betriebsbereiten Zustand und wird als eigene Sektion in Kammer IV zwischen Umlenk- und Ionenabbremseinheit eingesetzt werden. Die entstehende Gesamtkonstruktion wird die Vorzüge der effizienten Nachweismethode in der magnetischen Flasche mit den Vorzügen des spektral hochauflösenden, feldfreien Flugzeitmassenspektrometers verbinden. Der bisherige Teil des magnetischen PE-Spektrometers wird dann für Übersichtsspektren bzw. zur Lokalisierung der Neutralzustände und das zukünftig neue, feldfreie PE-Spektrometer für präzise Untersuchungen von ausgesuchten Segmenten des Spektrums verwendet werden.

Die zweite, konstruktive Veränderung, die sich zurzeit in der Aufbauphase befindet, ist eine Laserpulsdauerverkürzung. Der PD-Laser bestrahlt momentan 7 ns lang die Anionenwolke. Diese Pulsdauer beeinträchtigt bei der jetzigen PE-Auflösung nicht die Qualität der PS-PE-Spektren. Nach einer Erhöhung der derzeitigen Auflösung durch den Einsatz des feldfreien TOF-PE-Spektrometers kann die zeitliche Unschärfe der Elektronenfreisetzung zu einer entscheidenden Fehlergröße werden, weshalb eine Verkürzung der Pulslänge nötig wird. Um dies zu erreichen, wird ein zweiter elektrooptischer Schalter in den Laser zwischen dem YAG-Stab des Resonators und dem Verstärker-YAG-Stab implementiert und durch einen sonderangefertigten Hochspannungstreiber angesteuert. Es ist geplant, die resultierende Pulsdauer auf 1 bis 1,5 ns zu verkürzen, wobei die Pulsenergie nahezu konstant bleiben soll. Diese Maßnahme wird die Auflösung im feldfreien Flugzeitphotoelektronenspektrometer wesentlich verbessern.

Eine weitere, ebenfalls den Laser betreffende Verbesserung sieht den

Einsatz eines sogenannten "Optical Parametric Oscillator"-Lasers (OPO-Laser) vor. Dieses kostenintensive Lasermodul ermöglicht die steuerbare Zerlegung der 3. Harmonischen des Nd:YAG-Lasers (355 nm) über nichtlineare optische Effekte in zwei Photonen. Der OPO-Laser ist abstimmbare und kann daher verwendet werden, um Messungen zwischen den derzeit zur Verfügung stehenden Laser-Wellenlängen durchzuführen und somit die Elektronenüberschussenergie zu minimieren. Die gewonnene Auflösung wird beim PE-Spektrometer mit der magnetischen Flasche und dem feldfreien Elektronenanalysator als zusätzliche Option genutzt werden können.

Zur Erweiterung des zugänglichen Probenbereichs ist eine Laserdesorptionsquelle geplant. Die technisch aufwendige Laserdesorption ist in der Lage, große neutrale, thermisch instabile Moleküle effizient in die Gasphase zu überführen. Dies würde den zukünftigen Anwendungsbereich des PD-PE-Spektrometers wesentlich erweitern.

5.2.2 Molekulare Systeme

Die Anionen-PD-PES ist prinzipiell auf alle Moleküle anwendbar, die thermisch oder in Zukunft durch Laserdesorption verdampft werden können und eine positive EA aufweisen. Die Vielzahl an potentiellen Probenmolekülen mit fundamental, biologisch oder technisch interessanten Eigenschaften ist umfangreich. Im Folgenden sollen nur einige Moleküle und molekulare Komplexe aufgeführt werden, die nicht in dieser Arbeit erscheinen und

- 1) kurz vor der Publikation stehen,
- 2) bereits vermessen aber nicht abschließend aufgeklärt oder
- 3) unmittelbar für die nächsten Untersuchungen vorgesehen sind.

Zu 1) Molekulare Systeme, die in Kürze publiziert werden sollen, sind neben dem bereits eingereichten Vergleich der α -Oligothiophene, die α,ω -Diphenylalkene, das Azobenzol und das sterisch ungewöhnliche Bithiophen.

Die α,ω -Diphenylalkenreihe vom Stilben bis zum α,ω -Diphenylhexatrien zeigt ein elektronisch vergleichbares Verhalten wie die Oligothiophene, ist indes bezüglich ihrer Ähnlichkeit zu den Carotinen jedoch eher von biologischer als von technischer Relevanz. Das Azobenzol kann als strukturelles Analogon zum Stilben angesehen werden, besitzt jedoch n-Orbitale. Es gibt im Vergleich mit Stilben neue Aufschlüsse über den Einfluss der freien Elektronenpaare auf die elektronische Struktur und den trans-cis-Isomerisierungspfad über die angeregten Flächen. Das Bithiophen weist bei den experimentellen und besonders bei den theoretischen Untersuchungen außergewöhnliche Struktureigenschaften auf, weshalb es gesondert diskutiert werden wird.

Zu 2) Weitere, bereits vermessene Moleküle, bei denen aber noch zusätzlicher Forschungsbedarf besteht, sind cis-Stilben, 3-Hydroxyflavon, p-Benzochinon und Xanthon. Die beiden Letzteren stellen Systeme mit $n\pi^*$ -Zuständen dar (vgl. Kapitel 4.2) und werden nach dem Anbau des feldfreien TOF-PE-Spektrometers mit der höheren Auflösung im Bereich oberhalb von 3,5 eV vermessen. Das 3-Hydroxyflavon repräsentiert eine bedeutende Gruppe von natürlichen, pflanzlichen Farbstoffen und ist infolge seiner photoprotektiven und antioxidativen Wirkung von besonderem Interesse³⁰¹. Das erste Anionen-PD-PE-Spektrum zeigte allerdings eine bislang nicht aufgeklärte Doppelstruktur, die auf eine Tautomerie zurückgeführt werden könnte. Eine etwas schwächer ausgeprägte Doppelstruktur weist das PD-Spektrum des cis-Stilbens auf. Eine Konformationsänderung bei der Verdampfung könnte die Erklärung für diese Beobachtungen sein. Wider Erwarten trifft der umgekehrte

Fall für das trans-Stilben nicht zu, so dass an dieser Stelle intensivere Untersuchungen mit Unterstützung der theoretischen Chemie erforderlich werden.

Zu 3) In naher Zukunft soll zudem die α,ω -Diphenylalkenreihe weitergeführt bzw. sollen die methylierten Formen erweitert und verschiedene Derivate des α,ω -Diphenylhexatriens auf Substituenteneffekte untersucht werden. Im Hinblick auf die biologische Relevanz wird das β -Carotin direkt thermisch verdampft oder, wenn nötig, über die Laserdesorption vaporisiert und untersucht werden. Die Photophysik des β -Carotins stellt den Schlüssel zu mehreren essentiellen Reaktionen im pflanzlichen Stoffwechsel dar und soll mittels der durch die Anionen-PD-PES ermittelten Energetik eingehender verstanden werden. Eine weitere Molekülklasse, die mit der Anionen-PD-PES beleuchtet werden wird, ist die der "*Caged-Compound*"-Verbindungen. Sie dienen als Werkzeug zur photochemischen Freisetzung von biologisch aktiven Molekülen und werden in der Biochemie und Biophysik eingesetzt, ohne dass ihre Photophysik vollständig aufgeklärt werden konnte. Außerdem ist die Spektroskopie von Komplexen zwischen Chromophoren, wie beispielsweise Terthiophen und Tetrathiophen, zur Bestimmung von CT-Zuständen und anderen kollektiven Effekten geplant, die nicht beim Monomer, jedoch im Festkörper entstehen können.

5.3 Conclusion

For many molecules it is difficult to understand the photophysics and photochemistry in detail, because often the energetics of some of the low-lying excited electronic states is unknown. The primary goal of this work was to implement a method of direct spectroscopy for especially those states, which are weak or remain fully dark in optical spectroscopy of neutral molecules, such as $n\pi^*$ states, triplet states and charge transfer states.

This goal is achieved by first forming a radical anion and then removing different electrons by photodetachment. The electronic state spectroscopy is performed by an analysis of the kinetic energy of the ejected electrons (photodetachment-photoelectron spectroscopy: PD-PES). Depending on from which molecular orbital the electron is removed and which molecular systems is investigated, $n\pi^*$ states, singlet and triplet states and charge transfer states can be accessed.

In this work a new setup for PD-PES was designed, constructed and tested. The independent processes, such as anion formation, time-of-flight mass selection and photoelectron spectroscopy have been optimized by improving existing methods and developing new techniques.

Because electron attachment to neutral molecules is a very inefficient process PD-PES produces only small signal intensities. To guarantee a high transmission a linear "time-of-flight"-mass spectrometer and a magnetic bottle time-of-flight photoelectron spectrometer have been combined.

The investigation of different molecules and complexes showed that PD-PES is able to observe otherwise dark states, normally invisible to optical neutral spectroscopy. Systematic investigations of α -oligothiophenes in dependence on conjugation length demonstrate the shifts of electronic state energies of oligomers with increasing lengths. For the first time the energetic positions of the T_2 states in bithiophene up to sexithiophene have been experimentally determined and found to lie below S_1 . This result implies an efficient stepwise relaxation from S_1 by ISC to T_2 and by IC to T_1 .

Application of the PD-PES for the direct spectroscopy of $n\pi^*$ states in xanthone shows the broad applicability of the method. For xanthone and other molecules with hetero-atoms a further improvement of the PE resolution is existential in order to resolve the accurate positions of the electronic states.

The PD-PES of hetero-molecular anion clusters, such as 2,2'-bithiophene•indole, O_2 •stilbene, O_2 •indole and O_2 •*N*-methylindole have been successfully measured and low-lying intermolecular charge transfer states have been found. Due to their low energy CT states can act as intermediate steps in the photophysics of biological materials.

Our studies demonstrate the practicability of the PD-PES method for $\pi\pi^*$ triplet states, $n\pi^*$ triplet and singlet states and CT states. The results indicate that with the help of an exact localisation of excited electronic states new mechanisms can be found. The results will be of fundamental (e.g. the $n\pi^*$ states and the ISC of the xanthone), application-oriented (e.g. the $\pi\pi^*$ energetic and the physical lifetime effect of the α -oligothiophenes) and biological (e.g. the CT states and the photo induced singlet oxygen generation) importance. The version of anion-PD-PES resulting of this dissertation smoothes the way for a systematic investigation of the excited state energies, leading to a more clarified understanding of photo physics and photo chemistry.

6 Abkürzungsverzeichnis

2T	Bithiophen
3T	Terthiophen
4T	Tetrathiophen
5T	Quinquethiophen
6T	Sexithiophen
8T	Oktathiophen
B-Feld	Magnetfeld
Bender	Umlenkeinheit (Umlenkquadrupol)
CT	Ladungstransfer (engl.: " <i>charge-transfer</i> ")
DFG	D eutsche F orschungsgemeinschaft
DFT	D ichtefunktionaltheorie (engl.: " <i>density functional theory</i> ")
EA	E lektronen a ffinität
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: " <i>electron-energy-loss-spectroscopy</i> ")
e ⁻ -Kanone	Elektronenkanone
ESI	E lektrosprayionisation
ESR	E lektronenspinresonanz Spektroskopie (engl.: " <i>electron spin resonance</i> ")
HOMO	oberstes (voll)besetztes Orbital (engl.: " <i>highest occupied molecular orbital</i> ")
ICR	<i>Ion Cyclotron Resonance</i>
IE	Ionisationsenergie
IC	<i>Internal conversion</i>
ISC	Interkombination (engl.: " <i>inter system crossing</i> ")
IVR	interne Schwingungsrelaxation (engl.: " <i>internal vibrational relaxation</i> ")
LIF	<i>Laser Induced Fluorescence</i>
LUMO	unterstes unbesetztes Orbital (engl.: " <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> ")
M	Spin-Multiplizität
MALDI	M atrix- A ssisted L aser D esorption and I onisation
MCP	Mikrokanalplatten (engl.: " <i>micro channel plates</i> ")
MS	M assenspektrometrie
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
MRCI	<i>multi-reference configuration interaction</i>
OLEDs	<i>organic light emitting diodes</i>
PD	<i>Photodetachment</i>

PD-S	Photodetachment-Spektroskopie
PES	Photoelektronenspektroskopie
CASPT2	<i>complete active space self-consistent field</i> mit Störungsterm zweiter Ordnung
CASSCF	<i>complete active space self-consistent field</i>
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SFB	Sonderforschungsbereichs
SOMO	einfach besetztes Orbital (engl.: " s ingle o ccupied m olecular o rbital")
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl.: " <i>time dependent density functional theory</i> ")
TOF	Flugzeit (engl.: " <i>time of flight</i> ")
Trp	Tryptophan
TTET	<i>Triplet-Triplet-Energy-Transfers</i>
UDFT	uneingeschränktem DFT
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbarer Spektralbereich
YAG	Y ttrium A luminium G ranat
ZEKE	<i>zero kinetic energy</i>

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 - MO-Schemata von neutralem Molekül und vom Anion.....	20
Abbildung 2 - Diagramm der elektronischen Zustände mit MO-Schemata ..	23
Abbildung 3 - Schwache elektronische Übergänge in neutralen Molekülen	26
Abbildung 4 - Überschallstrahl.....	32
Abbildung 5 - Flugzeit-MS	44
Abbildung 6 - Anionenanzereguungsvarianten.....	50
Abbildung 7 - Elektronenaffinität.....	55
Abbildung 8 - Prozess der PD-PES im elektronischen Zustandsbild und im MO-Schema	60
Abbildung 9 - Magnetische Flasche.....	67
Abbildung 10 - Abbildungsprinzip der VMI- Methode.....	70
Abbildung 11 - Anregungskonzept für höherenergetische Zustände	76
Abbildung 12 - PD von Anionenkomplexen	84
Abbildung 13 - Skizze des Versuchsaufbaus mit den einzelnen Kammern und den Funktionsabschnitten	85
Abbildung 14 - Experimenteller Aufbau im vertikalen Querschnitt	88
Abbildung 15 - Experimenteller Aufbau im horizontalen Querschnitt.....	90
Abbildung 16 - Zeitdiagramm.....	93
Abbildung 17 - Aufbau der gepulsten, heizbaren Düse.....	94
Abbildung 18 - Charakterisierung der Düsenpulse	98
Abbildung 19 - Elektronenstrahlerzeugung durch die e ⁻ -Kanone.....	102
Abbildung 20 - Flugzeitspektrum von O ₂ mit H ₂ O-Komplexen.....	107
Abbildung 21 - Potentiale und Ionenflugbahnen in der gepulsten Ionenquelle	111
Abbildung 22 - Dynamische Potentiale der Ionenquelle	114
Abbildung 23 - Gepulste Ionenabbremsoptik.....	118
Abbildung 24 - Umlenkeinheit.....	122
Abbildung 25 - Magnetfeldlinien am Ort des PD.....	126

Abbildung 26 - Verschiedene Magnetfeldvarianten.....	130
Abbildung 27 - Rundmagnete zur 2π -Elektronenabbildung.....	132
Abbildung 28 - Helmholtzspulen zur 2π -Elektronenabbildung.....	134
Abbildung 29 - PE-Spektren aus einer Helmholtzspule- bzw. Testmagnetenanordnung	135
Abbildung 30 - Einfluss der Ionengeschwindigkeit.....	139
Abbildung 31 - Geschwindigkeitseinfluss der Elektronen.....	140
Abbildung 32 - Laserstrahlengang	144
Abbildung 33 - PD-PE-Spektrum von Sexithiophen (6T)	163
Abbildung 34 - Die PD-PE-Spektren der Reihe vom 2T bis zum 6T	174
Abbildung 35 - Auftragung der Zustandsenergien über den reziproken Moleküllängen	180
Abbildung 36 - Neutraler und anionischer Zugang zu $n\pi^*$ -Zuständen im MO-Schema	187
Abbildung 37 - PD-PE-Spektrum von Xanthon	192
Abbildung 38 - Geometrieänderung vom anionischen zum neutralen Xanthon	194
Abbildung 39 - PD-PE-Spektren von 2T (a) und 2T•Indol (b).....	205
Abbildung 40 - PD-PES zu CT-Zuständen im Komplex	208
Abbildung 41 - PD-PE-Spektren von Stilben, $O_2\bullet$ Stilben und O_2	215
Abbildung 42 - PD-PE-Spektren von $O_2\bullet$ Indol und $O_2\bullet$ N-Methylindol.....	218
Abbildung 43 - Qualitatives Energieschema des $O_2\bullet$ Trp-Komplexes	226

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 - Variable Parameter der Düse	98
Tabelle 2 - Berechnete, quadrierte DFT/MRCI-Koeffizienten der Ein-Elektron-Anregungen aus dem Anion.....	157
Tabelle 3 - Berechnete DFT/MRCI vertikale Anregungsenergien (in eV) bezogen auf den neutralen Grundzustand bei verschiedenen Geometrien	158
Tabelle 4 - Berechnete DFT/MCRI-Werte der adiabatischen Anregungsübergänge bezogen auf den neutralen Grundzustand S_0 bei nicht planarer Geometrie des S_0 -Zustands	160
Tabelle 5 - Berechnete (DFT/B3-LYP) und gemessene (PD-PES) EA-Werte (in eV) verglichen mit theoretischen Literaturwerten	168
Tabelle 6 - Vergleich der experimentellen und theoretischen T_1 -Energien mit Referenzen aus der Literatur (in eV).....	175
Tabelle 7 - Vergleich der experimentellen und theoretischen S_1 -Energien mit Referenzen aus der Literatur (in eV).....	177
Tabelle 8 - Vergleich der experimentellen und theoretischen T_2 -Energien mit Referenzen aus der Literatur (in eV).....	178
Tabelle 9 - Vergleich der experimentellen und theoretischen Energien mit Referenzen aus der Literatur (in eV).....	197
Tabelle 10 - Abschätzung der Energetik von CCT-Zuständen bei verschiedenen intermolekularen Abständen (r).....	211

9 Literatur

- 1 A. Benrath, *Lehrbuch Der Photochemie* (Winter-Verlag, Heidelberg, 1912)
- 2 D. Wöhrle, M. W. Tausch, W.-D. Stohrer, *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente* (WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998)
- 3 R. Weinkauf, Habilitationsschrift: *Biologisch relevante Moleküle in der Gasphase: Die Rolle der Ladung. Eine konzertierte Aktion experimenteller Methoden.* (Technische Universität München, 1997)
- 4 T. A. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933)
- 5 P. W. Atkins, *Physikalischen Chemie*, 3. Auflage (Wiley-VCH Verlag, , 2001)
- 6 D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy* (Oxford University Press, New York 1989)
- 7 L. B. Mohammadi, Dissertation: *Lichterzeugung und Lasertätigkeit in nanoporösen, farbstoffbeladenen Molekularsiebkompositen* (Universität Darmstadt, 2005)
- 8 L. S. Cederbaum and W. Domcke, *Adv. Chem. Phys.* **36**, 205-344 (1977)
- 9 *Photoelectron Spectroscopy*, edit by H. H. D. Eland (Butterworths, London, 1984) 68
- 10 *Aufbau der Moleküle*, edit by F. Engelke (B. G. Teubner, Stuttgart, 1992)
- 11 *Modern Molecular Photochemistry*, edit by N.J. Turro, (University Science Books, Mill Valley, California 1999)
- 12 M. Yamashita and J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **88**, 4451 (1984)
- 13 M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr and F. Hillenkamp, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **78**, 53 (1987)
- 14 K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida and T. Yoshida, *Rapid Comm. Mass. Spec.* **2**, 151 (1988)
- 15 H. Budzikiewicz, M. Schäfer, *Massenspektrometrie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005)
- 16 R. E. Smalley, L. W. Wharton and D. H. Levy, *Acc. Chem. Res.* **10**, 139 (1977)
- 17 C. E. Klots and R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **67**, 1779 (1977)
- 18 G. Scoles, *Atomic and Molecular Beam Methods Vol.I* (Oxford University Press, New York 1988)
- 19 G. Meijer, M. S. Vries, H. E. Hunziker and H. R. Wendt, *Appl. Phys. B* **51** (6), 395 (1990)

-
- 20 P. G. Kistemaker, G. J. Q. van der Peyl and J. Haverkamp, *Soft Ionization Biological Mass Spectrometry*, edit by H. R. Norris (Heyden, London, 1981)
- 21 J. R. Cable, M. J. Tubergen and D. H. Levy, *J. Am. Soc.* **109**, 6198 (1987)
- 22 R. Gauthier, P. Pinard, *Phys. Status Solidi* **38**, 85 (1976)
- 23 W. A. Schmidt and Thesis, *Z Naturforschung* **19a**, 318 (1964)
- 24 R. Vanselow and W. A. Schmidt, *Z Naturforschung* **21a**, 1690 (1966)
- 25 G. P. Lawrence, R. K. Beaucamp and J. L. McKibben, *Nucl. Instr. Meth.* **32**, 357 (1965)
- 26 H. Budzikiewicz, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **321**, 150 (1985)
- 27 C. Brunné, *Z. Naturforschung.* **22b**, 121 (1967)
- 28 M. A. Johnson, M. L. Alexander and W. C. Lineberger, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 285 (1984)
- 29 G. Drechsler, Dissertation: *Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie und hochauflösende Anionen- Zero- Kinetic Energy (ZEKE) Photoelektronenspektroskopie von Übergangsmetallen und deren organischen Verbindungen* (Technische Universität München, 1995)
- 30 W. Paul und M. Raether, *Zeitschrift für Physik* **140**, 262 (1955)
- 31 X. B. Wang, K. Matheis, I. N. Ioffe, A. A. Goryunkov, J. Yang, M. M. Kappes and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **128**, 114307-1 (2008)
- 32 J. D. Prestage, A. Williams, L. Maleki, M. J. Djomehri and E. Harabetian, *Phys. Rev. Lett.* **66**, Nr. 23 (1991)
- 33 A. Makarov, *Analytical Chem.* **72** (6), 1156 (2000)
- 34 Q. Hu, R. J. Noll, H. Li, A. Makarov, M. Hardman and R. G. Cooks, *J. of Mass Spec.* **40**, Issue 4, 430 (2005)
- 35 R. Weinkauf, K. Walter, C. Weickhardt, U. Boesl and E. W. Schlag, *Z. Naturforsch.* **44a**, 1219 (1989)
- 36 U. Boesl, R. Weinkauf and E. W. Schlag, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **112**, 121 (1992)
- 37 W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955)
- 38 J. A. Browder, R. L. Miller, W. A. Thomas and G. Sanzone, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **37**, 99 (1981)
- 39 M. L. Muga, *Anal. Instrum.*, **16**, 31 (1987)
- 40 B. A. Mamyurin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk and V. A. Zagulin, *Sov. Phys.-JETP*, **37**, 45 (1973)
- 41 G. R. Kinsel and M. V. Johnston, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **91**, 157 (1989)

-
- 42 J. Schiedt, Dissertation: *Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie: Erste Schritte zu größeren Systemen* (Technische Universität München, 1998)
- 43 H. Hotop, T. A. Patterson and W. C. Lineberger, *Phys. Rev. A* **8**, 762 (1973)
- 44 K. Müller-Dethlefs, M. Sander and E. W. Schlag, *Chem. Phys. Lett.* **112**, 291 (1984)
- 45 K. Müller-Dethlefs, M. Sander and E. W. Schlag, *Z. Naturforsch.* **39a**, 1089 (1984)
- 46 R. G. Neuhauser, K. Siglow and H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **106**, 896 (1997)
- 47 C. Bäßmann, Dissertation: *Massenselektive Anionen-ZEKE-Spektroskopie: Apparative Entwicklung und Untersuchung von atmosphärenchemisch wichtigen Radikalen und Clustern*, (Technische Universität München, 1997)
- 48 D. M. Neumark, *Ion and Cluster Ion Spectroscopy and Structure*, edit by J. P. Maier (Elsevier, Amsterdam, 1989) 155
- 49 P. D. Burrow and K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **36**, 594 (1975)
- 50 A. J. Ahearn and N. B. Hannay, *J. Chem. Phys.* **21**, 119 (1953)
- 51 C. D. Cooper and R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **60**, 2424 (1974)
- 52 S. R. Hunter, J. G. Carter and L. G. Christophorou, *J. Chem. Phys.* **90**, 4879 (1989)
- 53 K. Kraus, W. Müller-Duysing and H. Neuert, *Z. Naturforschg.* **16a**, 1385 (1961)
- 54 E. K. Fukada and R. T. McIver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2291 (1985)
- 55 E. C. M. Chen, J. R. Wiley, C. F. Batten and W. E. Wentworth, *J. Phys. Chem.* **98**, 88 (1994)
- 56 W. A. Chupka and J. Berkowitz and D. Gutman, *J. Chem. Phys.* **55**, 2724 (1971)
- 57 S. J. Nalley, R. N. Compton, H. C. Schweinler and V. E. Anderson, *J. Chem. Phys.* **59**, 4125 (1973)
- 58 C. Desfrancois, N. Khelifa and J. P. Schermann, *J. Chem. Phys.* **91**, 5853 (1989)
- 59 J. A. Stockdale, F. J. Davis, R. N. Compton and C. E. Klots, *J. Chem. Phys.* **60**, 4279 (1974)
- 60 J. E. Lovelock, A. Zlatkis, and R. S. Becker, *Nature* **193**, 540 (1962)
- 61 W. E. Wentworth and R. S. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4263 (1962)
- 62 R. S. Becker and E. Chen, *J. Chem. Phys.* **45**, 2403 (1966)
- 63 J. W. Rabalais, *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (Wiley-VCH Verlag, New York, 1977)
- 64 F. Engelke, *Aufbau der Moleküle* (Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1992)
- 65 B. K. Janousek and J. I. Brauman, *Gas Phase Ion Chemistry Vol.2*, edit by M. T. Bowers (academic press, New York, San Francisco, London, 1979) 53-86

-
- 66 G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004)
- 67 R. Wildt, *Astrophys. J.* **89**, 295 (1939)
- 68 L. M. Branscomb and W. D. Fite, *Phys. Rev.* **93**, 651 (1954)
- 69 L. M. Branscomb and S. J. Smith, *Phys. Rev.* **98**, 1028 (1955)
- 70 L. M. Branscomb and S. J. Smith, *Phys. Rev.* **98**, 1127 (1955)
- 71 S. J. Smith and L. M. Branscomb, *Phys. Rev.* **99**, 1657 (1957)
- 72 D. S. Burch, S. J. Smith and L. M. Branscomb, *Phys. Rev.* **112**, 171 (1958)
- 73 S. J. Smith and L. M. Branscomb, *Rev. Sci. Instrum.* **31**, 733 (1960)
- 74 B. Brehm, M. A. Gusinow and J. L. Hall, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 737 (1967)
- 75 W. C. Lineberger and B. W. Woodward, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 424 (1970)
- 76 W. C. Lineberger and T. A. Patterson, *Chem. Phys. Lett.* **13**, 40 (1972)
- 77 H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **58**, 2379 (1973)
- 78 A. H. Zimmerman and J. I. Brauman, *J. Chem. Phys.* **66**, 5823 (1977)
- 79 F. Breyer, P. Frey and H. Hotop, *Z. Phys.* **286a**, 133 (1978)
- 80 P. Kruit and F. H. Read, *J. Phys. E: Sci. Inst.*, **16**, 313 (1983)
- 81 U. Hefter, R. D. Mead, P. A. Schulz and W. C. Lineberger, *Phys. Rev. A* **28**, 1429 (1983)
- 82 R. D. Mead, K. R. Lykke, and W. C. Lineberger, J. Marks and J. I. Brauman, *J. Chem. Phys.* **81**, 4883 (1984)
- 83 D. M. Neumark, K. R. Lykke, T. Andersen and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **83**, 4364 (1985)
- 84 K. R. Lykke, K. K. Murray, D. M. Neumark and W. C. Lineberger, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **324**, 179 (1988)
- 85 L. A. Posey, M. J. Deluca and M. A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **131**, 170 (1986)
- 86 O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft and R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **58** (11), 2131 (1987)
- 87 T. N. Kitsopoulos, I. M. Waller, J. G. Loeser and D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **159**, 300 (1989)
- 88 J. Schiedt and R. Weinkauff, *Z. Naturforsch.* **50a**, 1041 (1995)
- 89 A. J. R. Heck, D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 335 (1995)
- 90 H. Helm, N. Bjerre, M. J. Dyer, D. L. Huestis, M. Saeed, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3221 (1993)
- 91 A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 3477 (1997)
- 92 D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90. edition, (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1968) 12-111

-
- 93 F. Lehrer, Dissertation: *Nullfeld- Photoelektronen- Spektroskopie: Entwicklung und Anwendung* (Technische Universität München, 1997)
- 94 T. Hsu and Hirshfield, *Rev Sci. Instrum.* **47**, 236 (1976)
- 95 G. Beamson, H. Q. Porter and D. W. Turner, *Nature* **290**, 555 (1981)
- 96 D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 21. Auflage (Springer- Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2001)
- 97 H. Handschuh, G. Ganteför and W. Eberhardt, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (7), 3838 (1995)
- 98 D. W. Chandler and P. L. Houston, *J. Chem. Phys.* **87**, 1445 (1987)
- 99 V. Schyja, Dissertation: *Atome und Moleküle in kurzen und intensiven Laserfeldern* (Universität Freiburg, 1998)
- 100 B. Baguenard, J. C. Pinare, C. Bordas, M. Broyer, *Phys. Rev. A* **6302**, 3204 (2001)
- 101 B. Baguenard, J. C. Pinare, F. Lepine, C. Bordas, M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **352**, 147 (2002)
- 102 E. Surber, A. Sanov, *J. Chem. Phys.* **116**, 5921 (2002)
- 103 E. Surber, A. Sanov, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 3001 (2003)
- 104 S. J. Cavanagh, S. T. Gibson, M. N. Gale, C. J. Dedman, E. H. Roberts, B. R. Lewis, *Phys. Rev. A*, **76**, 052708 (2007)
- 105 A. Osterwalder, M. J. Nee, J. Zhou and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **121**, 13, 6317 (2004)
- 106 S. K. Lower and M. A. El-Sayed, *Chem. Revs.* **66**, 199 (1966)
- 107 J. Dewar, *Proc. Roy. Soc. (London)* **36**, 164 (1880)
- 108 A. Terenin, *Acta. Physiochim. U. R. S. S.* **18**, 210 (1943)
- 109 A. Terenin, *Zhur. Fiz. Khim.* **18**, 1 (1944)
- 110 G. N. Lewis and M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 2100 (1944)
- 111 G. N. Lewis and M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 994 (1945)
- 112 R. A. J. Janssen, L. Smilowitz, N. S. Sariciftci and D. Moses, *J. Phys. Chem.* **101**, 1787 (1994)
- 113 Y. Oseki, M. Fujitsuka, M. Sakamoto, X. Cai, and T. Majima, *J. Phys. Chem. C* **111**, 1024 (2007)
- 114 S. Trajmar and D. C. Cartwright, *Excitation of Molecules by Electron Impact*, edit by L.G. Christophorou, Chap. 2 (Academic Press, Orlando 1984)
- 115 A. Kuppermann, W. M. Flicker and O. A. Mosher, *Chem. Rev.* **79**, 77 (1979)
- 116 J. Hillier and R. F. Baker, *J. App. Phys.* **15**, 663 (1944)

-
- 117 R. N. Compton, R. H. Huebner, P. W. Reinhardt and L. G. Christophorou, *J. Chem. Phys.* **48** (2), 901 (1968)
- 118 H. Ibach and D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Chap. 3. (Academic Press, New York, 1982)
- 119 W. M. Flicker, O. A. Mosher and A. Kuppermann, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 489 (1976)
- 120 *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Excitation Versus Semiconductor Band Model*, edit by N. S. Sariciftci, (World Scientific, Singapore, 1997)
- 121 O. Pellegrino, M. Rei Vilarb, G. Horowitzc, F. Koukic, F. Garnierc, J. D. Lopes da Silvaa and A. M. Botelho do Rego, *Thin Solid Films* **252**, 327 (1998)
- 122 H. Haberkern, K. R. Asmis, M. Allan and P. Swiderek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 827 (2003)
- 123 J. M. Weber, I. N. Ioffe, K. M. Berndt, D. Löffler, J. Friedrich, O. T. Ehrler, A. S. Danell, J. H. Parks and M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8585 (2004)
- 124 M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, H.-J. Zhai and L.-S. Wang, *Chem. Phys. Chem.* **10**, 2410 (2009)
- 125 M. Enfellner and U. Boesl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2657 (2009)
- 126 E. Garand, T. I. Yacovitch, J. Zhou, S. M. Sheehan and D. M. Neumark, *Chem. Sci.* **1**, 192 (2010)
- 127 R. Busani, M. Folkers and O. Cheshnovsky, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3836 (1998)
- 128 R. M. Young, G. B. Griffin, O. T. Ehrler, A. Kammrath, A. E. Bragg, J.R.R. Verlet, O. Cheshnovsky and D.M. Neumark, *Phys. Scr.* **80**, 048102-1 (2009)
- 129 T. R. Taylor, K. R. Asmis, C. Xu and D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 133 (1998)
- 130 X. Li, A. Grubisic, S. T. Stokes, J. Cordes, G. F. Ganteför, K. H. Bowen, B. Kiran, M. Willis, P. Jena, R. Burgert and H. Schnöckel, *Science* **315**, 356 (2007)
- 131 B. Yoon, P. Koskinen, B. Huber, O. Kostko, B. von Issendorf, H. Häkkinen, M. Moseler and U. Landman, *Chem. Phys. Chem.* **8**, 157 (2007)
- 132 S. Rentsch, J. P. Yang, W. Paa, E. Birkner, J. Schiedt and R. Weinkauff, *Chem. Phys. Phys. Chem.* **1**, 1707 (1999)
- 133 J. Schiedt and R. Weinkauff, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 201 (1997)
- 134 M. Kohno, S. Suzuki, H. Shiromaru and Y. Achiba, *J. Chem. Phys.* **110**, 3781 (1999)
- 135 T. R. Taylor, R. T. Bise, K. R. Asmis and D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **301**, 413 (1999)
- 136 M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **38**, 2834 (1963)

-
- 137 M. Klessinger and J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules* (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1995)
- 138 R. Morales-Cueto, M. Esquivelzeta-Rabell, J. Saucedo-Zugazagoitia and J. Peon, *J. Phys. Chem. A*, **111**(4) 552 (2007)
- 139 J. J. Cavaleri, K. Prater and R. M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 495 (1996)
- 140 R. Englman and J. Jortner, *Mol. Phys.* **18**(2),145, (1970)
- 141 M. Schmitt, private communication
- 142 A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2763 (2004)
- 143 S. Perun, A. L. Sobolewski and W. Domcke, *J. Phys. Chem. A* **110**, 9031 (2006)
- 144 T. Schultz, E. Samoylova, W. Radloff, I. V. Hertel, A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Science*, **306**, 1765 (2004)
- 145 E. M. Conwell, P. M. McLaughlin and S. M. Bloch, *J. Phys. Chem. B* **112**, 2268 (2008)
- 146 T. Takaya, Ch. Su, K. de La Harpe, C. E. Crespo-Hernández and B. Kohler, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **105**, 10285 (2008)
- 147 D. Shemesh, A. L. Sobolewski and W. Domcke, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1374 (2009)
- 148 H. A. Benesi and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2703 (1949)
- 149 R. M. Keefer and L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4677 (1950)
- 150 L. J. Andrews and R. M. Keefer, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 462 (1951)
- 151 R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 811 (1952)
- 152 R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.* **56**, 801 (1952)
- 153 D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, **345** (1953)
- 154 H. Tsubomura and R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5966 (1960)
- 155 D. F. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1351 (1957)
- 156 S. L. Logunov and M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **96**, 2915 (1992)
- 157 F. Wilkinson, D. J. McGarvey and A. F. Olea, *J. Phys. Chem.* **98**, 3762 (1994)
- 158 R. Schmidt, *Photochem. Photobiol. Sci.* **4**, 481 (2005)
- 159 P. G. Jensen, J. Arnbjerg, L. Poulsen Tolbod, R. Toftegaad and P. R. Ogilby, *J. Phys. Chem. A* **113**, 9965 (2009)
- 160 T. D. Russell and D. H. Levy, *J. Phys. Chem.* **86**, 2718 (1982)
- 161 M. Castella, A. Tramer and F. PiuZZi, *Chem. Phys. Lett.* **129**, 112 (1986)
- 162 M. Castella, P. Millié , F. PiuZZi, J. Caillet, J. Langlet, P. Claverie and A. Tramer, *J. Phys. Chem.* **93**, 3949 (1989)
- 163 V. Brenner, Ph. Millié , F. PiuZZi and A. Tramer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 3277 (1997)

-
- 164 F. PiuZZi, Proc. – Indian Acad. Sci., Chem. Sci. **103**, 477 (1991)
- 165 F. PiuZZi and A. Tramer, Chem. Phys. Lett. **166**, 503 (1990)
- 166 G. Markovich and O. Cheshnovsky, J. Phys. Chem. **98**, 3550 (1994)
- 167 R. Weinkauff, private communication
- 168 S. Wiedemann, Dissertation: *Spektroskopische Untersuchungen zu Struktur- und Substitutionsabhängigkeiten von Ionisationsenergien an Indolderivaten* (Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, 2009)
- 169 J. Schiedt and R. Weinkauff, Rev. Sci. Instr. **70**, 2277 (1999)
- 170 G. Drechsler, U. Boesl, C. Bässmann and E. W. Schlag, J. Chem. Phys. **107**, 2284 (1997)
- 171 R. Kässmaier, C. Bässmann, G. Drechsler and U. Boesl, *Resonance Ionization Spectroscopy*, edited by H.-J. Kluge, J. E. Parks and K. Wendt (American Institute of Physics, New York, 1995) 451
- 172 S. Tsuda, A. Yokohata and T. Umaba, Bul. Chem. Soc. Jap. **43**, 3383 (1970)
- 173 D. Klar, M.-W. Ruf and H. Hotop, Chem. Phys. Lett. **189**, 448 (1992)
- 174 W. R. Lambert, P. M. Felker, J. A. Syage and A. H. Zewail, J. Chem. Phys. **81**, 2195 (1984)
- 175 J. M. Hayes, Chem. Rev. **87**, 745 (1987)
- 176 S. Grimme and M. Waletzke, J. Chem. Phys. **111**, 5645 (1999)
- 177 H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 578 (1977)
- 178 G. Horowitz, F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui and F. Kouki, Adv. Matter **8**, 52 (1996)
- 179 A.J. Pal, T. Östergard, J. Paloheimo and H. Stubb, Phys. Rev. B **55**, 1306 (1997)
- 180 S. Alem, A. K. Pandey, K. N. N. Unni, J.-M. Nuzi and P. Blanchard, J. Vac. Sci. Technol. A **24**, 645 (2006)
- 181 R. Colditz, D. Grebner, M. Helbig and S. Rentsch, Chem. Phys. **201**, 309 (1995)
- 182 D. Grebner, M. Helbig and S. Rentsch, J. Phys. Chem. **99**, 16991 (1995)
- 183 R. S. Becker, J. S. de Melo, A. L. Macanita and F. Elisei, J. Phys. Chem. **100**, 18683 (1996)
- 184 J.C. Scaiano, R.W. Redmond, B. Mehta and J. T. Arnason, Photochem. Photobiol. **52**, 655 (1990)
- 185 L. Brancaleon, P. R. Crippa and C. Minari, Photochem. Photobiol. **59**, 590 (1994)
- 186 D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabrizio and G. Distefano, J. Phys. Chem. **94**, 5761 (1990)

-
- 187 R. Telesca, H. Bolink, S. Yunoki, G. Hadziioannou, P. Th. Van Duijnen, J. G. Snijders, H.T. Jonkman, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **63**, 155112-1 (2001)
- 188 H. Chosrovian, S. Rentsch, D. Grebner, D. U. Dahm and E. Birckner, *Synth. Metals* **60**, 23 (1993)
- 189 R. S. Becker, J. S. de Melo, A. L. Macanita and F. Elisei, *Pure & Appl. Chem.* **67** (1), 9 (1995)
- 190 R. Colditz, D. Grebner, M. Helbig, and S. Rentsch, *J. Inf. Recording* **22**, 457 (1996)
- 191 R. A. J. Janssen, L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, and D. Moses, *J. Phys. Chem.* **101**, 1787 (1994)
- 192 D. Birnbaum and B. E. Kohler, *J. Chem. Phys.* **90**, 3506 (1989)
- 193 D. Birnbaum, D. Fichou and B.E. Kohler, *J. Chem. Phys.* **96**, 165 (1992)
- 194 P. Landwehr, H. Port and H. C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* **260**, 125 (1996)
- 195 W. Gebauer, M. Sokolowski and E. Umbach, *Chem. Phys.* **227**, 33 (1998)
- 196 J. E. Chadwick and B. E. Kohler, *J. Phys. Chem.* **98**, 3631 (1994)
- 197 W. J. Buma, B. E. Kohler and T. A. Shaler, *J. Phys. Chem.* **98**, 4990 (1994)
- 198 J. S. de Melo, L. M. Silva, L. G. Arnaut and R. S. Becker, *J. Chem. Phys.* **111**, 12, 5427 (1999)
- 199 R. A. J. Janssen, D. Moses and N. S. Sariciftci, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **256**, 487 (1994)
- 200 S.M. Bouzzinea, M. Hamidi and M. Bouachrine, *J. Appl. Chem. Research* **11**, 40 (2009)
- 201 A. Alberti, L. Favaretto and G. Seconi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 931 (1990)
- 202 R. Rossi, M. Ciofalo, A. Carpita, and G. Ponterini, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **70**, 59 (1993)
- 203 J. P. Reyftmann, J. Kagan, R. Santus, and P. Morliere, *Photochem. Photobiol.* **41**, 1 (1985)
- 204 S. Rentsch, H. Chosrovian, D. Grebner, and H. Naarmaan, *Synth. metals* **55-57**, 4740 (1993)
- 205 S. Rentsch, D. V. Lap, M. Helbig, and D. Grebner, *Exp. Tech. Phys.* **42**, 47 (1996)
- 206 D. V. Lap, D. Grebner, and S. Rentsch, *J. Phys. Chem. A* **101**, 107 (1997)
- 207 J. P. Yang, W. Paa, and S. Retsch, *Synth. metals* **101**, 624 (1999)
- 208 W. Paa, J. P. Yang, and S. Retsch, *Synth. metals* **119**, 525 (2001)
- 209 J. Seixas de Melo, L. M. Silva, L. G. Arnaut and R. S. Becker, *J. Chem. Phys.*, **111**, 12, 5427 (1999)
- 210 D. Beljonne, J. Cornil, J. L. Brédas and R. H. Friend, *Synthetic Metals* **76**, 61 (1996)
- 211 F. Della Sala, H. H. Heinze and A. Görling, *Chem. Phys. Lett.* **339**, 343 (2001)

-
- 212 E. Fabiano, F. Della Sala, R. Cingolani, M. Weimer, and A. Görling, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3078 (2005)
- 213 T. Polivká and V. Sundström, *Chem. Rev.* **104**, 2021 (2004)
- 214 M. Rubio, M. Merchán, R. Pou-Américo and E. Orti, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 1308, (2003)
- 215 M. Rubio, M. Merchán and E. Orti, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 1357 (2005)
- 216 N. Periasamy, R. Danieli, G. Ruani, R. Zamboni and Taliani, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 919 (1992)
- 217 . Yassar, G. Horowitz, P. Valat, V. Wintgens, M. Hmyene, F. Deloffe, P. Srivastava, P. Lang and F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **99**, 9155 (1995)
- 218 F. Kouki, P. Spearman, P. Valat, G. Horowitz and F. Garnier, *J. Chem. Phys.* **113**, 385 (2000)
- 219 D. Oelkrug, H.-J. Egelhaaf, D. R. Worall and F. Wilkinson, *J. Fluoresc.* **5**, 165 (1995)
- 220 R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, P. Deglmann, M. Ehring, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, C. Hättig, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis and H. Weiss, 2004
- 221 F. Furche and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **117**, 7433 (2002)
- 222 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993)
- 223 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988)
- 224 S. Salzmann, M. Kleinschmidt, J. Tatchen, R. Weinkauff and C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 380 (2008)
- 225 J. Schiedt and R. Weinkauff, *J. Chem. Phys.* **110**, 304 (1999)
- 226 F. Alkan and U. Salzner, *J. Phys. Chem.* **112**, 6053 (2008)
- 227 G. Zerbi, B. Chierichetti and O. Ingänas, *J. Chem. Phys.* **94**, 4637 (1991)
- 228 F. Negri and M. Z. Zigijski, *J. Chem. Phys.* **100**, 2571 (1994)
- 229 M. Kleinschmidt, C. M. Marian, Mirko Waletzke and Stefan Grimme, *J. Chem. Phys.* **130**, 044798 (2009)
- 230 C.M. Marian and N. Gilka, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 1501 (2008)
- 231 H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **17**, 1198 (1949)
- 232 H. Kuhn and C. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 206 (1993)
- 233 R. Gleiter and J. Spanget-Larsen, *Topics in Current Chemistry* **86**, edited by F. L. Boschke (Springer-Verlag, Berlin, 1979)

-
- 234 J. A. Barltrop and J. D. Coyle, *Excited states in organic chemistry* (John Wiley and Sons, London, 1975)
- 235 E. C. Lira, *Excited states, Vol. III*, edited by E.C. Lira (Academic Press, New York, 1977).
- 236 P. M. Rentzepis, *Science* **169**, 239 (1970)
- 237 V. D. Vachev and J. H. Frederick, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 476 (1996)
- 238 K. Iijima, T. Misu, S. Ohnishi and S. Onuma, *J. Mol. Struct.* **213**, 263 (1989)
- 239 B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, F. Milota, B. Fierz, T. Kieflaber, W. Zinth and P. Gilch, *Chem. Phys.* **88**, 513 (2007)
- 240 N. I. Nijegorodov and W. S. Downey, *J. Phys. Chem.* **98**, 5639 (1994)
- 241 J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7747 (1980)
- 242 H. J. Pownall and J. R. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6429 (1971)
- 243 N. C. Yang and S. L. Murov, *J. Chem. Phys.* **45**, 4358 (1966)
- 244 H. J. Griesser and R. Bramley, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 287 (1981)
- 245 R. E. Connors and W. R. Christian, *J. Phys. Chem.* **86**, 1524 (1982)
- 246 A. Chakrabarti and N. Hirota, *J. Phys. Chem.* **80**(27), 2966 (1976)
- 247 Hisao Mumi, Masashi Minami and Yasumasa J. I'Haya, *J. Phys. Chem.* **92** (8), 2121 (1988)
- 248 Masaaki Baba, Toshihiro Kamei, Masahide Kiritani, Seigo Yamauchi and Noboru Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 354 (1991)
- 249 B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kieflaber, W. Zinth and P. Gilch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3432 (2006)
- 250 O. Bieri, J. Wirz, B. Hellrung, M. Schutkowski, M. Drewello and T. Kieflaber, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **96**, 9597 (1999)
- 251 F. Krieger, B. Fierz, F. Axthelm, K. Joder, D. Meyer and T. Kieflaber, *Chem. Phys.* **307**, 209 (2004)
- 252 K. Ito, S. Inoue, K. Yamamoto and S. Kawanishi, *J. Biol. Chem.* **268**, 13221 (1993)
- 253 P. C. Joshi, *Toxicol. Lett.* **26**, 211 (1985)
- 254 Liang Shen and Hong-Fang Ji, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **854**, 106 (2008)
- 255 Y. Hirata and N. Mataga, *Prog. React. Kinet.* **18**, 273 (1993)
- 256 H. Görner, *J. Photochem. Photobiol. B* **26**, 117 (1994)
- 257 Martin Goetz and Belal Hussein Mohammed Hussein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 5490, (2004)

-
- 258 R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, N. Crawford, P. Deglmann, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, C. Hättig, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, P. Nava, C. Ochsenfeld, H. Öhm, H. Patzelt, D. Rappoport, O. Rubner, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. von Arnim, F. Weigend, P. Weis and H. Weiss, TURBOMOLE (Vers. 5.10), Universität Karlsruhe, 2008
- 259 R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454 (1996)
- 260 C. Kind, M. Reiher and J. Neugebauer, *SNF Version 2.2.1: A Program Package for Numerical Frequency Analyses*, Universität Erlangen (1999–2002)
- 261 D. Creed, *Photochem. Photobiol.* **39**, 537 (1984)
- 262 S. Papp and J. M. Vanderkooi, *Photochem. Photobiol.* **49**, 775 (1989)
- 263 I. Munro, I. Pecht and L. Stryer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **76**, 56 (1979)
- 264 R. Swaminathan, G. Krishnamoorthy and N. Periamy, *Biophys. J.* **67**, 2013 (1994)
- 265 R. W. Cowgill, *Biochim. Biophys. Acta* **133**, 6 (1967)
- 266 *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, edited by J. R. Lakowicz (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999) 445–530
- 267 D. V. Bent and E. Hayon, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2612 (1975)
- 268 D. B. Calhoun, J. M. Vanderkooi, G. V. Woodrow III and S. W. Englander, *Biochemistry* **22**, 1526 (1983)
- 269 N. Barboy and J. Feitelson, *Photochem. Photobiol.* **41**, 9 (1985)
- 270 J. Slawin´ski, M. Elbanowiski and D. Slawin´ska, *Photochem. Photobiol.* **32**, 253 (1980)
- 271 H. Sakuragi, G. I. Furusawa, K. Ueno and K. Tokumaru, *Chem. Lett.*, 1213 (1982)
- 272 D. J. McGarvey, P. G. Szekeres and F. Wilkinson, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 314 (1992)
- 273 J. Lakowicz and G. Weber, *Biochemistry* **12**, 4171 (1973)
- 274 D. B. Calhoun, S. W. Englander, W. W. Wright and J. V. Vanderkooi, *Biochemistry* **27**, 8466 (1988)
- 275 H. Sies and D. P. Jones, *Encyclopaedia of Stress*, edited by G. Fink, Elsevier, San Diego (2007) 45
- 276 U. P. Andley and B. A. Clark, *Photochem. Photobiol.* **50**, 97 (1989)
- 277 T. Janowski and P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **447**, 27 (2007)
- 278 A. F. Jalbout and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **116**, 9672 (2002)
- 279 J. W. Hager and S. C. Wallace, *Anal. Chem.* **60**, 5 (1988)
- 280 K. Le Barbu, J. Schiedt, R. Weinkauff, E. W. Schlag, J. M. Nilles, S.-J. Xu, O. C. Thomas and K. H. Bowen, *J. Chem. Phys.* **116**, 9663 (2002)

-
- 281 S. Carles, C. Desfrancois, J. P. Schermann, D. M. A. Smith and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **112**, 3726 (2000)
- 282 T. B. Woolf, A. Grossfield and J. G. Pearson, *Int. J. Quantum Chem.* **75**, 197 (1999)
- 283 J.-P. Savy, D. de Caro, Ch. Faulmann, L. Valade, M. Almeida, T. Koike, H. Fujiwara, T. Sugimoto, J. Fraxedas, T. Ondarcuhu and C. Pasquier, *New J. Chem.* **31**, 519 (2007)
- 284 K. Shibata, H. Wada, K. Ishikawa, H. Takezoe and T. Mori, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 193509–1 (2007)
- 285 J. Schiedt, R. Weinkauff, D. M. Neumark and E. W. Schlag, *Chem. Phys.*, **239**, 511 (1998)
- 286 G. Horowitz, F. Kouki and P. Valat, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **59**, 10651 (1999)
- 287 M. Meot-Ner, *J. Phys. Chem.* **84**, 2724 (1980)
- 288 H. J. Neusser and H. Krause, *Chem. Rev.* **94**, 1829 (1994)
- 289 K. Ohashi and N. Nishi, *J. Chem. Phys.* **109**, 3971 (1998)
- 290 H. Saigusa and E. C. Lim, *J. Phys. Chem.* **98**, 13470 (1994)
- 291 Y. Inokuchi, K. Ohashi, M. Matsumoto and N. Nishi, *J. Phys. Chem.* **99**, 3416 (1995)
- 292 J. K. Song, N. K. Lee and S. K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 213 (2003)
- 293 X. Yang, X.-B. Wang, E. R. Vorpapel and L. S., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **101**, 17588 (2004)
- 294 A. L. Sobolewski and W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **315**, 293 (1999)
- 295 A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Jouvet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 1093 (2002)
- 296 *Molecular Spectra and Molecular Structure, I Spectra of Diatomic Molecules*, edited by G. Herzberg (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 2nd edn, 1950) 560
- 297 R. Schmidt and M. Bodesheim, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 111 (1993)
- 298 R. Schmidt and M. Bodesheim, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4769 (1998)
- 299 D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953)
- 300 B. C. Dian, A. Longarte and T. S. Zwier, *J. Chem. Phys.* **118**, 2696 (2003)
- 301 J. B. Harborne and C. A. Williams, *Phytochem.* **55**, 481 (2000)