



# Hochauflösende Radikal-Anionen-Photoelektronen-Spektroskopie von konjugierten Aromaten: Simultane Spektroskopie von Singulett- und Triplett-Zuständen

Inaugural Dissertation

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

vorgelegt von

**Stefan Vosskötter**

aus Nordhorn

Düsseldorf, Oktober 2015

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

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

Referent: Prof. Dr. Rainer Weinkauff  
Korreferent: Prof. Dr. M. Schmitt

Tag der Mündlichen Prüfung: 04.12.2015

Meiner Frau  
Meinem Sohn  
Meiner Familie



# Erklärung

Hiermit versichere ich, Stefan Vosskötter, dass ich die dieser Dissertation zugrunde liegenden Arbeiten selbstständig und eigenhändig durchgeführt habe. Desweiteren erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe und die benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen deutlich als solche gekennzeichnet habe. Diese Dissertation wurde bisher weder im In- noch im Ausland als Prüfungsarbeit vorgelegt.

Düsseldorf, 12. Januar 2016

---

Ort, Datum

---

Stefan Vosskötter



---

## Danksagung

Bereits zum Ende meiner Schulzeit hatte ich den Entschluss gefasst, nach beendeter Ausbildung meinen Dokortitel in der Hand zu halten. Nun ist dieser unfassbare Augenblick da und ich bin stolz, dass mir diese Ehre tatsächlich zuteil geworden ist. Bei all der Freude bin ich mir bewusst, dass ich ohne eine Vielzahl von Menschen, die mich begleitet und unterstützt haben, mein Ziel nicht hätte erreichen können. Daher möchte ich diese Gelegenheit nutzen, um meinen tiefen Dank zum Ausdruck zu bringen.

An erster Stelle gilt mein tiefster Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Weinkauff. Danke, dass Sie mir die Möglichkeit geboten haben, meine Dissertation in Ihrem Arbeitskreis zu schreiben. Die vielen angeregten und intensiven Diskussionen waren stets sehr bereichernd und gaben mir zur richtigen Zeit den richtigen Denkanstoß. Mit Ihrer umfangreichen Erfahrung haben Sie mir nicht nur fachlich, sondern auch persönlich weitergeholfen und standen mir in jedweder Lage stets zur Seite. Ich bin mir sicher, dass ich diese Zeit stets in meinem Gedächtnis halten werde. Danke!

Prof. Dr. Michael Schmitt danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit und die stets freundliche Leitung der PC Praktika.

An nächster Stelle ist unbedingt Paul Konieczny zu nennen. Als mein Laborkollege und Freund hast du mir immer helfend zu Seite gestanden. Ich danke dir für das gute Teamwork und die Unterstützung an langen Messtagen und bei großen Umbauten. Ich wünsche dir für die Fortführung des Projektes und deiner Dissertation viel Erfolg, jede Menge kreative und zielführende Gedanken und auch bei filigranen Arbeiten immer das richtige Händchen.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises, sei an dieser Stelle noch einmal herzlichst gedankt für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die anregenden Gespräche. Ein großer Dank gilt vor allem Nadine Wolters, Fabian Drenkow, Andreas Wolters und Bettina Deckert.

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau Corina, die mir seit meinem Masterstudium den Rücken frei hält. Du warst stets für mich da und hast mir auch in schwierigen Situationen Mut zugeredet. Danke, dass du mich täglich durch diese Zeit begleitet hast und mich so manches mal den Frust bei Rückschlägen hast vergessen lassen. Ich bin froh dich an meiner Seite zu Wissen!

Und nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt haben und mir auch in aussichtslosen Situationen einen Ausweg gezeigt haben.



---

## Abstract

Die vorliegende Dissertation beschreibt die simultane Spektroskopie von Singulett- und Triplett-Zuständen mit der hochauflösenden Photoelektronenspektroskopie (PES). Durch das Photodetachment an Radikal-Anionen sind einerseits die Elektronenaffinität eines Moleküls und andererseits neutrale angeregten Zustände der korrespondierenden Neutralteilchen erreichbar. Es wird der theoretische Hintergrund der Methode der Radikal-Anionen-PES beschrieben und die Vor- und Nachteile gegenüber anderen PES-Methoden und der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie erläutert.

Um auch Zustände mit einem kleinen energetischen Abstand auflösen zu können und die Absolutgenauigkeit der Spektroskopie zu verbessern, wurde eine Vielzahl an Optimierung und technische und methodische Weiterentwicklungen vorgenommen. Dies waren unter anderem die Entwicklung eines schnell gepulsten heizbaren Hochdruckgaseinlasssystems, die Konstruktion einer *post-source-focussing*-Einheit zur Erhöhung der Massentrennung im Flugzeit-Massenspektrometer, die Entwicklung eines Zylinderlinsen-Systems und die Entwicklung und Konstruktion eines schnellen Einzelteilchendetektors.

Durch diese Weiterentwicklungen ist es im Rahmen dieser Dissertation zum Beispiel erstmals möglich gewesen den mit 49 meV sehr kleinen Singulett-Triplett Abstand im Azulen in einem Spektrum zu messen. Diese Ergebnisse sind in einer Publikation veröffentlicht. Es werden weitere Ergebnisse biologisch und technisch relevanter Moleküle präsentiert. Hierzu zählen Xanthon, Thioxanthon, Acridon, cis- und trans-Stilben und 4,6,8-Trimethyl-Azulen.

This dissertation describes the Photo-Electron-Spectroscopy method (PES) performed at radical anions, which allows direct transition to singlet and triplet states. Because the anions are radical-anions, the electron-affinity and the electronic states of the corresponding neutral molecules are accessible. The theoretical background is presented and the advantages and disadvantages of the radical-anion-PES in respect to other PES-methods and the electron-energy-loss-spectroscopy are discussed.

In this work especially the absolute accuracy was improved to resolve electronic states with a small energetic spacing. To achieve this, a number of improvements and technical developments were performed, including a heatable fast pulsed high-pressure gasinlet system, a post-source-focussing-unit to improve mass resolution of the time-of-flight mass spectrometer, a stack of cylindric lenses for reduction of space charge effects and a fast single particle detector.

---

With these improvements for the first time the small singlet-triplet gap of Azulene was resolved and measured to be 49 meV. These results are published. The electronic structure of other biological and technical relevant molecules are shown. These are Xanthone, Thioxanthone, Acridone, cis- and trans-Stilbene and 4,6,8-Trimethyl-Azulene.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Erklärung</b>	<b>I</b>
<b>Danksagung</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theorie und Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Elektronische Effekte in molekularen Systemen . . . . .	9
2.1.1 Die elektronische Struktur neutraler Moleküle . . . . .	9
2.1.2 Auswahlregeln für photoinduzierte elektronische Übergänge . . . . .	12
2.1.3 Der Grundzustand von Radikal-Anionen . . . . .	15
2.1.4 Das <i>Photodetachment</i> an Radikal-Anionen . . . . .	17
2.2 Anionen - Massenspektrometrie . . . . .	21
2.2.1 Einlasssystem und Radikal-Anionenbildung . . . . .	21
2.2.2 Massenselektion . . . . .	29
2.2.3 Ionendetektion . . . . .	33
2.3 Molekül-Spektroskopie mit Elektronen . . . . .	35
2.3.1 Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	35
2.3.2 Radikal Anionen PD-PES . . . . .	37
2.3.3 Elektronen-Spektroskopie mit Elektronenanregung . . . . .	38
2.3.4 Die Messung der Elektronenenergie . . . . .	40
2.3.5 Einflüsse auf die Auflösung bei der PD-PES . . . . .	44
2.3.6 Angeregte Anionen - Zustände . . . . .	49
<b>3 Apparativer Aufbau</b>	<b>53</b>
3.1 Das Einlasssystem . . . . .	55
3.1.1 Die schnell gepulste heizbare Hochdruckgasdüse . . . . .	56

3.2	Das TOF-Massenspektrometer . . . . .	59
3.2.1	Die <i>post-source-focussing</i> Einheit (PSFE) . . . . .	59
3.2.2	Das Zylinderlinsensystem . . . . .	61
3.3	Das Photoelektronen-Spektrometer . . . . .	63
3.4	Der PD-Laser . . . . .	65
3.5	Einzelteilchendetektion . . . . .	67
3.6	Kalibration des Photoelektronen-Spektrometers . . . . .	74
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>75</b>
4.1	Optimierung der Messapparatur . . . . .	76
4.2	Die Reihe der Xanthone . . . . .	81
4.2.1	Xanthon (X) . . . . .	82
4.2.2	Thioxanthon (TX) . . . . .	87
4.2.3	Acridon (AC) . . . . .	89
4.2.4	Diskussion . . . . .	92
4.3	Stilben . . . . .	94
4.3.1	trans-Stilben (t-ST) . . . . .	96
4.3.2	cis-Stilben (c-ST) . . . . .	99
4.3.3	Diskussion . . . . .	103
4.4	Azulen (A) und Trimethyl-Azulen (TMA) . . . . .	106
4.4.1	Azulen . . . . .	107
4.4.2	4,6,8-Trimethyl-Azulen . . . . .	112
4.4.3	Diskussion . . . . .	115
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>124</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Anhang</b>	<b>139</b>
	Veröffentlichung [VOS15] . . . . .	139

# 1 Einleitung

Die Photochemie und Photophysik beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Licht mit Materie. Sie spielt im Alltag unserer hochtechnisierten Gesellschaft eine große Rolle und ist nicht nur Teil der Grundlagenforschung oder spezialisierten, komplexen Forschungsgebieten. Organische Leuchtdioden (OLED), ultra dünne Flachbildschirme oder die ersten organischen Solarzellen werden heute bereits als selbstverständlich angesehen<sup>[KOE09]</sup>. Vom normalen Menschen, der einen Autolack haben möchte, der auch nach Jahren nicht ausbleicht bis zum Forscher, der wissen möchte, warum UV-Strahlung Hautkrebs verursacht, ist die Photochemie und Photophysik allgegenwärtig. Zum Verständnis komplexer photoinduzierter Vorgänge bedurfte es aber jahrzehntelanger Forschung auf dem Gebiet der Photochemie und Photophysik, die aktuell noch mit hoher Intensität weitergeführt wird. Die elektronische Struktur der Moleküle ist maßgeblich verantwortlich für ihre Photochemie und Photophysik. Das heißt, die energetische Reihenfolge, der Charakter, und das Zusammenspiel angeregter elektronischer Zustände bestimmen die molekulare Antwort nach der Photoanregung. Im Fokus dieser Arbeit steht vor allem die Aufklärung der Reihenfolge der angeregten elektronischen Zustände. Naiv würde man meinen, dass diese Frage durch eine einfache wellenlängenabhängige Absorptionsmessung (sogenannte UV/VIS-Spektroskopie) geklärt werden kann. Diese klassische optische Spektroskopie, also die UV/VIS-Spektroskopie aus dem Grundzustand des neutralen Moleküls, hat jedoch das Problem, dass es elektronische Übergänge mit kleinen Übergangsmomenten gibt, die nicht oder nur schwer detektiert werden können. Sie bietet also keinen Zugang zu „optisch dunklen“ Zuständen wie z.B. Triplett oder symmetrieverbotenen Zuständen (siehe Kapitel 2). Genau diese spielen aber oft eine entscheidende Rolle in der Photochemie und Photophysik eines Moleküls.

Es gibt Moleküle, deren Eigenschaften für technische Zwecke genutzt werden können. In der Biologie werden z.B. Fluoreszenzmarker mit einer langen Lebensdauer benötigt<sup>[PFI10]</sup>. Bevölkert ein Chromophor aber einen Triplett-Zustand, der nach seiner Population mit nur 1% Wahrscheinlichkeit in der Zerstörung des Chromophores endet, so führt dies wegen der vielen Anregungen nach sehr kurzer Zeit zur vollständigen Zerstörung der belichteten

Probe. Dies ist in diesem Fall aber nicht gewünscht. Die Population der Triplett-Zustände kann aber auch erwünscht sein. Das Xanthon gelangt nach der Photoanregung mit hoher Ausbeute in den Triplett-Zustand<sup>[HE106]</sup>. Es kann deshalb als Triplett-Sensibilisator und Initiator für die Photopolymerisation verwendet werden<sup>[JOC97]</sup>. Um Chromophore für technische Anwendungen zu designen, ist ein Verständnis der mikroskopischen Prozesse also unabdingbar. Ist z.B. die Lage der Triplett-Zustände nicht bekannt, können photoinduzierte chemische und physikalische Reaktionskanäle nicht vollständig verstanden werden. Wie erwähnt, spielt zusätzlich für die Photophysik auch der Charakter und der energetische Abstand der elektronischen Zustände eine entscheidende Rolle. Nur Prozesse, die energetisch nach unten führen laufen im Chromophor effizient ab.

Dass die elektronische Struktur sehr verschieden sein kann und diese sowie z.B. die Anzahl der Triplett-Zustände unter dem ersten Singulett-Zustand  $S_1$  ohne theoretische Berechnungen und experimentelle Werte nicht vorhersehbar sind, wird anhand zweier Beispiele sichtbar. So liegen im Fluoren sechs Triplett-Zustände unter dem  $S_1$ <sup>[MAI84]</sup>, im Cyclo[3.3.3]Azin ist der Singulett-Triplett-Abstand hingegen sehr klein und der Triplett-Zustand liegt vielleicht sogar über dem  $S_1$ <sup>[LEU80]</sup>.

Zur angestrebten photochemischen und photophysikalischen Optimierung eines Moleküls wird daher die elektronische Struktur der unteren Zustände des Moleküls benötigt. An diesem Punkt setzt die in dieser Arbeit angewendete Radikal-Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie an. Sie bietet den simultanen Zugang zu vielen Singulett und Triplett- Zuständen des neutralen Moleküls. Das *photodetachment*, also das Entfernen eines Elektrons mit einem Photon, geschieht dabei an Radikal-Anionen. Dies ist zunächst ein Nachteil, da die Radikal-Anionen erst gebildet werden müssen. Der Vorteil ist, dass viele Auswahlregeln die in der Spektroskopie neutraler Moleküle gelten vom Anion aus nicht relevant sind. Sie bietet die Möglichkeit, dunkle Zustände biologisch und technisch relevanter Moleküle zu untersuchen, damit nicht geklärte photoinduzierte Mechanismen aufzuklären und somit einen wertvollen Beitrag zur Grundlagenforschung photochemischer und -physikalischer Prozesse beizutragen.

Da in manchen Molekülen der energetische Abstand zwischen den elektronischen Zuständen sehr klein ist und deren Schwingungszustände die Spektren verkomplizieren, ist eine gute Auflösung des Photoelektronen-Spektrometers (PES) eine Grundvoraussetzung. Eine Analyse der Apparatur bei Übernahme von meinem Vorgänger Dr. F. Vogeler<sup>[VOG12]</sup> zeigte folgende entscheidende Schwächen:

- 
- Die Radikal-Anionen waren nicht ausreichend schwingungsgekühlt,
  - die Photoelektronen-Spektren waren nicht scharf, sodass
  - komplexe elektronische Strukturen mit kleinem energetischen Abstand nicht aufgelöst werden konnten.
  - Insbesondere die Absolutgenauigkeit reichte nicht aus, um komplexe Fragestellungen zu beantworten.

Daher war das erste Ziel dieser Dissertation die komplexe Optimierung der Forschungsapparatur im Hinblick auf bestmögliche Auflösung des Photoelektronen-Spektrometers. Diese Optimierung reichte von der Analyse der Probleme, über das Finden einer Lösung und die Konstruktion und den Bau der Komponenten, bis zum Test unter Messbedingungen und die Implementierung in den Messalltag. Dieses konsequente Vorgehen liefert nun nach Abschluss der Arbeit wesentlich aussagekräftigere Daten. Insbesondere werden die Spektren in dem untersuchten Energiebereich vollständig und mit einer hohen, reproduzierbaren Absolutgenauigkeit dargestellt. So ist es im Rahmen dieser Dissertation erstmals gelungen, den im Azulen zuvor postulierten geringen Singulett-Triplett-Abstand<sup>[VOS15]</sup> in einer experimentellen Messung zweifelsfrei darzustellen. Im Gegensatz zu dieser Dissertation lag das Hauptaugenmerk meiner Vorgänger Dr. F. Vogeler<sup>[VOG12]</sup> und Dr. S. Siegert<sup>[SIE10]</sup> im Aufbau der Forschungsapparatur, ihrem Test und der Messung erster Spektren im Sinne einer Machbarkeitsstudie.

Im Rahmen der Optimierung wurde ein schnell gepulstes Kurzpuls-Hochdruck-Gaseinlasssystem entworfen, welches schwingungsgekühlte Radikal-Anionen in ausreichender Menge zu Verfügung stellt. Das Massenspektrometer wurde hinsichtlich der Auflösung und für das PES notwendigen optimalen Strahlqualität verbessert. Es wurde ein sub-ps-Lasersystem für das *photodetachment* und ein neuer schneller Einzelteilchendetektor aufgebaut, der nun in der Lage ist, die erwarteten zeitlich kurzen Signale zu verarbeiten. Zusätzlich wurde ein weiterer Detektor mit einer höheren Nachweiswahrscheinlichkeit implementiert. Er bietet die Möglichkeit schnelle Übersichtsspektren zu messen, die experimentellen Parameter zu überprüfen und somit eine schnelle Aussage über die Qualität der Spektren zu erhalten. Durch diese apparativen Verbesserungen ist es nun auch möglich elektronische Zustände mit einem kleinen energetischen Abstand aufzulösen.

Das zweite Ziel dieser Dissertation war, Wissenslücken zu elektronischen Zuständen ausgewählter Moleküle zu schließen und mit der Theorie zu vergleichen. Anhand der Reihe der Xanthone wurde mit Xanthon, Thioxanthon und Acridon der Einfluss eines im  $\pi$ -System integrierten Heteroatoms untersucht. Im cis- und trans-Stilben lag das Augenmerk auf dem

Einfluss der Ladung und der elektronischen Anregung auf die Geometrie des Moleküls. Im Azulen wurde wie schon angesprochen der vorhergesagte kleine Singulett-Triplett Abstand bestätigt und der Einfluss von alternierenden und nicht alternierenden konjugierten Kohlenwasserstoffen auf den energetischen Abstand eines Singulett-Triplett Paares untersucht. Anhand des 4,6,8-Trimethyl-Azulen wurde der Einfluss der Methylsubstitution an aromatischen Ringsystemen untersucht.

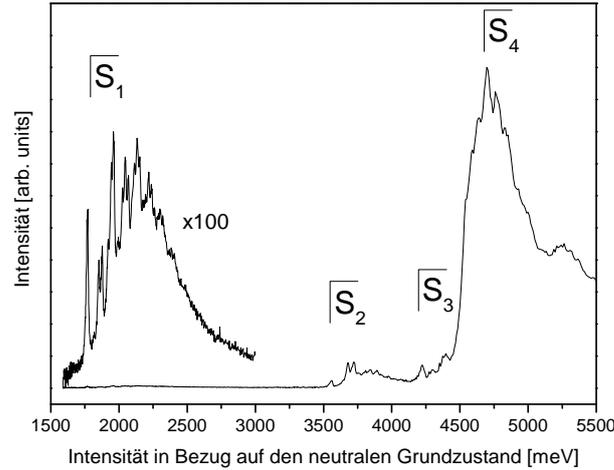
## 2 Theorie und Grundlagen

Zum Verständnis der photoinduzierten chemischen und physikalischen Reaktionskanäle neutraler Moleküle ist eine gute Kenntnis der elektronischen Struktur dieser Moleküle unabdingbar. Das heißt, insbesondere die Reihenfolge der elektronischen Zustände sollte bekannt sein. Wie bereits in der Einleitung erwähnt bietet die Anionen-PD-PES hinsichtlich ihrer Aussagekraft einige Vorteile gegenüber anderen spektroskopischen Methoden. In diesem Kapitel sollen die Vorteile dieser Methode erläutert werden und ihre Vorteile gegenüber anderen Methoden gezeigt werden. So leidet die normale Spektroskopie neutraler Moleküle, die typischerweise im elektronischen Grundzustand beginnt (z.B. UV-Vis Spektroskopie) unter dem Problem, dass manche Übergangsmomente zu angeregten elektronischen Zuständen klein oder sogar extrem klein sind. Diese sind daher mit den herkömmlichen Methoden nur mit großem Aufwand zu spektroskopieren. Wie aus vorherigen Arbeiten<sup>[JSC98, SIE10, VOG12]</sup> bekannt, sind dies zum Beispiel:

- Triplett-Zustände,
- $n\pi^*$ -Zustände,
- inter- oder intramolekulare Ladungs-Transfer-Zustände (*charge-transfer*-Zustände) oder
- Zustände mit Doppelanregungs-Charakter sowie symmetrieverbotene Singulett-Zustände.

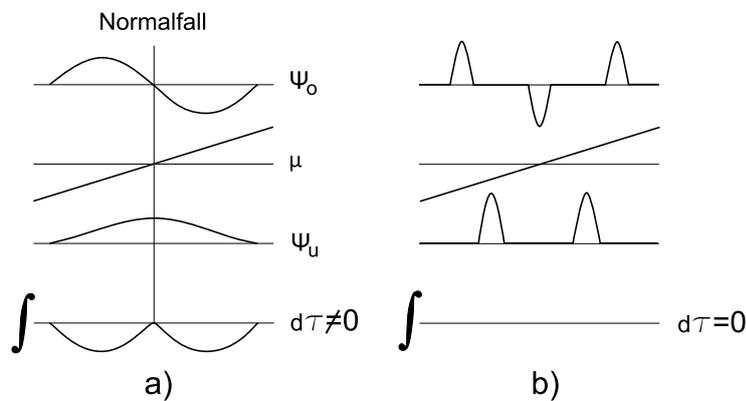
Im Rahmen dieser Dissertation wurde anhand der Untersuchungen vom Azulen (siehe Kapitel 4.4 und [VOS15]) noch ein weiterer Grund für das Auftreten von kleinen Übergangsmomenten gefunden. Betrachtet man das Gasphasen-UV-VIS-Spektrum von Azulen (siehe Abbildung 2.1) fällt auf, dass der  $S_1$ , obwohl der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang erlaubt ist, eine so geringe Intensität besitzt, dass er leicht übersehen werden kann.

Die Ursache dafür ist, dass im Azulen die Wellenfunktionen vom  $S_0$  und  $S_1$  *disjunkt*<sup>[KLA09]</sup> sind. Dies ist nicht zu verwechseln mit der Orthogonalität der Wellenfunktionen. Trivialerweise sind alle elektronischen Wellenfunktionen eines Moleküls nach quantenchemischen



**Abbildung 2.1:** Gasphasen UV/VIS-Spektrum vom Azulen. Obwohl der  $S_1$  Übergangserlaubt ist, besitzt er eine sehr geringe Intensität. Das Spektrum des  $S_1$  ist um den Faktor 100 vergrößert. Erklärung siehe Text. Unter meiner Leitung gemessen von Marcel Krüsmann im Rahmen seiner Bachelorarbeit<sup>[KUE15]</sup>.

Prinzipien immer orthogonal. *Disjunkt* bedeutet vielmehr, dass sich die örtliche Dichteverteilung des Elektrons im Ausgangs-Orbital stark von der im End-Orbital des Moleküls unterscheidet<sup>[KLA09]</sup>. In diesem Fall ist das Übergangsmoment des elektronischen Übergangs sehr klein. Dies wird z.B. in Abbildung 2.2 ersichtlich. Damit ein elektronischer Übergang optisch aktiv ist, muss das Integral  $M = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_o \hat{\mu} \Psi_u d\tau$  ungleich 0 sein. Hat die Dichteverteilung der Elektronen nun wie in Abbildung 2.2 b) im Ausgangs- und End-Orbital Intensität an verschiedenen Orten, ist  $M = 0$  und der Übergang besitzt im Gegensatz zu Abbildung 2.2 a) keine Intensität.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung des Einflusses von *disjunkten* und nicht *disjunkten* Elektronendichten. Erklärung siehe Text.

---

Das Beispiel Azulen zeigt also, dass auch ohne gravierende Ladungsverschiebung *disjunkte* Elektronendichten der involvierten Molekül-Orbitale möglich sind und somit kleine Übergangsintensitäten resultieren. Dieser Punkt ist unabhängig von den vier am Anfang erwähnten Punkten und als neuer, zusätzlicher Punkt aufzunehmen.

Am Punkt der kleinen Übergangsmomente setzt nun die Anionen-PD-PES an. Sie bietet, bis auf wenige Ausnahmen, Zugang zu vielen Zuständen, die sonst nicht oder nur mit sehr großer Anstrengung spektroskopiert werden können. Die Anionen PD-PES ist die Methode dieser Dissertation. Daher sollen im Folgenden die theoretischen Hintergründe diskutiert werden.



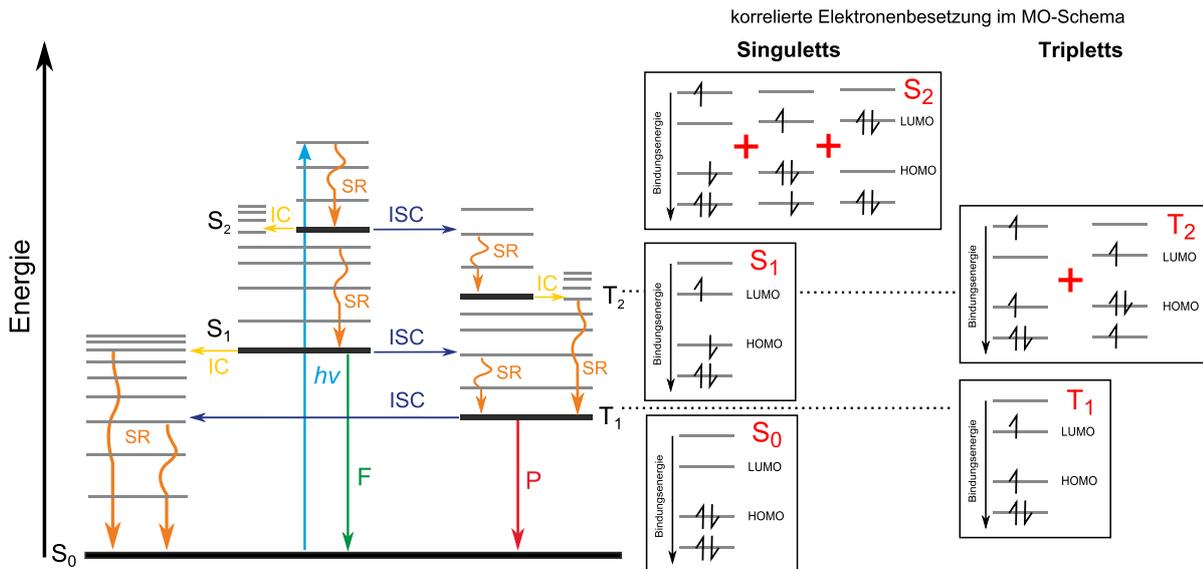
## 2.1 Elektronische Effekte in molekularen Systemen

### 2.1.1 Die elektronische Struktur neutraler Moleküle

Die Photophysik und Photochemie von organischen Substanzen wurde bereits in der Vergangenheit ausführlich beschrieben. Daher werden die für diese Dissertation relevanten Prozesse nur angeschnitten. Weitere Informationen sind z.B. der Quelle [TUR10] zu entnehmen.

Die elektronische Struktur neutraler Moleküle beeinflusst maßgeblich ihre möglichen Reaktionskanäle nach der Photoanregung. So hat z.B. die energetische Lage der Triplett-Zustände zu den Singulett-Zuständen einen erheblichen Einfluss auf die Rate des strahlungslosen Singulett-Triplett-Übergangs (*inter-system-crossing*; ISC) und somit auf die Quantenausbeute der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz<sup>[TUR10]</sup>. Kommt es nun durch Umgebungseffekte wie Solvatation zur Verschiebung oder Vertauschung der Reihenfolge der elektronischen Zustände, öffnen bzw. verschließen sich Relaxationskanäle. Kleine Veränderungen wie Änderung des Lösungsmittels oder Substitutionen am Chromophor können eine rapide Änderung der Photophysik und -Chemie eines Chromophores zur Folge haben. Das Jablonski-Diagramm zeigt für etwa 90% der Moleküle nur schematisch die energetische Lage der elektronischen Zustände. Leider gehören fast alle Moleküle mit einer technischen oder biologischen Anwendung zu den 10%, die vom klassischen Jablonski-Schema nicht beschrieben werden. Das Jablonski-Schema enthält keine Besonderheiten wie das Fehlen oder Auftreten bestimmter Reaktionskanäle. Es muss also auf das jeweilige Molekül zugeschnitten werden. Ist die Existenz oder die energetische Lage von elektronischen Zuständen unbekannt, können sie im Jablonski-Diagramm auch nicht eingetragen werden. Zum Verständnis dieser komplexen Vorgänge werden neben der Energie auch Informationen über die Elektronenkonfiguration benötigt. Diese leiten sich aus dem Molekül-Orbital-Schema (MO-Schema) ab, sodass die Kombination des MO-Schemas mit dem Jablonski-Diagramm die Basis zur Erklärung einiger komplexer Vorgänge im Molekül liefert (siehe Abb. 2.3).

In Abbildung 2.3 ist der stabilste Zustand der neutrale Grundzustand mit der rechts gezeigten abgesättigten Elektronenkonfiguration im MO-Schema. Das am höchsten besetzte Orbital wird HOMO (*highest occupied molecular orbital* - *H*), das niedrigste nicht besetzte Orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital* - *L*) genannt. Der Grundzustand neutraler Moleküle besitzt bis auf wenige Ausnahmen eine Gesamt-Spinquantenzahl von  $S = 0$  und ist daher diamagnetisch. Dies bedeutet, dass alle Schalen geschlossen sind und sich in allen besetzten Orbitalen zwei oder eine geradzahlige Anzahl von Elektronen unterschiedlichen Spins in einem MO befinden („*closed shell*“). Die Multiplizität des neutralen



**Abbildung 2.3:** Energiediagramm der elektronischen Zustände eines neutralen Moleküls (links) mit der zugehörigen Elektronenkonfiguration im MO-Schema (rechts). Gezeigt sind die möglichen elektronischen Übergänge nach der Photoanregung, sowie die typische elektronische Struktur der elektronischen Zustände im MO-Schema. S=Singulett, T=Triplett,  $h\nu$ =Photonenenergie, IC=*internal-conversion*, ISC=*inter-system-crossing*, SR=Stoßrelaxation, F=Fluoreszenz, P=Phosphoreszenz

Grundzustandes ist gleich 1 ( $M = 2S + 1$ ) und somit ein Singulett-Zustand ( $S_0$ ). Zu den Ausnahmen zählen z.B. Moleküle mit einem permanenten magnetischen Dipolmoment, wie die Moleküle der Gase  $O_2$  und  $S_2$ <sup>[TUR10]</sup>. Der Grundzustand hat hier einen Gesamtspin von  $S = 1$  und somit eine Triplett-Konfiguration. Ein weiteres Beispiel sind Radikale, welche einen ungesättigten Elektronenspin von  $S = \frac{1}{2}$  besitzen (vgl. Kapitel 2.1.3), also einen Dublett-Zustand als Grundzustand.

Gemäß dem Jablonski-Schema auf der linken Seite in Abbildung 2.3, stehen dem Molekül nach der Photoanregung verschiedene Möglichkeiten der Relaxation in den Grundzustand ( $S_0$ ) zur Verfügung. Der Einfachheit halber gehen wir von einem Molekül ohne Heteroatome aus und die Reihenfolge der MO's soll auch mit der Reihenfolge der elektronischen Zustände korrelieren. Laut dem Einstein-Stark-Gesetz kann nur ein Photon mit ausreichender Energie  $E = h\nu$  absorbiert werden<sup>[EIN12][STA12]</sup>. Bei der Photoanregung gilt zudem das Frank-Condon-Prinzip, welches aus der Born-Oppenheimer-Näherung resultiert. Da die elektronische Anregung von Elektronen sehr schnell stattfindet (ca.  $10^{-15}s$ ), wird der Kernabstand während des Prozesses nicht verändert. Dies hat zur Folge, dass nur vertikale Übergänge möglich sind. Die Intensität hängt dabei von der Überlappung der elektronischen und der Schwingungs-Wellenfunktionen vom Anfangs- und Endzustand ab.

Im Folgenden wird exemplarisch ein Relaxationspfad nach der Photoanregung beschrieben.

Ausgehend vom neutralen  $S_0$  ist eine direkte Anregung der Triplett-Zustände aufgrund des Spin-Umkehrverbots nicht oder nur in speziellen Molekülen möglich (siehe Kapitel 2.1.2). Eine effiziente Anregung kann also nur in die Singulett-Zustände erfolgen. Befindet sich das Molekül nach der Photoanregung z.B. im zweiten angeregten Singulett-Zustand ( $S_2$ ), besitzt es in Abbildung 2.3 eine gemischte Konfiguration. Dieser Übergang kann verschiedene Beiträge haben wie  $H \rightarrow L + 1$ , vom  $H - 1 \rightarrow L$  oder sogar Beimischung von  $H^2 \rightarrow L^2$ . Nun kann es durch *internal conversion* (IC) in die Schwingungen des ersten angeregten Zustandes ( $S_1$ ) und nachfolgender Stoßrelaxation (SR) in das schwingungslose Niveau des  $S_1$  gelangen. Von hier aus kann das angeregte Molekül durch IC in die Schwingungen des  $S_0$  und durch die nachfolgende SR wieder in den schwingungslosen Grundzustand gelangen. Ist der energetische Abstand  $S_0$ - $S_1$  klein, ist aufgrund der *energy-gap-rule* die IC vom  $S_1$  in die Schwingungen des  $S_0$  effizient<sup>[JOR70]</sup>.

Die Triplet-Zustände können durch das ISC in deren Schwingungen ( $S_1$ - $T_1$  und/oder  $S_2$ - $T_2$ ) populiert werden. Der  $T_2$  besitzt analog zum  $S_2$  auch eine gemischte Konfiguration ( $H \rightarrow L + 1$  und  $H - 1 \rightarrow L$ ). Vom  $T_2$  aus besteht die Möglichkeit der IC in die Schwingungen des  $T_1$ , gefolgt von der SR in den schwingungslosen  $T_1$ . Nachfolgend kann das ISC in die Schwingungen des  $S_0$  erfolgen.

Eine weitere Möglichkeit der Relaxation in den schwingungslosen  $S_0$  stellen die strahlenden Prozesse da. So besagt die Regel von Kasha<sup>[KAS50]</sup>, dass ausgehend vom schwingungslosen Niveau des niedrigsten Singulett-Zustandes ( $S_1$ ) die Fluoreszenz erfolgt. Hierbei gilt wie für die Absorption (Photoanregung) das Frank-Condon-Prinzip. Die Fluoreszenzquantenausbeute ist maßgeblich von der Lebensdauer des  $S_1$  abhängig. Die Lebensdauer kann je nach den Geschwindigkeiten der nicht strahlenden Prozesse ps bis ns betragen. Liegt der  $T_1$  energetisch unterhalb des  $S_1$  (was der Normalfall ist), so ist bei ausreichender ISC-Rate und Langlebigkeit des  $S_1$  auch eine  $T_1$  Population und folglich eine Phosphoreszenz  $T_1 - S_0$  möglich. Die Triplettquantenausbeute ist im Allgemeinen aufgrund des zumeist kurzlebigen Charakters des  $S_1$  sehr gering. Da die Lebenszeit der Triplett-Zustände meistens sehr lang ist, eignen sie sich theoretisch hervorragend als Energiespeicher. Leider kommt es aber im  $T_1$  oft zu Photoreaktionen, die das Molekül zerstören können.

Das typische Jablonskidiagramm beschreibt die Photophysik vieler Moleküle. Es gibt jedoch interessante Ausnahmen wie z.B. Azulen. Es besitzt eine kaum nachweisbare Fluoreszenz aus dem  $S_1$  und eine sehr geringe aus dem  $S_2$ <sup>[BEE55, VIS56]</sup>. Eine weitere Ausnahme sind Moleküle mit einer erhöhten  $S_1$ - $T_1$  oder  $S_1$ - $T_2$  ISC-Rate. Diese kann gemäß der Regel von El Sayed um ein Vielfaches erhöht sein, wenn die beiden Zustände einen unterschiedlichen Charakter besitzen ( $n\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$ ;  $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$ , siehe Kapitel 2.1.2)<sup>[ELS63, ELS68, LOW66]</sup>.

Anhand des hier dargestellten exemplarischen Moleküls können zwar die photochemischen und photophysikalischen Mechanismen vereinfacht erklärt werden, es gibt aber interessante Ausnahmen, die nicht dem in Abbildung 2.3 dargestellten klassischen Jablonski-Schema folgen. So liegt z.B. in einigen Molekülen der erste Triplett-Zustand energetisch über dem ersten Singulett-Zustand. Die Reihenfolge der Singulett- und Triplett-Zustände sowie deren Abstand ist ohne theoretische Berechnungen und experimentelle Untersuchungen nicht vorhersehbar. Auch die Idee, dass die Leiter der Triplett-Zustände aus der energetischen Verschiebung der Singulett-Leiter nach unten hervorgeht, entspricht nicht der Wahrheit. Der korrespondierende Triplett-Zustand zum  $S_1$  mit derselben elektronischen Konfiguration muss zudem nicht zwingend der  $T_1$  sein. Dies mag zwar für viele einfache Moleküle zutreffen ist aber z.B. im Naphtalen, das keine Heteroatome hat, nicht der Fall. Der HOMO-LUMO Übergang entspricht hier dem  $T_1$ - $S_2$  Paar und der  $S_1$  korreliert mit dem  $T_2$ <sup>[ALL89]</sup>.

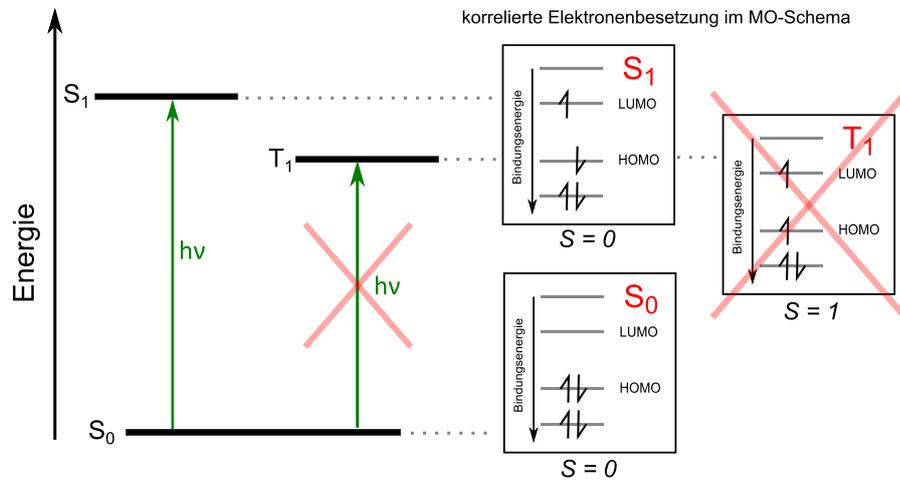
### 2.1.2 Auswahlregeln für photoinduzierte elektronische Übergänge

Die durch Licht induzierte elektronische Anregung von einem neutralen Ausgangszustand in einen neutralen Endzustand unterliegt gewissen Auswahlregeln<sup>[TUR10]</sup>. Werden diese nicht oder nur zum Teil erfüllt, ist ein Übergang gar nicht oder nur mit sehr geringer Intensität im Absorptionsspektrum sichtbar. Diese Auswahlregeln basieren oft auf Näherungen. Bei genauerer Beschreibung können sie durch Störeffekte wie schwache Kopplungen dann doch aufgeweicht werden<sup>[HER33, REN34]</sup>, was ein zumeist schwaches Auftreten dieser Übergangsverbotenen Zustände im Spektrum ermöglicht. Zu den Gründen, warum Übergänge gar nicht oder nur schwach beobachtbar sind, zählen unter anderem:

- **Das Spin-Umkehr-Verbot bei der Photoanregung in angeregte Zustände**

Ausgehend vom  $S_0$  sind bei der Photoanregung nur Zustände gleicher Multiplizität erreichbar. So ist ein Übergang  $S_0 - S_1$  möglich, da beide eine Gesamt-Spin-Quantenzahl von  $S = 0$  besitzen, der Übergang  $S_0 - T_1$  aber nicht ( $S_{S_0} = 0$ ;  $S_{T_1} = 1$ ). Dies wird in Abbildung 2.4 ersichtlich. Dieses Verbot kann durch den intramolekularen Schweratom-Effekt aufgeweicht werden. Durch die höhere Elektronendichte an schweren Atomen befinden sich die äußeren Elektronen auf immer größeren Bahnen. Dadurch ändert sich der Charakter der Spin-Bahn Kopplung von  $LS \rightarrow jj$ . Dies führt in Moleküle mit schweren Atomen zu größeren Spin-Bahn-Kopplungen und die ISC-Rate erhöht sich. So kann es beim Einbau von Schweratomen zu einer direkten Anregung in den  $T_1$  kommen. Da der Übergang von den leichten Atomen zu den

Schweratomen graduell erfolgt, nimmt auch die Intensität der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Anregung graduell zu.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung mit MO-Schema der Photoanregung vom neutralen Grundzustand  $S_0$  zum  $T_1$ . Ausgehend vom neutralen  $S_0$  ist nach der Photoanregung nur der  $S_1$ , nicht aber der  $T_1$  erreichbar.

### • Dipol-verbotene Übergänge

Die Intensität eines Überganges ist proportional vom Quadrat des Übergangsmoments  $|\mu_{EA}|^2$  abhängig, wobei  $\hat{\mu}_r$  proportional zur jeweiligen Raum-Koordinate ist (Formel 2.1).

$$\mu_{EA} = -e \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_E^* \hat{\mu}_r \psi_A \, d\tau \neq 0 \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\psi_A$  die Wellenfunktion des Ausgangszustandes,  $\psi_E$  die des Endzustandes und  $\hat{\mu}_r$  der Operator des elektrischen Dipolmoments in der entsprechenden Koordinate (x,y, oder z). Da  $\hat{\mu}_r$  immer u (ungerade) ist und nach Laporte<sup>[LAP25]</sup>  $|\mu_{EA}| \neq 0$  sein muss damit der Übergang erlaubt ist, sind nur Übergänge von g (gerade) nach u (ungerade) und u nach g erlaubt.

Bei Molekülen mit einem Inversionszentrum sind demnach Übergänge zwischen Zuständen gleicher Parität verboten. Die Symmetrie bzw. Asymmetrie darf im Bezug auf das Symmetriezentrum beim Übergang nicht erhalten bleiben<sup>[LAP25]</sup>. Dieses Verbot kann aber durch Effekte wie die Renner-Herzberg-Teller-Kopplung aufgeweicht werden<sup>[HER33, REN34]</sup>. Durch asymmetrische Streck-schwingungen verändert sich die Symmetrie des Moleküls und somit die elektronische Wellenfunktion. Sie besitzt

Anteile einer anderen Symmetrie-Komponente, die erlaubte Übergänge der gleichen Symmetrie ermöglicht. Diese schwingungsinduzierten Übergänge bleiben aber in der Regel sehr schwach.

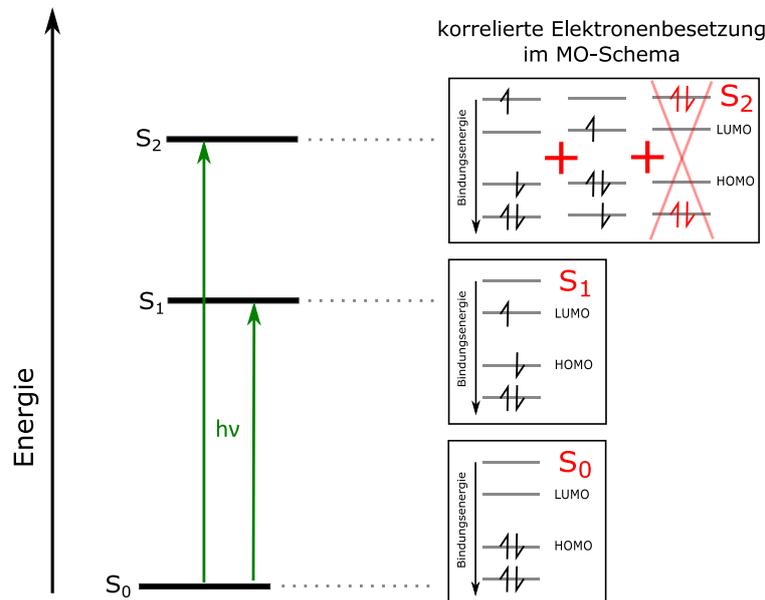
- **Der kleine oder nicht vorhandene Überlapp der elektronischen Wellenfunktion**

Wie im vorhergehenden Abschnitt bereits erwähnt, ist die Intensität eines elektronischen Übergangs proportional zum Quadrat des Übergangsmoments  $\mu_{EA}$  und hängt vom Produkt der beteiligten Wellenfunktionen und vom Übergangsdipoloperator ab. Nimmt man letzteren als  $\neq 0$  an, so ergibt sich nur ein Beitrag, wenn sich die Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustandes nicht an verschiedenen Orten befinden, also nicht *disjunct* sind. Man beachte, dass diese Bedingung nicht der Orthogonalität von Wellenfunktionen entspricht. Sind die Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustandes *disjunct*, so hat der Übergang keine oder eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit. Ein Beispiel hierfür sind die  $n\pi^*$ -Übergänge und intermolekulare *charge-transfer*-Zustände (CT). Die Orbitale von  $\pi$ -Systemen sind unter- und oberhalb der Ebene orientiert, die nicht bindenden n-Orbitale der Heteroatome befinden sich in der Molekülebene und sind nicht in das planare  $\pi$ -System integriert. Die  $n\pi^*$ -Übergänge besitzen daher meist eine nur sehr geringe Intensität in UV-VIS-Spektren. Ein weiteres Beispiel sind die intra- oder intermolekularen *charge-transfer*-Zustände (CT-Zustände). In einem Molekül, welches z.B. aus zwei konjugierten  $\pi$ -Systemen besteht und die beiden Ringe über eine nicht konjugierte Brücke verbunden sind, kann eine Ladung vom einen auf den anderen Ring übertragen werden. Die Wellenfunktionen besitzt in diesem Fall keinen oder einen sehr geringen Überlapp. Insbesondere bei den intermolekularen CT-Zuständen, wo ein Ladungs-Austausch zwischen zwei verschiedenen Molekülen erfolgt, ist ein Orbitalüberlapp nur möglich, wenn die beiden Moleküle im direkten Kontakt zueinander stehen. Dadurch ergibt sich eine sehr starke Abstandsabhängigkeit für die Anregungs- und Emissions-Intensität eines intermolekularen CT-Zustandes. Selbst in stabilen Komplexen sind intermolekulare CT-Zustände in Absorptionsspektren praktisch nicht sichtbar.

- **Das ein-Photon-ein-Elektron-Prinzip** („*One-Photon-One-Electron-Principle*“)

Das „*One-Photon-One-Electron-Prinzip*“ (unsere Abkürzung: OPOE-Prinzip) besagt, dass ein Photon nur mit einem Elektron interagieren kann. Es wurde erstmals im Jahr 1977 von Cederbaum et al. postuliert<sup>[CED77]</sup> und im Jahr 1984 durch Hei-

Photoionisations-Experimente bestätigt<sup>[ELA84]</sup>. Abbildung 2.5 zeigt die Anregung eines neutralen Moleküls mit einem Photon.



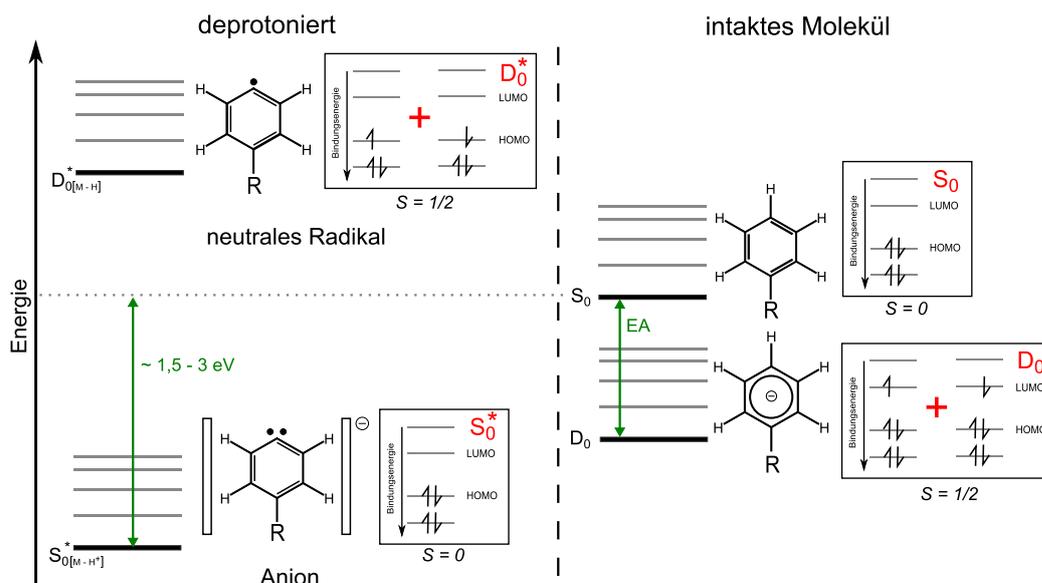
**Abbildung 2.5:** Schematische Darstellung des OPOE-Prinzips mit MO-Schema. Mit einem Photon ist die Doppelanregung nicht möglich, da ein Photon nur mit einem Elektron interagieren kann. Nur die Übergänge zu den Ein-Elektronenkonfigurationen tragen zum Übergang  $S_0 \rightarrow S_2$  bei.

Die Anregung des  $S_1$  ist erlaubt, da nur ein Elektron vom  $H \rightarrow L$  bewegt wurde. Der  $S_2$  besitzt nach der Photoanregung eine gemischte Konfiguration mit einem Doppelanregungscharakter. Die beiden Übergangsteile  $H \rightarrow L+1$  und  $H-1 \rightarrow L$  sind erlaubt. Der Übergang  $H^2 \rightarrow L^2$  ist hingegen nicht möglich, da zwei Elektronen bewegt werden müssen. Des Weiteren gilt wie immer, dass bei der Anregung aus dem  $S_0$  das Photon mindestens die Energie besitzen muss, die dem Energieniveau des Elektrons über dem  $S_0$  entspricht.

### 2.1.3 Der Grundzustand von Radikal-Anionen

In Kapitel 2.1.1 wurde bereits auf die Struktur und Elektronenkonfiguration des neutralen Grundzustandes eingegangen. Da im Zuge dieser Dissertation ausschließlich mit Radikal-Anionen gearbeitet worden ist, wird im Folgenden näher auf deren Grundzustand eingegangen.

Im Gegensatz zu neutralen Molekülen oder neutralen Radikalen besitzt das Anion eine negative Ladung. Prinzipiell gibt es zwei Arten von Anionen:

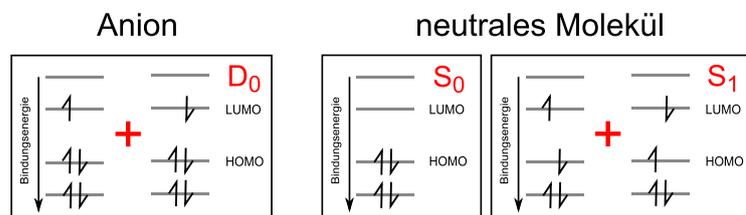


**Abbildung 2.6:** Anionen können deprotonierte Moleküle (links) oder Radikal-Anionen (rechts) sein. Gezeigt ist ein exemplarisches Energiediagramm mit MO-Schema des neutralen Grundzustandes und des korrespondierenden Anions eines substituierten Benzols mit positiver EA.

Wird in konjugierten aromatischen Systemen ein  $H^+$  entfernt, bleibt ein Molekül mit einer negativen Ladung zurück. Der resultierende Zustand besitzt dieselbe elektronische Konfiguration wie der korrespondierende  $S_0$  des neutralen Moleküls und somit auch einen Singulett-Charakter (Abb. 2.6). Die Entfernung eines  $H^+$  führt zur energetischen Absenkung gegenüber dem Grundzustand  $S_0$  des neutralen Moleküls um typischerweise 1,5 - 3eV. Durch die Entfernung eines  $H^+$  ändern sich die Bindungslängen und folglich auch die Geometrie des Moleküls. Wird von dem deprotonierten Molekül nun ein Elektron entfernt, besitzt das entstehende neutrale Molekül einen Radikal-Charakter ( $D_0^*$ ). Energetisch liegt es oberhalb des neutralen Grundzustandes  $S_0$  des intakten Moleküls. Da das deprotonierte Molekül chemisch ein anderes Molekül ist, bieten die Anionen aus deprotonierten Molekülen spektroskopisch keinen Zugang zum Grundzustand des neutralen, geschlossenschaligen Moleküls. Sie besitzen aber in der MS von biologischen Molekülen eine große Bedeutung (DNA).

Wird ein Elektron an ein neutrales Molekül angelagert um ein stabiles Anion zu bilden, ist das Elektron im Molekülorbital  $L+1$ . Das so gebildete Radikal-Anion kann aufgrund der Elektronenkorrelation stabil sein. In einem simplifizierten Bild weichen dazu die Elektronen einander aus und ihre Bewegungen sind nicht voneinander unabhängig sondern korreliert. Da das Radikal-Anion eine Gesamtspin-Quantenzahl von  $\frac{1}{2}$  besitzt, hat es einen Dublett-Grundzustand. Ist das Radikal-Anion energetisch stabil, so liegt es unter der des

korrelierenden neutralen Grundzustandes. Dieser energetische Abstand wird als Elektronenaffinität (EA) bezeichnet. Die EA wird bei der Anlagerung eines Elektrons als interne Energie in Form von Schwingungen frei.



**Abbildung 2.7:** Die MO-Schema vom Anionengrundzustand und dem  $S_0$  und  $S_1$  vom neutralen Molekül. Vergleicht man die Besetzung des HOMO und LUMO wird ersichtlich, dass die Geometrie vom Anion zwischen dem neutralen Grundzustand und dem  $S_1$  vom neutralen Molekül liegen muss.

Bei der Anlagerung eines Elektrons kann sich die Geometrie des Anions von der des neutralen Moleküls stark unterscheiden. Ist das  $\pi$ -System im Molekül hingegen groß genug, ist die geometrische Verschiebung meist sehr gering, da das Elektron über das  $\pi$ -System delokalisiert wird und die einzelnen Bindungen wenig betroffen sind. In den meisten Fällen liegt die Geometrie zwischen der des  $S_0$  und den angeregten Zuständen. Dies wird in dem Vergleich des MO-Schemas des Anions mit dem MO-Schema des  $S_0$  und  $S_1$  vom neutralen Molekül ersichtlich (siehe Abbildung 2.7).

#### 2.1.4 Das *Photodetachment* an Radikal-Anionen

Der *Photodetachment*-Prozess (PD-Prozess) beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt (Hallwachs-Effekt) und wurde erstmals im Jahr 1905 mit Hilfe der Annahme von Photonen durch A. Einstein erklärt<sup>[EIN05, HAL88-1, HAL88-2]</sup>. Dieser Prozess ist kein resonanter elektronischer Übergang im eigentlichen Sinne, sondern ein Kontinuumsübergang bei dem nur ein Elektron entfernt wird. Das PD läuft analog zur Photoionisation eines neutralen Moleküls ab. Bei der Photoionisation wird ein Elektron durch die Absorption eines Photons emittiert und es bleibt ein Kation zurück. Die Energie, welche nötig ist um ein Elektron aus einem spezifischen atomaren oder molekularen Orbital  $i$  zu entfernen, ist laut dem Koopmans-Theorem genähert immer konstant und wird die *one-electron*-Energie  $\epsilon_i$  genannt<sup>[KOO34]</sup>. Demnach gilt in guter Näherung  $I_e = -\epsilon_i$ .

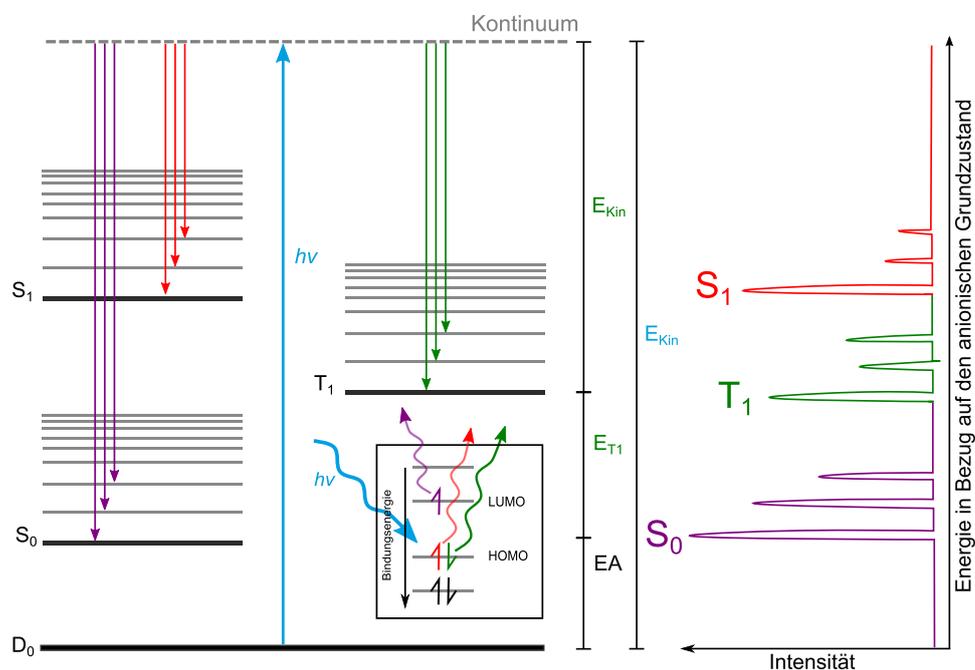
Da das PD an Radikal-Anionen erfolgt, bleibt kein Kation sondern ein neutrales Molekül

zurück. Das Elektron nimmt dabei seinen Spin und seine Symmetrie mit. Das PD unterliegt daher meist nur der OPOE-Regeln (siehe Kap. 2.1.2). Um ein Elektron zu entfernen, muss die Energie des Photons mindestens der Bindungsenergie des Elektrons entsprechen. Die kinetische Energie des Elektrons, welches aus einem Anion entfernt worden ist, lässt sich anhand Formel 2.2 beschreiben.

$$E_{kin,e^-} = h\nu - (EA + E_{neutralerZustand}) \quad (2.2)$$

Sie ist demnach die Differenz zwischen der Energie des Photons und der Bindungsenergie (Elektronenaffinität + Energie des angeregten neutralen Zustandes) des Elektrons bezogen auf den anionischen Grundzustand.

Da das Radikal-Anion einen Dublett-Charakter besitzt, sind Singulett- und Triplett-Zustände gleichermaßen erreichbar. Da nur ein Elektron entfernt wird, sind theoretisch alle Übergänge erlaubt und treten mit ähnlicher Wahrscheinlichkeit auf. Nur Zustände mit einer Doppelanregung sind aus dem Radikal-Anion laut der OPOE-Regeln verboten (siehe Kapitel 2.1.2).

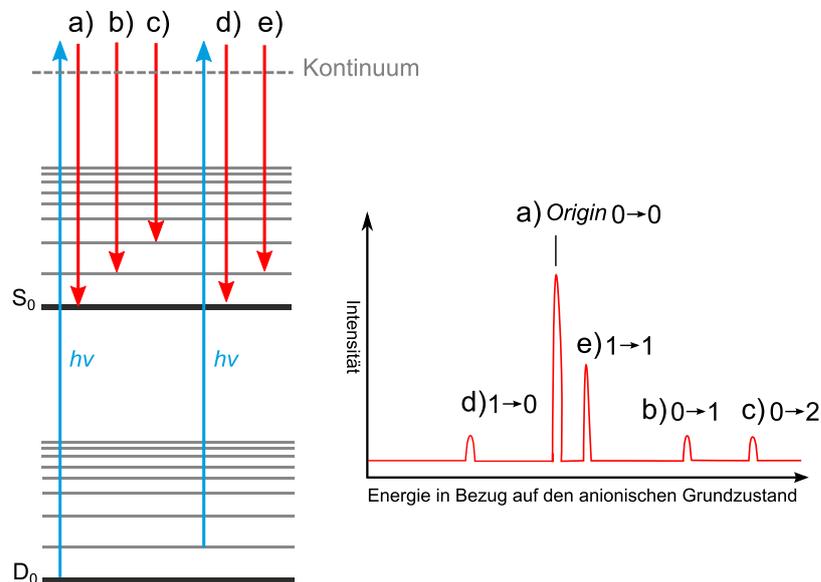


**Abbildung 2.8:** Schematische Darstellung des PD an Anionen mit simuliertem Spektrum. Wird das lilafarbene Elektron *photodetacht*, befindet sich das Molekül im neutralen Grundzustand; das grüne im ersten Triplett und das rote im ersten angeregten Singulett-Zustand

Das PD erfolgt mit einem Photon fester Wellenlänge  $h\nu$ . Ist seine Energie groß genug und beträgt mindestens der Energie des in seinem Orbital gebundenen Elektrons, kann dieses *photodetacht* werden. Je nach *photodetachtem* Elektron befindet sich das neutrale Molekül entweder im Grundzustand oder in einem angeregten Zustand. Abbildung 2.8 zeigt die möglichen Anregungen eines Radikal-Anions.

Liegt die Energie des Photons z.B. unterhalb des  $T_1$  kann nur der neutrale Grundzustand  $S_0$  erreicht werden. Es wird das linke Elektron *photodetacht* und es befindet sich kein Elektron mehr im LUMO. Die Differenz zwischen dem anionischen Grundzustand und dem neutralen Grundzustand wird als Elektroaffinität (EA) bezeichnet.

Ist die Photoenergie groß genug, können auch die höher angeregten Zustände erreicht werden. Wird z.B. das grüne Elektron *photodetacht*, befinden sich zwei ungepaarte Elektronen gleichen Spins im HOMO und LUMO. Das Molekül ist im ersten angeregten Triplett-Zustand  $T_1$  des neutralen Moleküls. Wird das rote Elektron *photodetacht*, befinden sich zwei Elektronen unterschiedlichen Spins im HOMO und LUMO. Somit ist es im ersten angeregten Singulett-Zustand  $S_1$ . Die kinetische Energie  $E_{kin}$  der Elektronen wird anschließend mittels TOF gemessen (siehe Kapitel 2.3.1).



**Abbildung 2.9:** Die Entstehung von Sequenz-*hot*-Bands und *hot*-Bands in der Radikal-Anionen-PES. a)  $0 \rightarrow 0$ -Übergang und Origin, b) und c)  $0 \rightarrow 1$ ;  $0 \rightarrow 2$  *hot*-Bands durch die Anregung von Schwingungen der neutralen elektronischen Zustände, d)  $0 \rightarrow 1$  *hot*-Band welche im PE-Spektrum links zu sehen ist und e)  $1 \rightarrow 1$  Sequenz-*hot*-Band durch präferenzielle Frank-Condon Faktoren. Die Sequenz-*hot*-Bands sind meistens intensiver als die *hot*-Band.

Die elektronischen Übergänge aus dem Anion besitzen meist präferenzielle Frank-Condon-Faktoren, welche Sequenzbanden (z.B. Übergänge  $1 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 2$  etc.) mit einer gewissen Intensität in Erscheinung treten lassen. Diese Sequenzbanden können mit dem *Origin* überlagern, so dass dieser verbreitert wird und die genaue Lage nicht exakt bestimmt werden kann (siehe Übergang e) in Abbildung 2.9). Ist das Radikal-Anion also nicht ausreichend schwingungs- oder rotationsgekühlt, kann die Anregung von thermisch besetzten Schwingungen im anionischen Grundzustand in die Schwingungen mit ähnlichen oder gleichen Quantenzahlen (Sequenzbanden) der neutralen Zustände des Moleküls erfolgen. Diese Sequenz-*hot*-Bands sind hochenergetischer als der *Origin* und im Flugzeit- bzw. Energiespektrum rechts neben dem *Origin* (hochenergetischer).

Zusätzlich zu den Sequenz-*hot*-Bands entstehen bei schlechter Schwingungskühlung auch *hot*-Bands ( $1 \rightarrow 0$ , Abb. 2.9 d)) durch eine thermische Anregung von bevorzugt niederenergetischen Schwingungen des Anions. In diesem Fall ist nicht wie üblich der erste Peak eines Zustandes der *Origin*. Sie wurden bis jetzt nur bei Molekülen beobachtet, die sehr niederenergetische *out-of-plane*-Moden besitzen. Die *hot*-Bands  $0 \rightarrow 1$ ,  $0 \rightarrow 2$  (Abb. 2.9 b); c)) entstehen durch die Anregung in Schwingungsniveaus der neutralen elektronischen Zustände und befinden sich auf der rechten Seite des *Origins* (niederenergetischer).

## 2.2 Anionen - Massenspektrometrie

Die mittlerweile 120 jährige Geschichte der Massenspektrometrie (MS) hat eine Vielzahl an verschiedenen Einlasssystemen, Massenanalytoren und Detektoren hervorgebracht. Die Geschichte der MS und ihre Fülle an verschiedenen Techniken wurde in der Vergangenheit bereits ausführlich beschrieben<sup>[BUD12, SIE10, GRO12]</sup>. Neue Entwicklungen wurden stetig durch den Drang nach einer besseren Auflösung und einer breiteren Alltagstauglichkeit vorangetrieben. So ist es nicht verwunderlich, dass die moderne Massenspektrometrie ein fester Bestandteil der heutigen Analytik ist. Sie liefert die Antwort auf fundamentale und analytische Fragen über den Nachweis von Substanzen in der Biologie, Medizin, Chemie, Geologie, Forensik und Physik.

Die konventionelle MS beschäftigt sich mit Radikal-Kationen, die modernen massenspektrometrischen Methoden für biologische Moleküle mit protonierten bzw. deprotonierten Molekülen. Die Radikal-Anionen MS, ist sehr selten, da sie schwierig in der Realisation und Interpretation ist und nicht für alle Moleküle möglich ist ( $EA > 0$ ). Für die Radikal-Anionen-Photoelektronen-Spektroskopie ist sie aber ein unverzichtbares Mittel um sicher zu stellen, dass zum Zeitpunkt des *photodetachments* im Photoelektronen-Spektrometer nur das zu untersuchende Radikal-Anion im Laser-Wechselwirkungsvolumen ist.

Im Folgenden werden nur die während dieser Dissertation verwendeten Methoden aus dem Blickwinkel der Radikal-Anionen MS ausführlicher behandelt. Dies ist für die Massentrennung die *time-of-flight* - Massenspektrometrie (TOF-MS). Weiterführende Informationen zu anderen Methoden der MS sind z.B. den Quellen [BUD12], [SIE10] oder [GRO12] zu entnehmen.

### 2.2.1 Einlasssystem und Radikal-Anionenbildung

Das Einlasssystem und die Anionenbildung stehen am Anfang des Experiments. Die meist festen oder flüssigen Substanzen müssen für die Analyse zuerst in die Gasphase überführt werden. Dies erfolgt mittels thermischer Sublimation in einem mit Argon gefüllten und geheizten Proben-Reservoir. Der Einlass ins Vakuum erfolgt durch eine gepulste Koexpansion der Probe mit Argon als Trägergas in die Einlasskammer. An diesen Prozess werden folgende Anforderungen gestellt:

- es sollen kalte Anionen erzeugt werden,
- es soll eine ausreichende, hohe Menge an Anionen gebildet und in das MS eingebracht werden,
- die Anionenwolke soll zusammen bleiben, was nur möglich ist, wenn

- eine enge Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen vorhanden ist und
- es sollen wenig Fragmente, Cluster oder Komplexe gebildet werden.

Werden diese Anforderungen nicht erreicht, sind die aufgenommenen PD-PE-Spektren aufgrund überlagernder angeregter Schwingungen nur schwer zu interpretieren oder aufgrund zu weniger Anionen wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlecht. Das simultane Erreichen aller Anforderungen setzt ein perfekt arbeitendes Einlasssystem voraus. Zu den Einflüssen, welche die Anforderungen des Einlasssystems bestimmen, zählen unter anderem:

- die Sublimationstemperatur des Analyten,
- die frühe Anlagerung der Elektronen an das Probenmolekül,
- die Kühlung im Überschallstrahl und
- die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Anionen.

Der Einlass der Probe erfolgt im gepulsten Betrieb. Dies hat einige Vorteile gegenüber dem kontinuierlichen Einlass:

- Eine höhere Teilchendichte in der Düse und eine niedrigere Desorptionstemperatur,
- es wird weniger Gas ins Vakuum expandiert und so der Probenverbrauch reduziert,
- durch die geringere Anzahl an Gas-Teilchen ist der Druck in der Expansionskammer vor dem nächsten Puls niedriger,
- die Druckdifferenz zwischen dem Probenreservoir und der Expansionskammer ist größer, was eine bessere Kühlung der internen Freiheitsgrade des Moleküls zur Folge hat und
- die an den Oberflächen in der Expansionskammer reflektierten Gasteilchen kommen nicht zurück bevor der Gaspuls durch den Skimmer fliegt.

Da der Zusammenhang zwischen obrigen Effekten komplex ist und sich einzelnen Prozesse gegenseitig beeinflussen, wird deren Zusammenspiel im Folgenden näher erläutert.

Es wird insbesondere die Untersuchung großer Moleküle angestrebt, die erst bei hohen Temperaturen in die Gasphase überführt werden können. Die Probenmenge in der Gasphase hängt in jedem Fall von der Sublimationsrate  $k_{sub}$  und der pro Sekunde aus der Düse ausströmenden Teilchen ab.

Die Sublimations-Temperatur einer Probensubstanz liegt unterhalb des Siedepunkts bzw.

Schmelzpunkts. Wird der Druck im Probenreservoir durch das Trägergas Ar (30bar) erhöht, sollte dies entsprechend der Alltagserfahrungen mit Wasser bei verschiedenen Höhen zu einer geminderten Sublimation führen. Wie später beschrieben, ist der höhere Ar-Druck im Probenreservoir jedoch für die Kühlung essentiell.

Eine andere Überlegung wäre, dass sich beim Druck von 30bar Ar-Atome in den Festkörper der Probe hinein begeben und damit die intermolekularen Wechselwirkungen verringern. In diesem Fall würde die Sublimation mit dem Ar-Druck zunehmen. Welcher der beiden Effekte bei den verwendeten Drücken und Temperaturen überwiegt ist unklar. Von der HPLC ist jedenfalls bekannt, dass sich in überkritischen Gasen (hoher Druck, hohe Temperatur) Moleküle lösen lassen.

Die Situation in der Düse lässt sich durch eine Differenzialgleichung beschreiben:

Sei  $N$  die Konzentration der Probenmoleküle,  $A$  die Oberfläche der Probe,  $k_{sub}$  die Sublimationsgeschwindigkeit pro Fläche ( $\frac{1}{s \cdot cm^2}$ ),  $k_{aus}$  die Ausströmgeschwindigkeit und  $\Delta t_{Pulse}$  die Pulsdauer der geöffneten Düse. Im Gleichgewicht muss gelten:

$$0 = \frac{d[N]_{Gas}}{dt_{Gas}} = -\frac{[N]}{Puls} \cdot \text{Wiederholrate} + A \cdot k_{sub} \quad (2.3)$$

Für eine Sekunde gilt dann:

$$0 = \frac{d[N]_{Gas}}{dt_{Gas}} = -k_{aus} \cdot \Delta t_{Puls} \cdot [N]_{Gas} \cdot \text{Wiederholrate} + A \cdot k_{sub} \quad (2.4)$$

Nach  $[N]_{Gas}$  umgestellt ergibt sie:

$$-N_{Gas} = \frac{A \cdot k_{sub}}{k_{aus} \cdot \Delta t_{Puls} \cdot \text{Wiederholrate}} \quad (2.5)$$

Es sind zwei wichtige Effekte zu sehen.  $[N]_{Gas}$  ist groß, wenn  $\Delta t_{Puls}$  klein ist und wenn die Oberfläche  $A$  der Probe groß ist. Diese beiden Bedingungen wurden durch einen kurzen Düsenpuls  $\Delta t_{Puls}$  ( $30\mu s$ ) und eine große Probenfläche realisiert.

Die Erhöhung der Desorptionstemperatur ist nicht zielführend, da dies zur Erhöhung der internen Freiheitsgrade und einer schnelleren thermischen Zersetzung der Probe führen würde. Da das Probenreservoir meistens aus Metall besteht, wird durch eine Absenkung der Düsentemperatur auch die Wahrscheinlichkeit einer Zersetzung durch die Katalyse an der Metall-Oberfläche herabgesetzt.

Die Anionenbildung erfolgt durch die Anlagerung von niederenergetischen Elektronen innerhalb des Überschallstrahls direkt hinter dem Gasaustritt. So gilt für den Einfangs-

Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  in Bezug auf die kinetische Energie  $E_{kin}$  des Elektrons folgende Beziehung <sup>[WIE48]</sup>:

$$\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{E_{kin}}} \quad (2.6)$$

$\sigma$  = Wirkungsquerschnitt,  $E_{kin}$  = kinetische Energie

Es ist in Formel 2.6 zu sehen, dass die kinetische Energie bei der Anlagerung der Elektronen eine entscheidende Rolle spielt. Der Wirkungsquerschnitt der Elektronenanlagerung mit hochenergetischen Elektronen läuft sehr ineffizient ab. Diese Formel berücksichtigt jedoch nicht Spezialeffekte wie das wenig erforschte Einfangen von Elektronen über angeregte Anionen-Zustände. Ist die kinetische Energie klein, können Elektronen effizient an ein Molekül mit positiver EA anlagern (siehe Kapitel 2.1.3). Ist sie hoch ( $E_{kin} \gg EA$ ), ist die Anlagerung unwahrscheinlich. Die Einfach- bzw. Mehrfach-Ionisation unter Bildung eines Radikal-Kations oder die Fragmentierung des Moleküls sind ebenfalls mögliche Folgen. Insbesondere der Prozess der Ionisation des Probenmoleküls unter Bildung eines Radikal-Kations ist nicht erwünscht.

Die effiziente Bildung eines Elektronenstrahls aus niederenergetischen Elektronen ist wegen der Coulomb-Abstoßung schwierig. Wir gehen deshalb den Weg über hochenergetische Primärelektronen. Es erfolgt die Ionisation des Trägergases, wobei auch niederenergetische Sekundär-Elektronen frei werden. Dazu wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf den Düsenaustritt fokussiert. Das einfallende hochenergetische Elektron schlägt Elektronen aus den Trägergasatomen heraus. Die so erzeugten Sekundär-Elektronen sind niederenergetischer und können besser an das neutrale Molekül angelagert werden.

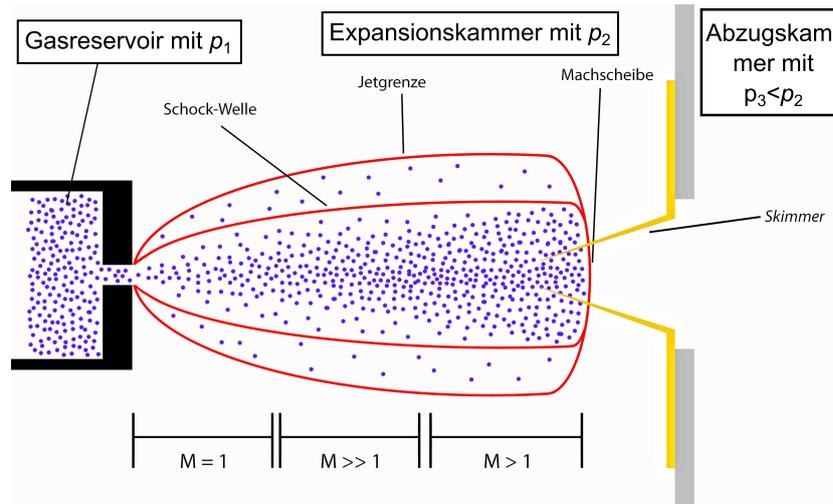
Die Ionisationseffizienz für die Sekundär-Elektronenbildung ist für jedes Molekül anders und hängt vom jeweiligen Ionisations- bzw. Wirkungsquerschnitt (*cross section*) ab. Der Wirkungsquerschnitt ist abhängig von der Art der Wechselwirkung, der Art des *targets* (Atom, Atomkern, Molekül...) bzw. des einfallenden Teilchens und wie vorher beschrieben nach Wigner von dessen kinetischen Energie.

Die bei der Radikal-Anionen-Bildung zusätzlich zugeführte Energie sowie die EA wird in die Schwingungen des Probenmoleküls umgewandelt. Diese müssen anschließend, wie im Folgenden beschrieben, im Überschallstrahl gekühlt werden (siehe Abbildung 2.12).

Die Kühlung der Moleküle ist entscheidend für die Interpretierbarkeit der PE-Spektren. Populierte Schwingungsniveaus sind im Photo-Elektronen-Spektrum als *hot-bands* sichtbar. Dies hat eine Erhöhung der Peakanzahl zur Folge. Es besteht auch die Möglichkeit, dass der *Origin* eines elektronischen Zustands nicht mehr der höchste Peak ist oder durch

niederenergetische Schwingungen verbreitert wird. Im schlechtesten Fall lassen sich die Spektren nicht mehr sinnvoll interpretieren.

Die Kühlung der Freiheitsgrade des Radikal-Anions erfolgt in einer Koexpansion mit Argon. Wenn ein Trägergas mit einem geringen Anteil an Probenmolekülen ( $< 5\%$ ) von einem Reservoir höheren Drucks in ein Reservoir niedrigeren Drucks expandiert wird (Abb. 2.10), kommt es zur Ausbildung eines sogenannten Überschallstrahls.



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der Entstehung eines Überschallstrahls. Die Expansion erfolgt aus einem Gasreservoir höheren Drucks ( $> 10\text{bar}$ ) in eine Expansionskammer niedrigeren Drucks ( $10^{-5}\text{bar}$ ). Der Zusammenbruch des Überschallstrahls wird als Machscheibe bezeichnet. Machscheibe und Schockwelle sind dabei ein Artefakt des Restgases und der Wandreflektion die bei kontinuierlichen Gas-Strahlen unvermeidbar sind. Für die verschiedenen Druckbereiche gilt  $p_1 \gg p_2 \gg p_3$ . Entnommen aus der Masterarbeit [VOS13].

Innerhalb des Düsenkanals und beim Austritt aus der Düse erfolgen zahlreiche Stöße. Die vorher zufällige Bewegung wird im Kanal und außerhalb zu einer stark gerichteten Bewegung mit einer sehr engen Geschwindigkeitsverteilung<sup>[SMA77]</sup>. Dieser Teilchenstrahl kann anhand von Formel 2.7 durch die dimensionslose Machzahl  $M$  beschrieben werden.

$$M = \frac{v}{\alpha} \quad \text{mit} \quad \alpha = \sqrt{\frac{m}{\gamma * R * T_{trans}}} \quad (2.7)$$

$M$  = Mach-Zahl,  $v$  = Geschwindigkeit des Teilchenstrahl,  $\alpha$  = lokale Schallgeschwindigkeit,  $\gamma$  = Adiabatenkoeffizient  $\left(\frac{c_p}{c_v}\right)$ ,  $R$  = Gaskonstante,  $T_{trans}$  = Translationsenergie,  $m$  = Masse der Teilchen, Referenz [SMA77]

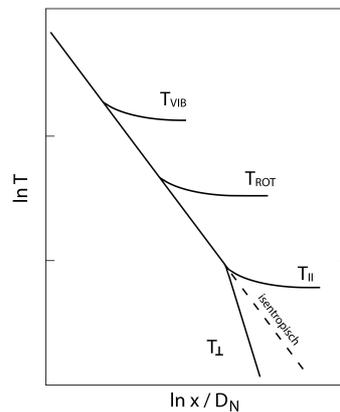
Ist die Mach-Zahl  $> 1$  spricht man von einem Überschallstrahl. Die mittlere Geschwindigkeit des Überschallstrahls bleibt nahezu konstant. Durch die Abnahme der Translationsenergie  $T_{trans||\perp}$  nimmt die lokale Schallgeschwindigkeit  $\alpha$  ab, was in Machzahlen größer 1 resultiert<sup>[MUR84]</sup>. Folglich kommt es zur Ausbildung eines Überschallstrahls. Die meisten Stöße erfolgen am Anfang des Überschallstrahls direkt im Düsenloch oder hinter der Düse. Die Stoßwahrscheinlichkeit nimmt mit  $1/r^2$  mit dem Abstand  $r$  von der Düsenöffnung ab. Da sich die Geschwindigkeiten der Teilchen angleichen, sollten aber mit steigendem Abstand auch weniger Stöße stattfinden. Durch Teilchen, die von den Wänden reflektiert werden, kann es zur Störung des Überschallstrahls und Aufheizung der Probenmoleküle kommen. Dies ist besonders in kontinuierlichen Einlasssystemen der Fall. Auch im gepulsten Betrieb kann dieses Problem durch schnelle, kurze Pulse mit einer steilen Anstiegsflanke gelöst werden. Die kältesten Teilchen werden aus der Mitte des Überschallstrahls durch einen *Skimmer* separiert und in die Abzugskammer geleitet. Bei geschickter Anordnung und kurzen Gas-Pulsen treffen die an der Wand reflektierten Teilchen erst zu einem späteren Zeitpunkt den Überschallstrahl. Dies stellt kein Problem dar, da die kalten Moleküle sich bereits in der Abzugskammer befinden. Bis zum nächsten Schuss müssen die Gas-Teilchen in der Expansionskammer von den Pumpen entfernt werden. Sind die Gaspulse kurz genug, ist die Anzahl an Teilchen in der Expansionskammer klein und beim nächsten Schuss kann die Stoßfreiheit gewährleistet werden. Der *Skimmer* dient zusätzlich als Druckreduzierung zur Abzugskammer.

Die Kühlung der internen Freiheitsgrade läuft am effizientesten in der Koexpansion mit einem schweren atomaren Gas und einer kleinen Probenteilchen-Dichte  $\leq 5\%$ . Das schwere Trägergas (z.B. Argon: 40Da) ist nötig, damit die Geschwindigkeitsunterschiede zwischen Trägergas und Probenmolekülen (typ.: 180-300Da) nicht zu groß sind und die Probenmoleküle effizient beschleunigt werden. Durch die Verwendung des Edelgases Argon können zudem auch chemische Reaktionen verhindert werden. Das atomare Träger-Gas besitzt keine internen Freiheitsgrade sondern nur eine hohe translatorische Zustandsdichte. Durch die Stöße wird die Entropie aus den internen Freiheitsgraden der Proben-Moleküle in die translatorischen Zustände des Trägergases getrieben ( $\Delta S \gg 0$ ). Durch diesen Übertrag der Entropie werden intern kalte Moleküle mit einer sehr engen Geschwindigkeitsverteilung erzeugt. Formel 2.8 beschreibt diesen Zusammenhang:

$$\Delta S = S_{\text{Atomgas}} - S_{\text{Molekül}} = k * \ln \frac{\Omega(E)_{\text{Atom}}}{\Omega(E)_{\text{Schwingung}}} \gg 0 \quad (2.8)$$

$S$  = Entropie,  $k$  = Boltzmann-Konstante,  $\Omega(E)$  = Anzahl der Zustände bei fester Energie

Die Gesamt-Entropie  $S$  eines Systems kann nicht abnehmen bzw. verändert werden und ist proportional zum Logarithmus der Anzahl der Zustände  $\Omega(E)$ . Solange sich die Gesamt-Entropie nicht ändert, kann sie aber von einem auf den anderen Ort innerhalb des Systems übertragen werden. Der Übertrag der Entropie an das atomare Gas und folglich die Kühlung der internen Freiheitsgrade ist für kleine Energiequanten besonders effizient. Die Kühlung der Schwingungen erfordert daher viel mehr Stöße als die Kühlung der Translationen und Rotationen (Abb. 2.11). Für die optimale Kühlung der Moleküle ist daher der Entropieunterschied  $\Delta S$  zwischen den Trägergasatomen und den Radikal-Anionen entscheidend. Je höher der Entropieunterschied, desto besser sind die Radikal-Anionen gekühlt. Ist die Dichte an Molekülen groß genug, kann es auch zur Bildung von schwach gebundenen Clustern kommen<sup>[HAG72]</sup>.



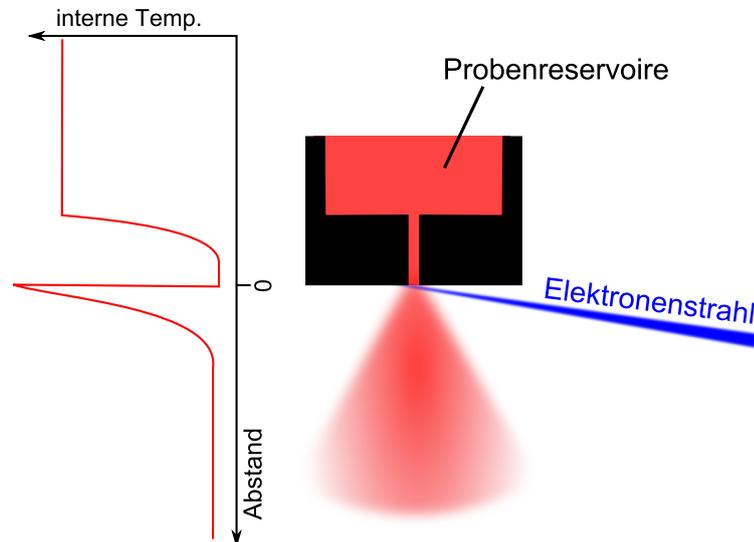
**Abbildung 2.11:** Für neutrale Moleküle: Schematischer Verlauf der Schwingungs- ( $T_{Vib}$ ), Rotations- ( $T_{Rot}$ ) und Translationsenergie ( $T_{||,\perp}$ ) gegen das Verhältnis aus Abstand zur Düse  $x$  und Düsendurchmesser  $D_n$ . Die Translationsenergie ist parallel ( $||$ ) und senkrecht ( $\perp$ ) dargestellt. Bei Radikal-Anionen ist  $E_{vib}$  sehr groß, da diese im Überschallstrahl schlecht gekühlt wird. Entnommen aus der Masterarbeit [VOS13].

Die parallele Translationsenergie ( $T_{II}$ ) ändert sich auch nach wenigen Stößen noch. Die Temperatur der Schwingungen ( $T_{Vib}$ ) und Rotationen ( $T_{Rot}$ ) ist aber schon nach einem kurzen Abstand zur Düse konstant. Die Temperaturen dürfen dabei nicht als Temperatur im klassischen Sinne gesehen werden. Die inneren Freiheitsgrade befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht und die zur Beschreibung des Experimentes erhaltenen Temperaturwerte sind nur für den jeweiligen Freiheitsgrad definiert. Es lässt sich für die Endtemperaturen der inneren Freiheitsgrade von Molekülen folgender Trend erkennen:

$$T_{trans,II} < T_{Rot} \ll T_{Vib}$$

Wird der Druck im Probenreservoir erhöht, nimmt die Argon-Teilchendichte im Überschallstrahl und somit die Anzahl der Stöße in der Expansion zu. Folglich können niedrigere Temperaturen für die internen Freiheitsgrade der Probenmoleküle erreicht werden. Die hohe Ar-Teilchendichte kann unter Umständen später bei der Beschleunigung der Radikal-Anionen aber einen negativen Effekt in der Abzugseinheit des Massenspektrometers haben. Die Anionen werden dort durch die Neutralteilchenwolke abgezogen und können sich bei einer zu hohen Teilchendichte durch Stöße wieder aufheizen.

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, wird nach der Elektronenanlagerung außerhalb der Düse die EA in Schwingungen des Radikal-Anions umgewandelt. Diese müssen zusätzlich zur Besetzung der Schwingungen die aus der thermischen Sublimation herrührt gekühlt werden. Abbildung 2.12 beschreibt den Verlauf der internen Kühlung der Schwingungen im Probenreservoir und außerhalb der Düse.



**Abbildung 2.12:** Der schematische Verlauf der Schwingungs-Kühlung im Einlasssystem. Die neutralen Moleküle werden in der Düse geheizt, um eine thermische Sublimation zu erreichen. Bereits im Düsenkanal wird diese interne Energie gekühlt. Am Gasaustritt erfolgt die Bildung der Radikal-Anionen durch Anlagerung von niederenergetischen Sekundär-Elektronen. Die dabei frei werdende EA muss im Überschallstrahl außerhalb der Düse wieder gekühlt werden. Man beachte, dass 2 mal gekühlt werden muss.

Innerhalb des Düsenkanals beginnt die Kühlung der Schwingungen des noch neutralen Moleküls. Am Gasaustritt erfolgt die Radikal-Anionen-Bildung durch die Anlagerung von niederenergetischen Sekundär-Elektronen. An diesem Punkt ist aber die erste Kühlung der Schwingungen des neutralen Moleküls schon fast abgeschlossen. Da die EA in Schwingungen umgewandelt wird, müssen auch diese wieder gekühlt werden. Die Kühlung ist aber nur in den ersten paar mm nach der Düsenöffnung effizient, da danach die Gasteilchendichte soweit abnimmt, dass nicht mehr genügend Stöße erfolgen. Daher ist die Sekundär-Elektronen-Anlagerung am Gasaustritt der Düse eigentlich nicht sehr geeignet für die Erzeugung perfekt schwingungsgekühlter Radikal-Anionen. Besser wäre es, die Sekundär-Elektronen bereits im Düsenkanal anzulagern. Da dies aber technisch sehr schwierig zu realisieren ist, ist die Anlagerung am Gasaustritt der Düse der beste Kompromiss.

### 2.2.2 Massenselektion

Die Anionen-Massenspektrometrie ist ein zentraler Bestandteil des Experimentes. Während der praktischen Arbeiten zu dieser Promotion wurde mit einem *time-of-flight* - Massenspektrometer (TOF-MS) gearbeitet. Es gewährleistet die Präsenz der richtigen Substanz am Ort des PD. Bei der Bildung von Anionen können Fragmente, Cluster oder Anionen von eventuellen Verunreinigungen der Probe gebildet werden. Diese können dann durch MS von der zu untersuchenden Substanz getrennt werden. Die TOF-MS bietet entscheidende Vorteile gegenüber anderen Massentrennmethoden. Mit jedem TOF-Spektrum wird ein vollständiges Massenspektrum aufgenommen. Somit ist nicht wie bei einem Quadrupol-MS ein Scannen des MS nötig. Auf Grund des einfachen und kostengünstigen Aufbaus besitzt die TOF-MS eine theoretische Nachweiseffizienz von 60% bei einem theoretisch unlimitierten Massenbereich. Der unvollständige Nachweis liegt am MCP-Detektor (siehe Kapitel 2.2.3), der nur eine offene Fläche von 60% besitzt. Für das Anionen-PD können wir auf fast alle Ionen zugreifen, wenn der Laserfokus und die Blenden im Ionenstrahl dies zulassen. Vor allem für die Anionen-PES ist eine gute Transmission bis zum PD-Ort entscheidend. Um aussagekräftige und interpretierbare Spektren zu erhalten, müssen genug Anionen am *detachment*-Ort (DO) vorhanden sein. Da TOF-MS-Geräte einen theoretisch unlimitierten Massenbereich besitzt, können auch sehr schwere Moleküle untersucht werden.

Im einfachsten Fall besitzt ein TOF-MS eine Ionenquelle mit einer Abzugeinheit, eine feste und genau definierte Flugstrecke und einen Detektor. Zur Erhöhung der Transmission können auch Einzellinsen und Ablenk-Quadrupole von Vorteil sein. Die wie im Kapitel 2.2.1

erzeugten Anionen fliegen durch einen *Skimmer* in die Abzugseinheit. Wird die Anionenwolke in der Abzugseinheit auf die feldfreie Flugstrecke beschleunigt, besitzen alle Ionen, bis auf den im Folgenden diskutierten Energiefehler aufgrund der Ortsunschärfe, dieselbe kinetische Energie. Befinden sich Teilchen unterschiedlicher Masse in der Anionenwolke, fliegen diese mit einer anderen Geschwindigkeit und treffen den Detektor zu einer anderen Zeit. Dies wird aus Formel 2.9 ersichtlich.

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m * v^2 \quad \text{mit } v = \frac{t}{x} \quad (2.9)$$

$E_{kin}$  = kinetische Energie,  $m$  = Masse des Teilchens,  $v$  = Geschwindigkeit,  $t$  = Zeit,  
 $x$  = Flugstrecke

Teilchen größerer Masse und derselben kinetischen Energie fliegen somit langsamer und treffen den Detektor später, leichtere Moleküle früher. Aus Formel 2.11 wird ersichtlich, dass auch die Ladung einen Einfluss hat. Bezieht man die Energie aus Formel 2.11 auf die Beschleunigungsspannung ergibt sich folgende Form:

$$\frac{m}{z * e} = \frac{2U}{x^2} * t^2 \quad (2.10)$$

$m_i$  = Masse des Moleküls,  $z$  = Ladungshöhe,  $e$  = Ladung,  $U$  = Beschleunigungsspannung,  $x$  =  
 Flugstrecke,  $t$  = Zeit

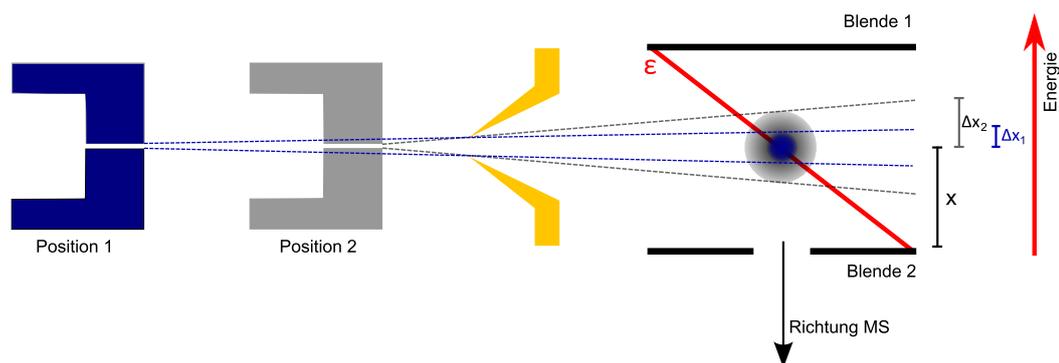
Dies zeigt, dass die *time-of-flight*-MS das Verhältnis von Masse zu Ladung ( $\frac{m}{z}$ ) wiedergibt. Folglich besitzen zwei Teilchen gleicher Masse und unterschiedlicher Ladung unterschiedliche Geschwindigkeiten. Dies spielt bei der Elektrospray-Ionisation-MS (ESI-MS) eine Rolle. Typischerweise können Radikal-Anionen nur als einfach geladene Ionen dargestellt werden.

Bedingt durch die Größe des *Skimmers* und den Abstand zur Düse besitzt die Anionenwolke eine gewisse Ausdehnung (Abb. 2.13). Diese beeinflusst maßgeblich die Massenauflösung ( $\frac{m}{\Delta m}$ ). Starten die Anionen an verschiedenen Stellen  $x_i$  in der Abzugeinheit, besitzen sie unterschiedliche kinetische Energien  $E_{kin}$  (Formel 2.11).

$$E_{kin} = q * \varepsilon * x_i \quad (2.11)$$

$E_{kin}$  = kinetische Energie,  $q$  = Ladungshöhe,  $\varepsilon$  = elektrisches Feld,  $x$  = Ort

Haben die Anionen nun die gleiche Masse, werden aber bei einem konstanten elektrischen Feld  $\varepsilon$  und gleichbleibender Ladung  $q$  über verschiedene Wege  $x_i$  beschleunigt, treffen sie zu verschiedenen Zeiten den Detektor. Dies hat eine Verbreiterung des Massen-Peaks in der Flugzeit und somit eine schlechtere Massenauflösung zur Folge. Die Ausdehnung der Anionenwolke kann durch einen geschickt gewählten Abstand der Düse vom *Skimmer* und die Größe der *Skimmer*-Öffnung beeinflusst werden. Dies wird in Abbildung 2.13 ersichtlich.



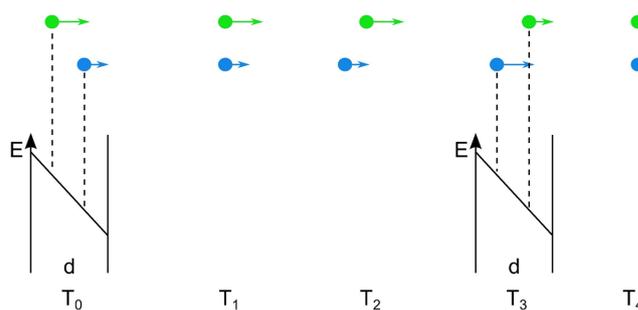
**Abbildung 2.13:** Einfluss des Abstandes zwischen Düse und *Skimmer* auf die örtliche Ausdehnung der Anionenwolke in der Abzugseinheit. Ist dieser größer, ist der durch den *Skimmer* selektierte Winkel und die Energieverteilung der Anionen kleiner.

Die Düse besitzt einen Austrittswinkel von ca.  $60^\circ$ . Durch einen größeren Abstand zum *Skimmer* wird der selektierte Winkel und somit das  $\Delta x$  in der Beschleunigungseinheit kleiner und die Massenauflösung besser. Durch die Änderung der Größe der *Skimmer*-Öffnung kann auch das  $\Delta x$  beeinflusst werden. Beide Änderungen haben eine geringere Anionenanzahl in der Abzugseinheit zur Folge und setzen eine effektiv funktionierende Ionenquelle voraus (siehe Kapitel 2.2.1). Als Kompromiss zwischen einer ausreichenden Anionenanzahl und einer annehmbaren Massenauflösung hat sich eine *Skimmer*-Größe von 2,5mm und ein Abstand zwischen Düse und *Skimmer* von ca. 2,5cm bewährt. Dies resultiert in einer Anionenwolke mit einer Breite von  $\Delta x = 6\text{mm}$  innerhalb der Abzugseinheit. Dies ist ein sehr großer Wert für typische TOF-Geräte. Ein weiterer Fehler bei der Massentrennung kommt durch die Raumladung. Durch den Coulomb-Effekt driftet eine Ladungswolke mit hoher Raumladung weiter auf und führt zur weiteren örtlichen Verbreiterung in der Abzugseinheit.

Eine weitere Schwierigkeit stellt der senkrechte Einlass der Anionen in die Abzugseinheit dar. Wenn die Anionen die Abzugseinheit erreichen, besitzen sie einen Geschwindig-

keitsvektor, dessen Richtung senkrecht zur Beschleunigungs- und Flugstrecke ist. Werden die Anionen auf die Flugstrecke beschleunigt, addieren sich die Geschwindigkeitsvektoren und die Richtung des resultierenden Vektors entspricht nicht dem Verlauf der Flugstrecke und dem Vektor der Beschleunigung. Diese Quergeschwindigkeit der Anionen führt zu einer schlechteren Transmission und muss durch ein Abbremsfeld in der Abzugseinheit oder durch Ablenk-Quadrupole kompensiert werden. Da die Anionen durch das Trägergas beschleunigt werden, können sie sich beim Beschleunigen durch den elektrischen Puls aufgrund von energetischen Stößen mit den Neutralteilchen und Kationen wieder aufheizen. Für Ionen mit unterschiedlichen Startpositionen entwickelten Wiley und McLaren die Korrektur 1. Ordnung ( $\frac{dt}{dx} = 0$ )<sup>[WIL55]</sup>. Ist das  $\Delta$  an den Blenden 1 und 2 klein, kann die Verteilung der kinetischen Energien  $\Delta E_{kin}$  von einer Masse weiter reduziert werden und somit die Massenauflösung weiter erhöht werden. Eine Korrektur 2. Ordnung ( $\frac{d^2t}{dx^2} = 0$ ) kann mit zwei Beschleunigungsfeldern<sup>[WEI89]</sup> die eine definierte Länge im Verhältnis zur Flugstrecke besitzen erfolgen. Aufgrund der Coulomb-Effekte und der zu großen Ortsbreite der Anionenwolke in der Abzugseinheit ist die Korrektur 2. Ordnung mit dem derzeitigen Aufbau aber wahrscheinlich nicht hilfreich.

Zur weiteren Erhöhung der Massenauflösung wurden in der Vergangenheit einige Entwicklungen gemacht. Hierzu zählen unter anderem das *impulse-field-focusing*<sup>[BRO81]</sup> und die *Reflectron-TOF-MS*<sup>[MAM73]</sup>. Eine weitere Möglichkeit ist das *post-source-pulse focusing* (PSPF), welches auch in dem MS dieser Dissertation verwendet wird. Der Vorteil des Verfahrens ist, dass es keine Modifikation der Ionenquelle oder Abzugseinheit<sup>[KIN89]</sup> erfordert.

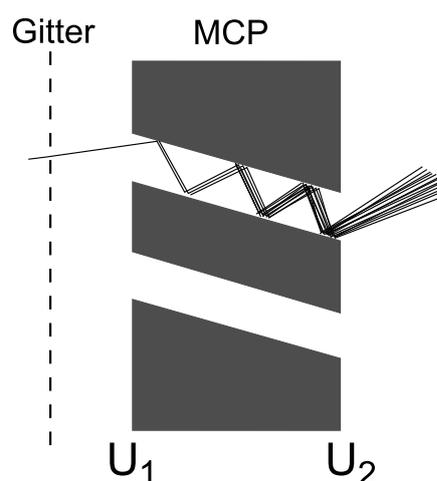


**Abbildung 2.14:** Schematische Darstellung des *post-source-pulse focusing*. Besitzen zwei Anionen dasselbe  $\frac{m}{z}$  Verhältnis, aber unterschiedliche Startpositionen, so haben sie nach der Beschleunigung unterschiedliche kinetische Energien und treffen zu unterschiedlichen Zeiten den Detektor (grünes Teilchen eher, blaues Teilchen später). Durch ein auf der Flugstrecke angebrachtes und gepulst betriebenes Blendenpaar, werden die Ionen so nachbeschleunigt, dass die vorher langsameren Ionen nachher schneller sind als die vorher schnelleren.

Auf der feldfreien Flugstrecke wird ein kurz gepulstes elektrisches Feld angelegt, welches zeitlich homogen in Flugrichtung abfällt. Besitzen die Anionen das gleiche  $\frac{m}{z}$  Verhältnis aber unterschiedliche kinetische Energien, werden die langsameren Anionen nachbeschleunigt und Flugzeitunterschiede weitgehend ausgeglichen (Abb. 2.14). Diese Korrektur kann nach der Ionenquelle leider immer nur für einen kleinen Bereich des Massenspektrums erfolgen. In einem linearen feldfreien TOF-MS kann theoretisch eine Auflösung von 2000 (FWHM) erreicht werden. In der Praxis sind Auflösungen von 1000 (FWHM) typisch<sup>[KIN89]</sup>. Für die Anionen-MS ist wichtig zu erwähnen, dass bei der *post-source-pulse focusing*-Methode die Ursache der Energieunschärfe egal ist. Auch Energiefehler, die aus der Coulomb-Abstoßung resultieren sind korrigierbar.

### 2.2.3 Ionendetektion

Die Detektion der Anionen (und auch die Photoelektronen in der Anionen-PD-PES; siehe Kapitel 2.3) erfolgt mittels eines Einzelteilchendetektors auf der Basis von zwei Mikrokanalplatten („*micro-channel-plate*“; MCP). Er bietet einige entscheidende Vorteile gegenüber anderen Detektoren (Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (SEV), Daly-Detektor, Channeltron etc.). MCP-Detektoren besitzen ein sehr kurzes Signal (1-1,5 ps) mit steiler Anstiegsflanke (<1 ns) und folglich einen sehr kleinen *jitter*. Sie sind sehr rauscharm und bieten dank ihrer hohen Verstärkung die Möglichkeit Einzelteilchen mit hoher Transmission und Qualität nachzuweisen.



**Abbildung 2.15:** Schematischer Aufbau einer MCP. Sie besteht aus einer Vielzahl an Kanälen. Jeder einzelne wirkt als SEV und verstärkt einfallende Einzelteilchen um ein Vielfaches.

Abbildung 2.15 zeigt den schematischen Aufbau einer MCP. Sie besteht aus einer Vielzahl an zweidimensional angeordneten mikroskopisch kleinen Kanälen. Jeder dieser Kanäle fungiert als einzelner SEV und verstärkt das auftreffende Einzelteilchen um ein Vielfaches. Anstelle von diskreten Dynoden besitzt jeder Kanal eine Widerstandsschicht als kontinuierliche Dynode. Trifft ein Teilchen die Kanalwand, löst es Sekundärelektronen heraus, welche im weiteren Verlauf des Kanals weiter verstärkt werden. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 2.1 dargestellt:

**Tabelle 2.1:** Eigenschaften einer MCP

---

Größe	Ø 6 – 100mm oder viereckige Formen
Dicke	0,4 – 3mm
Basismaterial	Bleiglas
Kontaktbeschichtung	Inconel, Ni-Cr oder Cr
Kanalbeschichtung	Halbleitermaterial
Anzahl der Kanäle	bis zu 1 Mio/cm <sup>2</sup>
Kanaldurchmesser	5 – 15µm
Kanalneigung	5 – 15°
Aktive Fläche	bis zu 80%
Verstärkung	bis zu 10 <sup>8</sup> – 10 <sup>9</sup> bei 2 - 3er <i>stack</i>
Rauschen	typisch unter 0,5pA/cm <sup>2</sup>
<i>Transit-time</i>	minimal 100ps

---

Je nach Konfiguration der elektronischen Beschaltung, der Auswertelektronik oder der Verwendung mehrerer Platten hintereinander kann der Detektor an die jeweiligen Bedürfnisse der Anwendung angepasst werden. In Kombination mit einem Phosphorschirm oder einem CCD-*chip* können bildgebende Detektoren realisiert werden. Diese finden ihre Anwendung z.B. in der Mikroskopie, der Astronomie, der bildgebenden Spektroskopie oder in Nachtsichtgeräten als Restlichtverstärker. Es werden nicht immer alle Eigenschaften der MCP benötigt. So ist in der TOF-MS die Zeitauflösung von entscheidender Bedeutung, nicht aber die bildauflösenden Eigenschaften. Die einfallenden Ionen werden in einem MCP-Stapel bestehend aus zwei Platten verstärkt. Die Elektronen treffen auf eine plane Anode, werden über einen Hochpass-Filter an 50Ω ausgekoppelt und am Oszilloskop dargestellt.

## 2.3 Molekül-Spektroskopie mit Elektronen

Unter der Spektroskopie mit Elektronen werden allgemein Methoden verstanden, bei denen die spektroskopische Aussage aus der Energie eines freien Elektrons oder von mehreren freien Elektronen kommt. Generell kann zwischen der Anregung mit Licht (Photoelektronen-Spektroskopie) und Primärelektronen (z.B. *electron-energy-loss*-Spektroskopie; EELS) unterschieden werden. Diese sind in Tabelle 2.2 gegenübergestellt. Bei der Anregung mit Licht besteht der Vorteil vor allem in der festen Anregungsenergie. Bei der Anregung mit Elektronen muss sowohl die Energie der Primärelektronen, als auch die Energie der Sekundärelektronen gemessen werden. Ziel all dieser Methoden ist es interne elektronische Zustände der Probe (Atome, Moleküle, Festkörper) zu messen.

**Tabelle 2.2:** Vergleich der Methoden der Spektroskopie mit Elektronen

Methode	Anwendung	Aussage	Anregung	
PES	Oberflächen, neutrale Moleküle, Anionen	Spektroskopie der Orbital-Bindungs- energien oder der Endzustände (nach Entfernen eines Elektrons)	verschiedene Lichtquellen	Photonen 1eV-2keV
EELS	(Festkörper, Atome) Moleküle in der Gasphase	Zustände des neutralen Moleküls	Elektronen	Feldemissions- kathoden mit Mono- chromator

Im folgenden Kapitel wird auf das Prinzip und die wichtigsten Vertreter der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) vorgestellt, im Kapitel 2.3.2 auf die Radikal-Anionen-PD-PES und im Kapitel 2.3.3 auf die Methode der EELS eingegangen.

### 2.3.1 Photoelektronen-Spektroskopie

Bei der Anregung mit Licht werden die Experimente nach der verwendeten Photonenenergie unterschieden. Folgende Experimente gibt es an neutralen Systemen:

**Tabelle 2.3:** Experimente der PES an neutralen Systemen

Experiment	Photonen-Energie	Untersuchung von
Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)	$h\nu=100-2000\text{eV}$	Atomare Innerschalen von Elementen
UPS	HeI + HeII (21,4eV+40,8eV)	besetzte Valenz-Orbitale von Molekülen
VUV-PES	laserbasierte Lichtquellen (8-12eV)	erste Ionenzustände, IE
Multiphotonen-PES	über reelle oder virtuelle Zwischenzustände $n \cdot (2 \text{ bis } 6\text{eV})$	hochauflösende PES, Doppelresonanz $S_1$ und Ion
PD-PES	1eV-7eV	angeregte elektronische Moleküle im neutralen Molekül

Typischerweise müssen zur Ionisation von neutralen Molekülen mindestens Photonen-Energien von 8-12eV aufgewendet werden. Beginnt man mit Anionen, so reicht oft ein Photon im Sichtbaren. Die Zielsetzung der Methode sind die EA aber auch die Energetik der angeregten Zustände des neutralen Moleküls.

Die *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS) wird in ihrer gängigsten Anwendung der Oberflächenanalyse *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* (ESCA) genannt. Sie ist eine der am weitesten verbreiteten Analysenmethoden von Oberflächen und bietet eine Vielzahl an Informationen. Dies sind unter Anderem<sup>[VIC09]</sup>:

- Die qualitative und quantitative Analyse der Oberfläche auf ihre atomare Zusammensetzung durch die Analyse der Rumpfelektronen,
- die Verschiebung der Zustände durch die chemische Umgebung (*chemical shift*),
- das Tiefenprofil der Oberfläche über winkelaufgelöste Messungen oder Sputtern.

Dazu wird die Oberfläche mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Da diese tief in die Oberfläche eindringt, enthält das Spektrum eine Mischung aus Photoelektronen, die aus den ersten Schichten (bis 10 nm) kommen und keinen Energieverlust besitzen und inelastisch

gestreuten Elektronen aus den tieferen Schichten. Die letzteren tragen maßgeblich zum Untergrund bei. Die Analyse der kinetischen Energie der Elektronen erfolgt typischer Weise mit einem Kugelanalysator.

In der Ultraviolet Elektronen Spektroskopie (UPS) erfolgt die Ionisation mit einer festen Wellenlänge im VUV (10-100eV, meist aber Helium-Gasentladungslampen) und beschäftigt sich folglich mit der Valenzband-Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern. In Oberflächen kann die Lage des Fermi-niveaus und das elektrische Potential bestimmt und somit ein Rückschluss auf das Ionisationspotential und die Austrittsarbeit geschlossen werden. Die Analyse von Molekülen erfolgt in einem kontinuierlichen Teilchenstrahl. Die Messung von Radikal-Anionen ist zwar technisch möglich, wurde aber noch nie realisiert. Die VUV-PES arbeitet mit Photonenenergien um 10 eV und liefert Aussagen zu Ionen-grundzuständen und die Ionisierungsenergien.

Die Multiphotonen-PES liefert Aussagen zum Ionengrundzustand und Doppelresonanzen. Die Anregung erfolgt mit mehreren Photonen mit 2-6 eV Energie über reelle oder virtuelle Zwischenzustände. Die Ergebnisse hängen stark vom Zwischenzustand da.

Die PD-PES beschäftigt sich mit den ersten angeregten elektronischen Zuständen im neutralen Molekül und somit der Valenzbandstruktur. Die Anregung erfolgt mit Energien zwischen 1 und 7 eV.

Die Anregung in der PES unterliegt gewissen elektronischen Auswahlregel (siehe Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 ) und erfolgt bezüglich der Schwingungen dem Frank-Condon Prinzip. Da laut Koopmann in Ein-Elektronen-Näherung  $I_e = -\varepsilon_i$  gilt (siehe Kapitel 2.1.4), kann bei bekannter Anregungsenergie und kinetischer Energie des herausgelösten Elektrons anhand von Formel 2.2 ein Rückschluss auf die energetische Lage der Orbitale erfolgen:

$$E_{Zustand} = h\nu - E_{kin} \quad (2.12)$$

Das Entfernen eines Elektrons aus einem neutralen Molekül nennt man Ionisation. Die Photo-Ionisation eines Radikal-Anions Photodetachment (siehe Kapitel 2.1.4).

### 2.3.2 Radikal Anionen PD-PES

Aufgrund der Auswahlregeln sind bei der Spektroskopie von neutralen Molekülen nur die Singulett-Zustände erreichbar (siehe Kap. 2.1.2). Bei der Spektroskopie von Radikal-Anionen sind theoretisch Singulett- und Triplett-Zustände gleichermaßen erreichbar und

somit die komplette elektronische Struktur der neutralen Moleküle zugänglich. Da die Bildung von stabilen und schwingungsgekühlten Radikal-Anionen aber sehr schwierig ist, besteht die Herausforderung in der Kombination der Radikal-Anionen-MS mit der PES. Eine Unterscheidung zwischen Triplett- und Singulett-Zuständen ist aber nicht möglich. Für die Zuordnung wird auf UV/VIS-Spektren und theoretische Rechnungen oder in der Literatur schon bekannte Werte zurückgegriffen.

In dieser Arbeit wird die PES an Radikal-Anionen mit einem TOF-PES durchgeführt. Die Auflösung der TOF-PD-PES kann durch eine Vielzahl an Effekten beeinflusst werden. So sind z.B. die Coulomb-Wechselwirkungen bei der Spektroskopie neutraler Moleküle nicht so dominant, wie bei der Spektroskopie von Anionen. Auf diese Einflüsse wird in Kapitel 2.3.5 näher eingegangen. Die Präsenz von angeregten Anionen-Zuständen kann bei der Anionen-Spektroskopie die Frank-Condon-Faktoren modulieren und somit die Spektren verfälschen. Auf diese Thematik wird im Kapitel 2.3.6 näher eingegangen.

Die *Electron-Energy-Loss* Spektroskopie (EELS) ist die größte Konkurrenz-Methode für die Anionen PD-PES, da sie zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen unterscheiden kann.

### 2.3.3 Elektronen-Spektroskopie mit Elektronenanregung

Die *Electron-Energy-Loss* Spektroskopie (EELS) basiert auf der Interaktion von Elektronen definierter Energie mit den Elektronen des Moleküls oder Festkörpers. Die häufigste Anwendung findet sie in Transmissions-Elektronenmikroskopen und ermöglicht somit die ortsaufgelöste Analyse der elektronischen Struktur eines Festkörpers. Es wird die Energie gemessen, welche die monochromatischen Elektronen nach der Interaktion mit den Elektronen der Materie verloren haben. Die Anwendung der EELS von Einzelmolekülen in der Gasphase ist nicht sehr verbreitet, obwohl sie eine echte Konkurrenzmethode für die PD-PES darstellt. Im Gegensatz zur PD-PES kann die EELS zwischen Spin-erlaubten und Spin-verbotenen Zuständen und somit zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen unterscheiden. Dies ist möglich, da es zwei verschiedene winkelabhängige Mechanismen der Wechselwirkung mit den bestrahlten Elektronen gibt<sup>[ALL89]</sup>:

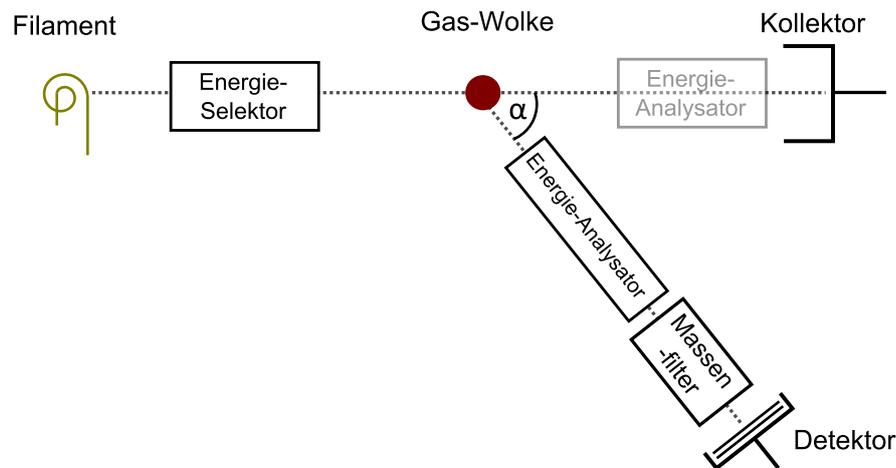
- **Die Elektron Austausch-Streuung als Zugang zu Spin-verbotenen Zuständen wie z.B. Triplett-Zuständen.**

Die Spinänderung kann stattfinden, da das von außen kommende Elektron mit seinem Spin (z.B. Spin-DOWN) im Molekül bleibt und das herausgelöste Elektron

seinen Spin mitnimmt (z.B. Spin-UP). Da der Austausch von Elektronen (also das von außen kommende Primär-Elektron bleibt im Molekül und ein im Molekül befindliches Elektron verlässt dieses) nur über kurze Distanzen möglich ist, führt dies zu einer nahezu isotrope Winkelverteilung. Damit der Austausch wahrscheinlich ist, muss die Energie des einfallenden Elektrons vergleichbar der Energie des gebundenen Elektrons sein (Resonanz). Diese Resonanz entspricht etwa 2-20eV des Prozesses. Ist die Energie 50eV über der Schwelle des Prozesses, sinkt der Anregungsquerschnitt stark.

- **Die Coulomb-Interaktion der einfallenden Elektronen mit den molekularen Elektronen als Zugang zu Spin-erlaubten Übergängen wie z.B. Singulett-Zustände.**

Hier wird nur Energie vom externen an ein internes Elektron über die Coulomb-Wechselwirkungen übertragen. Es kommt nicht zu Elektronenaustausch. Als Folge wird der Großteil der Elektronen nur minimal abgelenkt. Dies resultiert in einer kleinen Winkelverteilung in Vorwärtsrichtung zu den einfallenden Elektronen.



**Abbildung 2.16:** Schematische Darstellung eines *Electron-Energy-Loss*-Spektrometers. Mit Hilfe eines geheizten Filaments und eines Energieselektors werden monochromatische Elektronen erzeugt, welche auf die Gaswolke geschossen werden. Der Kollektor misst die unter  $0^\circ$  gestreuten Elektronen. Häufig ist noch ein Energieanalysator vorgeschaltet. Unter einem einstellbaren Winkel werden die gestreuten Elektronen energieselektiv gemessen.

Auf diese Weise kann zwischen den Spin-erlaubten- und Spin-verbotenen Übergängen unterschieden werden. Abbildung 2.16 zeigt den schematischen Aufbau eines EEL-Spektrometers. Der Elektronenstrahl wird mittels eines geheizten Filaments erzeugt und die entstehenden Elektronen durch einen Energieselektor nach ihrer Energie separiert und

auf die Gaswolke geschossen. Ein Kollektor kann die Gesamtzahl der ankommenden Elektronen messen. Für die hochauflösenden Spektren ist ihm ein Energieanalysator vorgeschaltet. Unter einem einstellbaren Winkel können die gestreuten Elektronen energieselektiv detektiert werden.

Bei Messungen von kleinen Winkeln um  $0^\circ$  sind die Spin-erlaubten Übergänge am intensivsten. Wird das EEL-Spektrum unter einem Winkel von z.B.  $90^\circ$  aufgenommen, treten diese Übergänge gar nicht oder nur sehr klein in Erscheinung und die Spin-verbotenen Übergänge sind die Intensivsten (Zugang zu  $T_1$ ,  $T_2$  etc.).

Die kinetische Energie der gestreuten Elektronen wird meistens mittels eines Halbkugel-Analysators oder einem *Trochoidal*-Elektronen-Spektrometer gemessen. Für die winkelabhängigen Messungen muss der Analysator beweglich sein.

### 2.3.4 Die Messung der Elektronenenergie

Die Messung der Elektronenenergie hängt stark von der Energie der Elektronen ab. Bei hochenergetischen Elektronen werden immer Kugelanalysatoren eingesetzt (z.B. *X-ray-PES* (XPS)<sup>[NOR57, SOK57]</sup>). Bei niederenergetischen Elektronen  $E_{kin} < 5eV$  kann die Energie mit der Flugzeitmessung bestimmt werden. Es zeigt sich, dass die Auflösung bzw. die Trennschärfe bei der Messung der kinetischen Energie der Elektronen ( $\Delta E$ ) mit abnehmender Energie  $E$  besser wird. Ist eine hohe Auflösung erwünscht, wählt man  $E_{kin}$  nahe Null und verändert die Photonenenergie (*Zero-Elektron Kinetik Energy*; ZEKE). Mit diesem Trick gelang es die Absolut- und Relativgenauigkeit ( $\Delta E$ ) von der Messung auf die Genauigkeit der Laserwellenlänge zu verlagern. Der Nachteil dieser Methode für Anionen ist allerdings der schlechte Anregungsquerschnitt an der Schwelle (s,p-Wigner). Dennoch konnte diese Methode erfolgreich eingesetzt werden<sup>[BAE97]</sup>. Messtechnisch gelang dies, da durch eine Beschleunigung fast alle Elektronen mit  $E \approx 0$  erfasst werden können.

Um dem Problem der schlechten Anregungs-Wahrscheinlichkeit an der Schwelle zu entkommen, ist die Anregung mit Überschussenergie von Vorteil. Daher wurde die Methode der *slow-electron-velocity-imaging* (SEVI) entwickelt<sup>[HOU87, PAR97]</sup>. Dabei wird mit geringer Überschussenergie angeregt und die Energie aller niederenergetischer Elektronen bestimmt. Die SEVI umgeht also den Nachteil der geringen Transmission der TOF-Geräte und dem Nachteil der Schwellenproblematik von ZEKE.

Im Folgenden werden die wichtigsten methodischen Umsetzungen der Photoelektronen-Spektroskopie (TOF-PES, ZEKE, und SEVI) näher erklärt.

## TOF-PES

Als Methode zur Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen wurde in dieser Arbeit die Flugzeitmessung eingesetzt. Sie macht Sinn für relativ niederenergetische Photoelektronen, wie sie in der PD-PES vorkommen. Sie bietet den Vorteil kostengünstig zu sein (festfrequenter Laser, kein bildgebender Detektor) und mit verhältnismäßig wenig Aufwand die kinetische Energie der Elektronen sehr genau bestimmen zu können. Dabei muss sichergestellt werden, dass die Flugstrecke feldfrei ist, da sich Elektronen leicht von elektrischen und magnetischen Feldern beeinflussen lassen. Ist dies gegeben, kann bei bekannter Flugstrecke die kinetische Energie des emittierten Elektrons berechnet werden:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v_e^2 \quad \text{mit} \quad v = \frac{x}{t} \quad \implies \quad E_{kin} = \frac{1}{2}m_e \left(\frac{x}{t}\right)^2 \quad (2.13)$$

$E_{kin}$  = kinetische Energie des Elektrons,  $m_e$  = Masse des Elektrons,  $v_e$  = Geschwindigkeit des Elektrons,  $t$  = Flugzeit,  $x$  = Flugstrecke

Da die Energie des Photons bekannt ist, kann anhand von Formel 2.14 die Lage des elektronischen Zustands in Bezug auf den neutralen Grundzustand berechnet werden. Die Kombination der Formeln ergibt:

$$E_{Zustand} = h\nu - E_{kin} - EA \quad (2.14)$$

Die Flugzeit- und Energie-Spektren haben einen nicht linearen Zusammenhang (siehe Formel 2.13). Um die richtigen Intensitäten im Energie-Spektrum ( $I_E$ ) zu erhalten, erfolgt die Umrechnung flächenerhaltend. Die Intensitäten im Flugzeitspektrum ( $I_t$ ) müssen dementsprechend korrigiert werden.

$$I_t dt = I_E dE \quad (2.15)$$

Auf Grund der Nichtlinearität der Umrechnung sind Signale von Elektronen mit einer sehr hohen kinetischen Energie im Flugzeitspektrum oft sehr scharf aber im Energiespektrum sehr breit. Je geringer die Überschussenergie ( $E_{kin}$ ) ist, desto breiter sind die Signale im Flugzeitspektrum aber desto schmaler im Energiespektrum. Dies gilt etwa ab einer kinetischen Energie unter 400meV. Um die Überschussenergie klein zu halten und eine gute Auflösung über den gesamten Energiebereich zu gewährleisten, wird mit verschiedenen Wellenlängen gemessen und das gesamte Energiespektrum aus den Bereichen mit geringer Überschussenergie zusammengesetzt. Für Kationen und Neutrale wurde mit der TOF-PES

bereits eine Auflösung von  $< 8\text{cm}^{-1}$  erreicht<sup>[WE100]</sup>. Für Anionen liegt diese typischer Weise bei ca.  $24\text{cm}^{-1}$ .

Ein großer Nachteil der TOF-PES ist die wegen der langen Flugstrecke geringe Transmission. Sie verführt dazu, die Anionenzahl zu erhöhen und so Fehler durch Raumladungseffekte zu bekommen (siehe Kapitel 2.3.5). Die Gründe für die schlechte Auflösung bei der Anwendung von PES auf Anionen werden später in Kapitel 2.3.5 diskutiert.

### **ZEKE-Spektroskopie**

Im Gegensatz zur TOF-PD-PES, bei der das Molekül mit einer festen Wellenlänge bestrahlt wird und die kinetische Energie aller Elektronen unterschiedlicher Energie in einem kleinen Raumwinkel gemessen wird, werden in der *Zero-Elektron Kinetik Energy-Spektroskopie* (ZEKE) alle Elektronen mit einer kinetischen Energie nahe Null gemessen. Also muss der Laser gescannt werden um ein Spektrum zu erhalten. Da die Bindungsenergie der Energie des Ionisations-Lasers entspricht, ist keine Kalibration nötig<sup>[SCH98]</sup>. Das Messkonzept ist methodisch einfach aber experimentell anspruchsvoll.

Nach der Ionisation bewegen sich alle kinetischen Elektronen kugelförmig in alle Raumrichtungen. Nach einigen  $\mu\text{s}$  sind am *detachment*-Ort nur noch Elektronen mit nahezu Energie Null vorhanden. Diese werden (mit einer theoretischen Transmission von 100%) auf den Detektor beschleunigt (*delayed pulsed-field extraction*) und so von den Elektronen mit einer kinetische Energie getrennt<sup>[POW95]</sup>.

Später zeigte sich, dass bei der Ionisation neutraler Moleküle bei der ZEKE-Spektroskopie vor allem langlebige Rydberg-Zustände angeregt werden, die nahe an der Ionisationsschwelle liegen<sup>[POW95]</sup>. Der Anregungsquerschnitt der Rydberg-Zustände ist klein aber mit intensiven Lasern gut anregbar, was diese Methode stark unterstützt.

Radikal-Anionen besitzen keine Rydberg-Zustände, da der Endzustand nach dem PD ein neutrales Molekül ist. Es gelten also die Wignerschen-Schwellengesetze für Anionen und die ZEKE-Spektroskopie der elektronische Zustände erfolgt demnach nicht über die Rydberg-Zustände nahe an der Ionisationsschwelle.

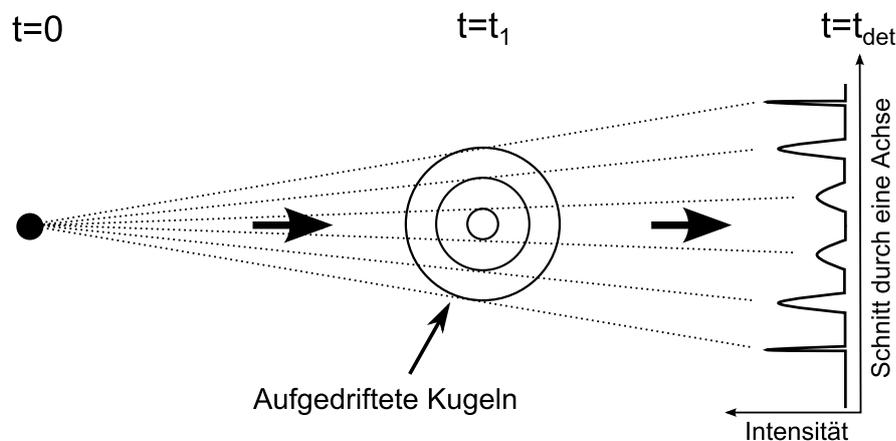
### **SEVI-Spektroskopie**

D.W. Chandler und P.L. Houston legten im Jahr 1987 den Grundstein zur SEVI-Spektroskopie durch die Entwicklung der Ion-*Imaging*-Technik zur Untersuchung der UV-Photodissoziation von Methyljodid<sup>[HOU87]</sup>. Durch die Konstruktion einer speziellen Ionen-Optik gelang es Eppink und Parker im Jahr 1997 das Ion-*imaging* zum *velocity-map-imaging*

(VMI) weiter zu entwickeln<sup>[PAR97]</sup>. Bis zum heutigen Zeitpunkt wurde diese Technik durch die Optimierung der Ionen-Linse und die Kombination mit anderen Methoden wie der REMPI-Spektroskopie immer weiter entwickelt. Ein großer Vorteil ist, dass die Elektronen-Transmission im jeweiligen Messbereich  $\sim 1$  beträgt.

Die Ionisation der Moleküle erfolgt innerhalb der Ionen-Linse, wobei die kinetische Energie vom Photon freigesetzten Elektronen klein gehalten wird. Dazu erfolgt die Ionisation mit einem Farbstofflaser, der in Schritten von 100meV verfahren wird. Nach der Ionisation driften die Elektronen kugelförmig in alle Raumrichtungen auf. In der TOF-PD-PES wird nur ein kleines Segment dieser Kugel von der Größe des Detektors nachgewiesen. In der VMI wird das Aufdriften dieser Kugel durch eine Beschleunigungsspannung und die kurze Flugstrecke limitiert. Diese Kugel wird nun durch die Beschleunigungsspannung und die Elektronenlinse auf einen ortsauflösenden Detektor fokussiert. Im Bereich des maximalen Durchmessers der auf den Detektor projizierten Kugel, treffen mehr Photoelektronen den Detektor in dem selben Bereich als in der Mitte der Kugel. Dadurch entsteht die typische Ringstruktur auf dem Detektor. Abbildung 2.17 zeigt den schematischen Aufbau und ein typisches Spektrum in der VMI.

Da die *photodetachten* Elektronen verschiedene kinetische Energien besitzen, driften sie



**Abbildung 2.17:** Schematische Darstellung des VMI-Prinzips. Die nach dem PD aufgedrifteten Kugelwellen werden auf einen bildgebenden Detektor beschleunigt. Jeder Ring im enthaltenen Bild spiegelt einen elektronischen Zustand wieder und ergibt als Schnitt durch den Detektor das gezeigte schematische Spektrum.

nach dem PD verschieden stark auf. Die schnellsten Elektronen bilden den äußeren Ring, die langsameren die inneren Ringe. Das erhaltene Bild ist quasi eine Momentaufnahme der Elektronenwolke mit verschiedenen Geschwindigkeitsvektoren. Eine direkte Zuordnung der Ringe zur kinetischen Energie ist nicht möglich. Dafür muss mit einer bekannten Substanz kalibriert werden. Da die Auflösung immer nur für einen kleinen energetischen Bereich

mit einer geringen Überschussenergie ausreichend ist, wird der Ionisations-Laser in kleinen Schritten von 100 meV variiert. Neben der kinetischen Energie der Elektronen enthält das VMI-Bild auch Informationen über die bevorzugte Richtung der Elektronen-Emission, wodurch sich *hotspots* in der horizontalen oder vertikalen Ebene ergeben können. Die Spannungen an den Blenden sind extrem kritisch und müssen sehr konstant gehalten werden. Eine kleine Änderung hat bereits eine große Abweichung im Spektrum zur Folge. Über die Auswirkungen von sicher vorhandenen Oberflächenbelegungen wurde bei der VMI noch nicht berichtet.

### 2.3.5 Einflüsse auf die Auflösung bei der PD-PES

Die Auflösung der Radikal-Anionen TOF-PD-PES kann in der Praxis stark von der theoretisch erreichbaren abweichen. Das Resultat sind z.B. Spektren, in denen der *Origin* mit den Schwingungen verschmilzt oder im Untergrund untergeht und nicht von diesem zu trennen ist. Effekte wie die Coulomb-Wechselwirkungen der Photoelektronen mit den Anionen können zu einer zeitlichen und demnach auch energetischen Verschiebung des Spektrum, sowie Verbreiterung der beobachteten Zustände führen. Demnach kann bei einer zu schlechten PE-Auflösung keine Aussage über die exakte energetische Lage der *Origins* gegeben werden oder die Zustände sind aufgrund des zu schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnisses nicht sichtbar. Die wichtigsten dieser Einflüsse und deren Konsequenzen sollen im Folgenden näher erläutert werden. Bis auf die Einflüsse der Coulomb-Wechselwirkungen und die Orts- und Flugzeitfehler, werden alle anderen Einflüsse als unabhängig angesehen.

- **Sequenz-*hot-bands* und *hot-Bands***

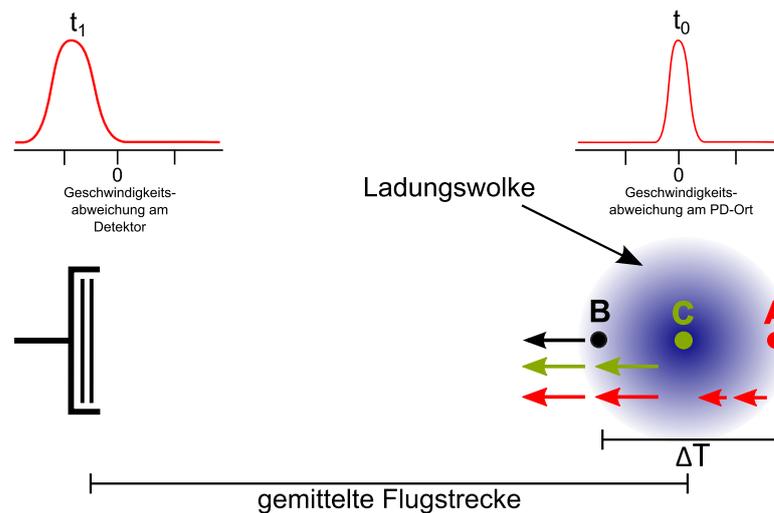
Ist das Radikal-Anion nicht ausreichend schwingungsgekühlt, können die Sequenz-*hot-Bands* oder die *hot-Bands* mit dem *Origin* überlagern und die Interpretation des PD-Spektrums erschweren (siehe Kapitel 2.1.4). Daher ist eine gute Kühlung der Radikal-Anionen unerlässlich. Dies ist für Anionen aromatischer Substanzen wegen den hohen Verdampfungs-Temperaturen und der großen EA, die beim Anlagern eines Elektrons in Wärme umgewandelt wird, besonders schwierig.

- **Die Coulomb-Wechselwirkungen**

Zwei Punktladungen  $Q_1$  und  $Q_2$  in einem Raum mit dem Abstand  $r$  erfahren eine Kraft in Richtung ihrer Verbindungslinie mit der Abstandsabhängigkeit  $r^{-2}$ . Gleiche Ladungen stoßen sich ab; verschiedene ziehen sich an. Befindet sich die Ladung  $Q_1$

in einer Ladungswolke bestehend aus  $n$  Ladungen, wirken  $n$  Ladungen vektoriell auf ihren Verbindungslinien auf die Ladung  $Q_1$ . Die einwirkende Gesamt-Kraft ist nach dem Superpositionsprinzip die vektorielle Summe der Kräfte.

Da die TOF-PD-PES an Radikal-Anionen erfolgt, ist immer auch eine negative Ladungswolke vorhanden. Die Wirkung der Ladungswolke auf die durch das PD freigesetzte Elektron ist nicht ganz einfach. Die *photodetachten* Radikal-Anionen sind nach dem PD neutral. Das Teilchengemisch am PD-Ort nach dem PD besteht daher aus einer Mischung zwischen Neutralteilchen, Radikal-Anionen mit einer gerichteten Geschwindigkeit und Elektronen deren Geschwindigkeitsvektoren meist über den gesamten Raum verteilt sind. Die Detektion der Elektronen erfolgt aber nur in einem sehr kleinen Raumwinkel, welcher rechtwinklig zur Bewegung der Radikal-Anionen-/Neutralteilchenwolke steht.



**Abbildung 2.18:** Der Einfluss der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den nicht-*detachten* Anionen und den freien Elektronen, die zum Zeitpunkt  $T_0$  mit einer sehr kleinen Geschwindigkeitsverteilung starten. Elektronen die am Punkt C starten (Grün), werden mehr beschleunigt als Elektronen, die am Punkt B starten (Schwarz). Elektronen vom Punkt A werden erst gebremst und dann beschleunigt. Dies hat zu einer Erhöhung und Verbreiterung der Geschwindigkeit zu Folge ( $t_1$ ). Weitere Erklärungen siehe Text.

Zusätzlich zu dem Flugzeitunterschied  $\Delta t$  hat dies zur Folge, dass Elektronen die am Punkt A starten (Rot), beim Durchqueren der Ladungswolke erst abgebremst werden und dann wieder beschleunigt werden (siehe Abbildung 2.18). Elektronen die am Punkt B starten (Schwarz), treten weniger in Wechselwirkung und werden in Summe tendenziell beschleunigt, da sie die Ladungswolke hinter sich sehen. die Elek-

tronen, die in der Mitte der Ladungswolke am Punkt C (Grün) entstehen, werden am meisten beschleunigt. Dies hat zur Folge, dass die Elektronen, die mit gleicher kinetischer Energie gestartet sind ( $t_0$ ), nach verlassen der Ladungswolke eine andere und energetisch verteilte kinetische Energie besitzen. Das Resultat ist ein Peak im TOF-Spektrum, welcher zeitlich verschoben (meist zu kürzeren Zeiten) und verbreitert ist ( $T_1$ ). Je nach Größe und Dichte der Ladungswolke, tritt dieser Effekt verschieden stark in Erscheinung. Daher muss ein Kompromiss zwischen genügend Radikal-Anionen am *Detachment*-Ort und ausreichend Signal geschlossen werden. Eine Möglichkeit diesen Effekt tendenziell zu vermeiden, ist die Ladungen, also die Anionen, über einen größeren Raum zu verteilen, so dass die Dichte der Ladungswolke abnimmt. Dies ist jedoch nicht in Flugrichtung des Elektronennachweises sinnvoll, da sonst Wegunterschiede entstehen. In Flugrichtung der Anionen stört eine größere Verteilung die Massenauflösung. Es bleibt nur die Aufweitung längs des Laserstrahls. Zusätzlich wird durch eine Blende die Ausdehnung in der Nachweisrichtung der Elektronen verengt und damit neben den Coulomb-Wechselwirkungen auch die Flugzeitunterschiede aufgrund unterschiedlicher Fluglängen minimiert.

Weitere Informationen sowie mathematische Betrachtungen zu den Coulomb-Wechselwirkungen sind z.B. den Quellen [SHE09], [SEA01] oder [GER07] zu entnehmen.

- **elektrostatische- und magnetische Felder**

Elektronen lassen sich aufgrund ihrer kleinen Masse sehr leicht von elektrostatischen oder magnetischen Feldern ablenken. Sind die Magnetfeldlinien z.B. senkrecht zur Flugbahn der Elektronen, steht der Vektor der Lorentz-Kraft senkrecht auf dem Magnetfeld und dem Geschwindigkeitsvektor <sup>[GER07]</sup>. Die Elektronen verlieren nicht ihre Geschwindigkeit, es ändert sich nur die Richtung des Vektors der Geschwindigkeit und die Elektronen werden abgelenkt. Sind solche Felder auf der Flugstrecke vorhanden, können Elektronen, die unter normalen Umständen nicht den Detektor treffen würden, so abgelenkt werden, dass sie detektiert werden. Ihre Flugbahn ähnelt dann einer Kreisbahn. Diese Elektronen haben eine längere effektive Flugstrecke und kommen im Vergleich zu Elektronen derselben kinetischen Energie, welche den Detektor ohne Ablenkung treffen würden, später an. Dies führt je nach Situation zu einer Verschiebung (nur krumm fliegende Elektronen werden nachgewiesen) oder einer Verbreiterung (sowohl gerade als auch krumm fliegende Elektronen werden detektiert). Daher ist eine perfekte Abschirmung der Flugstrecke vor elektrostatischen oder magnetischen Felder von entscheidender Bedeutung und kann mittels eines  $\mu$ -

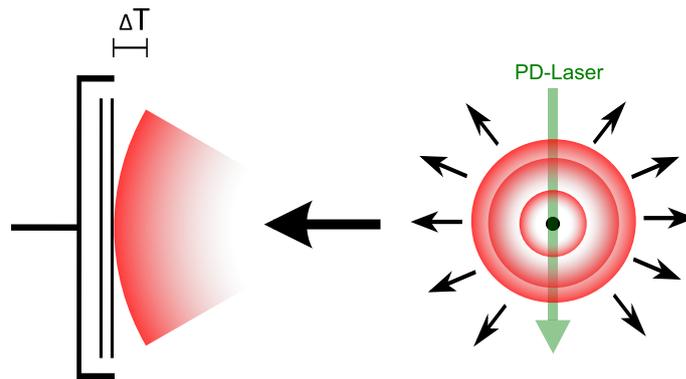
Metall-Mantels geschehen.

Ein weiterer Fehler kann durch die nicht perfekte Abschirmung der elektrischen Felder des Detektors entstehen. An der Vorderseite der ersten MCP wird eine positive Spannung angelegt, damit die Elektronen beschleunigt werden. Dies dient einer höheren Nachweiseffizienz für Elektronen. Bei nur einem Abschirmgitter kommt es zu Felddurchgriffen, die wie eine Linse (Trichter) wirken. Die verschiedenen auftretenden Weglängen resultieren in Flugzeitunterschieden. Da der Trichter für Elektronen kleiner kinetischer Energie größer als für hochenergetische Elektronen ist, betrifft dies besonders die niederenergetischen Elektronen. Dies führt zu einer nicht linearen zeitlichen Verbreiterung der Peaks im Bereich der besten Auflösung (Elektronen kleiner kinetischer Energie). Daher werden von uns Einzelteilchen-Detektoren immer mit einem oder mehreren feinmaschigen Gold- oder Kupfer-Gittern abgeschirmt. Die Feldlinien werden so gestoppt und treten nur noch schwach kissenförmig aus den Öffnungen des Gitters heraus. Der Abschirmfaktor pro Gitter beträgt typischer Weise  $1/100$ .

- **Orts- und Flugzeitfehler**

Starten zwei Elektronen gleicher kinetischer Energie an verschiedenen Orten innerhalb des *Detachment*-Orts, kommen sie aufgrund der unterschiedlichen Flugstrecken zu verschiedenen Zeiten am Detektor an (siehe  $\Delta T$  in Abbildung 2.18). Da die Größe des *Detachment*-Orts maßgeblich vom Überlappvolumen des Lasers und der Anionenwolke abhängt, wird der Laser fokussiert. Der *Detachment*-Ort entspricht dann der Fokusgröße des Lasers aber maximal der Schlitzbreite die den Anionenstrahl formt. Somit können Flugzeitunterschiede, bedingt durch unterschiedliche Flugstrecken, vernachlässigt werden. Ist die Größe des Lasers am *detachment*-Ort deutlich kleiner als die Radikal-Anionen-Wolke, können nicht alle Radikal-Anionen *photodetacht* werden, die Auflösung kann aber dennoch von den Coulomb-Wechselwirkungen beeinflusst werden. Auch in diesem Fall ist das Auffächern der Ladungswolke in der Achse parallel zur Laserausbreitung und das Zusammenstauchen in der anderen Achse von Vorteil (siehe Coulomb-Wechselwirkungen). Im besten Fall haben alle Radikal-Anionen die Möglichkeit *photodetacht* zu werden.

Nach dem PD bewegen sich die Elektronen mit ihrer jeweiligen kinetischen Energie kugelförmig über den gesamten Raum (siehe Abbildung 2.19). Wenn die Wellenfront (Rot) den Detektor trifft, kommt es auf Grund der Planarität des Detektors, welche



**Abbildung 2.19:** Die Flugzeitfehler am Detektor. Nach dem PD fliegen die Elektronen in alle Raumrichtungen. Die Wellenfront, welche den Detektor trifft, verursacht auf Grund der planaren MCPs einen Flugzeitunterschied bei Elektronen gleicher kinetischer Energie

durch die MCPs bedingten ist, zu weiteren Flugzeitunterschieden. Elektronen die den oberen bzw. unteren Rand des Detektors treffen, haben eine längere Flugstrecke als Elektronen, die den Detektor in der Mitte treffen. Daher darf die Größe des Detektors ein bestimmtes Maß nicht überschreiten. Eine Möglichkeit einen Detektor mit einer größeren Fläche zu realisieren wäre ein gebogener Detektor, welcher der Krümmung der Wellenfront entspricht. Dies ist technisch aber nur mit sehr viel Aufwand realisierbar.

- **Laserpulsdauer**

Die Laserpulsdauer beeinflusst maßgeblich die Auflösung, da während der gesamten Pulsdauer das PD erfolgt. Hat der Laser eine Pulsdauer von z.B. 10 ns, kann die minimale Peakbreite im Flugzeitspektrum auch nur 10 ns betragen. Ist sie hingegen bei 1 ns, ist der Peak, wenn keine anderen Einflüsse vorliegen, im Flugzeitspektrum um den Faktor 10 schmaler. Sind alle anderen Effekte vernachlässigbar, hängt die Auflösung nur von der Laserpulsdauer ab. Es macht also Sinn, diesen so kurz wie möglich zu machen. Wir haben ihn von 10 ns erst auf 4 ns und dann auf 1 ns verkürzt (siehe Kapitel 3.4).

- **Der Detektor**

Die Auflösung eines Einzelteilchen-Detektors hängt von der Anzahl und Art verwendeten MCPs, der generellen Konstruktion des Detektors, der Hochspannungs-Beschaltung und der Einkopplung des Signals in das Kabel ab. Werden sehr dicke MCPs mit einem kleinen Kippwinkel der Kanäle zur Flugrichtung der nachzuweisenden Teilchen verwendet, können die Elektronen die Kanalwand in verschiedenen

Tiefen des Kanals treffen. Dies führt zu unterschiedlichen Passierzeiten und Signalhöhen. Daher muss ein Kompromiss zwischen der Plattendicke, Winkel der Kanäle und Verstärkungsfaktor gefunden werden.

Wird die Beschaltung so gewählt, dass zwischen den MCPs und zwischen letzter MCP und Auffangelektrode (Anode) eine Beschleunigungsspannung anliegt, werden weitere Flugzeitfehler reduziert.

Die auf die Anode auftreffenden Elektronen erzeugen einen extrem hochfrequenten elektrischen Strom, der zwingend mit einem Wellenwiderstand von  $50\Omega$  ausgekoppelt werden muss, da die Kapazität zwischen Anode und Masseblende der Kapazität im Kabel entsprechen muss. Werden diese Punkte nicht eingehalten, kommt es bei der Einkopplung des Signals ins Kabel und bei der Auskopplung des Signals zu erheblichen Störungen. Dies können z.B. ein *jitter* des Signals und dadurch die zeitliche Verbreiterung des eigentlich kurzen Signal sein.

Die Hard- und Software, die das Spektrum aufnehmen, müssen die geforderte Auflösung bereitstellen. Dem Messprogramm, welches während dieser Dissertation verwendet wurde, war ein *constant-fraction*-Diskriminator vorgeschaltet, der eine minimale Pulsbreite von 2ns besitzt und somit die Auflösung im Flugzeitspektrum auf 2ns limitiert. Ein zu großer Aufbau des Detektors kann zu langen Passierzeiten der Elektronen führen und wirkt sich negativ auf die Auflösung aus. Wie unter dem Punkt „elektrostatische- und magnetische Felder“ beschrieben, ist auch die Abschirmung des Detektors unerlässlich.

- **Der Anregungsquerschnitt**

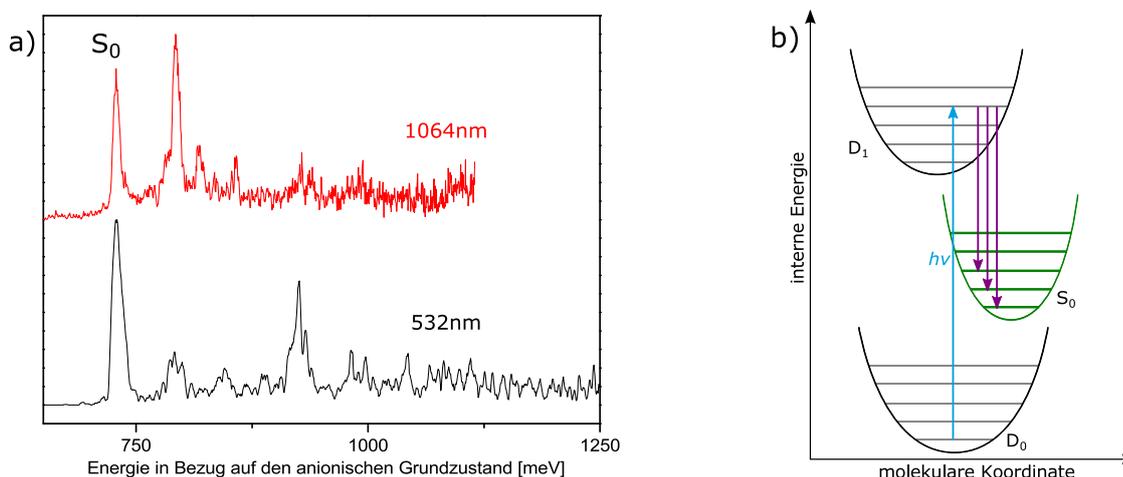
Der Anregungsquerschnitt (auch *cross-section*) ist vom Molekül und der Photonenenergie abhängig und kann als effektive Fläche der Anregung in  $[cm^2]$  angesehen werden. Typische Werte sind  $10^{-15} cm^2$ . Ist der *cross-section* eines Moleküls klein, werden bei gleicher Photonenzahl im Laserpuls weniger Elektronen *photodetacht*. Im Normalfall erhöht dies nur die Messdauer. Liegt die Wellenlänge aber weit im UV, gibt es einen Untergrund durch die Ionisation von Restgasteilchen oder dem Herauslösen von Elektronen aus der Wand des Flugrohrs. In diesem Fall kann eine geringe Elektronenzahl aus dem Probenmolekül, verursacht durch einen kleinen *cross-section*, zu einem schlechten Signal zu Rausch Verhältnis führen.

### 2.3.6 Angeregte Anionen - Zustände

In Radikal-Anionen großer molekularer  $\pi$ -Systeme ist die zusätzliche Ladung gut verteilt. Als Folge ist die Geometrie des Anions ähnlich der von  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_1$  (siehe Kapitel 2.1.3).

Das PD von großen aromatischen Radikal-Anionen läuft also im Normalfall mit keiner großen geometrischen Änderung zum neutralen Molekül ab. In diesem Fall ist der  $0 \rightarrow 0$ -Übergang der intensivste Peak. Bei manchen *detachment*-Wellenlängen trifft dies nicht zu und das Spektrum weicht stark von den erwarteten Frank-Condon-Faktoren ab.

Abbildung 2.20 a) zeigt den neutralen Grundzustand von Xanthon. Beim PD mit einer



**Abbildung 2.20:** a) Der neutrale Grundzustand  $S_0$  vom Xanthon, gemessen mit den PD-Wellenlängen 1064nm (Rot) und 532nm (Schwarz). Bei der PD-Wellenlänge von 1064nm tritt die erste sichtbare Schwingung durch die resonante Anregung in einen Anionen angeregten Zustand bevorzugt in Erscheinung. Bei der PD-Wellenlänge von 532nm ist offensichtlich keine resonante Anregung mehr möglich und der *Origin* ist wieder der intensivste Peak (normale Frank-Condon Faktoren).

b) Das Schema der resonanten Anregung vom anionischen Grundzustand  $D_0$  in den anionenangeregten Zustand  $D_1$ . Nach der Anregung folgt das schnelle *autodetachment* eines Elektrons. Da der angeregte Zustand geometrisch verschoben ist bzw. zufällig mit der PD-Wellenlänge eine Schwingung getroffen wird und somit die Frank-Condon-Faktoren anders sind als von  $D_0$  zu  $S_0$ , werden manche Schwingungen dann bevorzugt populiert.

Wellenlänge von 532 nm entsprechen die Frank-Condon-Faktoren den Erwartungen. Der *Origin* ist der intensivste Peak, gefolgt von einer kleinen Anzahl an Schwingungen. Erfolgt das PD hingegen mit einer Wellenlänge von 1064 nm, ist die erste Schwingung am intensivsten und der *Origin* verliert an Intensität. Da in diesem Energiebereich kein anderer elektronischer Zustand liegt und die Abstände zwischen *Origin* und Schwingungen dem Muster der Schwingungsanregung bei dem PD mit 532 nm folgt, muss der zweite Peak eine Schwingung von  $S_0$  sein.

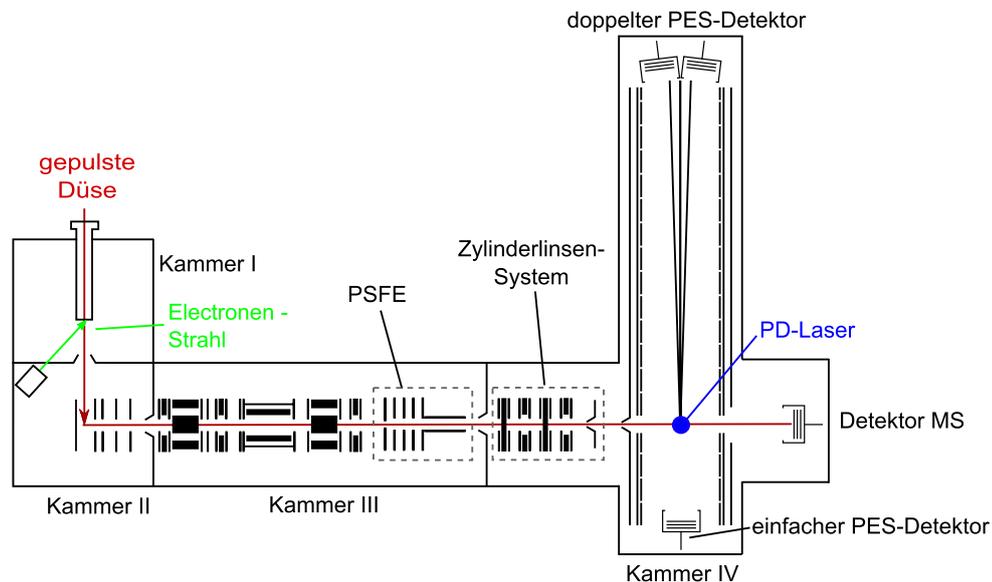
Der Grund für die Modulation der Schwingungen ist die Anregung in einen angeregten Anionen-Zustand, gefolgt von der spontanen Emission eines Elektrons (siehe Abbildung 2.20 b)). Die Anregung erfolgt resonant und ist deshalb gegenüber der Anregung ins Kon-

tinuum stärker. Da der Anionen angeregte Zustand energetisch über der *detachment*-Schwelle liegt, erfolgt das Emittieren eines Elektrons relativ schnell (typ. ps). Da dieser angeregte Anionen-Zustand oft geometrisch verschoben ist oder zufällig Schwingungszustände in ihm angeregt werden, ändern sich die Frank-Condon-Faktoren. Man erkennt das resonante PD nur daran, dass es keinen guten Wellenfunktions-Überlapp zum *Origin* des neutralen Grundzustandes gibt. Der Überlapp der Wellenfunktion zur modulierten Schwingung ist größer. Da resonante Anregungen immer einen höheren *cross-section* als Kontinuums-Übergänge haben, treten die durch den besseren Wellenfunktions-Überlapp bevorzugten Schwingungen in den Vordergrund. Wird die PD-Wellenlänge erheblich geändert, kann mit etwas Glück keine resonante Anregung in den Anionen angeregten Zustand mehr erfolgen und das Spektrum entspricht wieder den erwarteten Frank-Condon-Faktoren.



### 3 Apparativer Aufbau

Der apparative Aufbau besteht aus einem Radikal-Anionen Massenspektrometer, einem Elektronenspektrometer, einem modifizierten, dioden-gepumpten Nd:YAG Laser-System, einem Teilchendetektor und der Auswerteelektronik. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des Spektrometers.



**Abbildung 3.1:** Apparativer Aufbau des Experiments, bestehend aus vier Vakuumkammern. Kammer I: schnell gepulstes Hochdruck-Einlasssystem, Kammer II: Abzugseinheit und Elektronenkanone, Kammer III: Massenspektrometer mit PSFE und Kammer IV: Zylinderlinsen-System und Elektronenspektrometer. Entnommen und modifiziert aus [VOG12].

In Kammer I befindet sich das schnell gepulste Hochdruck-Einlasssystem zur Erzeugung schwingungsgekühlter Radikal-Anionen. Das Massenspektrometer beginnt mit der Abzugseinheit in Kammer II und endet in Kammer IV mit dem Radikal-Anionen-Detektor. In Kammer III befinden sich strahlformende Elemente wie Einzel-Linsen und Ablenk-Quadrupole sowie die PSFE. Kammer IV beinhaltet das Zylinderlinsen-System, das Elektronen - Spektrometer und den Elektronen-Detektor.

Das Ziel der Unterteilung in verschiedene Kammern, die nur durch kleine Öffnungen verbunden sind, ist eine schrittweise Druckreduzierung von  $5 \cdot 10^{-5}$ mbar auf  $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Zwischen den Kammern II und III sowie III und IV befinden sich Ventile zum Abschotten der Kammern nach der Messung. Dadurch können unabhängig voneinander einzelne Kammern auch für Modifikationen oder Reparaturen belüftet werden, ohne das gesamte Hochvakuum-System herunter fahren zu müssen. Das Ventil zwischen Kammer II und III ermöglicht z.B. das Abschalten des Einlasssystems und den Wechsel der Probe in der Düse.

Das Hochvakuumssystem wird mit Turbomolekular-Pumpen und in Kammer IV zusätzlich mit Cryo-Pumpen betrieben. Aufgrund des hohen Gaseinlasses wird zusätzlich zu den normalen Vorpumpen im Messbetrieb eine weitere Vorpumpe an den Kammern I und II zugeschaltet.

Die gesamte Anlage wird mit einer Wiederholrate von 10Hz betrieben und die zeitlichen Delays von Delaygeneratoren der Marke *Stanford Research* Modell Nr. DG645 und DG535 gesteuert. Durch den Austausch des Pump-Lasers für die Elektronenkanone wäre auch der Betrieb bei 20Hz möglich. Der jetzige Pump-Laser ist aber leider nur für den Betrieb bei 10Hz ausgelegt.

Im Zuge dieser Dissertation wurde der bestehende Aufbau mit dem Ziel der bestmöglichen Auflösung des Elektronen-Spektrometers stetig weiterentwickelt. Die zielführenden Modifikationen waren:

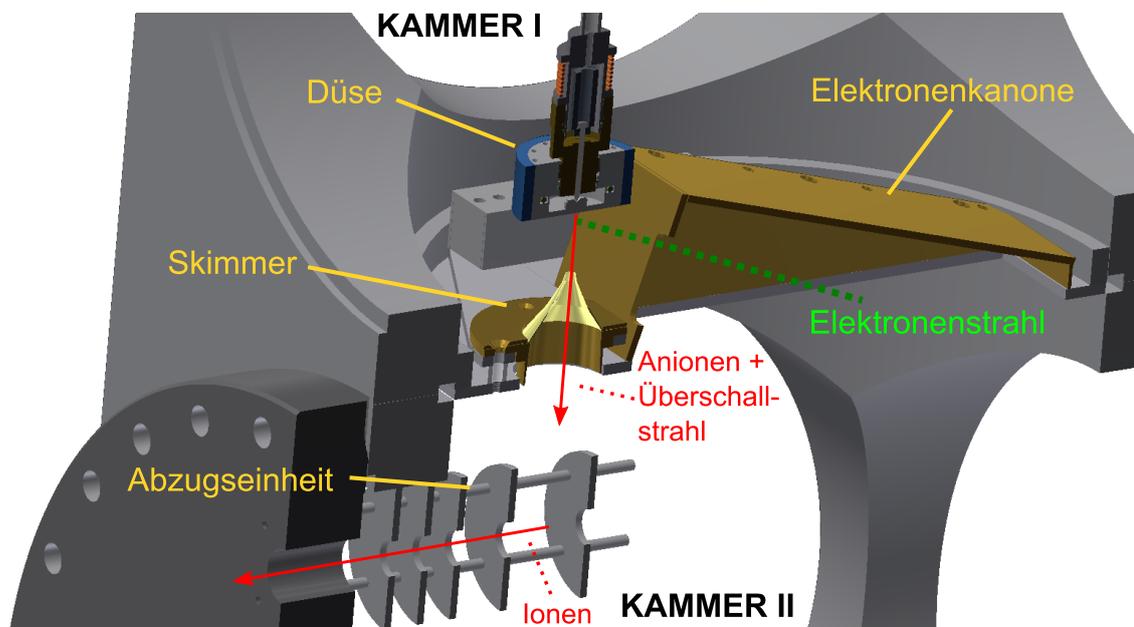
- Die Entwicklung eines schnell gepulsten Hochdruck-Einlasssystems,
- die Erhöhung der MS-Auflösung durch den Einbau der *post-source-focussing*-Einheit (PSFE),
- die Optimierung des Strahls für das PD durch die Zylinderlinsen im MS,
- der Aufbau eines *ps*-Laser Systems und
- die Entwicklung eines schnellen Elektronen-Detektors.

Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten des apparativen Aufbaus genauer beschrieben und auf die erfolgte Entwicklung eingegangen.

### 3.1 Das Einlasssystem

Für die Untersuchung der neutralen Zustände eines Moleküls werden schwingungsgekühlte Radikal-Anionen benötigt. Die Probenmoleküle werden durch die thermische Sublimation neutraler Moleküle in die Gasphase gebracht. Durch die Anlagerung niederenergetischer Elektronen und der anschließenden Kühlung im Überschallstrahl werden daraus kalte Radikal-Anionen erzeugt.

Das Einlasssystem befindet sich in Kammer I und ist in Abbildung 3.2 dargestellt. In einer modifizierten *General Valve*<sup>®</sup> Düse werden die festen oder flüssigen Proben verdampft und mit 10Hz unter 30Bar Argon koexpandiert. Die Heizung des Probenreservoirs erfolgt mit einer Extruderheizung, die von der Firma *Mickenhagen* aus Lüdenscheid angefertigt wurde. Sie ist bifilar gewickelt um störende Magnetfelder zu unterdrücken.



**Abbildung 3.2:** Schnitt durch das Einlasssystem, welches sich in Kammer I und II befindet. Die schnell gepulste Hochdruckdüse ist über dem geheizten *Skimmer* positioniert. Die nicht dargestellte Elektronenkanone befindet sich in einem abgeschirmten Gehäuse mit Zugriff zu Kammer II. Unterhalb des *Skimmers* befindet sich der Startpunkt des Massenspektrometers mit der gepulsten Abzugseinheit.

Am Düsenaustritt erfolgt die Anlagerung niederenergetischer Sekundär-Elektronen durch die in Kammer II befindliche Elektronenkanone. Sie besteht aus einem fünffach MCP-*stack*, einem Ablenk-Quadrupol und einer Einzel-Linse und wird durch die 4. Harmonische eines Nd:YAG-Lasers gepumpt<sup>[JSC98]</sup>. Durch die Expansion ins Vakuum entsteht ein Überschallstrahl in dem die entstandenen Radikal-Anionen schwingungs- und rotationsgekühlt wer-

den. Der *Skimmer* separiert die kältesten Radikal-Anionen aus der Mitte des Überschallstrahls und leitet diese in die Abzugseinheit des MS. Der *Skimmer* dient zusätzlich als Druckreduzierstufe zu Kammer II. Um die Deposition nichtleitender Molekülschichten auf den Skimmer und damit Oberflächenaufladungen und die Störung des Überschallstrahls zu verhindern, wird der *Skimmer* über zwei bifilar gewickelte Heizungen geheizt. Die Anlagerung von Probenmolekülen auf dem *Skimmer* und die dann mögliche Aufladung würde die Anionen im neutralen Strahl beschleunigen. Durch die resultierenden niederenergetischen Stöße würde eine Aufheizung stattfinden.

In der gepulsten Abzugseinheit des MS beschleunigen die gepulsten elektrischen Felder die Radikal-Anionen auf die Flugstrecke. Die drei folgenden Blenden dienen der örtlichen Fokussierung.

#### 3.1.1 Die schnell gepulste heizbare Hochdruckgasdüse

Für die gepulste Anionenerzeugung ist eine möglichst hohe Teilchendichte von Probenmolekülen und eine möglichst hohe Teilchendichte von Trägergas wünschenswert. Gleichzeitig sollten sich die ausströmenden Teilchen stoßfrei bewegen können. Das geht nur, wenn der Druck in Kammer I vom letzten Zyklus wieder ausgepumpt wurde. Damit dies mit Kostengünstigen und nicht zu großen Vakuumpumpen geht, muss die eingelassene Gasmenge klein sein.

Die Standard *General Valve*<sup>®</sup>-Düse besitzt eine lange Pulsdauer und eine flache zeitliche Anstiegsflanke. Da genau das Gegenteil gewünscht ist, wurde die Düse in der Vergangenheit bereits weiterentwickelt. Durch die Reduzierung der Wicklungen des Elektromagnets an der Düse und die Entwicklung eines Hochstrompulsers werden nun sehr kurze Pulse mit einer sehr steilen Anstiegsflanke erreicht. Der Trick besteht darin, die Selbstinduktion der Spule ( $\propto N^2$ , mit  $N$  Wicklungszahlen) klein zu machen, so dass der Magnetfeldpuls kurz und stark wird. Er zwingt diese Zeitcharakteristik dann dem mechanischen System auf. Die Entwicklung erfolgte im Rahmen der Bachelorarbeit von Suzan Balci und stand unter der Anleitung von Paul Konieczny und mir. Die Ergebnisse sind den Quellen [BAL12] und [VOS13] zu entnehmen.

Der Elektromagnet ist aber empfindlich gegenüber thermischer Belastung (Isolation der Wicklung; Lack). Damit die thermische Desorption auch bei höheren Temperaturen erfolgen kann, entwickelte Dr. F. Vogeler das Vespel<sup>®</sup>-Distanzstück. Es erzeugt einen thermischen Gradienten und schützt den Elektromagnet vor der Überhitzung<sup>[VOG12]</sup>. Da der neu entwickelte Elektromagnet durch die hohen Ströme selbst schon Temperaturen von bis zu 120°C erreicht und sich damit langfristig selbst zerstören würde, wurde eine zusätzliche

Wasserkühlung des Elektromagneten im Hochvakuum implementiert<sup>[VOS13]</sup>.

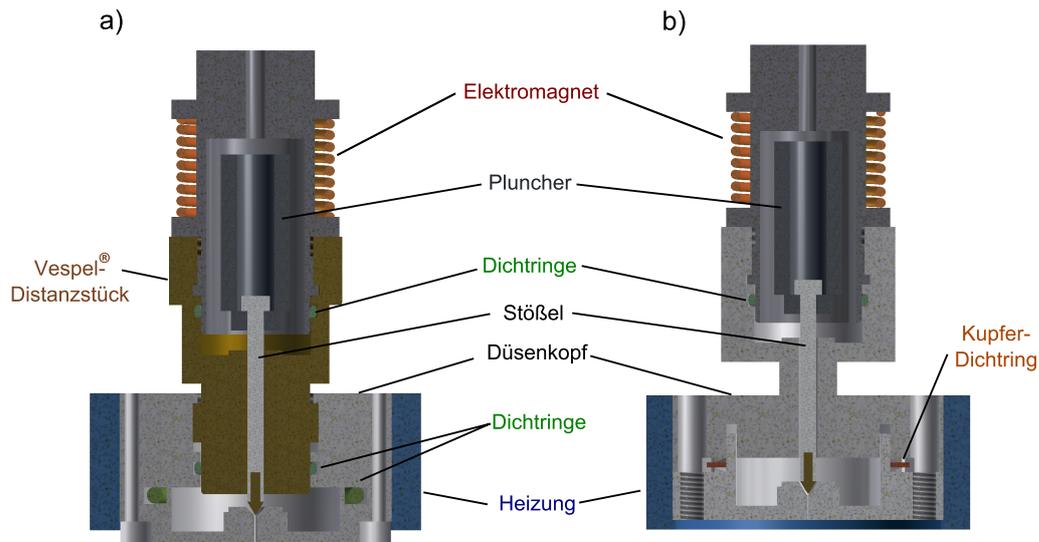
Durch den Einbau des Vespel<sup>®</sup>-Distanzstückes war die Verlängerung des Stößel nötig. Dr. F. Vogeler entwickelte einen Aluminium-Stößel mit einem Vespel<sup>®</sup>-Einsatz (siehe Abbildung 3.3 a))<sup>[VOG12]</sup>. Dieser war nach der Abnutzung des Vespel<sup>®</sup>-Einsatzes oder Verbiegen des Aluminiums nicht mehr zu gebrauchen und musste ausgetauscht werden. Daher wurde ein neuer Stößel entwickelt (siehe Abbildung 3.3 b)), der stabiler ist und den Austausch des Vespels<sup>®</sup> ermöglicht.



**Abbildung 3.3:** Die verlängerten Stößel zum Ausgleich des größeren Abstandes zum Elektromagnet durch das Vespel<sup>®</sup>-Distanzstück. **a)** Aluminium-Stößel mit Vespel<sup>®</sup>-Einsatz und **b)** Titan-Stößel mit Vespel<sup>®</sup>-Kappe

Der neue Stößel besteht aus Titan und besitzt nur eine Vespel<sup>®</sup>-Kappe. Titan besitzt im Gegensatz zu Aluminium den Vorteil, bei vergleichbarer Masse stabiler gegenüber Verformung zu sein. Sobald die Vespel<sup>®</sup>-Kappe abgenutzt ist, kann diese ausgetauscht werden und erfordert somit nicht den Austausch des gesamten Stößels. Das Einstellen der Düse nimmt nach diesem Umbau nun weniger Zeit in Anspruch und die Betriebszeit hat sich um ein Vielfaches verlängert. Auch die Reproduzierbarkeit der zeitlichen Öffnungscharakteristik nach dem Befüllen oder Säubern und dem Einstellen der Düse hat sich durch die verminderte Abnutzung deutlich verbessert.

Die neuen Erkenntnisse zum Zusammenspiel zwischen bestmöglicher Kühlung und dem Druck des Argon-Trärgases, sowie der Oberfläche der Probe im Düsenkopf, der Desorptionstemperatur und der Anzahl an erzeugten Radikal-Anionen wurde zum Anlass genommen, einen neuen Düsenkopf zu entwickeln. Der neu entwickelte Elektromagnet bot dank der kurzen Pulse und der steilen Anstiegsflanke bereits die ideale Voraussetzung für eine Druckerhöhung auf 30 Bar Argon. Um trotzdem die neutralen Probenmoleküle in der Gasphase und als Folge die Anzahl an erzeugten Radikal-Anionen zu erhöhen, war die Vergrößerung des Probenvolumens im Düsenkopf erforderlich. Aus herstellungstechnischen Gründen war dies nur mit der Konstruktion eines zweigeteilten Düsenkopfes möglich. Abbildung 3.4 a) zeigt den neuen Düsenkopf aus V4A-Stahl mit einem größerem Probenvolumen. Die Dichtung des Düsenkopfes erfolgt mit Fluorkarbon-Kautschuk (FKM) Dichtringen und die Verbindung der Düsenkopfteile mit 12 M2 V4A-Schrauben. Die Düse wird standardmäßig mit einem Druck von 30Bar Argon betrieben.



**Abbildung 3.4:** Die zwei Versionen der schnell gepulsten Hochdruckdüsen. In beiden Systemen wird der Stößel durch den *Pluncher* und den Elektromagnet angehoben, wodurch der Düsenauslass frei gegeben wird. **a)** Die Niedrigtemperatur-Düse für den Betrieb bis  $200^{\circ}\text{C}$  mit vergrößertem Probenvolumen, Vespel<sup>®</sup>-Distanzstück und FKM-Dichtringen, **b)** Die Hochtemperatur-Düse für den Betrieb ab  $200^{\circ}\text{C}$  mit vergrößertem Probenvolumen und Kupferdichtung.

In der Praxis stellte sich heraus, dass auch mit speziellen Hochtemperatur-Dichtringen ab einer Desorptionstemperatur von  $250^{\circ}\text{C}$  die Zersetzung der Dichtringe oder des Vespel<sup>®</sup>-Distanzstücks erfolgte. Ist das entstehende Leck zu groß, ist durch den hohen Gaseinlass bei 30Bar Argon die Zerstörung der Turbomolekular-Pumpen und der Elektronik sowie der Detektoren durch Überschläge in der Anlage zu 100% gegeben. Um trotzdem Moleküle mit einer Sublimationstemperatur  $> 250^{\circ}\text{C}$  messen zu können, wurde weiterhin ein neuer Hochtemperatur-Düsenkopf entwickelt, der trotzdem die Vorteile des vergrößerten Probenvolumens besitzt (siehe Abbildung 3.4 b)). Dazu musste eine alternative Dichtung des Düsenkopfes gefunden werden, die temperaturbeständiger ist und das Vespel<sup>®</sup>-Distanzstück ersetzt werden. Wie Wahl fiel auf eine CF-Dichtung, die mit 12 M3 V4A-Stauben gequetscht wird. Um das Vespel<sup>®</sup>-Distanzstück zu ersetzen wurde der Deckel des Düsenkopfes verlängert. Eine Verjüngung am Ende des Probenreservoirs ermöglicht dabei einen Temperaturgradienten zum Elektromagnet. Dies schützt den Elektromagnet und die einzig verbliebene FKM-Dichtung zwischen der Verlängerung des Düsenkopfes und des Elektromagnet vor Überhitzung und folglich vor der Zerstörung. Auf diese Weise können nun auch Substanzen vermessen werden, die eine Sublimationstemperatur  $> 250^{\circ}\text{C}$  besitzen.

## 3.2 Das TOF-Massenspektrometer

Die Massenselektion erfolgt mit einem modifizierten<sup>[WEI89]</sup> Wiley-McLaren Flugzeit-Massenspektrometer. Die in Kammer I erzeugten Radikal-Anionen werden durch den *Skimmer* aus der Expansion herausgeschält und die Ionen nach Erreichen der Mitte der Blenden gepulst (siehe Abbildung 3.2). Zur Korrektur 1. Ordnung erfolgt die Beschleunigung der Radikal-Anionen in einem zweistufigen Beschleunigungsfeld. Typischerweise ist das erste Feld schwach, damit der  $\Delta x$ -Fehler keinen großen  $\Delta E$ -Fehler macht und das zweite Feld stark. Die Einfluss der örtlichen Verteilung der Radikal-Anionen in der Abzugseinheit auf die Flugzeit wird damit kompensiert und Radikal-Anionen mit unterschiedlichen Startpositionen kommen nahezu zur selben Zeit am Detektor an. Da bei uns aber die  $\Delta x$ -Verteilung der Anionen extrem groß ist, sind solche Maßnahmen nicht mehr ausreichend. Die  $\Delta x$ -Verteilung von etwa 10 mm resultiert dann in Energieunterschieden der Ionen von 30-50 eV bei 250 eV Sollenergie. Um den Einfluss der unterschiedlichen kinetischen Energien für Anionen einer Masse dennoch weiter zu reduzieren, erfolgt während dem Beschleunigen durch die ersten zwei Blenden das *ion-source-pulse-focussing*. Dazu wird an drei weiteren Blenden ein abfallender elektrischer Puls angelegt und die Auflösung weiter erhöht<sup>[VOG09]</sup>.

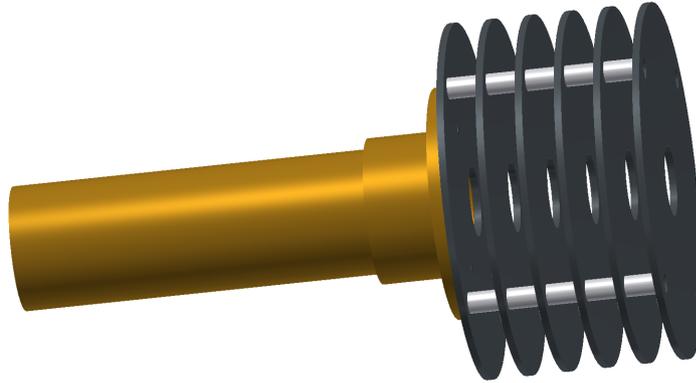
Nachfolgende Einzel-Linsen und Ablenk-Quadrupole dienen der Formung des Strahls und der Kompensation der Quergeschwindigkeit, die durch das senkrecht angeordnete Einlasssystem bedingt ist. Selbst diese Maßnahme ist nicht ausreichend, um die Ionenwolke in Flugrichtung klein zu bekommen. Dies ist aber für das Abschießen der Ionen durch den Laser bzw. die Massenauflösung unabdingbar.

### 3.2.1 Die *post-source-focussing* Einheit (PSFE)

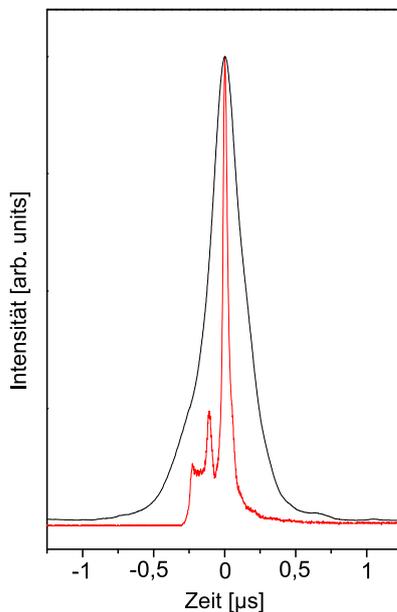
Zur weiteren Erhöhung der Massenauflösung wurde eine PSFE<sup>[KIN89]</sup> implementiert. Die Radikal-Anionen werden auf der Flugstrecke je nach Ankunftszeit nachbeschleunigt und so zeitlich auf den Detektor fokussiert. Langsame Anionen kommen später und erfahren eine stärkere Beschleunigung. Eventuelle Flugzeitunterschiede einer Masse werden so ausgeglichen und die Auflösung des MS weiter erhöht.

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Aufbau der PSFE. Sechs Blenden erzeugen ein homogen abfallendes Feld, in dem die Radikal-Anionen nachbeschleunigt werden. Das Feld wird eingeschaltet sobald die Ionenwolke zwischen den Blenden der PSFE ist. Befinden sie sich im nachfolgenden Flugrohr, wird das Feld wieder abgeschaltet. Alle Radikal-Anionen

sehen das selbe Feld aber nachhinkende Ionen werden wegen des längeren Weges im Feld zu höheren Energien beschleunigt. Da die Nachbeschleunigung gepulst geschieht, kann sie immer nur für den kleinen Massenbereich erfolgen, der sich während des Einschaltens des Pulses in den Blenden befindet.



**Abbildung 3.5:** Die *post-source-focussing*-Einheit. An den sechs Blenden wird ein gepulstes, homogen abfallendes Feld angelegt, das im folgenden Flugrohr abgeschaltet wird um das erneute Abbremsen oder Beschleunigen der Radikal-Anionen zu verhindern.



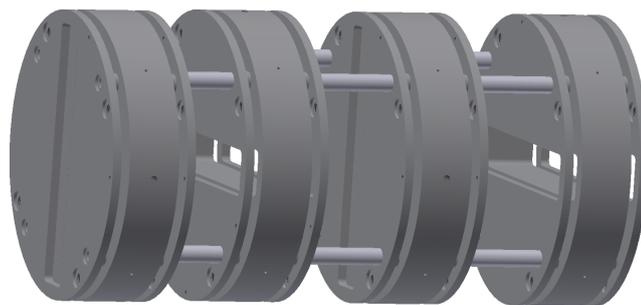
**Abbildung 3.6:** Vergleich der Massenpeaks mit und ohne PSFE. Die Peakbreite ist von 500ns auf ca. 80ns verringert. Die Signale wurden auf 0 und 1 normiert. Die Teilchenzahl ist dabei gleich geblieben. Die zwei Peaks vor dem eigentlichen Massenpeak kommen vom Elektronenausschlag aus den Abschirmgittern des Detektors.

Abbildung 3.6 zeigt den Vorher Nachher Vergleich. Die Peakbreite ist von 500ns auf unter 80 ns verringert. Die Peaks wurden auf 0 und 1 normiert, weshalb das Spektrum nicht die tatsächlichen Größenverhältnisse wieder spiegelt. Die Anzahl an Teilchen ist nahezu

gleich geblieben. Da sich nun die Ausdehnung der Anionenwolke verringert hat, sind mehr Anionen in einem kleineren Volumen. Für die Messung von PE-Spektren hat dies den Vorteil, dass nun mehr Anionen mit einem Schuss getroffen werden können, da die Länge der Anionenwolke in Flugrichtung nun etwa dem Laserfokus entspricht. Auf das Spektrum hat dies aber wiederum einen entscheidenden Nachteil. Durch die höhere Anionendichte nehmen die Coulomb-Wechselwirkungen zu. Es kommt zur zeitlichen Verbreiterung der Peaks und folglich auch zur energetischen Verschiebung dieser. Dieser Effekt variiert stark mit der Anzahl an Anionen. Die Anionendichte ist nicht bei jedem Schuss gleich, was die Situation noch verschlimmert und bei jedem Schuss andere Umstände herrschen. Diese Situation ist aber untragbar. Daher wurde, wie im folgenden Kapitel beschrieben, ein Zylinderlinsen-Stack entwickelt, um diesem Effekt entgegen zu wirken aber trotzdem noch die Vorteile der PSFE zu nutzen. Die Anionenwolke wird in der einen Achse aufgefächert und in der anderen Achse eingengt. Dadurch sind die Anionen über ein größeres Volumen verteilt und die Coulomb-Wechselwirkung haben keinen negativen Effekt mehr auf die Auflösung des PES.

### 3.2.2 Das Zylinderlinsensystem

Die Entwicklung und Konstruktion des Zylinderlinsen-Systems erfolgte unter der Anleitung von Paul Konieczny und mir im Rahmen der Bachelorarbeit von Mathias Flink<sup>[FL14]</sup>.

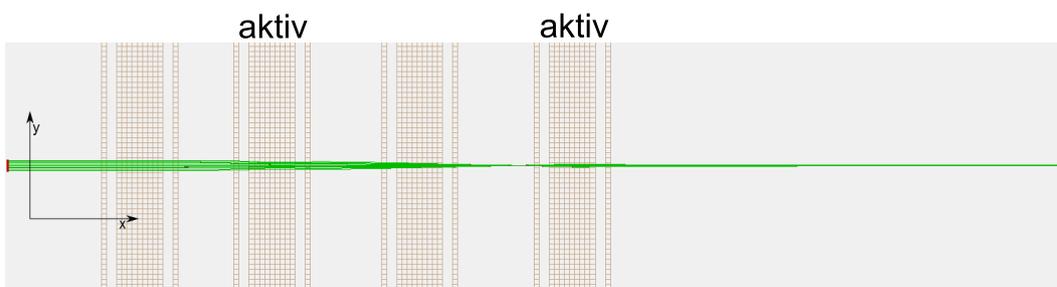


**Abbildung 3.7:** Das Zylinderlinsen-System bestehend aus zwei waagerechten und zwei senkrechten schlitzförmigen Einzel-Linsen. Der zentrosymmetrische Radikal-Anionen-Strahl wird in der horizontalen Ebene eingengt und in der vertikalen Ebene aufgefächert. Die *sheet*-Form des Radikal-Anionen-Strahls reduziert die Einflüsse der Coulomb-Wechselwirkungen.

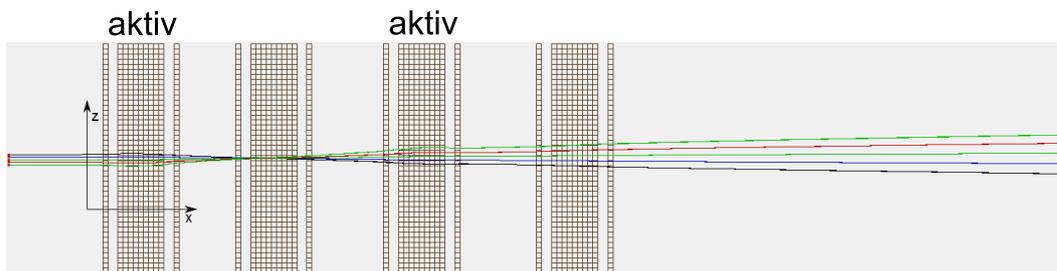
Zur Minimierung der Coulomb-Einflüsse und der Flugzeitunterschiede und die dadurch bedingte Verbreiterung und Verschiebung der Peaks im PES, ist die Form der Radikal-

Anionenwolke am *detachment*-Ort von entscheidender Bedeutung. Im idealen Fall ähnelt sie einem dünnen Steifen Papier, der hoch (Richtung des Lasers) aber schmal (Richtung der Anionenflugbahn) und sehr dünn (Richtung des Detektors) ist. Die Radikal-Anionen sind über einen großen Raum verteilt und die gegenseitige Beeinflussung durch die Coulomb-Wechselwirkungen wird minimiert. In der Flugrichtung zum Photoelektronen-Detektor ist die Ausdehnung klein und somit sind die Flugzeitunterschiede minimal. Dazu wurde das in Abbildung 3.7 gezeigte Zylinderlinsen-System entwickelt.

Es besteht aus zwei horizontalen und zwei vertikalen, schlitzförmigen Einzel-Linsen mit einem definierten Abstand zueinander. Die Summe der Fokusse in der horizontalen Achse entspricht dabei dem Abstand der Einzel-Linsen zueinander. Ist der Fokus der ersten Einzel-Linse kurz vor der zweiten, wird die Ausdehnung des Strahls in der horizontalen Achse verkleinert und durch die zweite Linse wieder parallelisiert (siehe Abbildung 3.8). In der vertikalen Achse (Laserrichtung) ist eine Auffächerung der Wolke gewünscht. Daher



**Abbildung 3.8:** Simulation des Strahls in der horizontalen Ebene im aktuellen Aufbau. Der Strahl wird durch die zweite und vierte Blende verkleinert und parallelisiert ( $\Delta x$  für Elektronen klein). Die Simulation erfolgte mit SimIon 8.0.8.1 und wurde aus [FLI14] entnommen.



**Abbildung 3.9:** Simulation des Strahls in der vertikalen Ebene im aktuellen Aufbau. Der Strahl wird durch die erste und dritte Blende aufgefächert. Die Simulation erfolgte mit SimIon 8.0.8.1 und wurde aus [FLI14] entnommen.

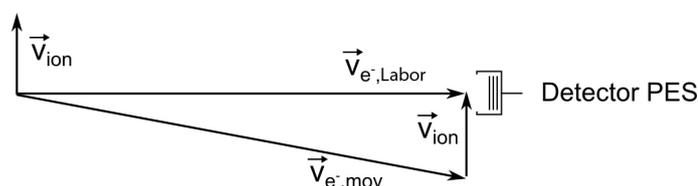
werden die Fokusse so eingestellt, dass der Strahl in der vertikalen Ebene divergent ist (siehe Abbildung 3.9). Um möglichst viele Radikal-Anionen am *detachment*-Ort zu haben,

liegt der Fokus im besten Fall kurz vor dem Eintritt ins PES und garantiert eine maximale Radikal-Anionenzahl in einem großen Raum.

### 3.3 Das Photoelektronen-Spektrometer

Die kinetische Energie der Photoelektronen wird mittels Flugzeit-Elektronen-Spektrometrie gemessen. Im Vergleich zur konventionellen MS ist die Masse der Elektronen aber nun immer gleich und nur ihre kinetische Energie ist unterschiedlich. Daher kann bei bekannter Anregungsenergie und der bekannten Flugstrecke von 728 mm anhand von Formel 2.9 über die Flugzeit der Rückschluss auf die kinetische Energie der *photodetachten* Elektronen erfolgen. Natürlich gibt es bei der Messung der Energie der Elektronen auch Fehler, die im Folgenden aufgeschlüsselt werden sollen.

Die Radikal-Anionen fliegen in das PES und werden in der Mitte des Flugrohrs vom Laser *photodetacht*. Nach dem PD breiten sich die Elektronen kugelförmig in alle Richtungen aus. Da sich die Radikal-Anionen aber während des PD weiter bewegen, wird der Geschwindigkeitsvektor der Radikal-Anionen auf den Geschwindigkeitsvektor der Elektronen übertragen. Dies hat eine Verfälschung der eigentlichen Flugzeit der Elektronen zur Folge. Die exakte Beschreibung dieses Fehlers erfordert die Transformation der einzelnen Geschwindigkeiten in ein festes Laborsystem<sup>[VOG12, JSC98]</sup>.



**Abbildung 3.10:** Der Geometrische Zusammenhang der Geschwindigkeitsvektoren  $\vec{v}_{Ion}$ ,  $\vec{v}_{e^-,Labor}$  und  $\vec{v}_{e^-,mov}$  im PES. Entnommen aus [JSC98].

Grafisch wird dieser Zusammenhang in Abbildung 3.10 ersichtlich. Die gemessene Geschwindigkeit der Elektronen ist kleiner als die tatsächliche Geschwindigkeit. Die Korrektur erfolgt bei der Umrechnung der Flugzeitspektren in die Energiespektren und der entstandene Fehler wird somit behoben.

$$v_{e^-,Labor} = \sqrt{v_{e^-,mov}^2 + v_{Ion}^2} \quad (3.1)$$

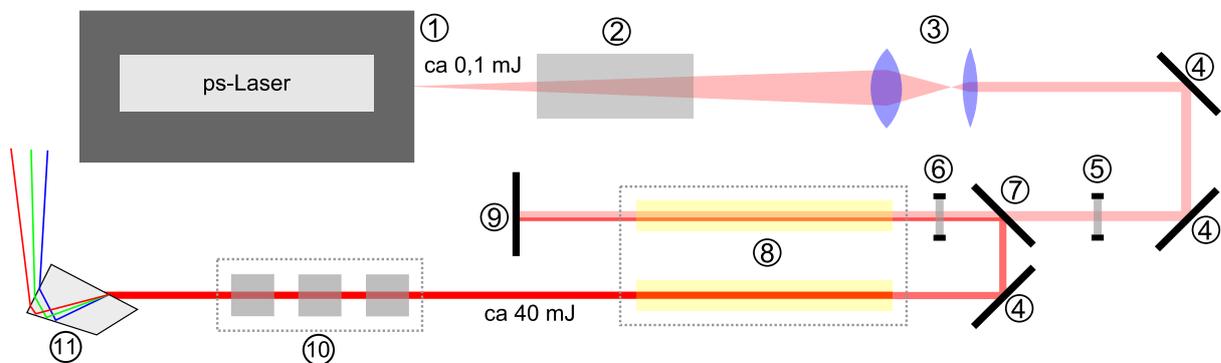
$\vec{v}_{Ion}$  = Geschwindigkeitsvektor der Radikal-Anionen,  $\vec{v}_{e^-,Labor}$  = Geschwindigkeitsvektor der Elektronen im Laborsystem und  $\vec{v}_{e^-,mov}$  = Geschwindigkeitsvektor der Elektronen im bewegten Referenzsystem

Da sich Elektronen sehr leicht durch elektrostatische oder magnetische Felder beeinflussen lassen (siehe Kapitel 2.3.5), besitzt die Flugstrecke einen äußeren doppelten  $\mu$ -Metallschirm und ein inneres graphitiertes Aluminiumrohr. Das  $\mu$ -Metall schirmt die Flugstrecke effektiv vor Magnetfeldern ab und erzeugt eine Magnetfeld-freie Flugstrecke. Durch die Beschichtung des Innenrohres mit Graphit wird eine elektrostatisch homogene Oberfläche erzeugt, die keine unterschiedlichen Kontaktpotentiale durch verschiedene Materialien aufweist. Um die Oberfläche frei von Wasser und durch die Messung eingebrachte Moleküle zu halten, wird das gesamte PES permanent durch eine innere und äußere Heizung geheizt. Die Innenheizung ist bifilar gewickelt um störende elektromagnetische Felder zu unterdrücken.

Die Ein- und Auskopplung des Lasers erfolgt durch zwei planar angeordnete und für den VUV Bereich (266 und 212,7 nm) vergütete CaF-Fenster. Das Eintrittsfenster wurde mit einem Abstand von 43cm zum Detachmentort montiert. Etwaiges durch VUV-Licht verursachtes Fluoreszenz-Licht, das durch Unreinheiten im Fenster entstehen kann, hat durch den größeren Abstand und drei zusätzliche Licht-Buffer nur noch eine sehr geringe Chance in das PES zu gelangen. Durch die drei zusätzlichen Licht-Buffer werden außerdem Irrstrahlen des Lasers abgeschirmt. Als PD-Laser diente ein geseedeter Spit-Light 600 Nd:YAG Laser der Firma Innolas mit einer Pulsbreite von 8ns bei 1064nm, welcher bis zur 5. Harmonischen vervielfacht werden konnte. Zur Verbesserung der Auflösung des PES wurde ein ps-Lasersystem aufgebaut, das im folgenden Kapitel näher beschrieben wird. Die Detektion der Photoelektronen erfolgte mit einem MCP-Einzelteilchen-Detektor (siehe Kapitel 3.5).

### 3.4 Der PD-Laser

Wie aus den theoretischen Betrachtungen im Kapitel 2.3.5 bekannt ist, hat die Laserpulsdauer einen maßgeblichen Einfluss auf die Auflösung des PES. Da handelsübliche Lasersysteme mit Pulsbreiten im ns Bereich und ausreichender Energie sehr teuer sind, wurde nach einer günstigeren und finanzierbaren Alternative gesucht. Die Wahl fiel auf einen Dioden-gepumpten Yb:YAG Pico Laser der Firma Innolas mit Pulsbreiten zwischen 0,5 und 1 ns und Energien zwischen 60 und 120  $\mu\text{J}$ . Dieser sollte durch den schon vorhandenen Blitzlampen gepumpten Laserkopf des vorherigen PD-Laser (Spit-Light 600, Nd:YAG, Innolas) auf eine ausreichende Energie verstärkt werden. Abbildung 3.11 zeigt den schematischen Aufbau des Lasersystems.



**Abbildung 3.11:** Schematischer Aufbau des Lasersystems.

① Picosekunden-Laser, ② optische Diode (Faraday-Rotator), ③ Teleskop, ④ 100% 45° Spiegel, ⑤ Lambda  $\frac{1}{2}$ -Platte, ⑥ Lambda  $\frac{1}{4}$ -Platte, ⑦ polarisierter 100% 45°-Spiegel, ⑧ Laserkopf mit zwei Nd:YAG-Stäben, ⑨ 100% 0°-Spiegel, ⑩ vervielfachungs-Einheit und 11 Pellin Broca Prisma

Der Laserstrahl des Pico ① passiert zu Anfang einen Faraday-Rotator ②, der als optische Diode fungiert und nur Licht in eine Durchlaufichtung durchlässt. Wäre dieser nicht in den optischen Aufbau integriert, könnte ein in sich zurück reflektierter und verstärkter Laserstrahl den Pico zerstören. Er ist daher unverzichtbar und dient zum Schutz des Pico. Der Pico weist eine leichte Divergenz auf. Er wird durch zwei Linsen (Teleskop) ③ auf die Größe der Nd:YAG Stäbe gebracht und parallelisiert. Zwei 100% 45° Spiegel ④ lenken den Strahl in Richtung des Laserkopfes. Die Lambda  $\frac{1}{2}$ -Platte ⑤ dreht die Polarisation des Lasers, sodass er den polarisierten 100% 45°-Spiegel ⑦ beim Hinlauf verlustfrei passieren kann. Durch eine weitere Verzögerungsplatte ⑥ wird die Polarisation um Lambda  $\frac{1}{4}$  gedreht und nachfolgend im ersten Nd:YAG-Stab verstärkt. Ein 100% 0°-Spiegel ⑨ reflektiert den Strahl in sich zurück und er wird beim zweiten Durchgang durch den ersten Nd:YAG-Stag wieder verstärkt bevor er wieder die Lambda  $\frac{1}{4}$ -Platte ⑥ passiert. Da

der Laserstrahl die Lambda  $1/4$  Verzögerungsplatte nun zwei mal durchlaufen hat, wurde er insgesamt um Lambda  $1/2$  gedreht und kann nun vom polarisierten 100% 45°-Spiegel ⑦ umgelenkt werden. Ein weiterer 100% 45° Spiegel ④ lenkt den Laserstrahl durch den zweiten Nd:YAG-Stab, wo er ein letztes mal verstärkt wird. Die Intensität des Lasers kann durch diesen Aufbau bei gleichbleibender Pulsbreite von 0,1mJ auf 40mJ verstärkt werden. Diese Intensität reicht aus, um die höheren Harmonischen ⑩ bis zur 5. Harmonischen (213nm) zu erzeugen. Die nun im Strahl befindlichen Wellenlängen werden durch ein VUV vergütetes Pellin Broca Prisma ① getrennt und in das PES eingekoppelt. Die Pulsbreite beträgt als Folge in allen Harmonischen weniger als 1 ns.

Als Trigger und somit Start des PE-Spektrums wird hinter dem 100% 0°-Spiegel ⑨ mit einer Glasfaser die Fundamentale aufgefangen, welche nicht reflektiert wurde und mit einer InGaAs Photodiode (300 ps Anstiegsflanke) in ein Trigger-Signal umgesetzt.

## 3.5 Einzelteilchendetektion

Die zeitgenaue Detektion der *photodetachten* Elektronen ist von entscheidender Bedeutung. Besitzt der Detektor einen zeitlichen *jitter*, also unterschiedliche Durchgangszeiten an verschiedenen Stellen oder eine breite zeitliche Anstiegsflanke des Einzelteilchensignals, kann er das limitierende Element in der Energieauflösung sein. Verbesserungen an anderer Stelle haben dann keinen dominanten Effekt mehr auf die Auflösung. Solche Zeitungenauigkeiten waren beim ursprünglichen Detektor der Fall und ein Umbau wurde als Anlass genommen, einen neuen Detektor zu konstruieren, der den höheren Anforderungen an Zeitgenauigkeit entspricht. Man beachte, dass mit der Verwendung eines Sub-Nanosekunden-Lasers an Stelle eines 10 bzw. 4 ns-Lasers eine höhere Anforderung an die Zeitgenauigkeit des Detektors gestellt wurde.

Die im PES verwendeten und aktuellen Einzelteilchendetektoren basieren auf einem MCP-Stapel aus je zwei MCPs. Der ursprüngliche Detektor wurde aus nicht Hochvakuum tauglichen Materialien wie Teflon<sup>®</sup> und bleihaltigem Aluminium aufgebaut. Diese gasen im Hochvakuum aus und verschlechtern den Druck. Durch das Teflon<sup>®</sup> war der Detektor zudem nicht ausheizbar. Die ausgegasten Materialien können Oberflächen partiell belegen und so Feldveränderungen verursachen. Mit dem Bau des neuen Detektors wurden nur ultrahochvakuum taugliche Materialien verwendet.

Die Vorderseite des alten Detektors war so aufgebaut, dass an der Blende reflektierte Elektronen den Detektor treffen konnten und detektiert wurden. Diese Elektronen führten zu zeitlich verschobenen Signalen.

Der alte Detektor besaß zwei Abschirmgitter auf der Vorderseite um die elektrischen Felder der ersten MCP zum Flugrohr hin abzuschirmen. Sie besaßen einen großen Abstand zueinander und zur ersten MCP. Die Elektronen hatten je nach Energie unterschiedliche Durchgangszeiten. Elektronen mit einer kleinen Energie hatten eine lange Flugzeit, große Energien eine kleine. Dies erzeugte einen systematischen Fehler.

Weiterhin war die Auffangelektrode für die verstärkten Elektronen eine plane Aluminiumscheibe. Die Auskopplung des Signal erfolgte durch vier Kondensatoren, die mit leitfähigem Kleber mit der Anode verbunden waren. Über eine weitere planare Aluminiumplatte wurden die Signale der vier Kondensatoren zusammengeführt und in das Kabel geführt. Dieser Aufbau hat einige entscheidende Nachteile. Der verbaute Kleber und die Kondensatoren waren nicht Hochvakuum tauglich und gasen aus. Des weiteren war die Planarität der Platten und die T-förmige Konstruktion schlecht für die Einkopplung ins Kabel. Die entstandene Fehlanpassung führte zur Verbreiterung und flacheren Anstiegsflanken des ausgekoppelten Signals.

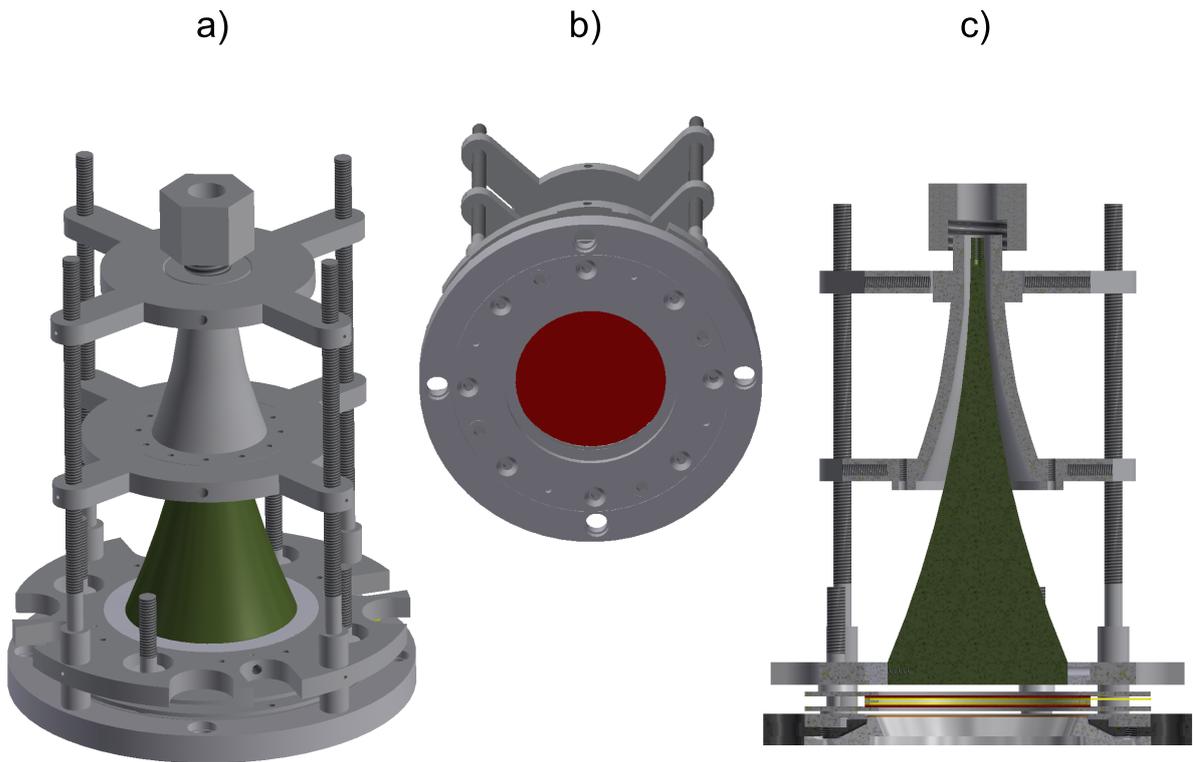
Manchmal erzeugte der Detektor bei Einzelteilchensignalen einen zusätzlichen zweiten Peak nach dem eigentlichen Peak (*after-pulse*). Dieser konnte durch die geschickte Kombination zweier Diskriminatoren ausgeblendet werden. Dies führte aber zu einem breiten Zeitbereich, in dem keine Einzelteilchen-Signale von der Elektronik aufgenommen wurden, da der erste Diskriminator dies blockierte.

Aus dieser kritischen Analyse des ursprünglichen Detektors ergaben sich demnach folgende bauliche Anforderungen an einen neuen Detektor der einen kleinen zeitlichen *jitter* und eine steilen Anstiegsflanke besitzen sollte:

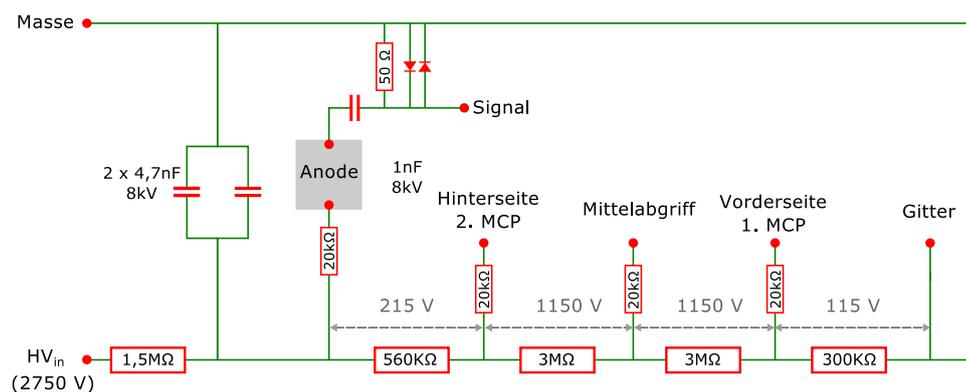
- Verwendung hochvakuum-tauglicher Materialien, die nicht ausgasen und nicht magnetisierbar sind,
- ausheizbar, um die Belegung der Oberflächen zu minimieren,
- Einbau zweier Abschirmgitter mit möglichst geringem Abstand zueinander und zur ersten MCP um eine energieabhängige Verschiebung der Ankunftszeiten der Signale zu verhindern,
- eine Blendenform, die an der Wand in MCP-Nähe reflektierte Elektronen nicht die Chance bietet den Detektor zu treffen und somit die Peaks zu verbreitern und
- eine perfekte Einkopplung des Signals ins Kabel um Signalreflexionen zu minimieren.

Abbildung 3.12 zeigt den neu konstruierten Einzelteilchendetektor. Der Aufbau erfolgte mit bleifreiem Aluminium. Die Abstandshalter bestehen aus plan geschliffenen Keramikhülsen. Die Halteblende ist so konstruiert, dass Elektronen die von der Halteblende reflektiert werden keine Chance haben den Detektor zu treffen. In der Halteblende, auf dem der Detektor aufgebaut ist, ist die Halte- und Spannvorrichtung für die Goldgitter integriert. Sie werden durch einen  $300\mu\text{m}$  Ring aus bleifreiem Messing auf Abstand gehalten und gleichzeitig gehaltert und gespannt. Der Aufbau ist so konzipiert, dass das letzte Gitter, je nach Spannung dieser, einen Abstand von ca  $800\mu\text{m}$  zur ersten MCP besitzt. Alle Oberflächen wurden mit einer dünnen Schicht graphitiert.

Die MCPs sind durch einen Kupferkontaktring getrennt und zwischen zwei Blenden gelagert. Keramikhülsen halten die erste Blende auf Abstand zur Halteblende und zum letzten Gitter. Vier CuBe-Federn sorgen für die Halterung und durch den abstimmbaren Anpressdruck für einen guten Kontakt zu den Blenden und dem Mittelabgriff in Form des Kupfertringes. In einer weiteren Halteblende ist die Auffangelektrode (Anode) in einem Keramikring isoliert gehaltert. Der Abstand zur Hinterseite der letzten MCP kann durch die Keramikhülsen mit denen die Anodenblende auf der Halteblende fixiert ist variiert

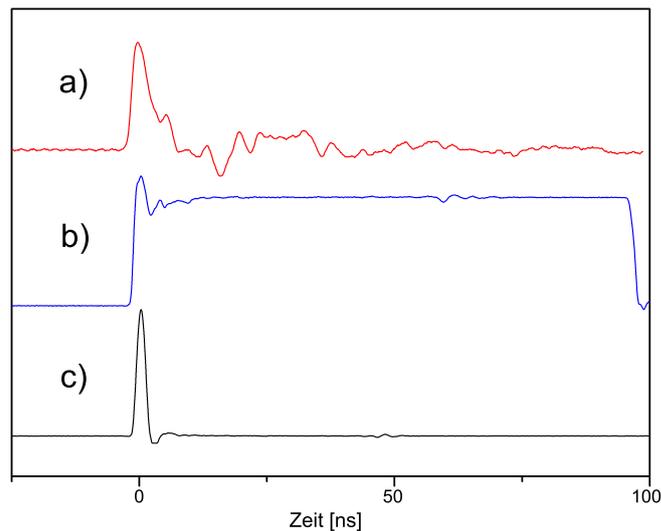


**Abbildung 3.12:** Der Einzelteilchen-Detektor zum Nachweis der *photodetachten* Elektronen. **a)** in der Ansicht von schräg oben **b)** von vorne; die rote Fläche stellt die aktive Fläche der MCP dar und **c)** im Schnitt durch den Detektor. In grün ist die Auffangelektrode (Anode) für die verstärkten Elektronen zu sehen.



**Abbildung 3.13:** Beschaltung des Einzelteilchendetektors (außerhalb des Vakuums). Das Signal wird über einen Hochpassfilter an 50Ω ausgekoppelt und dem Aufnahmesystem zugeführt. Ein Spannungsteiler versorgt den Detektor mit den Versorgungsspannungen. Diese wird durch Kondensatoren geglättet.

werden. Die Anode besitzt eine trichterförmige Form um das Signal perfekt ins Kabel zu leiten. Um weitere Fehlanpassungen durch unterschiedliche Kapazitäten auszuschließen, besitzt die Anode ab der halben Höhe eine Masseblende. Der Abstand zur Anode wurde so berechnet, dass an jeder Stelle die gleiche Kapazität wie im Kabel herrscht. Der Innenleiter des Kabels wird mit einer Hülse in die Anode gesteckt. Die Außenleiter (bzw. Masse) wird durch einen Ring und eine Mutter mit der Masseblende verbunden. Durch eine 50 $\Omega$ -MHV Buchse wird das Signal aus der Anlage geführt. Abbildung 3.13 zeigt die außerhalb des Vakuums befindliche Beschaltung des Detektors. Die Auskopplung des Signals erfolgt durch einen Hochpassfilter direkt von der Spannungs der Anode. Ein Spannungsteiler liefert die Versorgungsspannungen für den Detektor, welche durch Kondensatoren geglättet sind. Die gesamte Schaltung ist in einem Hochfrequenz-abgeschirmten Gehäuse verbaut, um hochfrequente Störungen zu minimieren.



**Abbildung 3.14:** Signalverarbeitung: a) Einzelteilchensignal des neu konstruierten Detektors. Es besitzt eine Anstiegsflanke von 1ns aber immer noch Nachschwinger durch Fehlanpassungen, b) ein *constant-fraction* Diskriminator erzeugt ein zeitlich langes Signal um das erneute Triggern auf Fehlanpassungen zu verhindern, c) ein zweiter *constant-fraction* Diskriminator erzeugt einen Normpuls mit 2ns Peakbreite der von der vom Messsystem weiter verarbeitet wird.

Abbildung 3.14 a) zeigt das Einzelteilchensignal des neu aufgebauten Detektors. Es besitzt eine Anstiegsflanke von 1ns. Es sind noch leichte Fehlanpassungen durch Nachschwinger nach dem ersten Peak zu erkennen. Diese können verschiedene Ursachen haben:

- eine nicht perfekte Verbindung zwischen Anode und Kabel,

- der nicht über die komplette Länge installierten Massetrichter,
- der nicht perfekten 50 $\Omega$ -BNC Vakuumdurchführung,
- Reflexionen im Widerstand in der Zuführung der Spannung und
- den drei Löchern in der Anode welche zum Haltern dieser notwendig sind.

Die Nachschwinger spielen aber bei der Verarbeitung des Einzelteilchensignals keine Rolle. Das Signal wird um den Faktor 25 verstärkt und in einen *constant-fraction* Diskriminator Model 2126 von Canberra geleitet. Es wird mit diesem zuerst ein zeitlich langer Puls erzeugt, der das Triggern auf Fehlanpassungen und *after-pulse* verhindert (Abbildung 3.14 b)). Ein zweiter *constant-fraction* Diskriminator erzeugt dann einen Normpuls der eine Peakbreite von 2ns besitzt (Abbildung 3.14 c)). Dieser wird nachfolgend durch zwei verschiedene Messsysteme verarbeitet:

- **Einem Oszilloskop gekoppelt mit einem LabView Programm**

Das *constant-fraction* Diskriminator Signal wird von einem Le Croy „waveRunner 64Xi“600MHz Oszilloskop aufgenommen. Das Oszilloskop erzeugt für jeden Schuss einen XY File welcher von einem LabView Programm ausgelesen wird. Die Files werden addiert und erzeugen nach entsprechend langer Laufzeit das Spektrum. Die minimale Peakbreite entspricht dem *constant-fraction* Diskriminator Signal von 2ns.

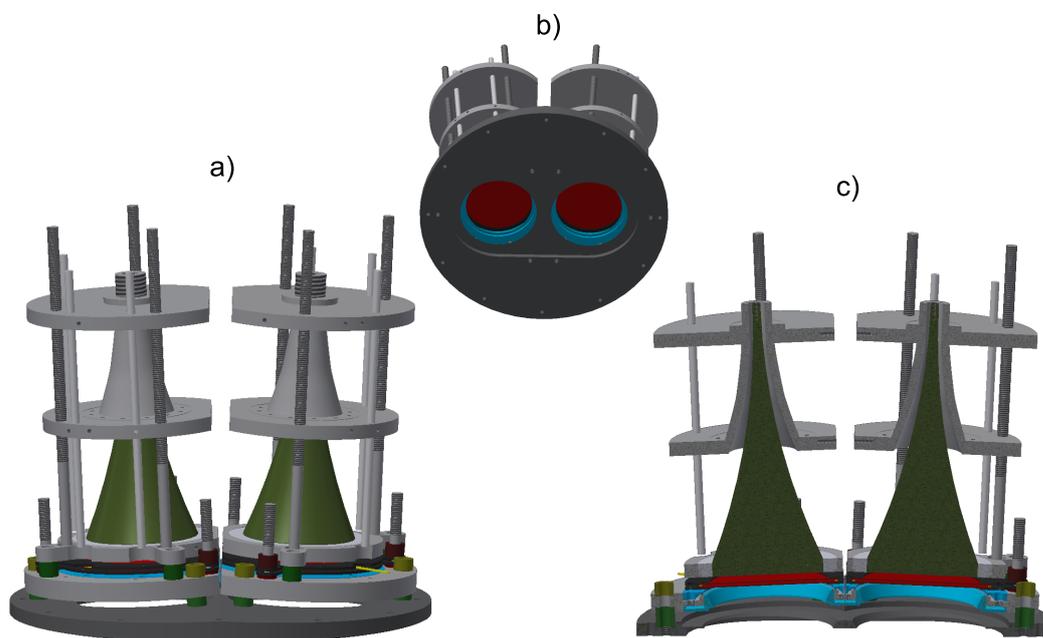
- **Einem Start-Stop Messsystem**

Das *constant-fraction* Diskriminator Signal wird von einem Start-Stop Einzelteilchen-Zählsystem TAC/SCA Model 2145 der Marke Canberra verarbeitet. Es besitzt eine maximale Genauigkeit von 30ps. Da die Zählereignisse auf viele Zeitintervalle verteilt werden, ist erst spät die Qualität eines PE-Spektrums erkennbar.

Das Start-Stop System bietet den Vorteil der besseren Zeitgenauigkeit. Ein Nachteil ist, dass das Spektrum durch die hohe Anzahl an zeitlichen Messkanälen erst nach sehr langer Messzeit zu erkennen ist. Daher ist die Kombination der beiden Systeme die beste Lösung. Durch das Spektrum im LabView Programm kann eine schnelle Aussage über die Qualität und Aussagekraft des laufenden Spektrums erfolgen und eventuelle Anpassungen vorgenommen werden. Für die Auswertung wird das Spektrum der Start-Stop Logik benutzt, welches eine bessere Auflösung besitzt. Dies kann aber in manchen Fällen auch von Nachteil sein, wenn elektronische Zustände durch z.B. Lebensdauerereffekte verbreitert

sind. Diese sind aufgrund der vielen Peaks, welche in viele verschiedene Zeitkanäle fallen, im Oszilloskop-Spektrum mit der schlechteren Auflösung besser zu sehen als im Spektrum aufgenommen mit der Start-Stop Logic.

Durch die schlechte Transmission des PES von  $10^{-4}$  sind für Spektren mit vielen elektronischen Zuständen lange Messzeiten erforderlich. In manchen Fällen kann wegen der Statistik der Elektronenenergien und der geringen Teilchenzahl erst sehr spät eine Aussage über die Qualität eines Spektrums getroffen werden. Dies erschwert die Justage des Einlasssystems und des Radikal-Anionenstrahls, die Qualität des Spektrums und somit ob Strukturen aufgelöst werden können oder nicht. Deshalb wurde das bestehende Detektorsystem weiterentwickelt. Ziel war es erstens schnelle Übersichtsspektren zu messen, die eine schnelle Justage des Systems erlauben und zweitens die Transmission des PES zu erhöhen um die Messzeit zu reduzieren. Dazu wurde ein neuer, doppelter Detektor auf Basis des zuvor entwickelten Detektors konstruiert. Durch die Verdopplung der Detektorfläche kann somit die Messzeit halbiert werden.



**Abbildung 3.15:** Der doppelte Einzelteilchen-Detektor zum Nachweis der *photodetechten* Elektronen. **a)** in der Ansicht von schräg oben **b)** von vorne; die rote Fläche stellt die aktive Fläche der MCP dar und **c)** im Schnitt durch den Detektor.

Die Detektoren sind in einem Winkel zueinander verbaut, um die Flugzeitunterschiede bedingt durch die Kugelwelle zu kompensieren. In Grün ist die Auffangelektrode (Anode) für die verstärkten Elektronen und in Blau die Gitterspannblende zu sehen.

Der Einzeldetektor wurde auf einer kürzeren Flugstrecke auf der gegenüberliegenden Seite des doppelten Detektors installiert. Die höhere Transmission von  $10^{-3}$  erlaubt nun das zehnmal schnellere Messen von Übersichtsspektren und die schnelle Justage des Systems. Abbildung 3.15 zeigt den Aufbau des doppelten Detektors. Die wichtigen Elemente des Aufbaus wurden beibehalten. Durch die kompakte Bauweise wurden nur leichte Änderungen der tragenden Elemente vorgenommen. Bedingt durch den Abstand zum Detachmentort und die kugelförmige Ausbreitung der Elektronen, sind die Detektoren in einem Winkel von  $174^\circ$  zueinander angeordnet. Auf diese Weise werden die Flugzeitunterschiede, die aus den unterschiedlichen Flugstreckenlängen resultieren minimiert. Dadurch besitzt der doppelte Detektor einen Flugzeitfehler, resultierend aus der Kugelwelle der Elektronen, der ähnlich dem des einzelnen Detektors ist. Die Signale werden vor der Auswerteelektronik zusammengeführt.

### 3.6 Kalibration des Photoelektronen-Spektrometers

In einem feldfreien PES ist unter normalen Umständen nur eine einmalige Kalibration des PES nötig. Durch die Messung werden aber ständig schwerflüchtige Proben eingelassen. Zudem gibt es auch bei  $10^{-8}$ mbar immer noch Wasserschichten auf den Oberflächen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass abhängig vom Druck und somit der Belegung der Flugrohrs mit Molekülen eine geringfügige aber signifikante Verschiebung der Peaks erfolgt. Um die Richtigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wird daher nach jedem gemessenen Molekül oder nach jeder Druckänderung im PES kalibriert.

**Tabelle 3.1:** Kalibration mit atomarem Jod

Wellenlänge/Peak		Flugzeit		$\Delta T$ [ns]	Überschussenergie		Rest-Fehler $\Delta E$ [meV]
		Soll [ $\mu s$ ]	Ist [ $\mu s$ ]		Soll [meV]	Ist [meV]	
355	$J = \frac{3}{2}$	1,868	1,867	-1	434,4	435,0	0,6
266	$J = \frac{3}{2}$	1,520	1,519	-1	656,1	657,1	1
	$J = \frac{1}{2}$	0,974	0,974	0	1598,8	1598,6	-0,2
212,7	$J = \frac{3}{2}$	0,912	0,913	1	1820,5	1819,5	-1
	$J = \frac{1}{2}$	0,741	0,741	0	2763,1	2762,6	-0,5
Fehler über gesamte Spektren		$\Delta t$ Gesamt:		2 ns	$\Delta E$ Gesamt:		2 meV

Für die Kalibration wird atomares Jod verwendet. Der Grundzustand besitzt auf Grund der Spin-Orbit Kopplungen zwei Peaks bei 3059,04meV ( $J = \frac{3}{2}$ )<sup>[HAN92][PEL09]</sup> und 4001,7meV ( $J = \frac{1}{2}$ )<sup>[MIN62]</sup>. Mit einer PD-Wellenlänge von 355nm kann nur der  $J = \frac{3}{2}$  Zustand gemessen werden. Mit den PD-Wellenlängen 266 und 212,7nm werden beide Zustände sichtbar. Um die Linearität der Kalibration über den gesamten Energiebereich zu gewährleisten, wird mit allen drei Wellenlängen gemessen. Auf diese Weise werden fünf Messpunkte mit unterschiedlichen Flugzeiten und somit auch Überschussenergien erhalten. Tabelle 3.1 zeigt die Soll- und Istwerte der aktuellen Kalibration.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel dieser Dissertation war es, die Lage und die Reihenfolge der elektronisch angeregten Zustände genau zu bestimmen. Um aber die genaue energetische Position elektronischer Zustände zu bestimmen und insbesondere kleine energetische Abstände elektronischer Zustände und deren Schwingungen auflösen zu können, war die Weiterentwicklung und Optimierung der Messapparatur in vielen Bereichen nötig. Im Rahmen ihrer Dissertation haben Dr. S. Siegert und Dr. F. Vogeler das Experiment in einer ersten und zweiten Version aufgebaut und bereits erste Messungen vorgenommen<sup>[VOG12, SIE10]</sup>.

Im Folgenden werden die hoch-aufgelösten PD-PE-Spektren gezeigt, die neuen Ergebnisse vorgestellt und mit Literaturdaten und Daten aus der theoretischen Chemie verglichen. Für die Vertreter der Heteroaromaten wurden Xanthon, Thioxanthon und Acridon aus der Reihe der Xanthere ausgesucht. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden das Stilben mit seinen zwei cis/trans Isomeren und Azulen bzw. 4,6,8-Trimethylazulen gewählt. Im Rahmen seiner Dissertation, hat mein Vorgänger Dr. F. Vogeler bereits erste Untersuchungen an der Reihe der Xanthere, am Azulen und am trans-Stilben gemacht und erste Ergebnisse präsentiert<sup>[VOG12]</sup>. Da die Auflösung, das Signal-zu-Rausch Verhältnis und die reproduzierbare Absolutgenauigkeit während dieser Dissertation entscheidend verbessert wurde, konnten nun in meiner Arbeit noch offenstehende wichtige Fragen zu diesen Molekülen geklärt werden.

## 4.1 Optimierung der Messapparatur

Eines der Ziele dieser Dissertation war es, die bestehende Messapparatur in Hinsicht auf bestmögliche Auflösung und Reproduzierbarkeit der PE-Spektren zu optimieren. Die komplexen Zusammenhänge der Apparatur, wie z.B. die Wirkung des Einlasssystems auf die Temperatur in den PE-Spektren, wurden im Vorfeld analysiert, um eine Übersicht über mögliche Ansatzpunkte zu bekommen.

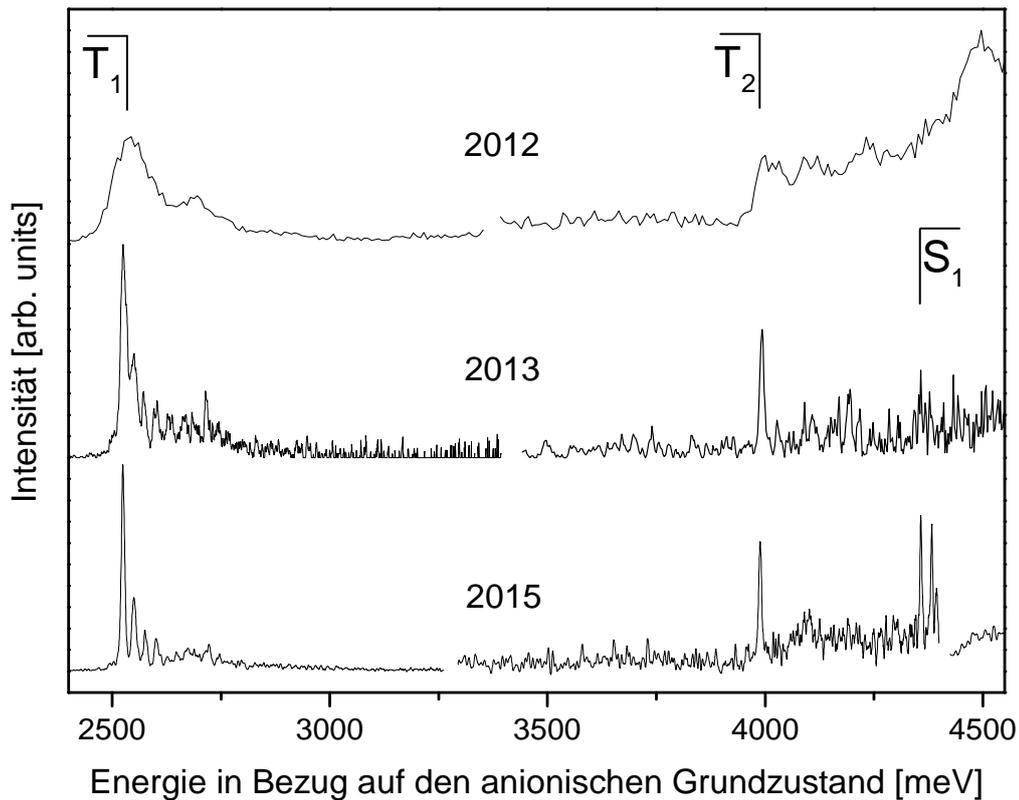
Das Resultat der Optimierung ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Sie zeigt anhand der angeregten Zustände des trans-Stilbens die Entwicklung der Auflösung vom Jahr 2012 (vor dem Beginn der Promotion), über das Jahr 2014 (nach der Entwicklung des schnell gepulsten Einlasssystems) bis zum jetzigen Zeitpunkt (beste Auflösung 2015).

Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, haben folgende Punkte maßgeblich zur aktuell guten Auflösung beigetragen:

- Verbesserte Kühlung der Radikal-Anionen,
- Vermeidung von Coulomb-Effekten,
- höhere Empfindlichkeit im Nachweis der Photoelektronen,
- Verbesserung der Zeitgenauigkeit des Messsystems und
- der Aufbau eines *ps*-Laser-Systems

Jeder dieser Punkte setzt an einer anderen Schwachstelle des Gerätes an, sodass alle Punkte in Summe zielführend waren. Die Entwicklung des schnell gepulsten Hochdruck Einlasssystems stellt kalte; schwingungsgekühlte Radikal-Anionen in ausreichender Menge zur Verfügung. Es arbeitet sehr langzeitstabil und garantiert bis auf wenige Schwankungen gleichbleibende Radikal-Anionenzahlen. Zusammen mit dem reduzierten Probenverbrauch ermöglicht es jetzt auch sehr lange Messungen, die zur Reduzierung des Signal-zu-Untergrund Verhältnisses vor allem im UV-Bereich elementar wichtig sind. Die Sublimationstemperatur konnte herabgesetzt werden, sodass nun weit unter dem Schmelzpunkt der Substanzen gearbeitet werden kann. Dies beugt maßgeblich der Zersetzung der Probe vor und trägt zum geminderten Probenverbrauch bei.

Die Erhöhung der Anzahl an Radikal-Anionen im Fokus des PD-Lasers trägt maßgeblich zur Anzahl der nachgewiesenen Photoelektronen bei. Bei hohen Zählraten kann die Messzeit die erforderlich ist um ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis zu bekommen reduziert werden oder bei gleichbleibender Messzeit kann ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis erzielt werden. Um die Transmission und die Auflösung des Massenspektrometers



**Abbildung 4.1:** Die Entwicklung der Auflösung gezeigt am trans Stilben. Das Spektrum aus dem Jahr 2012 wurde von Vogeler<sup>[VOG12]</sup> aufgenommen. Das Spektrum aus dem Jahr 2013 ist nach der Entwicklung des schnell gepusteten Hochdruckeinlasssystems und das Spektrum aus dem Jahr 2015 ist die derzeit beste Auflösung.

und somit die Anzahl an Radikal-Anionen am PD-Ort zu erhöhen wurde eine *post-source-focussing* Einheit entwickelt. Sie gleicht die Flugzeitunterschiede bzw. Unterschiede der kinetischen Energien gleicher Massen aus. Dies hat zur Folge, dass die Radikal-Anionenwolke beim passieren des PD-Ortes in Flugrichtung gestaucht und somit örtlich eine kleinere Verteilung besitzt, die im Bestfall dem Durchmesser des Laserfokus entspricht. Es können nun alle am PD-Ort befindlichen Radikal-Anionen vom Laser getroffen werden. Dies hat aber den entscheidenden Nachteil der dann stärkeren Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den freigesetzten Elektronen und den Anionen. Die örtlich nun dicht liegenden Ladungen beeinflussen maßgeblich die Auflösung und Reproduzierbarkeit der PE-Spektren. Die Folge ist eine Verschiebung des Spektrums und eine Verschlechterung der Auflösung durch die Beschleunigung und Abbremsung der Elektronen. Schwankt die Anzahl an Radikal-Anionen am PD-Ort ist dieser Effekt immer etwas anders in einer nicht vorhersehbaren Weise. Durch die von Messung zu Messung unterschiedliche Raumladung ist die gemessene Position der elektronischen Zustände im PE-Spektrum je nach Situation am PD-Ort immer

verschieden und die Spektren werden bei langen Messzeiten breit und nicht reproduzierbar.

Um den Einfluss der Coulomb Wechselwirkungen zu minimieren, wurde ein Zylinderlinsensystem entwickelt, das die entscheidenden und nicht akzeptierbaren Nachteile der PS-FE aufhebt, ohne Einfluss auf die Transmission und Auflösung des MS zu nehmen. Die Radikal-Anionen werden in Flugrichtung der Photoelektronen zusammengestaucht und in der vertikalen Ebene aufgefächert. Die Ladungswolke hat nun die Form eines senkrecht stehenden Papierstreifens. Die Radikal-Anionen sind über ein größeres Volumen verteilt, können aber noch alle vom Laser getroffen werden. Sie besitzen am PD-Ort in Flugrichtung der Photoelektronen nun zusätzlich eine kleine örtliche Verteilung, so dass der Fehler durch unterschiedliche Fluglängen kleiner wird. Die Flugzeitunterschiede, welche aus unterschiedlichen Fluglängen resultieren und die Beschleunigung bzw. Abbremsung der Photoelektronen durch die Coulomb Wechselwirkungen werden minimiert. Da die Ausdehnung der Radikal-Anionenwolke in den Achsen senkrecht zum Laserstrahl am PD-Ort nun sehr klein ist, trifft der PD-Laser nicht nur einen kleinen Teil der Ladungswolke, sondern die gesamten am PD-Ort anwesenden Radikal-Anionen. Das Resultat sind PE-Spektren die reproduzierbarer sind, eine bessere Auflösung besitzen und weniger dem Einfluss schwankender Radikal-Anionenzahlen am PD-Ort unterliegen.

Nicht nur die Coulomb Wechselwirkungen haben einen negativen Einfluss auf die Auflösung. Durch elektrische und magnetische Felder im PES können die Photoelektronen sehr leicht abgelenkt werden und fliegen, wenn sie noch den Detektor treffen, längere und unterschiedliche Flugbahnen. Um das PES von magnetischen Feldern wie dem Erdmagnetfeld abzuschirmen, besitzt es eine doppelte  $\mu$ -Metallabschirmung, welche parallel zum Magnetfeld ausgerichtet wurde und so das Magnetfeld effektiv abschirmt. Um die Oberfläche frei von Kontaktspannungen und örtlich lokalen elektrischen Felder zu halten, wurde das Innenrohr homogen graphitisiert und permanent geheizt um die Oberfläche weitgehend sauber zu halten. Zwei Turbomolekular- und zwei Kryopumpen sorgen für ein ausreichendes Pumpvermögen.

Sind die apparativen Einflüsse soweit minimiert, dass sie keinen Einfluss mehr auf die Auflösung besitzen, ist das einzige limitierende Element der PD-Laser. Dieser besaß eine Pulsbreite von 8 ns bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Seine zeitliche Breite bestimmt die Zeit, in der das PD erfolgt und folglich die minimale Flugzeitbreite von Elektronen gleicher kinetischer Energie. Die logische Konsequenz war der Aufbau eines sub-ns-Lasersystems. Da die finanziellen Mittel für ein Komplettsystem mit ausreichender Laserintensität fehlten, wurde dieses mit einem günstigerem diodengepumpten Nd:YVO<sub>4</sub> ps-Laser aufgebaut,

der eine Energie von  $30 \mu\text{J}$  und eine Pulsbreite von ca.  $800 \text{ ps}$  besitzt. Die zeitlich kurze Fundamentale des *ps*-Lasers wird in einem Nd:YAG Laserkopf auf eine Intensität von bis zu  $40 \text{ mJ}$  nach verstärkt und anschließend die höheren Harmonischen erzeugt. Das PD erfolgt nun in nur  $1 \text{ ns}$ , was vor allem für die uns interessanten niederenergetischen Photoelektronen von Interesse ist. Die Auflösung konnte dadurch um einen entscheidenden Faktor verbessert werden.

Vor allem bei der Messung mit UV Wellenlängen war der Untergrund in der Vergangenheit nicht vernachlässigbar und für die Entscheidung verantwortlich, ob die höheren elektronischen Zustände sichtbar waren oder nicht. Der Untergrund stammte von nicht parallelen Irrstrahlen, die in der Lage waren die Innenwand des PES zu treffen und Elektronen aus der Wand zu lösen, von Photonen die Restgasteilchen ionisierten und von nicht idealen Fenstern, die unter UV-Licht Ramanstrahlung und Fluoreszenz abgaben, die zusätzlich wieder PD können. Die Konsequenz waren sehr lange Messzeiten im UV Bereich mit einem trotzdem noch schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnis. Um den Untergrund zu minimieren, wurden das Einkoppel- und Auskoppelfenster durch UV-vergütete CaF Fenster ausgetauscht und im Einlass graphitierte Licht-*buffels* eingebaut, die nicht parallele Stahlen abschneiden und vernichten. Die Photonen können nicht mehr die Wand treffen und es gibt keine zusätzliche Strahlung mehr, die PD kann. Nun können selbst für uns niederenergetische Photoelektronen mit kleinem zeitlichen Aufwand und sehr wenig Untergrundelektronen gemessen werden. Vorher nicht sichtbare Zustände die im Untergrund lagen, sind sichtbar und können zugeordnet werden.

Um die nun erwarteten kurzen Signale zu verarbeiten, ist das Auswertesystem von entscheidender Bedeutung. Das tragende Element ist der Einzelteilchendetektor. Der ursprüngliche Detektor besaß eine lange ansteigende Flanke, einen zeitlichen *jitter* und nach dem eigentlichen Signal zusätzliche Nachpulse. Da Materialien wie z.B. Teflon verbaut wurden, war er nur bis zu sehr niedrigen Temperaturen ausheizbar. Daher wurde ein neuer Detektor entwickelt. Dank des Designs der Frontplatte fängt er keine direkt am Detektor gestreuten Elektronen ein. Die zwei Goldgitter und die erste MCP haben einen sehr kleinen Abstand. Dadurch ist der unterschiedliche Einfluss auf hoch- und niederenergetische Elektronen vernachlässigbar und das Flugrohr wird effektiv gegen das elektrische Feld des Detektors abgeschirmt. Die Anode besitzt mit der Masseblende die gleiche Kapazität wie das Signalkabel und sorgt so für eine perfekte Einkopplung des Signals in das Kabel. Das Signal wird von einem *constant-fraction*-Diskriminator verarbeitet und an das Aufnahmesystem übergeben. Der neue Detektor besitzt eine ansteigende Flanke von  $1 \text{ ns}$  und ist somit in der Lage auch kurze Signale zu verarbeiten, die der neue *ps*-Laser produziert. Um die Messzeit

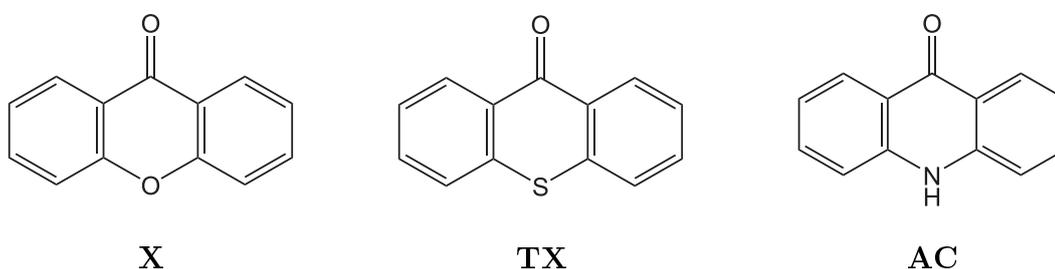
weiter zu reduzieren und schneller Spektren mit einem guten Signal-zu-Rausch Verhältnis zu produzieren, wurde ein Detektor mit der doppelten Nachweisfläche entwickelt. Da eine so große Fläche zu Flugzeitunterschieden führen würde, wurden zwei einzelne Detektoren in dem Winkel der Kugelwelle der Photoelektronen montiert. Der einzelne Detektor wurde auf eine kürzere Flugstrecke montiert. Mit ihm können schnelle Übersichtsspektren aufgenommen und die Messapparatur eingestellt werden.

Durch die apparativen Verbesserungen und der derzeitigen Auflösung von ca. 3 meV können nun auch Moleküle mit einer sehr komplexen elektronischen Struktur und dicht beieinander liegenden elektronischen Zuständen gemessen werden. So konnte erstmals der Singulett-Triplett Abstand im Azulen mit 49 meV bestimmen werden (siehe Kapitel 4.4). Dies war aufgrund der geringeren Auflösung in der Vergangenheit nicht möglich. Vogeler machte zwar einen ersten Vorschlag zur Singulett-Triplett Aufspaltung<sup>[VOG12]</sup> im Azulen, der  $S_1$  lag aber in der absteigenden Flanke des  $T_1$  und konnte daher nicht zugeordnet werden. Insbesondere die mangelnde Absolutgenauigkeit bei der Bestimmung der Absolutenergien der Photoelektronen hat eine Veröffentlichung der Daten von Vogeler verhindert.

## 4.2 Die Reihe der Xanthone

Die Xanthone gehören zu den aromatischen Ketonen. Die drei wichtigsten Vertreter sind Xanthon (**X**), Thioxanthon (**TX**) und Acridon (**AC**). Ihre chemische Struktur ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Sie oder ihre Derivate finden breite Anwendungen. Da sie nach der Photoanregung mit hoher Ausbeute in den Triplett-Zustand gelangen, werden sie als Triplett-Sensibilisator und daher z.B. als Initiator für die Photopolymerisation verwendet<sup>[JOC97]</sup>. Ihre krebshemmenden und antibakteriellen Eigenschaften machen sie auch in der Pharmazie zum Gebiet intensiver Forschungsarbeiten<sup>[KEL09, SHA11, KUM11]</sup>.

Um die Mechanismen und die effektive Anregung in die Triplett-Zustände der Xanthone



**Abbildung 4.2:** Die Reihe der Xanthone. **X** = Xanthon, **TX** = Thioxanthon und **AC** = Acridon

in Lösung zu verstehen, galt ein besonderes Augenmerk der intramolekularen Energetik und Kinetik der elektronischen Zustände. Zum Verständnis der Photophysik der Xanthone ist neben der energetischen Lage auch der Charakter der elektronisch angeregten Zustände von entscheidender Bedeutung. Da die Xanthone  $n\pi^*$ -Zustände besitzen, die in der Nähe der  $\pi\pi^*$ -Zustände liegen, besitzen die Xanthone eine ungewöhnlich hohe Dichte elektronischer Zustände. Es ist bekannt, dass die relative energetische Lage in Bezug auf die  $\pi\pi^*$ -Zustände von besonderer Bedeutung für die intramolekulare Kinetik ist.

In der Gasphase haben Vogeler<sup>[VOG12]</sup> und Siegert<sup>[SIE10]</sup> bereits erste Untersuchungen an der Reihe der Xanthone begonnen. Siegert konnte die EA vom **X** bestimmen und bestätigte den sehr großen und untypischen energetischen Abstand zwischen dem neutralen Grundzustand und den angeregten Zuständen. Durch apparative Weiterentwicklungen war es Vogeler teilweise möglich die Reihenfolge und Position der angeregten Zustände im **X**, **TX** und **AC** zu bestimmen. Die Zustände waren aber bedingt durch die immer noch geringe Auflösung z.B. beim **X** nicht komplett getrennt.

Durch die apparative Weiterentwicklung während dieser Promotion konnte die spektrale Auflösung entscheidend verbessert werden und so eine Trennung der angeregten Zustände im **X** erreicht werden. So konnte eine genauere Position der elektronischen Zustände be-

stimmt werden. Durch den reduzierten Untergrund bei der Messung mit 266 und 212,7 nm ist eine klare Struktur zu erkennen und der  $S_2$  konnte aufgelöst werden.

### 4.2.1 Xanthon (X)

Besonders das Xanthon war aufgrund seines ungewöhnlichen Fluoreszenz-Verhaltens in der Vergangenheit das Augenmerk vieler Forschungsarbeiten. Onuma et al. untersuchten die Struktur von Xanthon in der Gasphase durch Elektronendiffraktion<sup>[ONU89]</sup>. Demnach ist Xanthon im Grundzustand planar und besitzt eine  $C_{2v}$  Symmetrie. Daher können den Orbitalen klar definierte  $n$  und  $\pi$  Charaktere zugeordnet werden.

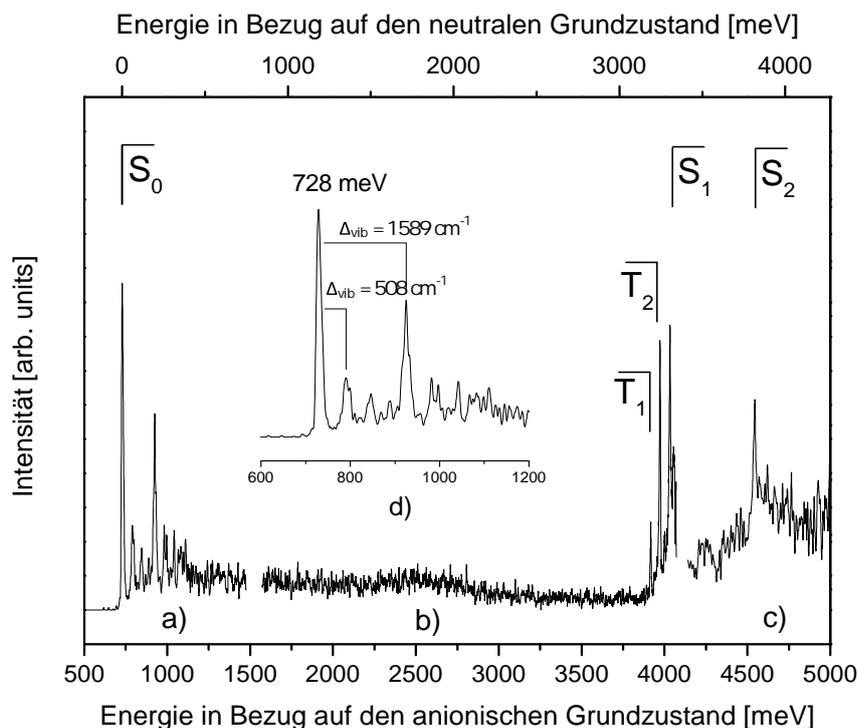
Gilch et al. fanden einen sequenziellen Mechanismus der Triplett-Population<sup>[GIL04]</sup>. Ein schnelles  $^1\pi\pi^* \rightarrow ^3n\pi^*$  ISC von 1,5 ps ist gefolgt von einer langsameren IC in den  $^3\pi\pi^*$ . In Wasser besitzt Xanthon eine hohe Fluoreszenzquantenausbeute, die von Gilch et al. einer verspäteten Fluoreszenz zugeschrieben wird<sup>[GIL06]</sup>. Ein Subzustand des Triplett  $^3n\pi^*$  ist nahezu isoenergetisch mit dem  $\pi\pi^*$  Zustand. Dieser wird durch ein schnelles ISC ( $\sim 1$ ps) populiert und durch das Rück-ISC in den  $\pi\pi^*$  wieder entvölkert. Dabei sind Zeitkonstanten von  $\sim 700$  ps in Wasser und  $\sim 60$  ps in Ethanol zu sehen. Dass der  $T_2$  unerwarteterweise seine Population wieder an den  $S_1$  zurückgeben kann und nicht schnell in den  $T_1$  zerfällt, könnte in einer unterschiedlichen Orientierung der Solvationshülle um  $T_1$  und  $T_2$  liegen. In der Gasphase fanden Baba et al. durch die Phosphoreszenzanregungsspektroskopie den Ursprung des  $T_1$ . Dieser Übergang ist schwach aber möglich, da dieser einen  $n\pi^*$ -Charakter besitzt, der an einen hellen  $\pi\pi^*$  koppelt. Durch die Anregung in den  $S_1$  bzw.  $S_2$  und die simultane Messung der Phosphoreszenz konnten sie auch den  $S_1$  und  $S_2$  messen (Werte von Baba et al. siehe Tabelle 4.1)<sup>[BAB91, BAB03]</sup>. Itoh bestätigte deren Lage durch Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren<sup>[ITO14]</sup>. In beiden Methoden ist der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang aber eigentlich symmetrieverboten. Der  $0 \rightarrow 0$ -Übergang wurde in beiden Arbeiten durch die Auswertung einer Schwingungsprogression einem schwachen Peak zugeordnet. Das dieser sichtbar wird, wird wie folgt erklärt. Die planare Geometrie des  $S_1$  wird angeblich durch die Kopplung von *out-of-plane*-Moden des  $S_2$  mit dem  $S_1$  zerstört. Diese Kopplungen sind auch für die Intensität der Schwingungen des  $S_1$  in beiden Methoden verantwortlich.

Gerhards et al. fanden in kombinierten UV/IR Messungen im Jet für den  $S_2$  einen um  $10\text{ cm}^{-1}$  abweichenden Wert<sup>[BAR09]</sup> und bestätigten mit 3200 meV den  $T_1$ . Der  $S_1$  konnte durch Gerhards et al. aber nicht nachgewiesen werden.

Marian et al. bestimmten durch theoretische Berechnungen die Lage der elektronischen Zustände in verschiedenen Lösungsmitteln und im Vakuum<sup>[MAR13]</sup>. Je nach Lösemittel

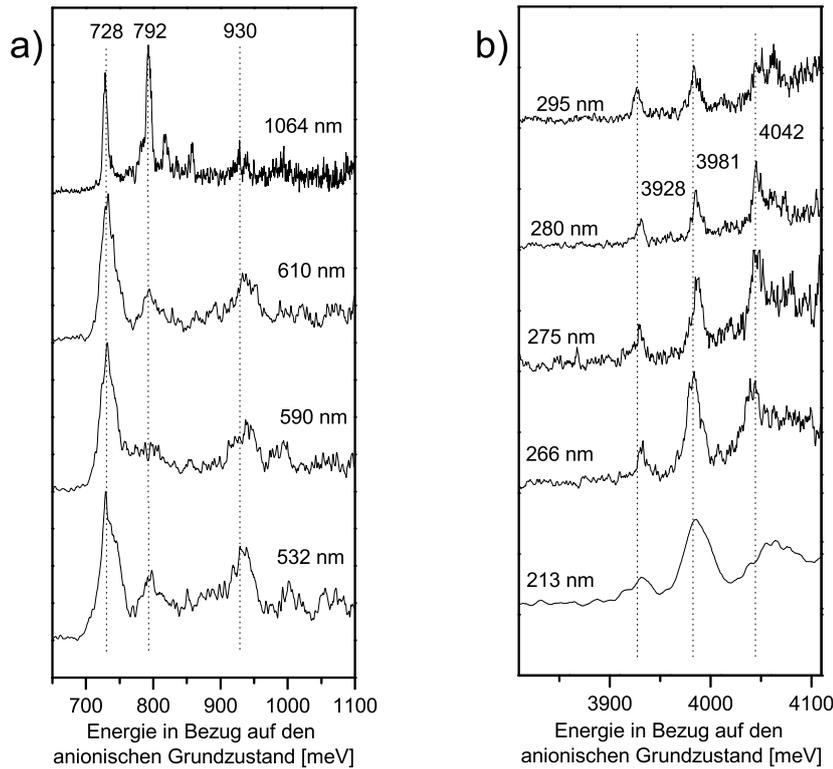
kommt es dabei zu einer Vertauschung der  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$ -Zustände, was bereits von Gilch et al. vermutet wurde<sup>[GIL04]</sup>. Es wurden außerdem theoretische Berechnungen zur intramolekularen Kinetik und Geometrie der Zustände gemacht. Connors und Fratini untersuchen den neutralen Grundzustand durch die polarisierte IR-Spektroskopie und ordneten die fundamentalen Schwingungen mit Hilfe von DFT Rechnungen zu<sup>[FRA00]</sup>.

Das in Abbildung 4.3 dargestellte PD-PE-Spektrum von **X** wurde mit den Wellenlängen a) 532, b) 266 und c) 212,7 nm aufgenommen. Die untere X-Achse zeigt die Elektronenenergie in Bezug auf den anionischen Grundzustand, die obere X-Achse die Energie in Bezug auf den neutralen Grundzustand und die Y-Achse die Intensität des Elektronenstroms in beliebiger Einheit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Mit Hilfe der Theorie<sup>[MAR13]</sup> wurden fünf elektronische Zustände identifiziert. Die Begründung für diese Zuordnung wird im Folgenden dargelegt.

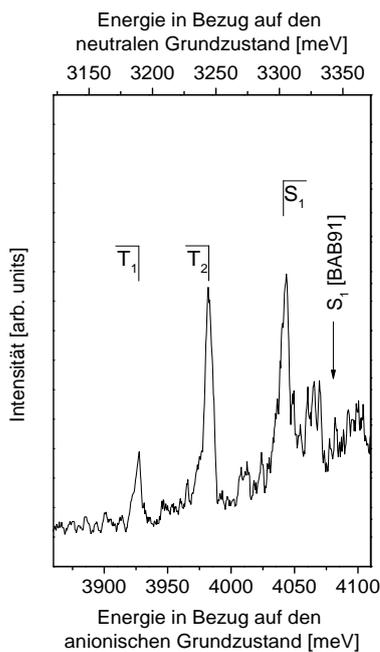


**Abbildung 4.3:** PD-PES von Xanthon gemessen mit den Wellenlängen a) 532, b) 266 und c) 213 nm. Der Ausschnitt d) zeigt den neutralen Grundzustand  $S_0$  mit den zugeordneten Schwingungen

Der erste Peak stellt den neutralen Grundzustand dar. Mit einer EA von 728 meV stimmt er gut mit dem theoretisch berechneten Wert von 690 meV überein. Der  $0 \rightarrow 0$ -Übergang ist von einer großen Anzahl Schwingungen gefolgt. Die erste entspricht mit  $508 \text{ cm}^{-1}$  einer *out-of-plane* Deformationsschwingung und die prominenteste mit  $1589 \text{ cm}^{-1}$  einer  $C = O$



**Abbildung 4.4:** Die Zustände von Xanthon gemessen mit verschiedenen Wellenlängen a) der neutrale Grundzustand  $S_0$ . Bei der PD-Wellenlänge von 1064 nm wird die erste sichtbare Schwingung durch einen angeregten anionischen Zustand moduliert. Mit den hochenergetischeren PD-Wellenlängen ist dies nicht mehr der Fall. b) die angeregten Zustände  $T_1$ ,  $T_2$  und  $S_1$ . Die drei Peaks ändern mit verschiedenen PD-Wellenlängen ihre Intensität nahezu nicht. Daher kann der Einfluss eines angeregten anionischen Zustandes ausgeschlossen werden und alle drei Peaks sind eigenständige Zustände.



**Abbildung 4.5:** Die angeregten Zustände von Xanthon gemessen mit der Wellenlänge 266 nm. Zu sehen ist der  $T_1$ , gefolgt vom  $T_2$  und dem  $S_1$ , der hier 14 meV unter dem von Baba et al. gemessenen Wert liegt [BAB03].

Streckschwingung<sup>[BAB03]</sup>. Der in der Vergrößerung dargestellte Bereich um den  $S_0$  d) wurde mit einer Wellenlänge von 532 nm aufgezeichnet. Durch die Wahl der Wellenlänge wird unter normalen Umständen versucht, die Überschussenergie der Zustände klein zu halten und so die bestmögliche Auflösung zu erhalten. Messungen mit einer Wellenlänge von 1064 nm zeigten aber, dass nun die Schwingungsintensität von der PD-Wellenlänge im  $S_0$  stark moduliert wird. Eine der Schwingungen wird nun intensiver als der  $0 \rightarrow 0$ -Übergang. Es liegt nahe, dass hier ein angeregter Anionen-Zustand getroffen wird, der die Frank-Condon Faktoren modelliert (siehe Kapitel 2.3.6). Um die Präsenz eines angeregten anionischen Zustandes bei dieser Wellenlänge von 1064 nm zu bestätigen, wurde der Übergang zum  $S_0$  mit verschiedenen Wellenlängen gemessen. Die Spektren sind in Abbildung 4.4 a) dargestellt. Es ist zu sehen, dass mit der Erhöhung der PD-Anregungsenergie die Intensität der *out-of-plane* Deformationsschwingung abnimmt und bei den drei PD-Wellenlänge 610, 590 und 532 nm praktisch gleich sind. Folglich entsprechen die Frank-Condon Faktoren denen des  $D_0 \rightarrow S_0$  Überganges. Daraus kann geschlossen werden, dass bei dieser PD-Wellenlänge kein angeregter Anionen-Zustand getroffen wird. Bei erhöhter Überschussenergie ist die Auflösung aber natürlich schlechter als bei der PD-Wellenlänge von 1064 nm.

Die Interpretation der Übergänge im Bereich der angeregten Zustände ist wegen der theoretisch und experimentell erwarteten hohen elektronischen Zustandsdichte schwierig. Die Modulation der Schwingungsintensitäten mit den PD-Wellenlängen im  $S_0$  legt die Existenz angeregter Anionen-Zustände nahe. In dem Bereich von 3200 bis 3350 meV sind drei intensive Peaks zu sehen. Zur besseren Übersicht ist dieser Bereich in Abbildung 4.5 aufgespreizt dargestellt. Bei den drei sichtbaren Übergängen ist nicht klar, ob es sich um drei Übergänge zu Schwingungen eines elektronischen Zustandes oder um die Übergänge zu drei eigenständige elektronische Zustände handelt. Wie bereits vom Grundzustand bekannt, kann ein angeregter anionischer Zustand die Frank-Condon Faktoren modulieren und die Schwingungen intensiver als den  $0 \rightarrow 0$ -Übergang in Erscheinung treten lassen. Um die Anwesenheit eines angeregten Anionenzustandes und die damit einhergehende Modulation der Schwingungen des zweiten Triplett-Zustandes auszuschließen, waren weitere Untersuchungen mit verschiedenen PD-Wellenlänge nötig (Abbildung 4.4 b)). Bedingt durch die größere Photonen-Überschussenergie, die damit größere Elektronenenergie und die geringere Energieauflösung ist mit steigender Photonenenergie eine Verbreiterung der Zustände vorhanden. Die Intensitäten ändern sich bei unterschiedlichen PD-Wellenlängen aber nur unwesentlich. Dies deutet stark darauf hin, dass alle drei Peaks eigenständige elektronische Zustände sind und keine Schwingungen des ersten oder zweiten Peaks. Wäre z.B. der zweite Peak eine Schwingung des ersten Peaks, so würden sich die Intensitäten

analog zu den Erfahrungen mit dem  $S_0$  mit einer anderen PD-Wellenlänge ändern. Daher wird die folgende Zuordnung vorgeschlagen.

Der erste Peak ist mit 3200 meV der erste angeregte  $n\pi^*$  Triplett-Zustand und durch Phosphoreszenzanregungsspektroskopie durch Baba et al. in der Gasphase bereits bekannt<sup>[BAB91]</sup>. Der nachfolgende Peak ist mit 3213 meV der zweite angeregte Triplett-Zustand und aufgrund der Intensitätsverteilung ein  $\pi\pi^*$ -Übergang. Dieses Ergebnis stimmt mit den Berechnungen von Marian et al. überein. Sie berechnete, dass unter dem ersten angeregten Singulett-Zustand mit  $n\pi^*$ -Charakter noch ein weiterer Triplett-Zustand liegt, der einen anderen Charakter besitzt<sup>[MAR13]</sup>.

Bei 3315 meV ist ein weiterer intensiver Peak zu erkennen. Dieser liegt energetisch (25meV)

**Tabelle 4.1:** Die angeregten Zustände vom Xanthon (**X**). Alle Werte in [meV].

Zustand		Theorie <sup>a</sup> $\Delta E_{S_0}$	Literatur			Experimentell diese Arbeit	
			Gasphase <sup>b</sup>	Kristall <sup>c</sup>	Flüssigkeit <sup>d</sup>	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$
$S_0$	(EA)	690	—	—	—	—	728
$S_1$	$n\pi^*$ $1^1A_2$	3440	3340	3430	3350, 3430	3315	4042
$S_2$	$\pi\pi^*$ $1^2A_1$	3880	3808		3650	3808	4536
$T_1$	$n\pi^*$ $1^3A_2$	3260	3200	3310	3310, 3210	3200	3928
$T_2$	$\pi\pi^*$ $1^3A_1$	3320		3130, 3150		3253	3981
$T_3$	$\pi\pi^*$ $2^3A_1$	3580					
$T_4$	$\pi\pi^*$ $1^3B_1$	3660					

a = Theorie im Vakuum [MAR13], b = Phosphoreszenzanregungsspektroskopie im Jet [BAB03, BAB91], c = optisch detektierte magnetische Resonanz [CHA76] und d = Emmissions-Spektrum in 3-Methylpentan bei 77 K [POW71] und Hexan [CAV96]

unter dem von Baba et al.<sup>[BAB03]</sup> gemessenen  $S_1$ . Wie die Messungen mit verschiedenen Wellenlängen bereits gezeigt haben, ist dies mit hoher Sicherheit keine Schwingung vom zweiten Triplett-Zustand, sondern ein eigenständiger elektronischer Zustand. Laut den theoretischen Berechnungen von Marian et al.<sup>[MAR13]</sup> liegt in diesem energetischen Bereich nur der  $S_1$ . Der nächste Zustand wäre der  $T_3$ , der aber mit theoretischen 3580 meV weit über dem  $S_1$  liegt. Die Zuordnung des Peaks bei 3315 meV zum  $S_1$  steht aber im Widerspruch zu den Ergebnissen von Baba et al., der den ersten angeregten Singulett-Zustand bei 3340 meV lokalisiert. Wie erwähnt, ist der  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang in der  $C_{2v}$ -Symmetrie eigentlich übergangsverboten. Die im Phosphoreszenzanregungsspektrum von Baba et al. auftretenden Schwingungen vom  $S_1$  könnten also von der Kopplung mit dem  $S_2$  kommen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass der von Baba et al. zugeordnete  $0 \rightarrow 0$ -Übergang nicht dem tatsächlichen  $0 \rightarrow 0$ -Übergang entspricht, sondern zu einem Übergang zu einer

Schwingung gehört, die mit dem  $S_1$  koppelt. Daher wird vorgeschlagen, dass der Peak bei 3315 meV der Ursprung des ersten angeregten Singulett-Zustands ist.

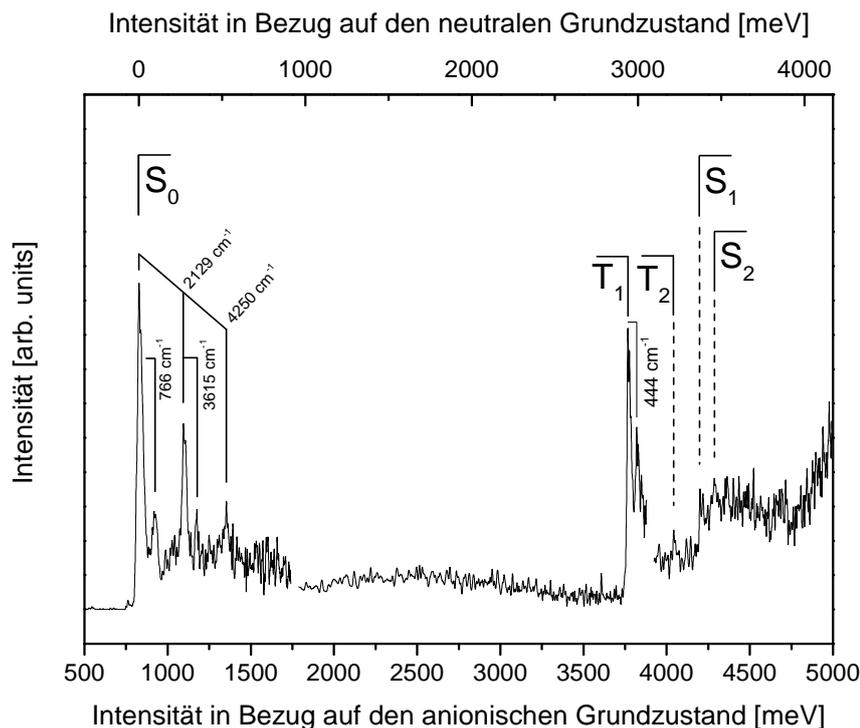
### 4.2.2 Thioxanthon (TX)

Im Gegensatz zu Xanthon wurde für Thioxanthon von Rubio Pons et al. im Grundzustand eine gemischte Struktur vorhergesagt, die aus einer stabileren nicht planaren  $C_s$  einer weiteren  $C_{2v}$  Komponente besteht und von einer *butterfly* Mode herrührt<sup>[JAC06]</sup>. Gestützt wurde diese Aussage aufgrund einer Schulter in der ersten Absorptionsbande im Absorptionsspektrum vom **TX** und MP2 und CASPT2 Berechnungen. Rai-Constapel et al. kamen zu einem anderen Ergebnis<sup>[MAR10]</sup>. MP2 und DFT/MRCI Berechnungen zeigten klar eine planare Struktur im neutralen Grundzustand. Die berechneten Bindungslängen stimmen auch gut mit Ergebnissen von Gasphasen Elektronen Diffraktionsmessungen überein. Da der  $S_1$  optisch übergangsverboten ist, ist die im Absorptionsspektrum erste sichtbare Absorptionsbande dem Übergang  $S_0 \rightarrow S_2$  zuzuordnen. Die Schulter in dieser Bande wurde durch die Berechnung der Frank-Condon Faktoren und die Simulation eines Absorptions-Spektrums einzelnen *in-plane* Moden beim Übergang  $S_0 \rightarrow S_2$  zugeordnet. Demnach besitzt **TX** wie **X** eine planare  $C_{2v}$  Symmetrie.

In Lösung ist die Fluoreszenzquantenausbeute stark von der Polarität des Lösungsmittels abhängig<sup>[MAR11]</sup>, was seine Ursache darin hat, dass auch die strahlungslosen Prozesse wie IC und ISC stark vom Lösungsmittel abhängen. Laut theoretischer Berechnungen von Rai-Constapel et al. rührt dies von einer lösungsmittelabhängigen Änderung der Bindungslängen um die Carbonylgruppe und die daraus resultierende energetische Verschiebung und Vertauschung der elektronischen Zustände her. Mit steigender Polarität des Lösungsmittels sind die  $n\pi^*$ -Übergänge blau und die  $\pi\pi^*$ -Übergänge rot verschoben.

Experimentelle Untersuchungen in Lösungen wurden von Villnow et al. durchgeführt. Sie fanden ein chimärisches Verhalten von **TX** in polaren Lösungsmitteln. Es zeigt je nach Lösungsmittel sowohl spontane Fluoreszenz, als auch Triplett-Donor Eigenschaften<sup>[GI14a]</sup>. Dies rührt von der energetischen Nähe der zwei nahezu isoenergetischen  $^1(\pi\pi^*)$  und  $^3(n\pi^*)$  Zustände. Dabei sind die ISC Hin- und Rück-Ratenkonstanten schnell und das IC vom  $T_2$   $^3(n\pi^*)$  in den  $T_1$   $^3(\pi\pi^*)$  langsam<sup>[GI14b]</sup>.

Die energetische Lage des  $S_1$  und des  $S_2$  in Cyclohexan wurde im Jahr 1991 durch Burget und Jacques bestimmt (siehe Tabelle 4.2)<sup>[BUR91]</sup>. Suga und Kinoshita untersuchten **TX** im Jahr 1981 mit der optischen und magnetischen Resonanzspektroskopie im Kristall bei tiefen Temperaturen und fanden den  $T_1$ ,  $T_2$  und  $S_1$  (siehe Tabelle 4.2)<sup>[KIN81]</sup>. In der Gasphase fehlen bis heute experimentelle Daten.



**Abbildung 4.6:** PD-PES von Thioxanthon gemessen mit den Wellenlängen a) 590, b) 266 und c) 212,7 nm. Die Zuordnungen von  $T_2$  und  $S_1$  sind noch nicht gesichert.

Das PD-PE-Spektrum von **TX** ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die untere X-Achse zeigt die Energie in Bezug auf den anionischen Grundzustand, die obere X-Achse die Energie in Bezug auf den neutralen Grundzustand und die Y-Achse die Elektronen-Intensität in beliebiger Einheit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst und den Literaturwerten gegenübergestellt.

Das PE-Spektrum von **TX** ist schwieriger zu interpretieren als das PE-Spektrum von **X**. Im Bereich der angeregten Zustände folgt es nicht den erwarteten Intensitätsverteilungen der  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$ -Zustände. Da die Theorie aber sehr gut mit den beobachteten elektronischen Zuständen übereinstimmt, konnten auch die weniger intensiven elektronischen Zustände zugeordnet werden. Ein Irrtum bei der Zuordnung des  $T_2$  und des  $S_2$  kann aber nicht ausgeschlossen werden.

Der erste elektronische Zustand ist der neutrale Grundzustand  $S_0$ . Mit einer EA von 828 meV stimmt diese gut mit der Theorie überein. Der Grundzustand besitzt wenig intensive, niederfrequente Schwingungen mit 766, 3615 und  $4250\text{ cm}^{-1}$  und eine intensive Schwingung bei  $2129\text{ cm}^{-1}$ . Die Anhebung der Basislinie und der mit 35 meV (für unsere Erfahrungen) sehr breite *Origin* des  $S_0$  deuten auf sehr niederfrequente Moden hin, welche

**Tabelle 4.2:** Die angeregten Zustände vom Thioxanthon (**TX**). Alle Werte in [meV].

Zustand		Theorie <sup>a</sup>	Literatur		Experimentell diese Arbeit	
		$\Delta E_{S_0}$	Kristall <sup>b</sup>	Flüssigkeit <sup>c</sup>	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$
$S_0$	(EA)	750	—	—	—	828
$S_1$	$n\pi^*$ $1^1A_2$	3370		3290	3373	4201
$S_2$	$\pi\pi^*$ $2^1A_1$	3440	3430	3458	3457	4285
$T_1$	$\pi\pi^*$ $1^3A_1$	2960	2760		2938	3766
$T_2$	$n\pi^*$ $1^3A_2$	3200	3070		3213	4041
$T_3$	$\pi\pi^*$ $2^3A_1$	3490				
$T_4$	$\pi\pi^*$ $1^3B_2$	3520				

a = Theorie [MAR10], b = ODMR und Phosphoreszenz im Kristall [KIN81]

c = in Cyclohexan [BUR91]

die Lücken zwischen den anderen Schwingungen auffüllen.

Wie auch **X** besitzt **TX** einen großen Abstand zu den höher angeregten elektronischen Zuständen. Der erste angeregte elektronische Zustand ist mit 2938 meV der  $T_1$   $\pi\pi^*$  und von einer Schwingung mit  $444\text{ cm}^{-1}$  gefolgt. Er stimmt perfekt mit den theoretisch berechneten Werten überein, liegt aber in Bezug auf ODMR und Phosphoreszenzmessungen im Kristall leicht höher.

Der nächste elektronische Zustand ist mit 3213 meV der  $T_2$   $n\pi^*$  und in Bezug auf den  $T_1$   $\pi\pi^*$  etwas weniger intensiv als nach den Erfahrungen im Xanthon erwartet.

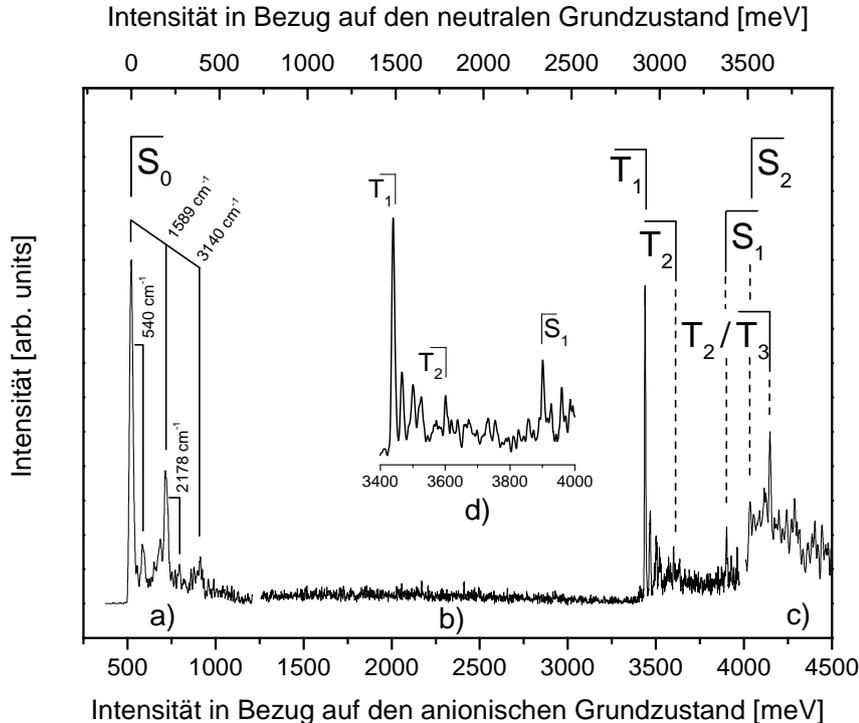
Der  $T_2$  ist gefolgt von einem intensiven Anstieg, der mit 3373 meV dem  $S_1$   $n\pi^*$  zugeordnet wird. Da in der Theorie der energetische Abstand  $S_1 - S_2$  sehr klein ist und die Theorie perfekt mit den vorherigen elektronischen Zustände übereinstimmt, wurde der  $S_2$  mit 3457 meV dem  $S_1$  nachfolgendem Peak zugeordnet. Diese Zuordnung ist allerdings nicht gesichert.

### 4.2.3 Acridon (AC)

Im Gegensatz zu **X** und **TX** ist nach Rechnungen von Bouzyk et al. Acridon (**AC**) im Grundzustand nicht planar und besitzt deshalb nur  $C_s$  Symmetrie, die nach Anregung in den ersten Triplett-Zustand erhalten bleibt. Im ersten Singulett-Zustand wurde wie bei wie beim **X** und **TX** eine  $C_{2v}$  Symmetrie berechnet<sup>[BOU03]</sup>. Neuere theoretische Berechnungen von Marian und Rai-Constapel kamen allerdings zu einem anderen Ergebnis. Demnach besitzt auch der Grundzustand eine  $C_{2v}$  Symmetrie<sup>[MAR15]</sup>.

Beak et al. sahen bei UV Messungen in der Gasphase eine Absorption, die bei 3341 meV beginnt<sup>[BEA75]</sup>. Diese liegt im Bereich der ersten zwei angeregten Singulett-Zustände<sup>[MAR15]</sup>. Mitsui et al. nahmen Fluoreszenz-Anregungsspektren von **AC** und seinen Hydratclustern im Überschallstrahl auf. Sie fanden den Singulett  $^1(\pi\pi^*)$  Zustand bei 3380 meV und berechneten den  $T_1$  bei  $\approx 2901$  meV<sup>[MI00a]</sup>.

In unpolaren Lösungsmitteln zeigt **AC** eine sehr schwache Fluoreszenz mit einer Lebensdauer von etwa 300 ps. Dies spricht für die Anwesenheit schneller und strahlungsloser Prozesse wie IC und ISC. In protischen, polaren Lösungsmitteln zeigt **AC** eine intensivere aber nun kürzere Fluoreszenz von etwa 12 ps (in Ethanol). Mitsui et al. begründen die schwache Fluoreszenz in unpolaren Lösungsmitteln durch ein schnelles ISC vom ersten angeregten Singulett-Zustand, welcher ihrer Angaben nach einen  $\pi\pi^*$  Zustand ist, zum zweiten angeregten Triplett  $n\pi^*$  Zustand. In protisch-polaren Lösungsmitteln schiebt der zweite angeregte Triplett  $n\pi^*$  Zustand über den ersten angeregten Singulett  $\pi\pi^*$ -Zustand<sup>[MI00b]</sup>. In Cyclohexan als unpolares Lösungsmittel liegt der  $^1(\pi\pi^*)$  Zustand bei  $\approx 3211$  meV, der  $T_2$   $n\pi^*$  mit 2963 meV ungefähr  $2000\text{ cm}^{-1}$  unter dem  $^1(\pi\pi^*)$  Zustand und der  $S_2$   $n\pi^*$  mit 3335-3459 meV ungefähr  $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  über dem  $^1(\pi\pi^*)$  Zustand<sup>[MI00b]</sup>.



**Abbildung 4.7:** PD-PE-Spektrum von Acridon gemessen mit den Wellenlängen a) 532, b) 266 und c) 193 nm. Der Ausschnitt d) stellt den Bereich zwischen 3400 und 4000 meV vergrößert dar. Die Begründung der Zuordnung wird im Text gegeben.

Das PD-PE-Spektrum von **AC** ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Die untere X-Achse zeigt die Energie in Bezug auf den anionischen Grundzustand, die obere X-Achse die Energie in Bezug auf den neutralen Grundzustand und die Y-Achse die Intensität in beliebigen Einheiten. Der Ausschnitt d) zeigt den Bereich von 3400 bis 4000 meV in einer vergrößerten Ansicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 dargestellt und den Theorie- und Literaturwerten gegenübergestellt.

Der erste Übergang ist der vom Anion zum neutralen Grundzustand  $S_0$ . Die EA von 522 meV stimmt gut mit der Theorie (460 meV) überein<sup>[MAR15]</sup>. Nachfolgend ist eine Schwingung mit  $540\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die von einer sehr intensiven Schwingung mit  $1589\text{ cm}^{-1}$  und zwei weiteren wenig intensiven bei 2178 und  $3140\text{ cm}^{-1}$  gefolgt ist.

Der zweite Zustand bei 2917 meV ist der erste angeregte  $\pi\pi^*$  Triplett-Zustand. Dieser stimmt gut mit dem von Mitsui et al. postulierten Wert von  $\approx 2901\text{ meV}$  überein<sup>[MI00a]</sup>. Bei 3078 meV liegt vermutlich der zweite angeregte  $n\pi^*$  Triplett Zustand. Er besitzt ähnlich wie beim Xanthon aufgrund seines  $n\pi^*$  Charakters eine viel geringere Intensität als der  $\pi\pi^*$   $T_1$ . Eine Zuordnung zu einer Schwingung des  $T_1$  kann aber nicht ausgeschlossen werden.

**Tabelle 4.3:** Die angeregten Zustände vom Acridon (**Ac**). Alle Werte in [meV].

Zustand	Theorie <sup>a</sup>	Literatur		Experimentell diese Arbeit	
		$\Delta E_{S_0}$	Gasphase <sup>b</sup>	Flüssigkeit <sup>c</sup>	$\Delta E_{S_0}$
$S_0$ (EA)	460			—	522
$S_1$ ( $\pi\pi^*$ )	3460	3380	$\approx 3211$	3379	3901
$S_2$ ( $n\pi^*$ )	3500		3335-3459	3512	4034
$T_1$ $\pi\pi^*$	2940	$\approx 2901$		2917	3439
$T_2$ $n\pi^*$	3300		2963	3078	3600
$T_3$ $\pi\pi^*$	3580			3626	4148
$T_4$ $\pi\pi^*$	3580				

a = Theorie, vertikale Werte [MAR15], b = Fluoreszenz-Anregungsspektren im Jet [MI00a], c = in Cyclohexan [MI00b]

Der nächste elektronische Zustand ist mit 3379 meV der  $S_1$   $\pi\pi^*$ . Dieser stimmt perfekt mit dem von Mitsui et al gemessenen Wert von 3380 meV<sup>[MI00a]</sup> überein. Obwohl der  $S_1$  wie der  $T_1$  einen  $\pi\pi^*$ -Charakter besitzt, ist er in seiner Intensität viel kleiner als der  $T_1$ . Dies hat hier wahrscheinlich mit den Wiegnerschen- Schwellengesetzen zutun<sup>[WIE48]</sup>. Der intensive Anstieg bei 3512 meV ist der  $S_2$   $n\pi^*$  Zustand. Er wurde mit der PD-Wellenlänge

193 nm gemessen. Da die Elektronen die das Molekül im  $S_2$  zurücklassen eine hohe Überschussenergie besitzen, ist die Auflösung nicht im optimalen Bereich und seine Übergänge konnten somit nicht komplett aufgelöst werden. Mit der PD-Wellenlänge 266 nm war dieser Zustand jedoch fast nicht sichtbar. Bei der PD-Wellenlänge 212,7 nm liegt ein anionenangeregter-Zustand vor, der eine Zuordnung der elektronischen Zustände unmöglich macht. Der dem  $S_2$  folgende Übergang kann den isoenergetischen  $^3\pi\pi^*$  Zuständen  $T_3$  und  $T_4$  zugeordnet werden. Vergleicht man den  $S_2$   $n\pi^*$  mit den beiden  $T_3$  und  $T_4$   $\pi\pi^*$ , die mit derselben Wellenlänge gemessen wurden, so ist der  $S_2$  den Erwartungen nach kleiner als die beiden Triplet-Zustände. Insgesamt lässt sich für das Acridon zusammenfassen, dass leider die unerwarteten Intensitäten der angeregten elektronischen Zustände noch Raum für Unsicherheiten lassen.

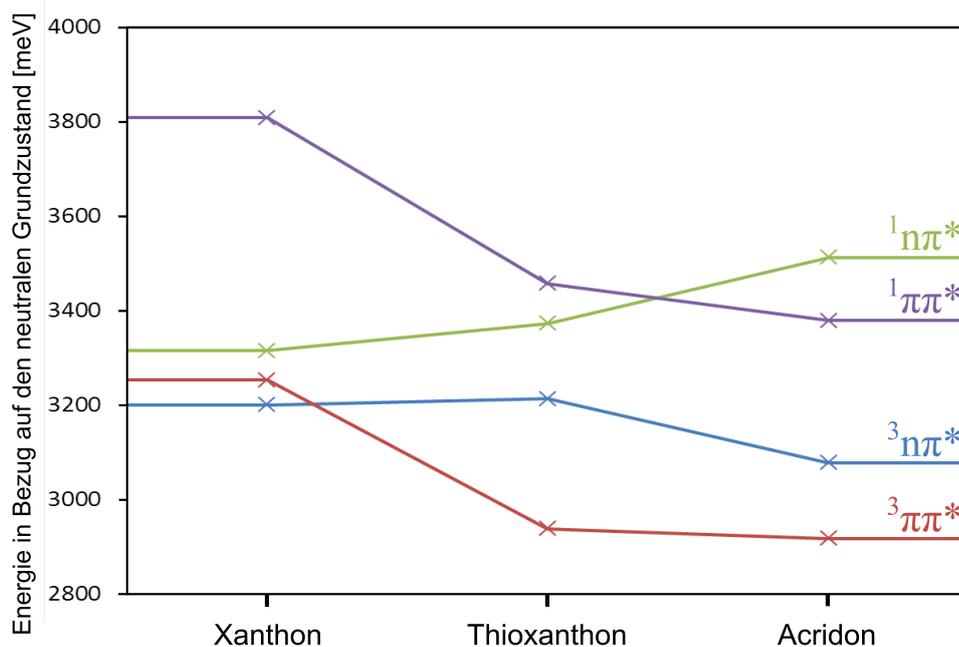
### 4.2.4 Diskussion

Für die Reihe der Xanthone wurden neben dem Xanthon die beiden weiteren Moleküle Thioxanthon und Acridon gewählt. In den gemessenen PE-Spektren zeigte sich, dass die  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$  Zustände in allen drei Molekülen nicht immer den erwarteten Intensitätsverteilungen folgen ( $I_{n\pi^*} < I_{\pi\pi^*}$ ).

Das Spektrum vom **X** ist klar aufgelöst und jeder elektronische Zustand ist klar erkennbar. Die PE-Spektren vom **TX** und **AC** sind dagegen deutlich schwieriger zu interpretieren. Vor allem im **TX**-Spektrum waren auch mit der derzeit sehr guten Auflösung nicht alle elektronischen Zustände eindeutig identifizierbar. Dies kann viele Ursachen haben und bedarf weiterer Untersuchungen.

Die Reihe der Xanthone besitzt einen ungewöhnlich großen energetischen Abstand vom  $S_0$  zu den angeregten Zuständen (vergleiche Stilben mit 2167 meV; Kapitel 4.3). Der Verlauf der elektronischen Zustände  $^3(\pi\pi^*)$ ,  $^3(n\pi^*)$ ,  $^1(\pi\pi^*)$  und  $^1(n\pi^*)$  der Reihe der Xanthone wie er sich aus unseren Spektren ergibt ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die X-Achse zeigt die drei gewählten Moleküle Xanthon, Thioxanthon und Acridon und die Y-Achse die Energie in Bezug auf die neutralen Grundzustände.

Obwohl sich die Moleküle der Reihe der Xanthone nur durch das im  $\pi$ -System integrierte Heteroatom unterscheiden, besitzt nach unserer Zuordnung jedes dieser drei Moleküle eine unterschiedliche Reihenfolge der elektronischen Zustände. Zwar liegen in allen drei Molekülen die ersten beiden Triplet-Zustände unterhalb des ersten Singulett-Zustandes, aber mit dem Unterschied, dass sich die  $n\pi^*$  und  $\pi\pi^*$  Triplet-Zustände vertauschen. Im **X** ist der  $T_1$  ein  $n\pi^*$  und der  $T_2$  ein  $\pi\pi^*$ . Dies ist im **TX** und **AC** genau umgekehrt. Der  $^3(\pi\pi^*)$



**Abbildung 4.8:** Korrespondenz der elektronischen Zustände in der Reihe der Xanthone (Xanthon, Thioxanthon und Acridon). In jedem dieser drei Moleküle ist die Reihenfolge der  $n\pi^*$ - oder  $\pi\pi^*$ -Zustände anders.

schiebt stark zu niedrigeren Energien und der  $^3(n\pi^*)$  wird im Verlauf zum **AC** nur leicht abgesenkt, sodass die beiden Zustände vertauschen.

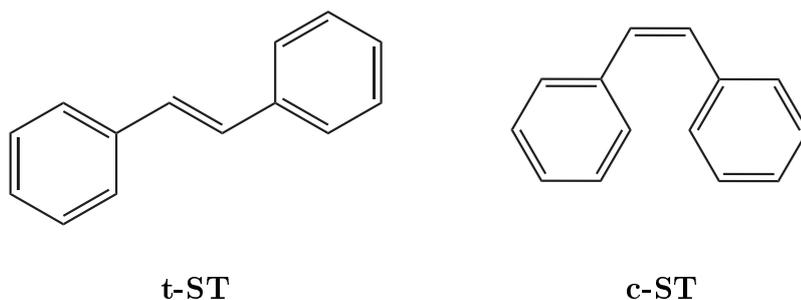
Im **X** und **TX** ist der erste Singulett-Zustand ein  $n\pi^*$  und der zweite Singulett-Zustand ein  $\pi\pi^*$ . Im **AC** sind diese beiden Zustände in ihrem Charakter vertauscht. Im **X** ist der  $S_1 - S_2$  Abstand mit 493 meV viel größer als im **TX** und **AC** (84 und 133 meV).

Unsere Zuordnungen stehen bis auf die enge Abfolge  $T_2, S_1$  im Xanthon im perfekten Einklang zu Rechnungen aus der Gruppe Marian. Im Xanthon wurde der  $T_2$  knapp unter dem  $S_1$  gefunden. Die beiden elektronischen Zustände sind im Gegensatz zu den theoretischen Berechnungen vertauscht. Die Theorie rechnet aber einen sehr kleinen energetischen  $T_2, S_1$  Anstand.

### 4.3 Stilben

Stilben gehört zu der Gruppe der Carotinoid-Analoga, welche eine hohe biologische Relevanz besitzen. Carotinoide sind natürliche Farbstoffe mit einem langen Polyengerüst und spielen z.B. auch bei der Photosynthese eine Rolle. Die elektronischen Zustände liegen durch das große  $\pi$ -System sehr tief und die Absorption zu den elektronischen Zuständen liegt im sichtbaren Bereich. Von hier aus wird die Energie unter anderem in langlebigen dunklen Zuständen gespeichert. Nach bisherigem Wissen bestehen die Hauptrollen des Stilbens im Photosynthesezentrum einerseits in der einer Antenne andererseits in der eines Triplett-Quenchers<sup>[NEL05]</sup>.

Stilben ist aus zwei Benzol-Ringen aufgebaut, die über eine Ethylen-Brücke zu einem  $\pi$ -System vernetzt sind. Aufgrund der Doppelbindung in der Brücke besitzt es zwei verschiedene Isomere. Diese sind in Abbildung 4.9 dargestellt.

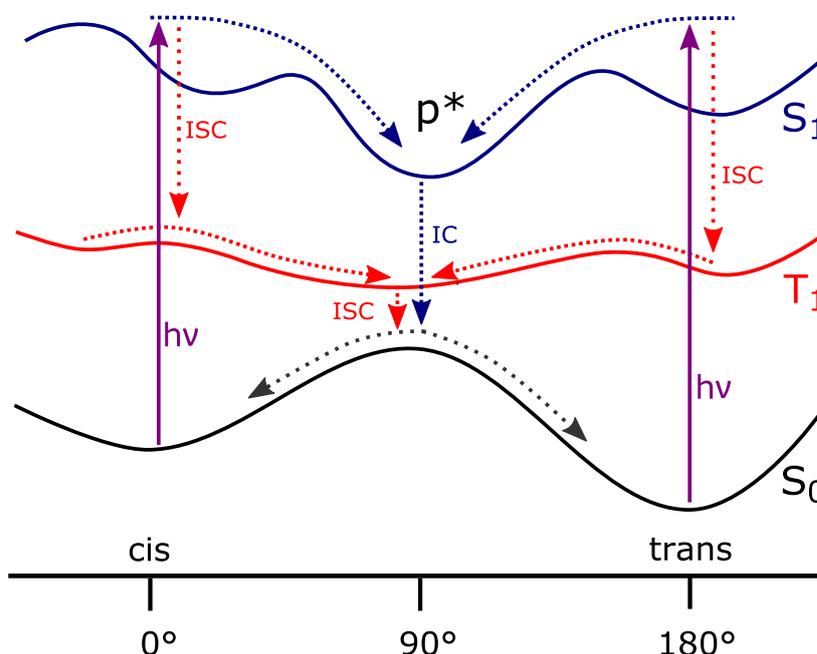


**Abbildung 4.9:** Die zwei Isomere von Stilben. **t-ST** = trans-Stilben und **c-ST** = cis-Stilben

Beide Isomere sind thermodynamisch stabil und wandeln sich aufgrund einer hohen Barriere erst bei Temperaturen größer  $120^{\circ}\text{C}$  oder unter Lichteinwirkung im UV-Bereich um. Der genaue Mechanismus der Photo-Isomerisierung ist noch nicht vollständig geklärt und noch immer Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten<sup>[GOL10, VOG11, RAJ13]</sup>. Im Wesentlichen werden zwei verschiedene Mechanismen vorgeschlagen (siehe Abbildung 4.10): 1. (in Blau) die Überwindung der Barriere auf der  $S_1$ -Potentialfläche, welche eine Verdrehung der Elthylenbindung um wahrscheinlich  $90^{\circ}$  beinhaltet, mit nachfolgendem IC zum cis oder trans ( $S_0$ ); und 2. (in Rot) das sehr viel unwahrscheinlichere ISC in einen tiefer liegenden Triplett-Zustand und dort einer fast barrierelosen Isomerisierung entlang der Triplettpotentialfläche mit nachfolgendem ISC zum  $S_0$  <sup>[GOL10]</sup>.

Generell ist es der Traum von Photochemikern Molekülstrukturen und damit Moleküleigenschaften durch Licht zu schalten. Die Mechanismen sind aber Komplex. Es gab die Hoffnung, die Photoisomerisierung technisch nutzen zu können, z.B. als Datenspeicher.

Leider ist eine starke reversible photochemische Anreicherung eines Isomeres unmöglich.

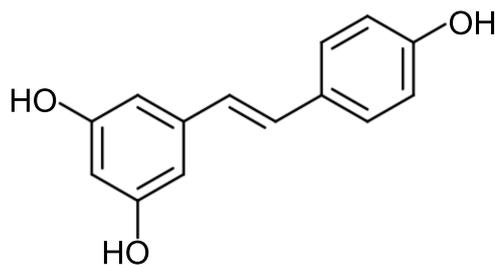


**Abbildung 4.10:** Schematische Darstellung der zwei in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionspfade zur Photo-Isomerisierung von Stilben. In Blau ist der  $S_1$ -Weg dargestellt und in Rot der  $T_1$ -Weg. Genauere Beschreibungen siehe Text.

Da die Absorption der Zustände im sichtbaren Bereich liegt, finden Stilben-Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure auch in der Textilindustrie unter dem Namen Blankophor<sup>®</sup> als Weißmacher Anwendung. Die für den Menschen nicht sichtbare UV-Strahlung wird absorbiert und als bläuliche Fluoreszenz wieder abgegeben und der Stoff wirkt zusammen mit dem reflektierten Licht weißer. Die Anwendung ist umstritten, da Stilben in geringen Konzentrationen auch Allergien auslösen kann.

In der Medizin ist Stilben das Grundgerüst für synthetische Östrogene. In den 70er Jahren fand das Stilbenderivat Diethylstilbestrol Anwendung als Medikament zur Behandlung von vaginalen Infektionen, Beschwerden während der Menopause und der Stillzeit bei Frauen. Es wurde aber aufgrund von auftretenden Krebserkrankungen und Langzeitschäden wieder verboten.<sup>[VAN08]</sup>

Eine biologisch große Relevanz besitzt das Resveratrol (siehe Abbildung 4.11). Es besitzt eine fungistatische und antioxidative Wirkung und wird in vielen Pflanzen wie z.B. Weintrauben gefunden. In größeren Konzentrationen kommt es auch an verletzten Stellen von Pflanzen vor<sup>[LAN77]</sup>. Außerdem werden dem Resveratrol positive Effekte bei der Behandlung von verschiedenen Krankheiten zugeschrieben. In der Krebstherapie hemmt es z.B.



**Abbildung 4.11:** Chemische Struktur von Resveratrol in der trans-Form, ein Derivat von Stilben.

das Protein, welches für das Überleben der Krebszellen entscheidend ist.<sup>[SIN09]</sup>

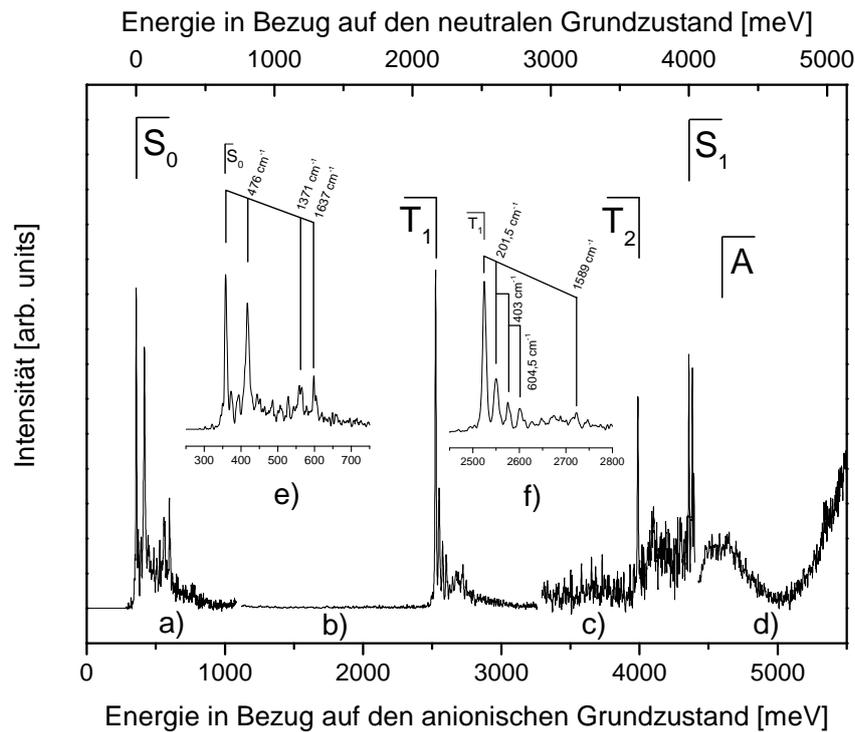
In der organischen Chemie wird es als Monomerzusatz bei der Copolymerisation verwendet. Es dient auch als olefinische Testsubstanz um die Stereospezifität zu überprüfen. Des Weiteren ist es ein wichtiger Ausgangsstoff für die Heterocyclensynthese.

In den folgenden zwei Kapiteln werden die experimentellen Ergebnisse am Stilben vorgestellt, mit der Literatur verglichen und im nachfolgenden Kapitel die Ergebnisse diskutiert. Erste Untersuchungen am **t-ST** wurden bereits von Vogeler<sup>[VOG12]</sup> und Siegert<sup>[SIE10]</sup> gemacht<sup>[VOG11]</sup>. Sie konnten bereits die ungefähre EA sowie die ungefähre energetische Lage des  $T_1$ ,  $T_2$  und des  $S_1$  bestimmen. Aufgrund der apparativ bedingten sehr schlechten Auflösung war die Bestimmung der exakten energetischen Lage damals nicht möglich. Der  $S_1$  ist in der Gasphase mit 3997 meV bereits bekannt<sup>[ZEW82]</sup>. Im Gegensatz zum **t-ST**, ist die elektronische Struktur vom **c-ST** hingegen noch weitgehend unbekannt.

### 4.3.1 trans-Stilben (**t-ST**)

Das PD-PES Spektrum von **t-ST** ist in Abbildung 4.12 dargestellt und wurde mit den Wellenlängen a) 1064, b) 355, c) 266 und d) 212,7 nm aufgenommen. Die untere X-Achse gibt die Energie in Bezug auf den anionischen Grundzustand an und die obere X-Achse die Energie in Bezug auf den neutralen Grundzustand. Die Y-Achse zeigt die Elektronenintensität in beliebigen Einheiten. Das Spektrum zeigt vier klar getrennte Zustände mit jeweils vibronischer Struktur und je nach Überschussenergie einer Auflösung von 4-8 meV. Die klare Struktur und die Auflösung der Schwingungen sprechen für eine gute Kühlung der Radikal-Anionen. Die elektronischen Zustände sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst und die Schwingungen dieser in Tabelle 4.5 dargestellt.

Der erste Peak stellt den neutralen Grundzustand  $S_0$  dar. Er liegt 358 meV über dem



**Abbildung 4.12:** PD-PE-Spektrum von trans-Stilben, aufgenommen und zusammengesetzt mit den Wellenlängen a) 1064, b) 355, c) 266 und d) 212,7 nm. Der Ausschnitt e) zeigt den  $S_0$  und f) den  $T_1$  in gespreizter Ansicht. Zu sehen sind der neutrale Grundzustand gefolgt vom ersten und zweiten Triplet-Zustand und dem ersten angeregten Singulet-Zustand.

**Tabelle 4.4:** Die untersten elektronischen Zustände von trans-Stilben (t-ST). Alle Werte in [meV].

Zustand	Loch Konfiguration	Theorie <sup>a</sup> $\Delta ES_0$	Literatur	Experimentell diese Arbeit	
				$\Delta ES_0$	$\Delta ED_0$
$S_0$	(EA)	—	—	—	358
$S_1$	$1^1B_u$	$0,86 (H)^{-1}$	3997 <sup>b</sup>	3998	4356
$S_2$	$2^1A_g$	$0,40 (H - 2)^{-1}$			
$S_3$	$2^1B_u$	$0,40 (H - 1)^{-1}$			
$T_1$	$1^3B_u$	$0,85 (H)^{-1}$	2128 <sup>c</sup>	2167	2525
$T_2$	$1^3A_g$	$0,38 (H - 3)^{-1}$		3640	3988
$T_3$	$2^3B_u$	$0,44 (H - 1)^{-1}$			

a = Theorie adiabatisch [VOG11], b = Gasphase [SYA82], c = Theorie [IKE85, IKE94]

anionischen Grundzustand, legt damit die EA fest und stimmt gut mit den theoretischen Berechnungen und vorangegangenen Experimenten überein<sup>[VOG11]</sup>. Die nachfolgende intensive Schwingung kann mit  $476\text{ cm}^{-1}$  einer  $C_e - C_e$  Ethylen-Torsionsschwingung zugeordnet werden (siehe Abbildung 4.12 e)). Die Schwingung bei  $1371\text{ cm}^{-1}$  entspricht einer  $C - C - H$  Biegeschwingung und die Schwingung bei  $1637\text{ cm}^{-1}$  ist typisch für eine  $C_e - C_e$  Ethylen-Streckschwingung<sup>[ZEW82, WAR75]</sup>. Die letzte intensive Schwingung bei  $1936\text{ cm}^{-1}$  entspricht wahrscheinlich einer Kombinationsmode, da in der Literatur keine Schwingungen für diesen Bereich vorhanden sind<sup>[ZEW82, WAR75]</sup>.

**Tabelle 4.5:** Die Schwingungen der elektronischen Zustände von Trans-Stilben. Alle Werte in  $[cm^{-1}]$ .

$S_0$		$T_1$		$S_1$	
$\nu^n$	Beschreibung	$\nu^n$	Beschreibung <sup>[WAR75]</sup>	$\nu^n$	Beschreibung <sup>[WAR75]</sup>
476	$C_e - C_e$ tor	201,5	sym $C_e - C_e$ in	201,5	sym $C_e - C_e$ in
1371	$C - C - H$ bie		plane bie		plane bie
1637	$C_e - C_e$ str	403	$2 \times \nu^1$	300	$C - \emptyset$ tor
1936	?	604,5	$3 \times \nu^1$		
		1589	$C - C$ str		

str = Streckschwingung, bie = Biegeschwingung, tor = Torsion,  $\emptyset$  = Benzolring  
 $C_e$  = Kohlenstoff der Ethylen-Doppelbindung,  $C$  = Kohlenstoff im Benzolring

Die Position des  $S_1$  (siehe Abbildung 4.12) ist aus der Literatur bekannt ( $3997\text{ meV}$ )<sup>[ZEW82]</sup>. Daher kann der zweite elektronische Übergang bei  $2167\text{ meV}$  dem  $T_1$  zugeordnet werden. Auch der  $T_1$  besitzt nachfolgend eine aufgelöste Schwingungsstruktur, die aber sehr niederfrequente Moden enthält (siehe Abbildung 4.12 f)). Die erste sichtbare Schwingung bei  $202\text{ cm}^{-1}$  kann einer symmetrischen  $C_e - C_e$  Ethylen-Deformationsschwingung in der Achse zugeordnet werden. Die nachfolgenden Schwingungen mit  $403$  und  $605\text{ cm}^{-1}$  entsprechen dem ersten und zweiten Oberton. Nachfolgend ist bei  $1589\text{ cm}^{-1}$  eine  $C - C$  Streckschwingung.

Da der dritte elektronische Übergang mit  $3630\text{ meV}$  auch unterhalb des  $S_1$  liegt, kann dieser nur dem  $T_2$  zugeordnet werden. Die niederfrequenten Schwingungen des  $T_2$  sind bis auf einen breiten Peak bei  $911\text{ cm}^{-1}$  nicht aufgelöst. Dieser konnte nicht genau zugeordnet werden, liegt aber im Bereich der  $C - H$  Deformationsschwingung.

Mit  $1\text{ meV}$  Abweichung von der Literatur liegt bei  $3998\text{ meV}$  der  $S_1$ . Die nachfolgende Schwingung bei  $202\text{ cm}^{-1}$  besitzt eine ungewöhnlich hohe Intensität und entspricht wieder

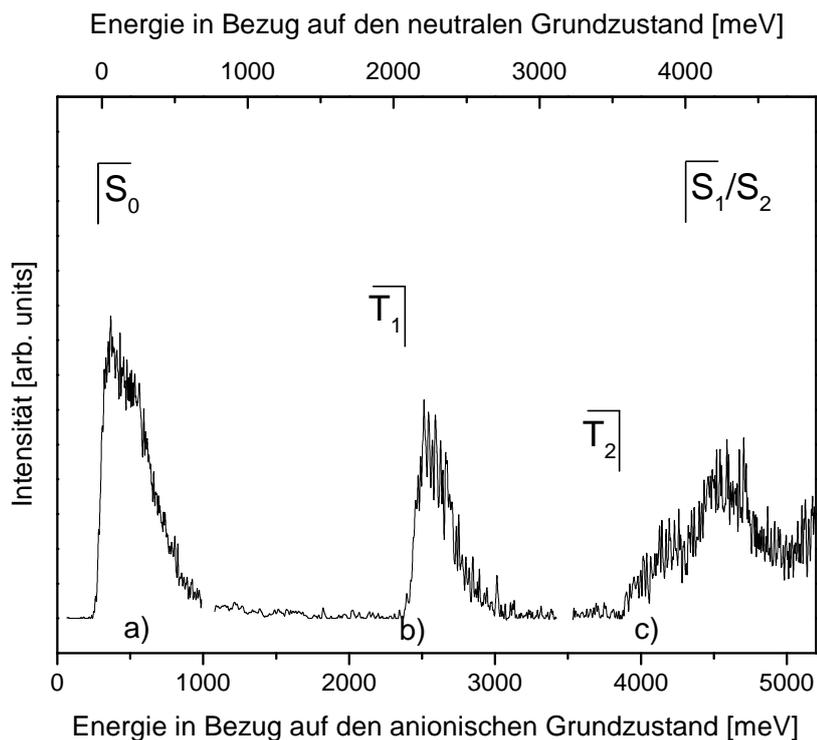
der symmetrischen  $C_e - C_e$  Ethylen-Biegeschwingung in der Achse. Die Zuordnung dieses Überganges zu einem elektrischen *Origin* ist wegen der zum  $T_1$  identischen Schwingungsfrequenzen unplausibel. Der Ursprung der hohen Intensität der Schwingung ist unklar und könnte nur durch Frank-Condon Rechnungen geklärt werden. Die zweite Schwingung bei  $300\text{ cm}^{-1}$  kann einer  $C - \emptyset$  Deformationsschwingung zugeordnet werden.

Im mit A gekennzeichneten Bereich sollten die elektronischen Zustände  $S_2$ ,  $T_3$  und  $T_4$  liegen. Diese konnten aufgrund der wahrscheinlich hohen Zustandsdichte oder Lebensdauer der elektronischen Zustände nicht aufgelöst werden.

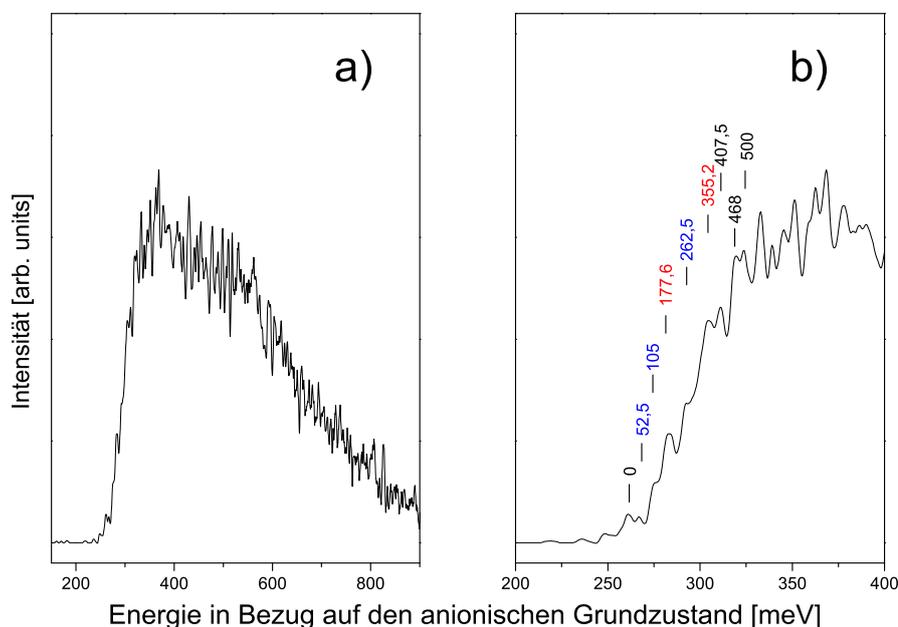
### 4.3.2 cis-Stilben (c-ST)

Das PD-PES Spektrum vom **c-ST** ist in Abbildung 4.13 dargestellt und wurde mit den Wellenlängen a) 1064, b) 355 und c) 212,7 nm aufgenommen. Die X-Achsen und die Y-Achse haben wieder die üblichen Bedeutungen. Das PE-Spektrum unterscheidet sich deutlich von dem des **t-ST**. Die elektronischen Zustände haben breite vibronische Strukturen. Da die apparativen Einstellungen dieselben wie beim **t-ST** sind und diese vorher scharfe Spektren zum **t-ST** geliefert haben, kann davon ausgegangen werden, dass das **c-ST** ebenfalls kalt ist. Daraus resultiert, dass sich die Frank-Condon Faktoren im **c-ST** stark von denen im **t-ST** unterscheiden. Daraus folgt, dass im **c-ST** das PD mit einer großen geometrischen Änderung einhergeht. Theoretischen Berechnungen von Rai-Constapel ergaben im Grundzustand des Radikal-Anions  $D_0$  einen Diederwinkel von  $24,1^\circ$  [MAR15]. K. Gollnisch berechnete Diederwinkel für den  $S_0$  von  $6,5^\circ$ , für den  $S_1$  von  $33,8^\circ$  und für den  $T_1$  von  $97,7^\circ$  [GOL10]. Demnach deuten in Folge großer torsaler Winkeländerung beim Übergang  $D_0 \rightarrow S_0; S_1; T_1$  die Berechnung am **c-ST** auf sehr intensive, niederfrequente Torsionsmoden hin, die in breiten Spektren resultieren. Dies deckt sich auch mit den Untersuchungen von A. Warshel, der ebenfalls die  $S_0$  und  $S_1$  Geometrien im neutralen Molekül berechnete und zu ähnlichen Ergebnissen kam [WAR75]. Simulierte Spektren des Überganges  $S_0 \rightarrow S_1$  mit einer Linienbreite von  $100\text{ cm}^{-1}$  ergaben nur sehr diffuse Spektren [WAR75]. McClure und Dyck bestätigten die Berechnungen von A. Warshel mittels UV-Spektren in Lösung bei  $70\text{ K}$  [DYK62].

Durch die starke geometrische Änderung (Abbildung 4.13) werden die Frank-Condon Faktoren offensichtlich maßgeblich moduliert und der  $0 \rightarrow 0$  Übergang ist nicht wie üblich der intensivste Peak. Die vorhergesagten sehr niederfrequenten Torsionsmoden sorgen zusätzlich für breite und nicht aufgelöste Spektren welche schwieriger zu interpretieren



**Abbildung 4.13:** PD-PE-Spektrum von cis-Stilben, aufgenommen und zusammengesetzt mit den Wellenlängen a) 1064, b) 355 und c) und 212,7 nm. Zu sehen sind der neutrale Grundzustand gefolgt vom ersten und zweiten Triplet-Zustand und dem ersten angeregten Singulett-Zustand.



**Abbildung 4.14:** Der Grundzustand vom cis-Stilben. a) Komplette Ansicht und b) Die ansteigende Flanke mit einer vorgeschlagenen Zuordnung der Schwingungen. Zur Erklärung der Flanke wurden zwei Schwingungen mit 52,5 (Blau) und 88,8 (Rot)  $\text{cm}^{-1}$  und deren Obertöne verwendet.

sind. Dies ist auch in den Vergrößerungen in Abbildung 4.14 zu sehen. Der Grundzustand besitzt als Einhüllende eine FWHM von ca. 400 meV und eine relativ flach ansteigende Flanke mit Stufen. In Abbildung 4.14 b) und Tabelle 4.7 wird eine mögliche Zuordnung der niederfrequenten Schwingungen vorgeschlagen. Es ist vermutlich eine  $C_e - \emptyset$  Torsionsmode mit  $52,5 \text{ cm}^{-1}$  (Blau) und eine  $C_e - C_e$  Torsionsmode mit  $88,8 \text{ cm}^{-1}$  (Rot) sowie deren Obertöne zu sehen. Dies spricht stark für einen  $0 \rightarrow 0$  Übergang von 261 meV (=EA). Die fehlenden Obertöne der beiden niederfrequenten Schwingungen liegen in der ansteigenden Flanke oder direkt unter den anderen Schwingungen. Sie liegen zu nahe an den anderen Schwingungen und können daher nicht zugeordnet bzw. aufgelöst werden.

Im Folgenden wird eine mögliche Zuordnung der Lage der elektronischen Zustände vorgeschlagen. Für die Richtigkeit sprechen aufgrund der vorhergehenden Argumente folgende Punkte:

- Die apparativen Einstellungen sind die selben wie beim **t-ST**. Diese lieferten kalte Moleküle und scharfe Spektren ohne *hotbands*.
- Im  $S_0$  konnten in der ansteigenden Flanke alle Peaks zwei niederfrequenten Schwingungen mit ihren Obertönen zugeordnet werden. Die Tatsache, dass überhaupt Struktur erkennbar ist deutet an, dass man sich nicht viel über dem Ursprung  $0 \rightarrow 0$  des  $S_0$  befindet.
- Von Warschel simulierte Spektren mit einer Linienbreite von  $100 \text{ cm}^{-1}$  ergaben nur diffuse und breite Spektren<sup>[WAR75]</sup>.
- Dies wurde von McClure und Dyck mittels UV-Spektren in Lösung bei 70 K<sup>[DYK62]</sup> bestätigt.
- Durch die geometrische Änderung während der  $D_0 \rightarrow S_0; S_1; T_1$  Übergänge ändern sich die Diederwinkel und die Frank-Condon Faktoren werden stark moduliert. Der  $0 \rightarrow 0$  Übergang ist nicht mehr der intensivste Übergang.

Eine Unsicherheit der angegebenen Werte kann aber trotzdem nicht ausgeschlossen werden. Die Reihenfolge der elektronischen Zustände wird durch die vorhergehenden Geometrie-Argumente nicht beeinflusst und sollte der im **t-ST** folgen. Während die Lage vom  $T_1$  und  $T_2$  gut festzulegen ist, ist der Beginn vom  $S_1$  nicht eindeutig bestimmbar. Das Wiederfinden des  $S_1$  ist aber unstrittig. Die Werte sind in Tabelle 4.6 und die zugeordneten Schwingungen in Tabelle 4.7 angegeben.

**Tabelle 4.6:** Die angeregten Zustände von Cis-Stilben (**c-ST**). Alle Werte in [meV]

Zustand <sup>a</sup>	Theorie <sup>a</sup>	Literatur	Experimentell	
			diese Arbeit	
	$\Delta ES_0$		$\Delta ES_0$	$\Delta ED_0$
$S_0$ (EA)	210		—	261
$S_1$ $1^1B$	3540		3989	4250
$S_2$ $2^1B$				
$T_1$ $1^3B$	1800		2131	2394
$T_2$ $1^3A$			3613	3876

a = Theorie adiabatisch [GOL10]

Auf Basis der vorhergehenden Interpretation ist bei 261 meV (=EA) der neutrale Grundzustand  $S_0$  zu sehen. Zusätzlich zu den Schwingungen in der Anstiegsflanke sind noch weitere Schwingung zu erkennen. Bei 407,5, 468 und 500  $cm^{-1}$  sind drei Schwingungen zu sehen, die nicht zugeordnet werden konnten. Sie liegen in einem Bereich, in dem nur Kombinationsbanden gefunden wurden. Der intensivste Peak kann mit einem Abstand von 847  $cm^{-1}$  einer  $C_e - H$  Torsionsmode zugeordnet werden und ist mit einem Abstand von 1347  $cm^{-1}$  von einer Schwingung gefolgt, die im Bereich der  $C - C - H$  Biegeschwingungen liegt.

Der  $0 \rightarrow 0$  Übergang des ersten angeregten Triplett-Zustandes  $T_1$  liegt bei 2132 meV. Der intensivste Peak liegt mit 960  $cm^{-1}$  im Bereich der  $C - H$  Deformationsschwingungen. Ein zweiter Peak bei 1210  $cm^{-1}$  liegt im Bereich der  $C - C - H$  Biegeschwingungen und ein weiterer mit 1589  $cm^{-1}$  im Bereich der  $C - C$  Streckschwingungen. Die kleine Stufe um 3700 meV kann mit 3614 meV dem Beginn des zweiten angeregten Triplett-Zustand  $T_2$  zugeordnet werden.

Der nächste Anstieg zwischen 4200 und 4300 meV könnte nach den Erfahrungen vom t-ST der erste angeregte Singulett-Zustand  $S_1$  sein. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen von Petek et al., die Emmisionsspektren von cis-Stilben in Argonclustern aufgenommen haben<sup>[PET88]</sup>. **c-ST** zeigt in Lösung keine Fluoreszenz, da bei Raumtemperatur die Isomerisierung über die kleine Barriere auf der  $S_1$  Potentialhyperfläche bevorzugt ist. Die von Petek et al. gemessenen **c-ST**-Argonclustern zerfallen nach der Photoanregung. Die dabei dem **c-ST** entzogene Energie kühlt **c-ST** in niedrigere Energieniveaus des Potentials, so dass eine Überwindung der Barriere nicht mehr möglich ist. Die gemessene Fluoreszenz ist aber stark rotverschoben, da die  $S_0$ -Geometrie im Bezug auf die verdrehte  $S_1$ -Geometrie

**Tabelle 4.7:** Die Schwingungen vom  $S_0$  und  $T_1$  vom Cis-Stilben. Alle Werte in  $[cm^{-1}]$ .

$S_0$		$T_1$	
$\nu^n$	Beschreibung <sup>[WAR75]</sup>	$\nu^n$	Beschreibung <sup>[WAR75]</sup>
52,5	$C_e - \emptyset$ tor	960	Bereich $C - H$ oop
(88,8)	$C_e - C_e$ tor	1589	$C - C$ str
105	$2 \times 52,5$		
177,6	$2 \times 88,8$		
262,5	$5 \times 52,5$		
355,2	$4 \times 88,8$		
407,5	Komb.		
468	Komb.		
500	Komb.		
847	$C_e - H$ tor		
1347	Bereich $C - C - H$ bie		

str = Streckschwingung, bie = Biegeschwingung, tor = Torsion,  $C_e$  = Kohlenstoff der Ethylen-Doppelbindung,  $C$  = Kohlenstoff im Benzol,  $\emptyset$  = Benzolring, oop = *out-of-plane*-Mode, Komb. = Kombinationsbande

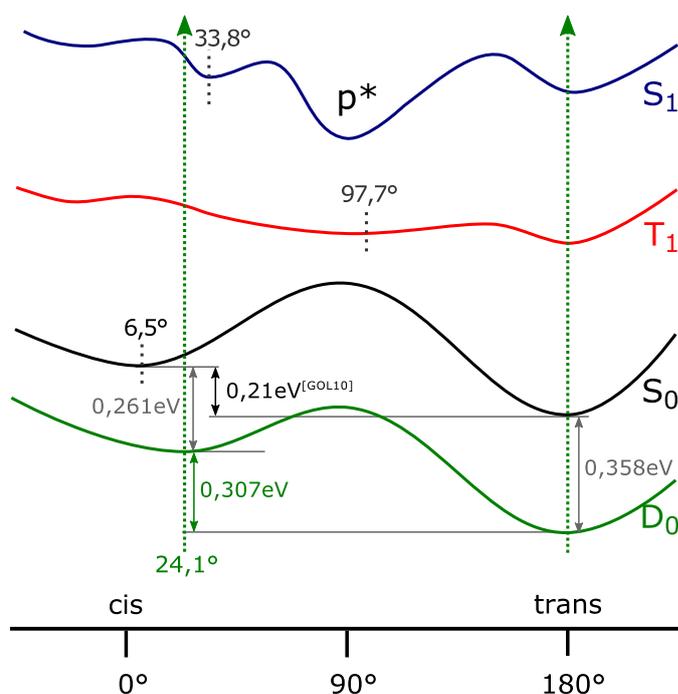
stark verschoben ist (siehe Abbildung 4.15). Der  $0 \rightarrow 0$  Übergang ist aufgrund dieser Verschiebung im Fluoreszenzspektrum nicht sichtbar. Am Minimum der Potentialhyperfläche des  $S_1$  ist das Potential des  $S_0$  stark angehoben (vertikaler Wert Theorie: 0,82 eV<sup>[GOL10]</sup>). Die von Petek et al. gemessene Fluoreszenz entspricht also nicht dem adiabatischen Wert zwischen dem  $S_0$  und  $S_1$ -Minimum, sondern ist mit 2390 bis 3540 eV stark rotverschoben. Der maximale Wert von Petek et al. (3540 meV) ist folglich immer noch kleiner als der in dieser Arbeit gemessene adiabatische Abstand (3989 meV). Wie zuvor schon erwähnt ist die genaue Position des  $S_1$  nicht exakt bestimmbar.

### 4.3.3 Diskussion

Untersucht wurden die beiden cis-/trans-Isomere von Stilben. Im **t-ST** konnte die EA sowie die energetische Lage des  $T_1$ ,  $T_2$  und des  $S_1$  und im **c-ST** die EA sowie der  $T_1$ ,  $T_2$  und  $S_1$  gemessen werden.

Obwohl beide Isomere die gleiche chemische Grundstruktur besitzen, kommt es aufgrund der unterschiedlichen Geometrie zu Unterschieden in der elektronischen Struktur. Durch die geometrische Änderung beim PD sind die Frank-Condon Faktoren im **c-ST** deutlich

anders als im **t-ST**. Der  $0 \rightarrow 0$  Übergang ist nicht, wie frühere Erfahrungen gezeigt haben, der intensivste Peak. Die Geometrie des anionischen Grundzustandes unterscheidet sich folglich im **c-ST** stark von den elektronischen Zuständen im neutralen Molekül. Da aber trotzdem die  $0 \rightarrow 0$  Übergänge zu sehen sind, muss die Geometrie des Radikal-Anions zwischen der Geometrie der elektronischen Zustände des neutralen **c-ST** liegen, was von der Theorie bestätigt wird. In Abbildung 4.15 sind die theoretisch berechneten Potentialhyperflächen des Radikal-Anions und der elektronischen Zustände im neutralen Stilben entlang des Diederwinkels schematisch gezeigt (In Anlehnung an [GOL10, MAR15]). Nur der  $T_1$  weicht erheblich von dem berechneten Diederwinkel des Radikal-Anions ab. Da die Potentialhyperfläche des  $T_1$  bei der vertikalen Anregung aus dem Minimum des  $D_0$  aber sehr flach ist<sup>[GOL10]</sup>, ist ein  $0 \rightarrow 0$  Übergang im **t-ST** genau wie beim  $S_0$  und  $S_1$  anscheinend immer noch möglich.



**Abbildung 4.15:** Schematische Darstellung der Potentialhyperflächen des Radikal-Anions und der ersten elektronischen Zustände im neutralen Molekül entlang des Diederwinkels. Im **c-ST** sind die Gleichgewichtsgeometrien der einzelnen elektronischen Zustände stark verschoben. Weitere Beschreibungen siehe Text. In Anlehnung an [GOL10, MAR15].

Das **t-ST** liefert hingegen scharfe Spektren mit den erwarteten Frank-Condon Faktoren. Alle  $0 \rightarrow 0$  Übergänge sind als scharfe und klar getrennte Peaks zu sehen. Daher müssen sich im **t-ST** die Geometrie des Radikal-Anions und der elektronischen Zustände im neu-

tralen **t-ST** sehr ähneln. Vor allem für den  $T_1$  war dies nach bisherigem Kenntnisstand nicht bekannt.

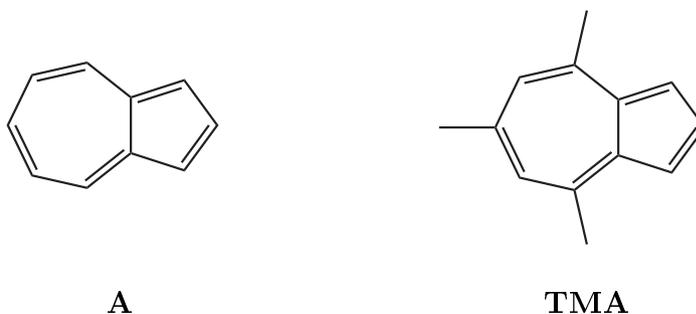
Zustand	$\Delta E S_0$ [meV]		
	<b>c-ST</b>	<b>t-ST</b>	$\Delta E$
(EA)	(261)	(358)	97
$T_1$	2131	2167	36
$T_2$	3613	3640	27
$S_1$	3989	3998	9

**Tabelle 4.8:** Vergleich der elektronischen Zustände im **c-ST** und **t-ST**. Angegeben sind die Abweichungen in Bezug auf die eigenen neutralen Grundzustände vom **c-ST** und **t-ST**.

Die Unterschiede der energetischen Lage des neutralen Grundzustandes und der angeregten Zustände sind in Tabelle 4.8 angegeben und in Abbildung 4.15 schematisch eingezeichnet. Die Abweichung bezieht sich auf die jeweiligen neutralen Grundzustände. Die EA vom **c-ST** liegt 96 meV unter der vom **t-ST**. Das Minimum des **t-ST**-Potentials liegt 0,21 eV unter dem vom **c-ST**<sup>[GOL10]</sup> und somit der anionische Grundzustand vom **t-ST** unter dem vom **c-ST**. Im  $T_1$  nähern sich die Absolutwerte der Gleichgewichtsgeometrien und die Potentialhyperfläche ist schmaler als im  $S_1$ . Hier ist ein größerer absoluter Abstand zu sehen. Die elektronischen Zustände vom **c-ST** liegen im Bezug auf die neutralen Grundzustände zumindest bis zum  $S_1$  alle unter denen vom **t-ST**. Mit zunehmender Energie wird der energetische Abstand der Minima eines elektronischen Zustandes im **c-ST** und **t-ST** immer kleiner.

## 4.4 Azulen (A) und Trimethyl-Azulen (TMA)

Azulen **A** ist im Gegensatz zu seinem Isomer Naphthalen ein nicht alternierender Kohlenwasserstoff und besteht aus einem Fünf- und einem Siebenring (siehe Abbildung 4.16). Derivate von **A** wurden in vielen Pflanzen gefunden und besitzen eine hohe biologische Relevanz. Die wichtigsten Derivate sind das Matricin, das Chamazulen und das Guajazulen. Sie kommen unter anderem in der echten Kamille vor und tragen maßgeblich zur entzündungshemmenden Wirkung bei<sup>[JAK83]</sup>. Aufgrund der entzündungshemmenden und antioxidativen Wirkung ist Azulen auch Bestandteil von vielen Produkten der Kosmetikindustrie<sup>[SCH87]</sup>. Da es eine tief blaue Farbe besitzt kommt es auch als Färbemittel in Kosmetikprodukten vor.



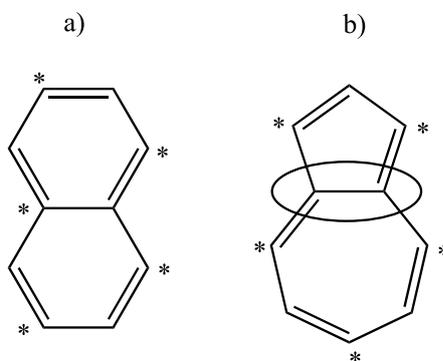
**Abbildung 4.16:** Die Struktur von: **A** = Azulen und **TMA** = 4,6,8-Trimethyl-Azulen

Azulen und seine Derivate besitzen für Kohlenwasserstoffe ungewöhnliche Eigenschaften (siehe folgendes Kapitel), die noch nicht vollständig geklärt sind. Vor allem im Vergleich zu seinem Isomer Naphthalin besitzt das Azulen signifikante Unterschiede, wie zum Beispiel einen sehr tief liegenden  $S_1$ . Gleichzeitig gibt es Ergebnisse, die auf einen kleinen  $T_1 - S_1$ -Abstand hindeuten. Da Azulen eine positive EA besitzt, wurden mit der PD-PES noch offene Wissenslücken gefüllt. Die Ergebnisse sind zusammen mit den von Marian berechneten Werten und simulierten Spektren in einem Artikel veröffentlicht. Siehe hierzu die im Anhang angehängte Referenz [VOS15]. Um den Einfluss der Substitution am Ringsystem zu beobachten, wurde auch das 4,6,8-Trimethylazulen gemessen, welches in Abbildung 4.16 dargestellt ist. Die experimentellen Untersuchungen zum **A** und **TMA** wurden mit der Unterstützung von M.Sc. P. Konieczny von mir durchgeführt.

Erste Radikal-Anionen-PD-PES-Untersuchungen am Azulen wurden bereits von Vogeler gemacht<sup>[VOG12]</sup>, es gelang jedoch nicht, den  $T_1$  zuzuordnen.

### 4.4.1 Azulen

Wie bereits erwähnt, ist Azulen ein Isomer von Naphtalin. In Abbildung 4.17 sind die Strukturen von a) Naphtalen und b) Azulen gegenübergestellt. Jede Doppelbindung ist am Anfang mit einem Stern gekennzeichnet. Betrachtet man das Naphtalen, so besitzt jedes nicht markierte Kohlenstoffatom nur Nachbaratome mit Stern und umgekehrt. Im Azulen ist dies anders. Die Kohlenstoffatome, welche die beiden Ringe verknüpfen (eingekreist), besitzen auch nicht gekennzeichnete Nachbaratome. Nach der Definition von Dewar und Dougherty <sup>[DEW75]</sup> ist Azulen im Gegensatz zu Naphtalin somit ein nicht alternierender Kohlenwasserstoff.



**Abbildung 4.17:** Die Strukturen von a) Naphtalen und b) Azulen. Jede Doppelbindung ist am Anfang mit einem Stern gekennzeichnet. Im Naphtalen besitzt jedes mit einem Stern gekennzeichnete Kohlenstoffatom nur Nachbaratome ohne Stern. Dies ist im Azulen anders (siehe die Bindung zwischen den Ringen). Nach dieser Definition ist Naphtalen ein alternierender und Azulen ein nicht alternierender Kohlenwasserstoff. Entnommen aus [VOS15].

In theoretischen Überlegungen, die auf einem einfachen Orbitalmodell beruhen, wurde für Azulen eine sehr kleine und für das Naphtalin eine sehr große Singulett-Triplett Aufspaltung der niedrigsten elektronischen Zustände abgeleitet<sup>[KLA09]</sup>. Im Azulen entspricht der  $S_1$  der HOMO-LUMO Anregung und der korrespondierende Triplett-Zustand mit demselben Anregungscharakter ist der  $T_1$ . Im Naphtalin ist dies anders. Die Anregung vom HOMO in den LUMO entspricht dem  $T_1$  und dem  $S_2$ . Der  $S_1$  korreliert dagegen mit dem  $T_2$ . Demnach ist die Singulett-Triplett Aufspaltung des HOMO-LUMO Übergangs 1,8 eV und nicht 1,37 eV, was der  $T_1 - S_1$  Aufspaltung entspricht<sup>[ALL89]</sup>. Leider ist ein direkter experimenteller Vergleich der beiden Isomere nicht möglich, da Naphtalin keine positive EA besitzt und somit der Radikal-Anionen PD-PES nicht zugänglich ist. Es wurde in dieser Arbeit das Azulen gemessen, um die kleine Aufspaltung des ersten  $S-T$  Paares im Azulen

zu bestätigen und die Frage zu klären, warum die zwei Isomere Azulen und Naphtalin so unterschiedliche elektronische Strukturen besitzen. Außerdem war die Frage, ob die Aufspaltung der höheren Triplett-Singulett Paare erklärt werden kann.

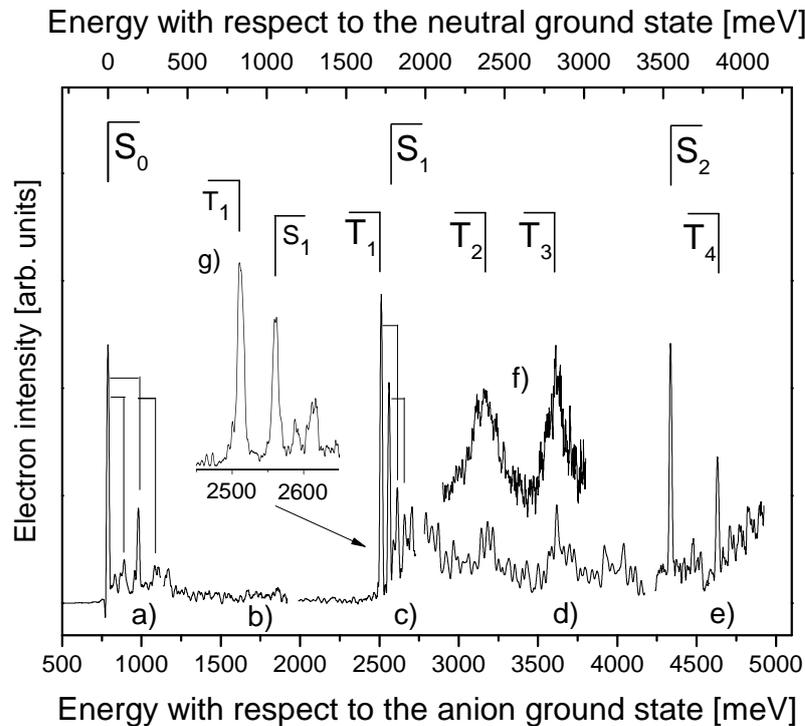
Azulen galt für lange Zeit als das einzige Molekül, was der Regel von Kasha<sup>[KAS50]</sup> widerspricht. Die Regel von Kasha besagt, dass die Fluoreszenz immer nur aus dem niedrigsten angeregten Singulett-Zustand erfolgt. Azulen hingegen besitzt aber nur eine sehr, sehr schwache Fluoreszenz aus dem  $S_1$  und eine eindeutig beobachtbare Fluoreszenz aus dem  $S_2$ , auch wenn diese relativ schwach ist<sup>[BEE55, VIS56]</sup>. In der Vergangenheit wurde die Existenz der  $S_2$  Fluoreszenz durch ein relativ langsames IC in den  $S_1$  begründet, das aus dem relativ großem energetischen Abstand zwischen  $S_1$  und  $S_2$  resultiert (*energy-gap-rule*)<sup>[JOR70, HUP72]</sup>. Spätere genauere Untersuchungen zeigten, dass es auch eine sehr schwache  $S_1$ - $S_0$  Fluoreszenz gibt. Der Ursprung der geringen Quantenausbeute liegt in der sehr kurzen Lebenszeit des  $S_1$ <sup>[HUP72]</sup>. Sie wurde in der Gasphase mit 0,9 ps im schwingungslosen Niveau<sup>[SUZ87]</sup> und durch Pump-Probe Experimente mit 0,9 ps bei einem Schwingungsniveau von  $2000\text{ cm}^{-1}$  bestätigt. Theoretische Berechnungen schlugen als Grund für die kurze Lebenszeit zunächst einen konischen Schnitt des  $S_1$  mit dem  $S_0$  vor<sup>[BEA96, KLE98]</sup>. Ruth et al. berechneten später erneut die Lebenszeit des  $S_1$  auf der Basis der Linienbreiten in einem kalten Gasphasen-Absorptionsspektrum<sup>[RUT99]</sup>. Die mit 2,6 ps etwas längere Lebensdauer für den *Origin* resultiert aus einem neuen Fitverfahren, in dem die Rotationsstruktur des Überganges mitberücksichtigt wurde<sup>[RUT99]</sup>. Ab einer Schwingungsenergie von  $2100\text{ cm}^{-1}$  nimmt die Linienbreite plötzlich zu. Dies stimmt gut mit dem konischen Schnitt bei  $2300\text{ cm}^{-1}$  überein, der aus Femtosekunden-Pump-Probe Experimente in Lösung postuliert wurde<sup>[WUR99]</sup>. Die experimentell bestimmten Lebenszeiten wurden später durch weitere theoretische Berechnungen auf der Basis eines IC bestätigt<sup>[NIU10]</sup>. Fast alle Untersuchungen stimmen also dahingehend überein, dass der konische Schnitt zwischen dem  $S_0$  und  $S_1$  bei einer hohen internen  $S_1$  Energie liegt.

Nickel et al. fanden in einem gekühlten, Azulen-dotierten Phenazine Wirtskristall eine verzögerte und rot-verschobene Phosphoreszenz und einen  $T_1 \rightarrow S_0$  Übergang von 1,771 eV<sup>[KL83a]</sup>. Außerdem postulierten sie eine verkürzte Lebenszeit des  $T_1$  durch ein temperaturbedingtes reverses  $T_1 - S_1$  ISC, welches von einem schnellen IC  $S_1 - S_0$  gefolgt ist<sup>[KL83a, NIC93]</sup>.

In der Gasphase sind vom Azulen die EA mit 790 meV<sup>[JSC00]</sup> und die ersten drei Singulett-Zustände  $S_1$  mit 1,771 eV<sup>[SUZ87, RUT99]</sup>,  $S_2$  mit 3,565 eV<sup>[SEM09]</sup> und  $S_3$  mit 4,220 eV<sup>[ALL89]</sup> bekannt. Durch die EELS<sup>[ALL89]</sup> und theoretische Berechnungen<sup>[HOF70]</sup> wurde der  $T_3$  bei

einer Energie von 2,820 eV gefunden. Aufgrund der geringen Auflösung der EELS und des kleinen  $S_1 - T_1$  Abstandes konnte der  $T_1$  jedoch nicht gefunden werden.<sup>[ALL89]</sup>.

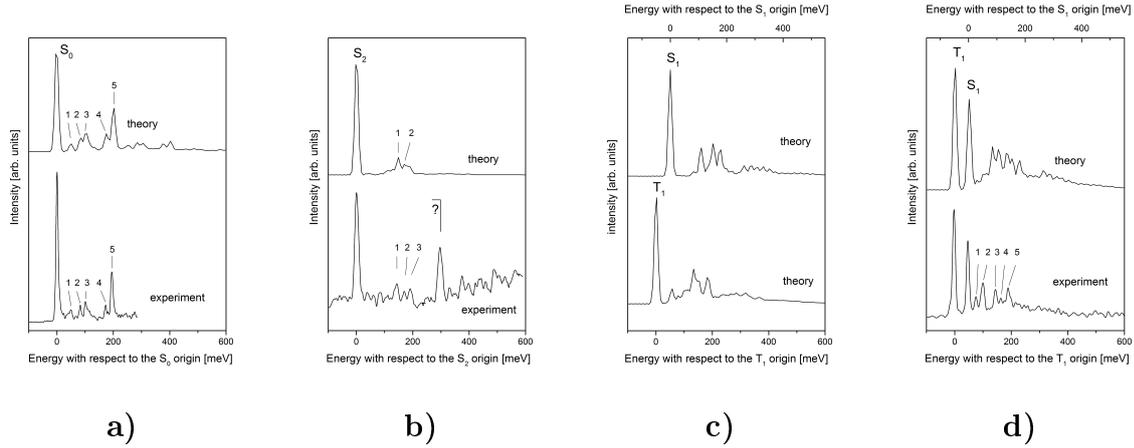
Huzuak et al. berechneten die EA von Azulen mit 0,71 eV und die Lage des  $T_1$  mit 1,79 eV über dem  $S_0$  <sup>[HUZ12]</sup>.



**Abbildung 4.18:** Das PD-Spektrum von Azulen gemessen mit den Wellenlängen a)1064, b)532, c)355, d)266 und e)212,7 nm. Der Ausschnitt g) stellt den Bereich des  $T_1$  und  $S_1$  vergrößert dar. Das mit f) gekennzeichnete Spektrum stellt den Bereich des  $T_2$  und  $T_3$  dar und wurde mit einer Methode gemessen, bei der die Radikal-Anionenzahl erhöht wurde und somit mehr Photoelektronen detektiert werden konnten. Durch die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit den Ionen ist die Energieauflösung aber schlechter. Entnommen aus [VOS15].

Abbildung 4.18 zeigt das PE-Spektrum von Azulen. Die untere X-Achse zeigt die Energie in Bezug auf den anionischen Grundzustand und die obere X-Achse die Energie in Bezug auf den neutralen Grundzustand. Der Ausschnitt g) zeigt den Bereich des  $S_1$  und  $T_1$  in einer vergrößerten Ansicht. Das mit f) gekennzeichnete Spektrum zeigt den Bereich des  $T_2$  und  $T_3$ , aufgenommen bei sehr hohen Anionenzahlen und einer hohen Laserintensität. Durch die hohe Anzahl an *photodetachten* Elektronen sind die Zustände  $T_2$  und  $T_3$  besser sichtbar, durch die Coulomb-Wechselwirkungen aber schlechter aufgelöst. Die Ergebnisse und die in der Literatur bereits bekannten Werte der Zustände in der Gasphase, im Lösungsmittel und im Kristall sind in Tabelle 4.9 aufgelistet.

Der erste Peak ist der neutrale Grundzustand  $S_0$ . Mit einer EA von 790 eV stimmt dieser perfekt mit den in der Gasphase bekannten Werten<sup>[JSC00]</sup> und den theoretisch berechneten Werten<sup>[VOS15]</sup> überein. Die sichtbare Schwingungsstruktur stimmt perfekt mit den von Marian berechneten Frank-Condon Faktoren und dem simulierten Spektrum in Abbildung 4.19 a) überein<sup>[VOS15]</sup>.



**Abbildung 4.19:** Simulation der Frank-Condon Faktoren und experimentelle gemessene Spektren ausgewählter  $D_0 \rightarrow T_n$  bzw.  $S_n$  Übergänge: **a)**  $D_0 \rightarrow S_0$  Auffallend ist hier die gute Übereinstimmung der Theorie mit den experimentellen Werten, **b)**  $D_0 \rightarrow S_2$  Die Simulation zeigt klar, dass der mit 298 meV nachfolgende Peak keine Schwingung ist, sondern ein separater elektronischer Zustand, **c)**  $D_0 \rightarrow S_1$  und  $D_0 \rightarrow T_1$  und **d)** Vergleich des experimentellen Spektrums im Bereich  $T_1$  und  $S_1$  und dem theoretischen Spektrum. Die theoretischen Spektren wurden dazu in d) an die Position der experimentell bestimmten  $T_1$  und  $S_1$  Positionen geschoben. Entnommen aus [VOS15].

Nach dem neutralen Grundzustand folgen in dem Bereich um 1800 meV zwei scharfe Peaks. Da der  $S_1$  bereits in der Literatur bekannt ist<sup>[SUZ87, RUT99]</sup>, kann dieser mit 1771 meV dem zweiten der beiden Peaks zugeordnet werden. Demnach ist der erste der beiden Peaks mit 1722 meV der  $T_1$ . Um diese Zuordnung zu bestätigen, berechnete Marian auch die Frank-Condon Faktoren für den  $D_0 \rightarrow S_1$  und den  $D_0 \rightarrow T_1$  Übergang (Abbildung 4.19 c)). Keiner der beiden Übergänge besitzt eine intensive Schwingung nach dem  $0 \rightarrow 0$  Übergang. Werden die simulierten Spektren addiert, fällt im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum die gute Übereinstimmung auf (Abbildung 4.19 d)). Somit ergibt sich für das Azulen ein  $S_0 - T_1$  Abstand von 49 meV. Auch mit den von Marian berechneten theoretischen Werten ( $S_1 = 1827$  meV und  $T_1 = 1758$  meV) und der Aufspaltung von 69 meV stimmen sie gut überein.

**Tabelle 4.9:** Die angeregten Zustände von Azulen (A). Alle Werte in [meV].

Zustand	Konfiguration <sup>a</sup>	Theorie <sup>a</sup>	Literatur	Experimentell <sup>a</sup>	
			$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$
$S_0$	(EA)	650	790 <sup>b</sup>	—	790
$S_1$	-0.92 H→L	1827	1771 <sup>c</sup>	1771	2561
$S_2$	+0.70 H-1→L -0.60 H→L+1	3459	3565 <sup>d</sup>	3565	4355
$S_3$	-0.68 H-1→L+1 +0.50 H-2→L	4126	4200 <sup>h</sup>		
$S_4$	+0.62 H→L+1 +0.52 H-1→L	4502			
$T_1$	-0.95 H→L	1758	1677 <sup>e</sup> , 1739 <sup>f</sup> 1790 <sup>g</sup>	1722	2512
$T_2$	+0.91 H-1→L -0.27 H→L+1	2264		2380	3147
$T_3$	+0.91 H→L+1 +0.28 H-1→L	2701	2820 <sup>h</sup>	2852	3619
$T_4$	-0.72 H-1→L+1 -0.59 H-2→L	3871		3863	4653

a = Theo. + Exp. [VOS15], b = Gasphase [JSC00], c = Gasphase [SUZ87] [RUT99], d = Gasphase [SEM09], e = Kristall [KL83a], f = Isopentane [NIC93], g = Theorie [HUZ12], h = EELS [ALL89]

Die in Abbildung 4.18 zu höheren Energien folgenden beiden Peaks können dem  $T_2$  und  $T_3$  zugeordnet werden. Der  $T_2$  liegt bei etwa 2380 meV und der  $T_3$  bei 2852 meV. Beide Werte stimmen gut mit der Theorie überein (2380 und 2852 meV). Der  $T_3$  stimmt auch mit den Ergebnissen der EELS überein, die den  $T_3$  bei einer Energie von 2820 meV finden<sup>[ALL89]</sup>.

Bei 3565 meV ist der  $S_2$  zu sehen, der perfekt den Literaturwert in der Gasphase trifft<sup>[SEM09]</sup> und gut mit der Theorie übereinstimmt. Nachfolgend ist ein weiterer intensiver Peak zu erkennen. Um sicher zu stellen, dass dieser keine Schwingung vom  $S_2$  ist, hat Marian auch den  $D_0 \rightarrow T_2$  Übergang simuliert (Abbildung 4.19 b)). Der  $S_2$  besitzt nur sehr wenig Schwingungsstruktur und im Vergleich zum experimentellen Spektrum keinen nachfolgenden intensivste Peak. Im weiteren Vergleich mit der Theorie ist der Peak bei 3863 meV einem weiteren elektronischen Zustand zugeordnet, dem  $T_4$  (3863 meV).

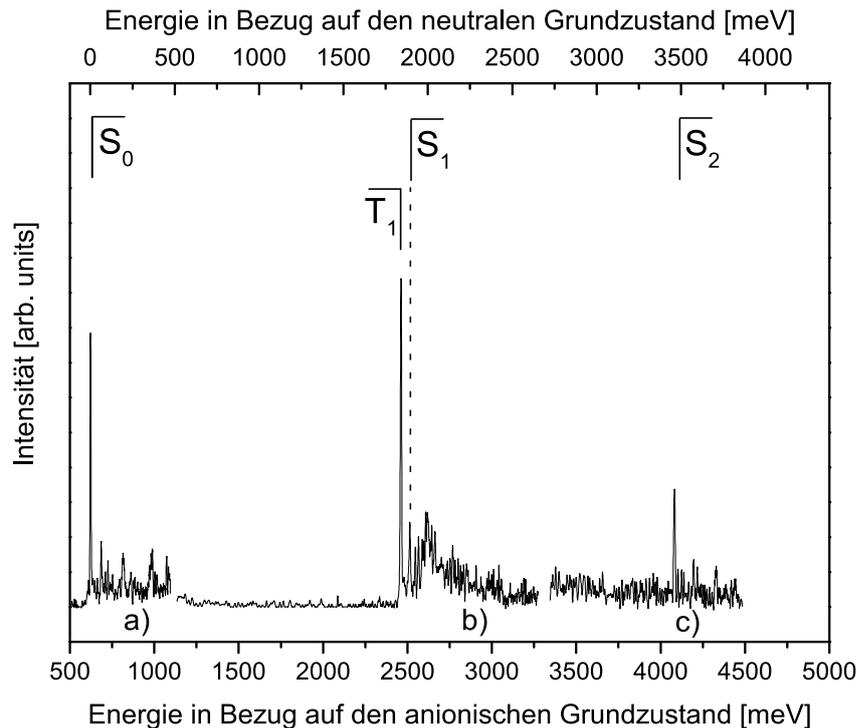
### 4.4.2 4,6,8-Trimethyl-Azulen

Über die elektronischen Zustände des 4,6,8-Trimethylazulen in der Gasphase ist in der Literatur nichts bekannt. Plattner und Heilbronner nahmen in den späten 40er Jahren erste Absorptionsspektren von Schichten substituierter Azulene auf<sup>[PLA47, PLA48]</sup>. Sie untersuchten am Azulen den Einfluss der einfachen und mehrfachen Methylsubstitution in verschiedenen Positionen. Sie beobachteten bei je einer Substitution in den 2,4,6 und 8 Positionen eine Blauverschiebung des  $S_1$  und eine Rotverschiebung des  $S_2$  in Bezug auf das Azulen. Die mehrfache Substitution in diesen Positionen verstärkte diesen Effekt. Wie später beschrieben, wurde dieser Effekt auch in der Gasphase beobachtet.

In Analogie zum Azulen widerspricht auch TMA der Regel von Kasha und fluoresziert aus dem  $S_2$ <sup>[EBE77]</sup>. Wie für das Azulen beschrieben, liegt dies in erster Linie am schnellen IC des  $S_1$  zum  $S_0$  und dem relativ langsamen IC des  $S_2$  zu  $S_1$  und  $S_0$ . Durch die Untersuchungen verschiedener substituierter Derivate kamen Eber et al. jedoch zum Schluss, dass das ISC vom  $S_2 \rightarrow T_n$  im Vergleich zum IC vom  $S_2 \rightarrow S_1$  nicht vernachlässigt werden kann. In Ethanol fanden sie für das TMA eine Ratenkonstante für die  $S_2 \rightarrow S_0$  Fluoreszenz von  $k_F = 3,8 \times 10^7$  Hz, eine Quantenausbeute von  $\Phi_F = 0,0011$  und eine  $S_2$  Lebensdauer von 435 ps<sup>[EBE77]</sup>.

Klemp und Nickel fanden für das TMA in Lösung eine verspätete Fluoreszenz aus dem  $S_2$  durch die Triplet-Triplett *Annihilation* bimolekularer Stoßkomplexe aus zwei je  $T_1$  angeregter TMA-Moleküle<sup>[KL83b]</sup>. Sie fanden außerdem einen temperaturabhängigen Zerfall des Triplets. Als Mechanismus postulierten sie wie auch für Azulen ein thermisch aktiviertes  $T_1 \rightarrow S_1$  ISC, welches von einem schnellen  $S_1 \rightarrow S_0$  IC gefolgt ist. Mit Hilfe der Ratenkonstante des Triplet-Zerfalls und der Lage des  $S_1$  schätzten sie die Position des  $T_1$  in Isopentan/Cyclopentan ab ( $1860 \pm 12$  meV). Für den  $S_1$  gaben sie 1909 meV und für den  $S_2$  3432 meV an.

Das PE-Spektrum von TMA ist in Abbildung 4.20 dargestellt. Die untere X-Achse zeigt die Energie in Bezug auf den anionischen Grundzustand, die obere X-Achse die Energie in Bezug auf den neutralen Grundzustand und die Y-Achse die Elektronen-Intensität in beliebiger Einheit. Da für TMA keine theoretischen Werte für die elektronischen Übergänge bekannt waren, wurde für die korrekte Zuordnung der Singulett-Zustände ein Gasphasen-UV/VIS Spektrum aufgenommen (Temperatur von 52°C). Es ist in Abbildung 4.21 dargestellt. Die in Rot eingefügten Spektren sind um den Faktor  $\times 12$  vergrößert, um den  $S_1$  und den  $S_2$  besser zu sehen. Diese besitzen kleine Übergangsmomente und erscheinen deshalb weniger intensiv. Die X-Achse zeigt die Energie in Bezug auf den neutralen Grundzustand

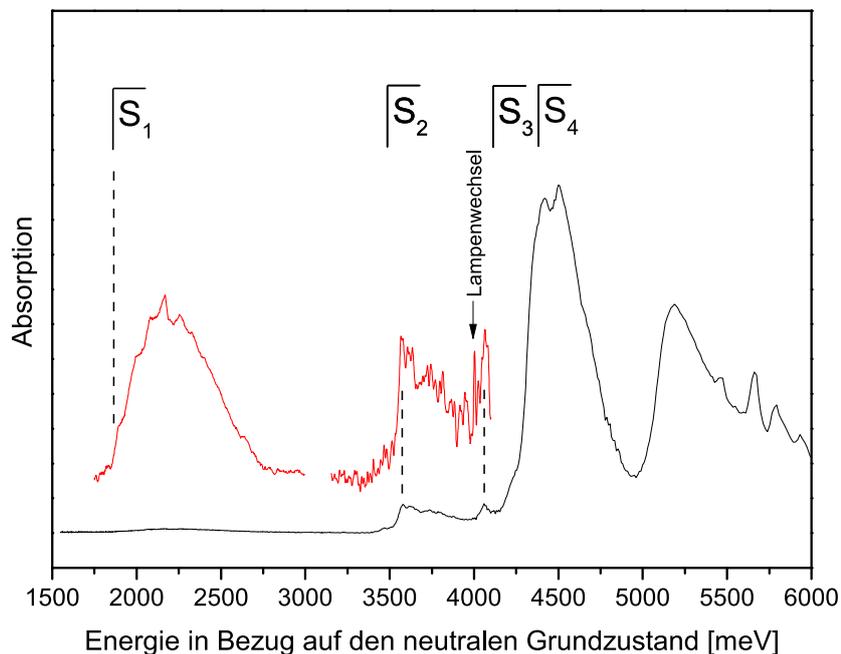


**Abbildung 4.20:** PD-PES von Trimethyl-Azulen gemessen mit den Wellenlängen a) 1064, b) 355 und c) 266 nm. Die Zuordnung des  $S_1$  wurde nur durch den Vergleich mit einem Gasphasen-Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur möglich.

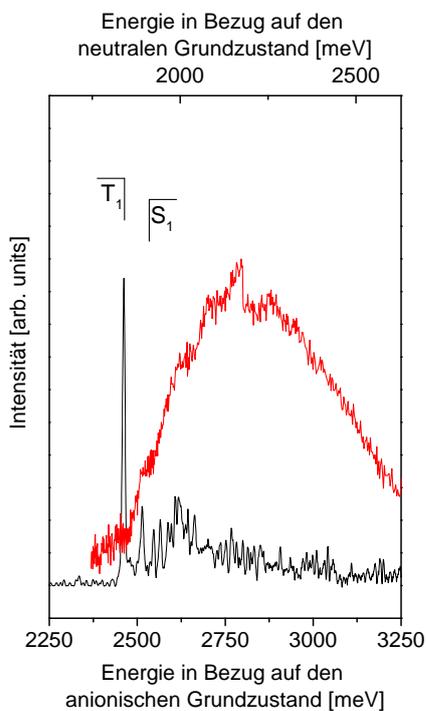
(da  $E_{S_0}$  bekannt) und die Y-Achse die Intensität in beliebiger Einheit. Die experimentellen Ergebnisse und die Literaturwerte sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

Das PE-Spektrum von TMA zeigt drei große, scharfe und weit getrennte Peaks. Bei 622 meV ist der Grundzustand zu sehen und nachfolgend Schwingungen des  $S_0$  mit einer geringen Intensität. Dies spricht für die Präsenz schwingungsgekühlter Radikal-Anionen am PD-Ort und somit für eine gute Kühlung im Einlasssystem. Das ist wegen den Methylgruppen mit ihrer niederfrequenten internen Rotation nicht selbstverständlich.

Bei 1840 meV ist ein weiterer intensiver Peak zu erkennen, der von einem weniger intensiven und scharfen Peak bei 1891 meV gefolgt ist. Aus den Erfahrungen am Azulen sollten in diesem Energiebereich der  $T_1$  und der  $S_1$  liegen. Um sicher zu gehen, dass die beiden Zustände ihre Reihenfolge nicht vertauscht haben, bzw. der zweite Übergang nicht einfach ein Übergang zu einem Schwingungszustand des  $T_1$  ist, wurde die energetische Lage des  $S_1$  mit den Ergebnissen aus dem Gasphasen UV/Vis-Spektrum verglichen. Da die Triplett-Zustände hier übergangsverboten sind, sind nur die Singulett-Zustände sichtbar. Der Ausschnitt um den  $T_1$  und  $S_1$  ist in Abbildung 4.22 dargestellt. In Schwarz ist das PE-Spektrum und in Rot das Gasphasen UV/VIS Spektrum dargestellt.



**Abbildung 4.21:** UV-VIS-Spektrum von Trimethyl-Azulen. Das in schwarz dargestellte Spektrum ist bei einer Temperatur von  $52^{\circ}\text{C}$  gemessen. Die in Rot eingefügten Spektren sind um den Faktor  $\times$  vergrößert. Es sind die Zustände  $S_1 - S_4$  zu sehen. Die nachfolgenden Peaks konnte dank fehlender Literaturwerte nicht zugeordnet werden.



**Abbildung 4.22:** Der energetische Bereich des  $T_1$  und  $S_1$  vom Trimethyl-Azulen. Das PD-PE-Spektrum ist in Schwarz und das UV-VIS-Spektrum in Rot dargestellt.

**Tabelle 4.10:** Die angeregten Zustände von 4,6,8-Trimethyl-Azulen (TMA). Alle Werte in [meV].

Zustand	UV-VIS	Literatur <sup>a</sup> $\Delta E_{S_0}$	Experimentell	
			$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$
$S_0$	—		—	622
$S_1$	1850	1909	1891	2513
$S_2$	3450	3432	3460	4082
$S_3$	4050			
$S_4$	4300			
$T_1$		1860±12	1840	2462

a = in Isopentan/Cyclopentan [KL83b]

Im PE-Spektrum ist der intensivere der beiden Peaks noch vor und der weniger intensive direkt in der ansteigenden Flanke des  $S_1$  im UV/VIS zu sehen. Demnach hat sich die Reihenfolge in Bezug auf das Azulen nicht vertauscht und der  $T_1$  liegt bei 1840 meV und der  $S_1$  bei 1891 meV. Die Lage des  $T_1$  stimmt auch gut mit dem von Klemp und Nickel bestimmten Werten in Lösung überein (1860±12). Der  $S_1$  hat im Vergleich zum  $T_1$  vom TMA eine sehr geringe Intensität. Im Azulen waren beide Übergänge vergleichbar groß. Eine Begründung für dieses gegensätzliche Verhalten wurde nicht gefunden. Denkbar wäre eine Beimischung von Elektronenkonfigurationen, die aus dem Anion übergangsverboten sind.

Bei 3460 meV ist der  $S_2$  zu sehen. Er stimmt gut mit den Werten aus dem Gasphasen UV/VIS Spektrum überein (3450 meV) und ist in Bezug auf das Azulen rotverschoben. In dem Bereich zwischen dem  $S_1$  und  $S_2$  sollten nach den Erfahrungen vom Azulen weitere Triplett-Zustände liegen. Es sind zwar kleine Anstiege zu erkennen, diese sind in der Intensität aber vergleichbar mit dem Untergrundrauschen. Daher wurde keine Zuordnung der Triplett-Zustände in diesem Bereich vorgenommen.

Im Gasphasen UV/VIS Spektrum sind bei einer Energie von 4050 meV der  $S_3$  und bei 4300 meV der  $S_4$  zu sehen.

### 4.4.3 Diskussion

#### Die Potentialflächen der angeregten Zustände im Azulen

Die Frank-Condon Faktoren der im PD-PE-Spektrum sichtbaren Übergänge ( $D_0 - S_0$ ,  $D_0 - T_1$ , usw.) sind nahezu diagonal und legen nahe, dass die Geometrie des Anions zwi-

schen denen des Grundzustandes und der angeregten Zustände liegt.

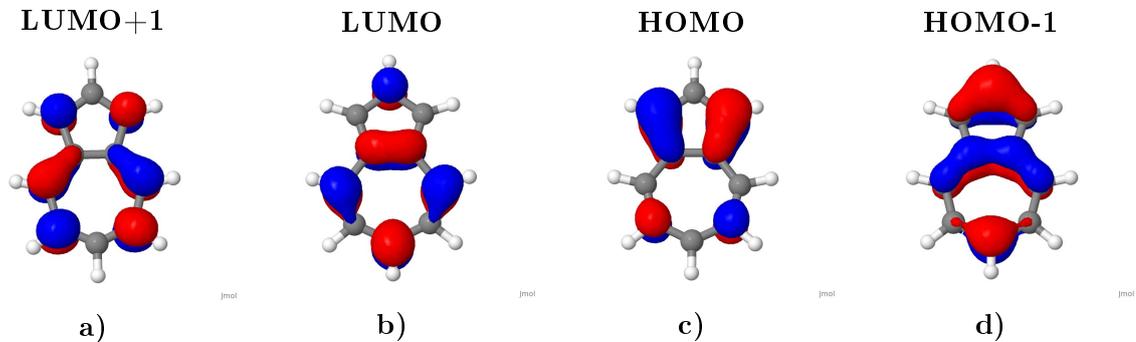
Die berechneten Frank-Condon Faktoren und die simulierten Spektren stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen für den  $S_0$  und  $S_2$  überein (vergleiche Abbildung 4.19). Betrachtet man den  $S_1$  und  $T_1$ , so sind die berechneten Schwingungen zu hochfrequent. Dies ist ein Indiz dafür, dass die berechneten Potentialflächen in der Realität flacher sind als berechnet. Weitere theoretische TDDFT Berechnungen ergaben eine Doppelminimum-Struktur im  $T_1$  in der die Rotationssymmetrie vom Azulen zerstört wird. Dies führt zur unsymmetrischen Anordnung (nicht alternierend) der Doppelbindungen im Ring und die  $C_{2v}$ -Symmetrie ist zerstört. MRCI Berechnungen entlang dieser Koordinate fanden ein sehr flaches Potential, welches jedoch immer noch  $C_{2v}$  Symmetrie besitzt. Dies stimmt gut mit der Aussage von Semba et al. überein, in der sie ein flaches  $S_1$  Potential vorschlagen, welches die Unterschiede der  $S_2 \rightarrow S_1$  und  $S_1 \rightarrow S_0$  IC Raten verursacht.<sup>[SEM09]</sup>

DFT/MRCI Berechnungen zeigten einen Schnitt des  $T_2$  mit dem  $T_1$  und des  $S_1$  mit dem  $T_1$  aber jeweils bei großer geometrischer Änderung und relativ hoher interner  $S_1$ -Energie (0,5 eV) (Siehe Abbildung 4 in Ref. [VOS15]). Obwohl diese Reaktionskanäle nach der Photoanregung theoretisch erreichbar sind, ist es sehr unwahrscheinlich, dass die konischen Schnitte zwischen S und T eine große Rolle bei der Verkürzung der Lebenszeit des  $S_1$  spielen. Die  $S_1$  und  $T_1$  Potentialflächen besitzen einen sehr kleinen Abstand und verlaufen parallel. Folglich würde eine kleine Geometrieänderung in irgendeiner der  $3N-6 = 54$  Koordinaten zu einem Schnitt der beiden Potentialflächen führen. Das ISC im  $S_1$  ist aber nach bisherigen Erkenntnissen nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Lebensdauer des  $S_1$ . Der Schnitt  $S_1 - T_1$  ist in Konkurrenz zum  $S_1$  Zerfall offensichtlich nicht effizient für einen Populationstransfer nutzbar. Ein solcher Schnitt könnte aber zumindest das experimentell gefundenen Rück-ISC  $T_1 \rightarrow S_1$ <sup>[KL83a, NIC93]</sup> erklären.

### Die Singulett-Triplett Aufspaltung

Ungewöhnlich kleine Singulett-Triplett Aufspaltungen wie im Azulen werden auch in anderen Molekülen und Molekülkomplexen beobachtet. Sie können verschiedene Ursachen haben. Es ist bekannt, dass die Aufspaltung für  $n\pi^*$  Zustände, für Rydberg und für *charge-transfer* Zustände sehr klein ist. Der Grund ist der große Abstand der verbleibenden Ladung im HOMO zum Elektron im LUMO und dem daraus hervorgehenden kleinen Austauschintegral. Da Azulen kein Heteroaromat ist, besitzt es nur  $\pi\pi^*$  Zustände und das Fehlen der  $n\pi^*$  Zustände schließt diese als Grund aus. Theoretische Untersuchungen der Ladungsverteilung zeigten, dass sich beim Übergang  $S_0 \rightarrow S_1$  das Dipolmoment um  $\mu =$

2 Debye ändert. Dies zeigt, dass beim  $S_0 \rightarrow S_1$  und  $S_0 \rightarrow T_1$  Übergang Elektronendichte vom Fünfring in den Sechsring geschoben wird. Da die Ladungsverschiebung aber sehr klein ist, kann sie nicht die Ursache der kleinen Singulett-Triplett Aufspaltung sein.



**Abbildung 4.23:** Die elektronischen Wellenfunktionen der Grenzorbitale; a) LUMO+1, b) LUMO, c) HOMO und d) HOMO-1. Entnommen aus [VOS15]

Klan und Wirz formulierten einen weiteren Ansatz<sup>[KLA09]</sup>. Sie verfeinern das Konzept, dass der Abstand zwischen den Ladungen für die kleine Aufspaltung verantwortlich ist und bezogen sich auf die Substruktur der Wellenfunktionen, also direkt auf die Überlappung der Elektronendichte an den einzelnen Kohlenstoffen zwischen den HOMO und LUMO Orbitalen von alternierenden und nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen. Sie zeigten, dass in Molekülen, in denen die Elektronendichten im HOMO und LUMO an verschiedenen Atomen zu finden ist, eine kleine Singulett-Triplett-Aufspaltung gefunden werden kann. Zur Überprüfung dieses Ansatzes wurden von Frau Prof. Marian die elektronischen Wellenfunktionen der Grenzorbitale berechnet. Diese sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Elektronendichte im HOMO (Abbildung 4.23 b)) und LUMO (Abbildung 4.23 c)) ist jeweils an verschiedenen Atomen zu finden. Das Elektronen-Austauschintegral, welches maßgeblich die Singulett-Triplett Aufspaltung bestimmt, ist also sehr klein. Dies stimmt mit dem von Klan und Wirz formulierten Ansatz überein. Der  $T_1 - S_1$  Abstand beträgt 49 meV und stimmt gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Betrachtet man im Vergleich zum nicht alternierenden Kohlenwasserstoff Azulen den alternierenden Kohlenwasserstoff Naphthalen, besitzt letzterer eine große Singulett-Triplett Aufspaltung<sup>[ALL89]</sup>. Im TMA ist die Aufspaltung mit 51 meV ebenfalls sehr klein.

Die höheren elektronischen Zustände vom Azulen besitzen alle eine gemischte Konfiguration (siehe Tabelle 4.9). So besitzt der  $T_2$  z.B. ein Konfiguration von  $0.91 (H-1)^1 L^1$  und  $-0.27 H^1 (L+1)^1$ . Der korrespondierende Singulett-Zustand ist der  $S_2$ , der aber andere Koeffizienten besitzt. Betrachtet man nun die relevanten Molekül-Orbitale in Abbildung 4.23,

besitzen die Orbitale einen starken Überlapp. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen großen energetischen Abstand von 1.185 eV und der Theorie mit 1.195 eV. Ein weiteres Singulett-Triplett Paar im Azulen sind  $T_3$  und  $S_4$ . Auch hier haben die beteiligten Molekül-Orbitale einen starken Überlapp, was gut mit der großen theoretisch berechneten Aufspaltung von 0.9 eV übereinstimmt.

Weiterhin korreliert der  $T_4$  mit dem  $S_3$ . Die Molekül-Orbitale besitzen nun aber einen kleinen, nicht perfekten Überlapp. Aus den vorhergehenden Erfahrungen spricht dies für eine kleine energetische Aufspaltung die von der Theorie mit 255 meV bestätigt wird.

### 4,6,8-Trimethylazulen

Da das TMA ein Azulenderivat und ebenfalls ein nicht alternierender Kohlenwasserstoff ist, entspricht dies tendenziell den Erwartungen an die Singulett-Triplett Aufspaltung. Das diese im TMA fast exakt dieselbe ist wie im Azulen ist jedoch überraschend. Der Einfluss der drei Methylgruppen ist erstaunlich gering.

Die EA von TMA ist um 168 meV geringer als die zum Azulen. Die von Plattner und Heilbronner gefundene Blauverschiebung des  $S_1$  und Rotverschiebung des  $S_2$  in dünnen Schichten durch die Methyl-Substitution in der 2,4,6, und 8 Position des Azulens, wurde in der Gasphase wiedergefunden. Der  $S_1$  ist in Bezug auf den neutralen Grundzustand mit 1891 meV um 120 meV blauverschoben. Der  $S_2$  ist wie auch von Plattner und Heilbronner in Bezug auf den neutralen Grundzustand mit 3460 meV um 105 meV rotverschoben.

Der  $S_1$  besitzt im TMA im Unterschied zum Azulen eine sehr geringe Intensität. Eine mögliche Erklärung wäre die Beimischung eines Doppelanregungscharakters (z.B.  $H^0L^2$ ), der mit der PD-PES aber nicht angeregt werden kann. Dies kann nur durch weitere theoretische Berechnungen geklärt werden. Eine weitere mögliche Erklärung für die geringe Intensität wäre eine starke Geometrieänderung im  $S_1$ , die durch Schwingungs-Moden verursacht wird, die einen Symmetriebruch in der Längsachse des TMA verursachen (siehe [VOS15]). In diesem Fall wäre der  $0 \rightarrow 0$  Übergang nicht der intensivste Peak und die nachfolgenden Schwingungen würden an Intensität zunehmen. In diesem Bereich sieht man eine Struktur, die aber nicht zugeordnet werden konnte. Daher ist eine Überprüfung dieser Theorie leider nicht möglich.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war, einen Beitrag zum Verständnis der photochemischen und -physikalischen Prozesse in konjugierten aromatischen Molekülen mit und ohne Heteroatomen beizutragen. Durch die apparativen Gegebenheiten war zu Beginn der Dissertation die Auflösung und Reproduzierbarkeit des Photoelektronen-Spektrometers und die Stabilität des Einlasssystems nicht ausreichend, um mit gleichbleibenden Bedingungen (Anzahl und Kühlung der Radikal-Anionen) auch elektronische Zustände mit sehr kleinem energetischen Abstand aufzulösen. Daher war im Verlauf dieser Arbeit eine weitere Optimierung des Einlasssystems, des Massenspektrometers und des Photoelektronen-Spektrometers erforderlich. Die zielführenden Entwicklungen waren:

- Die Entwicklung einer schnell gepulsten Kurzpuls-Hochdruck-Düse (30 bar ins Vakuum),
- die Erhöhung der Massenspektrometer-Auflösung durch den Einbau der *post-source-focussing*-Einheit,
- die Optimierung des Anionen-Strahls für das Photodetachment zum Vermeiden von Raumladungseffekten,
- der Aufbau eines 800 ps Nd:YAG Laser-Systems,
- die Entwicklung und der Bau eines großflächigen und dennoch schnellen Elektronendetektors und
- die Implementierung eines Detektors mit höherer Nachweiswahrscheinlichkeit um schnelle Übersichtsspektren zur optimalen Einstellung der Messapparatur zu messen.

Durch die Entwicklung des schnell gepulsten Hochdruck-Einlasssystems stehen nun gekühlte Radikal-Anionen in einer für das Experiment ausreichenden Menge mit sehr hoher Stabilität über die Zeit zur Verfügung. Durch die Erhöhung der Massenspektrometer-Auflösung durch die *post-source-focussing*-Einheit können nun alle Radikal-Anionen am Photodetachment-Ort getroffen werden, da die Ausdehnung der Anionenwolke dem Laserfokus entspricht.

Am Photodetachment-Ort haben die Coulomb-Wechselwirkungen dank der Zylinderlinsen keinen wesentlichen Einfluss mehr auf die Auflösung. Sie haben die Aufgabe, den Radikal-Anionen-Strahl in seiner Ausdehnung in Richtung der Flugbahn der Photoelektronen zum Detektor klein zu halten und in der Richtung des Photodetachment-Lasers aufzufächern. Dies dient zusätzlich zur Minimierung der Coulomb-Wechselwirkungen, wie auch die *post-source-focussing*-Einheit dazu, dass alle Radikal-Anionen getroffen werden können und um die Flugzeitunterschiede der Photoelektronen durch verschiedene Startpositionen zu minimieren.

Durch den Aufbau des ps-Lasersystems, ist der vorherige ns-Laser nicht mehr das limitierende Element der Auflösung. Das Photodetachment erfolgt nun in weniger als 1 ns. Dies bedeutet, dass bei keinen weiteren Einflüssen die theoretische Flugzeitauflösung der zeitlichen Länge des Photodetachment-Lasers beträgt. Dies hat folglich auch Einfluss auf die energetische Breite der Peaks im Energiespektrum.

Um die erwarteten zeitlich schmalen Signale messen zu können, wurde ein neuer schneller Detektor entwickelt. Dieser ist in der Lage, zeitlich schmale Signale mit einer hohen Genauigkeit und einem geringen *jitter* zu messen. Um die Zählrate zu erhöhen wurden zwei dieser Detektoren im Winkel der Kugelwelle der Elektronen übereinander angeordnet und somit die Zählrate verdoppelt.

Um schnelle Übersichtsspektren mit einer höheren Zählrate zu messen, wurde auf einer kürzeren Flugstrecke in der entgegengesetzten Richtung ein weiterer Detektor mit höherer Nachweiswahrscheinlichkeit eingebaut. Dieser Detektor erlaubt die Überprüfung und Optimierung experimenteller Parameter während der Messung. Er soll aber insbesondere helfen schnell zu entscheiden, ob eine Messung Aussicht auf Erfolg hat und ob z.B. Detachmentwellenlänge, Polarisierung oder Kühlung ideal für ein gutes Ergebnis sind.

Durch diese apparativen Verbesserungen wurde die Peakbreite bei optimalen Messbedingungen von ca. 50 meV auf 3 meV reduziert. Es können nun auch elektronische Zustände mit einem kleinen energetischen Abstand aufgelöst werden.

Durch die nun bessere Absolutgenauigkeit können im Gegensatz zu Dr. F. Vogeler<sup>[VOG12]</sup> nun auch komplexe Fragestellungen beantwortet werden, welche das präzise Messen der energetischen Lage der elektronischen Zustände voraussetzt. Im Stilben konnte somit der geringe Unterschied in der Elektronenaffinität bestimmt werden (97 eV) und im Xanthon die Abweichung des  $S_1$  mit dem Literaturwert von Baba et al.<sup>[BAB03, BAB91]</sup>, der möglicherweise nicht den tatsächlichen  $0 \rightarrow 0$ -Übergang sieht. Im Azulen konnte der geringe energetische Abstand zwischen  $T_1$  und  $S_1$  gemessen werden. In der Vergangenheit wurde aufgrund der geringen Auflösung der  $S_1$  fälschlicherweise einer dem  $T_1$  nachfolgenden

---

Schwingung zugeordnet. Der richtige  $0 \rightarrow 0$  Übergang lag in der absteigenden Flanke des  $T_1$ . Dies konnte nun richtiggestellt werden.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden biologisch und technisch relevante Moleküle gemessen, bei denen die Radikal-Anionen-PD-PES das Potential besaß, noch offenstehende Lücken zu schließen.

- An der Reihe der Xanthere wurde mit dem Xanthon, dem Thioxanthon und dem Acridon der Einfluss des Heteroatoms im konjugierten  $\pi$ -Systems untersucht. Im Vergleich zu anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, besitzt die Reihe der Xanthere einen ungewöhnlich großen Abstand zwischen dem neutralen Grundzustand und den angeregten elektronischen Zuständen. Auch wenn bei allen Molekülen die ersten zwei Triplett-Zustände unterhalb des ersten Singulett-Zustands liegen, ist die elektronische Struktur und die Photochemie und -physik bei jedem dieser drei Moleküle unterschiedlich, da sich der Charakter der Zustände in der Reihenfolge ändert:

Xanthon:  $^3(n\pi^*)$ ,  $^3(\pi\pi^*)$ ,  $^1(n\pi^*)$  und  $^1(\pi\pi^*)$

Thioxanthon:  $^3(\pi\pi^*)$ ,  $^3(n\pi^*)$ ,  $^1(n\pi^*)$  und  $^1(\pi\pi^*)$

Acridon:  $^3(\pi\pi^*)$ ,  $^3(n\pi^*)$ ,  $^1(\pi\pi^*)$  und  $^1(n\pi^*)$

Dies hat zur Folge, dass strahlungslose Prozesse wie *inter-system-crossing* und *internal-conversion* gegenüber den strahlenden Prozessen wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz je nach Reihenfolge der Charaktere begünstigt oder gehemmt werden und erklärt die unterschiedliche Photochemie und -physik vom Xanthon, Thioxanthon und Acridon.

Im Xanthon konnte die energetische Lage des  $S_1$  über den ersten beiden Triplett-Zustände identifiziert werden. Aufgrund des verbesserten Signal-zu-Rausch Verhältnisses und des geringeren Untergrundes konnte nun auch im Gegensatz zu meinem Vorgänger<sup>[VOG12]</sup> der zwar in der Literatur bekannte  $S_2$  gemessen werden, dies aber mit einer sehr guten Absolutgenauigkeit. Es ist nur der *Origin* des  $S_2$  sichtbar, was die Zuordnung des  $T_1$ ,  $T_2$  und  $S_1$  den drei vorhergehenden Peaks im PE-Spektrum weiter unterstützt und zeigt, dass bis auf sehr wenige Ausnahmen (Anionen-angeregte Zustände) jeder Zustand als ein Peak in den Radikal-Anionen-PD-PES auftritt.

Im Thioxanthon konnten genauere Werte für den  $T_1$  und  $T_2$  bestimmt werden und die ersten beiden Singulett-Zustände gemessen werden. Dies war in der Vergangenheit aufgrund des hohen Untergrundes in diesem energetischen Bereich nicht möglich.

Im Acridon konnte mit einer besseren Genauigkeit die Elektronenaffinität und die

ersten beiden Triplett-Zustände gemessen werden. Des Weiteren konnten die ersten beiden Singulett-Zustände und die beiden isoenergetischen  $T_3$ ;  $T_4$  Zustände gemessen werden.

- Anhand des cis- und trans-Stilbens wurde der Einfluss der Sterik auf die elektronische Struktur von aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Im cis-Stilben ändert sich nach dem Photodetachment stark die Geometrie wie aus den Frank-Condon Faktoren zu entnehmen ist. Der  $0 \rightarrow 0$  Übergang ist nicht mehr der intensivste Übergang. Zusätzlich modulieren sehr niederfrequente Schwingungen das Spektrum und die elektronischen Zustände werden im Photoelektronen-Spektrum sehr breit. Die Elektronenaffinität und die elektronischen Zustände liegen energetisch unter denen vom trans-Stilben. Wie von der Theorie vorhergesagt, nähern sie sich aber mit steigender Energie in Bezug auf die absolute energetische Lage immer weiter an<sup>[GOL10]</sup>. Das trans-Stilben liefert hingegen scharfe Spektren mit den erwarteten, fast diagonalen Frank-Condon Faktoren. In beiden Molekülen liegen die ersten beiden Triplett-Zustände unterhalb des ersten Singulett-Zustandes.
- Im Azulen wurde die vermutete geringe Singulett-Triplett Aufspaltung mit 49 meV erstmals direkt in einer experimentellen Messung bestimmt<sup>[VOS15]</sup>. Das von Klan und Wirtz aufgestellte Konzept<sup>[KLA09]</sup>, dass die Überlappung der Elektronendichte zwischen den HOMO und LUMO Orbitalen an einzelnen Kohlenstoffen in alternierenden und nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen für die Aufspaltung eines Singulett-Triplett-Paares verantwortlich ist, wurde durch die theoretischen Berechnungen und die experimentellen Ergebnisse bestätigt<sup>[VOS15]</sup> und auf elektronisch angeregte Zustände erweitert werden. Frau Prof. Dr. Marian berechnete die Frank-Condon Faktoren und simulierte die Spektren der elektronischen Übergänge. Diese stimmen perfekt mit den experimentell gemessenen Spektren überein.

Anhand des 4,6,8-Trimethylazulens wurde der Einfluss der Substitution am Ringsystem untersucht. Es besitzt eine um 168 meV geringere Elektronenaffinität als Azulen. Die Reihenfolge der elektronischen Zustände entspricht erwartungsgemäß der im Azulen. Die Singulett-Triplett Aufspaltung ist erstaunlicherweise mit 51 meV in etwa die selbe wie im Azulen (49 meV). Der Einfluss der Methylgruppen auf die elektronische Anregung ist somit sehr gering, was doch etwas überraschend ist. Die von Plattner und Heilbronner<sup>[PLA47]</sup> gefundene Blauverschiebung des  $S_1$  und Rotverschiebung des  $S_2$  durch die Methyl-Substitution in den 2,4,6 und 8 Positionen wurde wiedergefunden.

---

## Ausblick

Die Auflösung des Photoelektronen-Spektrometers unterliegt noch immer einigen apparativen Limitierungen. So könnte der Umbau auf eine komplett CF gedichtete Apparatur eine Druckverbesserung von aktuellen  $2 \times 10^{-8}$  in den  $10^{-10}$  Bereich bedeuten. Der Untergrund im Photoelektronen-Spektrum würde weiter reduziert werden, da eine geringere Anzahl an Restgasteilchen *photodetacht* wird. Dieser Umbau wird zum jetzigen Zeitpunkt umgesetzt.

Ein linearer Einlass der Radikal-Anionen ins Massenspektrometer würde die Massenauflösung erhöhen und zur weiteren Stabilität der Menge an Radikal-Anionen beitragen. Die Anordnung der Elektronenkanone in der gleichen Achse wie der Überschallstrahl könnte eine bessere Kühlung der Radikal-Anionen zur Folge haben, da diese schon im Düsenkanal gebildet werden und mehr Stöße durch den längeren Weg statt finden. Dies ist mit einem linearen Einlasssystem allerdings nicht realisierbar. Von der besseren Kühlung der Radikal-Anionen könnten auch die Photoelektronen-Spektrum vom Thioxanthon und Acridon profitieren, da diese noch stark von Schwingungen behaftet sind und mit dem *Origin* der elektronischen Zustände überlagern.

Zusätzlich zu den vorher genannten Optimierungen könnte ein zweiter Photodetachment-Laser interessant sein, der mit seinen höheren Harmonischen zwischen dem derzeitigen Photodetachment-Laser besitzt. So könnte die Überschussenergie der zu beobachtenden elektronischen Zustände klein gehalten werden und das Spektrum läge immer im Bereich der bestmöglichen Auflösung. Sind Anionen angeregte Zustände vorhanden, könnten die durch die Modulation betroffenen elektronischen Zustände mit einer anderen Wellenlänge in dem selben energetischen Bereich gemessen werden. Im besten Fall erfolgt keine Anregung in einen Anionen angeregten Zustand mehr, das Spektrum folgt wieder den erwarteten Intensitätsverteilungen und ist leichter zu interpretieren.

Weitere interessante molekulare Systeme in denen noch offene Lücken sind, die mit der Radikal-Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie geklärt werden können sind z.B. mit dem Anthracen, Tetracen und Pentacen die Reihe der Acene in denen der Einfluss der steigenden Größe des  $\pi$ -Systems auf die elektronische Struktur untersucht werden kann.



# Literaturverzeichnis

- [ALL89] M. Allan, „*Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy*“, J. of Electron Spec. and Related Phen. **48**, 219-351 (1989)
- [BAB03] Y. Ohshima, T. Fujii, T. Fujita, D. Inaba und M. Baba, „*S<sub>1</sub><sup>1</sup>A<sub>2</sub>(nπ\*) und S<sub>2</sub><sup>1</sup>A<sub>1</sub>(ππ\*) States of Jet-Cooled Xanthone*“, J. Phys. Chem. **107**, 8851-8855 (2003)
- [BAB91] M. Baba, T. Kamei, M. Kiritani, S. Yamauchi und N. Hirota, „*A phosphorescence study of jet cooled xanthone*“, Chem. Phys Let. **185**, 354-358 (1991)
- [BAE97] C. Bäckmann, „*Massenselektive Anionen-ZEKE-Spektroskopie*“, Dissertation, Technische Universität München (1997)
- [BAL12] Suzan Balci, „*Aufbau und Test eines schnell gepulsten, heizbaren Hochdruck-Überschallstrahl-Einlaßsystems*“, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2012)
- [BAR09] K. Bartl, A. Funk und M. Gerhards, „*Structure of Isolated Xanthone in the T<sub>1</sub> State Obtained via Combined UV/IR Spectroscopy*“, Chem. Phys. Chem. **10**, 1882-1886 (2009)
- [BEA75] P. Beak, F. S. Fry, Jr., J. Lee und F. Steele, „*Equilibration Studies. Protomeric Equilibria of 2- and 4- Hydroxypyridines, 2- and 4-Hydroxypyrimidines, 2- and 4-Mercaptopyridines, and Structurally Related Compounds in the Gas Phase*“, J. of Am. Chem. Soc. **98**, 171-179 (1975)
- [BEA96] M.J. Bearpark, F. Bernardi, S. Clifford, M. Olivucci, M.A. Robb, B.R. Smith, and T. Vreven, „*The Azulene S<sub>1</sub> State Decays via a Conical Intersection: A CASSCF Study with MMVB Dynamics*“, Am. Chem. Soc. **118**, 169-175 (1996)
- [BEE55] M. Beer and H. C. Longuet-Higgins, „*Anomalous Light Emission of Azulene*“, J. Chem. Phys. **23**, 1390-1391(1955)

- [BOU03] A. Bouzyk, L. Jozwiak, A. Yu. Kolendo und J. Blazejowski, „*Theoretical interpretation of electronic absorption and emission transitions in 9-acridinones*“, Spec. Chem. Acta A **59**, 543-558 (2003)
- [BRO81] J. A. Browder, R. L. Miller, W. A. Thomas und G. Sanzone, „*High-Resolution TOF Mass Spectrometry. II. Experimental Confirmation of Impulse-Field Focusing Theory*“, Int. J. of Mass Spek. and Ion Phys. **37**, 99-108 (1981)
- [BUD12] H. Budzikiewicz, M. Schäfer, „*Massenspektrometrie - Eine Einführung*“, **6.** Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (2012)
- [BUR91] D. Burget und P. Jacques, J. Chim. Phys. **88**, 675-688 (1991)
- [CAV96] J. J. Cavaleri, K. Prater und R. M. Bowman, „*Absorption and emission spectra of aromatic ketones and their medium dependence. Excited states of xanthone*“, Chem. Phys Lett. **259**, 495-502 (1996)
- [CED77] L.S. Cederbaum und W. Domcke, „*Theoretical Aspects of Ionization Potentials and Photoelectron Spectroscopy: A Green's Function Approach*“, Adv. Chem. Phys. **36** , 205-344 (1977)
- [CHA76] A. Chakrabarti , N. Hirota, „*Optically detected magnetic resonance and spectroscopic studies of the lowest excited triplet states of xanthone and related molecules in crystalline systems*“, J. Phys. Chem **80**, 2966-2972 (1976)
- [DEW75] M.J.S. Dewar and R.C. Dougherty, „*The PMO Theory of Organic Chemistry*“, Plenum Press, New York, Seite 73 und folgend (1975)
- [DYK62] R. H. Dyck und D. S. McClure, „*Ultraviolet Spectra of Stilbene, p-Monohalogen Stilbenes, and Azobenzene and the trans to cis Photoisomerization Process*“, **36**, 2326-2345 (1962)
- [EBE77] G. Eber, s. Schneider und F. Dorr, „*On the Importance of Intersystem Crossing for the Deactivation of the S<sub>2</sub> State of Halogeno Derivates of Azulene*“, Chem. Phys. Lett. **52**, 59-62 (1977)
- [EIN05] A. Einstein, „*Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*“, Annalen der Physik **6**, 132-148 (1905)
- [EIN12] A. Einstein, „*Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes*“, Ann. d. Phys. **37**, 832 (1912)

- 
- [ELA84] H.H.D. Eland (Editor), *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworths, London (1984)
- [ELS63] M.A. El-Sayed, „*Spin—Orbit Coupling and the Radiationless Processes in Nitrogen Heterocyclics*“, *J. Chem. Phys.* **38**, 2834-2838 (1963)
- [ELS68] M.A. El-Sayed, „*Triplet state. Its Radiative and Nonradiative Properties*“, *Acc. Chem. Res.* **1**, 8-16 (1968)
- [FLI14] M. Flink, „*Optimierung der Strahlqualität in einem Anionen-Massen-Spektrometer*“, Master-Arbeit, Institut für physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2014)
- [FRA00] R. E. Connors und C. M. Fratini, „*Polarized IR and DFT study of the fundamental vibrations of xanthone*“, *J. Mol. Struct.* **553**, 235-241 (2000)
- [GER07] D. Meschede „*Gerthsen Physik*“, Springer Verlag, Kapitel 7 (2010)
- [GI14a] T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, C. M. Marian und P. Gilch, „*Chimeric Behavior of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: I. Experiments*“, *J. Phys. Chem. A* **118**, 11696-11707 (2014)
- [GI14b] V. Rai-Constapel, T. Villnow, G. Ryseck, P. Gilch und C. M. Marian, „*Chimeric Behavior of Excited Thioxanthone in Protic Solvents: II. Theory*“, *J. Phys. Chem.* **118**, 11708-11717 (2014)
- [GIL04] H. Satzger, B. Schmidt, C. Root, W. Zinth, B. Fierz, F. Krieger, T. Kiefhaber und P. Gilch, „*Ultrafast Quenching of the Xanthone Triplet by Energy Transfer: New Insight into the Intersystem Crossing Kinetics*“, *J. Phys. Chem. A* **108**, 10072-10079 (2004)
- [GIL06] B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth und P. Gilch, „*On the unusual fluorescence properties of xanthone in water*“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3432-3439 (2006)
- [GOL10] K. Gollnisch, „*Quantenchemische Untersuchungen zur Z/E-Photoisomerisierung von Stilben und Azobenzol*“, **85**, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2010)
- [GRO12] J. H. Gross, „*Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch*“, Springer-Spektrum, Heidelberg (2012)

- [HAG72] O. F. Hagena und W. Obert, "*Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets: Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas*", J. Chem. Phys. **56**, Nr. 5, 1793-1802 (1972)
- [HAL88-1] W. Hallwachs, „*Über den Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper*“, Annalen der Physik und Chemie **269**, Nr.2, 301-312 (1888)
- [HAL88-2] W. Hallwachs, „*Über die Elektrisierung von Metallplatten durch Bestrahlung mit elektrischem Licht*“, Annalen der Physik und Chemie **270**, Nr.8A, 731-734 (1888)
- [HAM14] Hamamatsu Photonics, „*Photomultiplier Tubes: Basics and Applications (Chapter 10 : MCP-PMT)*“, <http://www.hamamatsu.com> (2014)
- [HAN92] H. Hanstorp und M. Gustafsson, „*Determination of the Electron Affinity of Iodine*“, J. Phys. Chem. **25**, 1773 (1992)
- [HEI06] B. Heinz, B. Schmidt, C. Root, H. Satzger, F. Milota, B. Fierz, T. Kiefhaber, W. Zinth und P. Gilch, „*On the unusual fluorescence properties of xanthone in water*“, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 3432-3439 (2006)
- [HER33] G. Herzberg und E. Teller, „*Schwingungsstruktur der Elektronen. Übergänge bei mehratomigen Molekülen*“, Z. Phys. Chem. **B21**, 410-466 (1933)
- [HOF70] O.C. Hofer and R.M. Hedges, „*Electronic states of azulene and naphthalene calculated by CNDO/2 CI*“, Chem. Phys. Lett. **6**, 67-71 (1970)
- [HOU87] D. W. Chandler und P. L. Houston., „*Two-dimensional imaging of state-selected photodissociation products detected by multiphoton ionization*“, J. Chem. Phys. **87**, 1445-47 (1987)
- [HUP72] D. Huppert, J. Jortner, and P. R. Rentzepis, „*Laser Excited Emission Spectroscopy of Azulene in the Gas Phase*“, J. Chem. Phys. **56**, 4826-4833 (1972)
- [HUZ12] M. Huzak, B. Hajgató, and M.S. Deleuze, „*Benchmark theoretical study of the ionization energies, electron affinities and singlet-triplet energy gaps of azulene, phenanthrene, pyrene, chrysene and perylene*“, Chem. Phys. **406**, 55-64 (2012)
- [IKE85] T. Ikeyama und T. Azumi, „*Phosphorescence of the Trans-Stilbene Single Crystal*“, J. Phys. Chem. **89**, 5332-5333 (1985)

- 
- [IKE94] T. Ikeyama und T. Azumi, „*Vibrational Analysis of the Phosphorescence of a trans-Stilbene Single Crystal. Is the Phosphorescent State Twisted?*“, J. Phys. Chem. **98**, 2832-2835 (1994)
- [ITO14] T. Itoh, „ *$S_1(n, \pi^*)$ ,  $^1A_2$  fluorescence and  $T_1(n, \pi^*)$ ,  $^3A_2$  phosphorescence spectra of xanthone vapor*“, Chem. Phys. Lett. **599**, 12-14 (2014)
- [JAC06] O. Rubio-Pons, L. Serrano-Andres, D. Burget und P. Jacques, „*A butterfly like motion as a clue to the photophysics of thioxanthone*“, J. Phot. Phot. A Chem. **179**, 298-304 (2006)
- [JAK83] V. Jakovlev, O. Isaac und E. Flaskamp, „*Pharmakologische Untersuchung von Kamillen-Inhaltsstoffen*“, J. Med. Plant Res. **49**, 67-73 (1983)
- [JOC97] S. Jockusch, H. J. Timpe, W. Schnabel und N. J. Turro, „*Photoinduced Energy and Electron Transfer between Ketone Triplets and Organic Dyes*“, J. Phys. Chem. **101**, 440-445 (1997)
- [JOR70] R. Englman und J. Jortner, „*The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules Molecular Physics*“, **18**, 145-164 (1970)
- [JSC00] J. Schiedt, W.J. Knott, K. Le Barbu, E.W. Schlag, and R. Weinkauff, „*Microsolvation of similar-sized aromatic molecules: Photoelectron spectroscopy of bithiophene-, azulene-, and naphthalene-water anion clusters*“, J. Chem. Phys. **113**, 9470-9478 (2000)
- [JSC98] J. Schiedt, „*Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie: Erste Schritte zu größeren Systemen*“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1998)
- [KAS50] M. Kasha, „*Characterization of electronic transitions in complex molecules*“, Discuss. Faraday Soc. **9**, 14-19 (1950)
- [KEL09] J. X. Kelly, M. J. Smilkstein, R. Brun, S. Wittlin, R. A. Cooper, K. D. Lane, A. Janowsky, R. A. Johnson, R. A. Dodean, R. Winter, D. J. Hinrichs und M. K. Riscoe, „*Discovery of dual function acridones as a new antimalarial chemotype*“, Nature **459**, 270-273 (2009)
- [KIN81] K. Suga und M. Kinoshita, „*Dynamic Properties of the Phosphorescent Triplet State of 9H-Thioxanthen-9-one (Thioxanthone) from Optically Detected Magnetic Resonance Spectroscopy*“, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 1651-1657 (1981)

- [KIN89] G.R. Kinsel und M.V. Johnston, „*Post source pulse focusing: a simple method to achieve improved resolution in a time-of-flight mass spectrometer*“, Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes, **91**, 157-176 (1989)
- [KL83a] D. Klemp and B. Nickel, „*Phosphorescence and E-type delayed fluorescence from azulene in phenazine host crystals*“, Chem. Phys. **78**, 17-28 (1983)
- [KL83b] D. Klemp und B. Nickel, „*Delayed Fluorescence  $S_2 \rightarrow S_0$  from 4,6,8-Trimethylazulene due to HOMO-Triplet-Triplet Annihilation*“, Chem. Phys. Lett. **97**, 66-71 (1983)
- [KLA09] P. Klan and J. Wirz, „*Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*“, John Wiley & Sons, Weinheim, Seite 151 und folgend (2009)
- [KLE98] S. Klein, M. J. Bearpark, B.R. Smith, M.A. Robb, M. Olivucci, and F. Bernardi, „*Mixed state „on the fly“ non-adiabatic dynamics: the role of the conical intersection topology*“, Chem. Phys. Lett. **292**, 259-266 (1998)
- [KOE09] A. Köhler und H. Bässler, Mater. Sci. Eng. R **66**, 71-109 (2009)
- [KOO34] T. Koopmans, „*Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen eines Atoms*“, Physica **1**, 104-113 (1934)
- [KUE15] M. Krüsmann „*Gasphase gegen Lösungsmittel: Vergleichende UV/Vis-Spektren von organischen konjugierten Molekülen*“, Bachelorarbeit, Institut für physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2015)
- [KUM11] R. Kumar und M. Kumari, „*Chemistry of Acridone and its analogues: A review*“, J. Chem. Pharm. Res. **3**, 217-230 (2011)
- [LAN77] P. Langcake und R. J. Pryce, „*The Production of Resveratrol and the Viniferins by Grapevines in Response to Ultraviolet Irradiation*“, Phytochemistry **16**, 1193-1196 (1977)
- [LAP25] O. Laporte, W.F. Meggers, „*Some rules of spectral structure*“, J. Opt. Soc. Am., **11**, 459-460 (1925)
- [LEU80] W. Leupin und J. Wirtz, „*Low-lying Electronically Excited States of cycl[3.3.3]azine, a Bridged 12. pi.-perimeter*“, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6068-6075 (1980)

- [LEO14] I. León, Z. Yang, H.T. Liu und L.S. Wang, „*The design and construction of a high-resolution velocity-map imaging apparatus for photoelectron spectroscopy studies of size-selected clusters*“, Rev. of Sci. Instr. **85**, 083106 1-12 (1984)
- [LOW66] S.K. Lower und M.A. El-Sayed, „*The Triplet State and Molecular Electronic Processes in Organic Molecules*“, Chem. Revs. **66**, 199-241 (1966)
- [MAI84] G. V. Maier und V. I. Danilova, „*Quantum Chemistry, Structure and Photonics of Molecules*“, Tomsk State University, Tomsk vol. **218**, Seite 11 (1984)
- [MAM73] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shmikk und V. A. Zagulin, „*The Mass-Reflectron, a New Nonmagnetic Time-of-Flight Mass Spectrometer with High Resolution*“, Sov. Phys. - JETP **37**, 45-48 (1973)
- [MAR10] V. Rai-Constapel, M. Kleinschmidt, S. Salzmann, L. Serrano-Andres und C. M. Marian, „*Thioxanthone: on the shape of the first absorption band*“, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 9320-9327 (2010)
- [MAR11] V. Rai-Constapel, S. Salzmann und C. M. Marian, „*Isolated and Solvated Thioxanthone: A Photophysical Study*“, J. Phys. Chem **115**, 8589-8596 (2011)
- [MAR13] V. Rai-Constapel, Mihajlo Etinski und C. M. Marian, „*Photophysics of Xanthone: A Quantum Chemical Perusal*“, Phys. Chem. A **117**, 3935-3944 (2013)
- [MAR15] V. Rai-Constapel und C. M. Marian, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Institut für Theoretische Chemie, unveröffentlichte Ergebnisse
- [MI00a] M. Mitsui, Y. Ohshima und O. Kajimoto, „*Structure and Dynamics of 9(10H)-Acridone and its Hydrated Clusters. I. Electronic Spectroscopy*“, J. Phys. Chem. **104**, 8638-8648 (2000)
- [MI00b] M. Mitsui, Y. Ohshima und O. Kajimoto, „*Structure and Dynamics of 9(10H)-Acridone and its Hydrated Clusters. III. Microscopic Solvation Effects on Non-radiative Dynamics*“, J. Phys. Chem. **104**, 8660-8670 (2000)
- [MIN62] L. Minnhagen, Ark. Fys. **25**, 415-465 (1962)
- [MUR84] H. R. Murphy, D. R. Miller, „*Effects of Nozzle Geometry on Kinetics in Free-Jet Expansions*“, J. Phys. Chem. **88**, Nr.20 4474-4478 (1984)
- [NEL05] D.L. Nelson und M.M. Cox, „*Principles of Biochemistry*“, Lehninger, vierte Auflage (2005)

- [NIC93] B. Nickel and D. Klemp, „*The lowest triplet state of azulene- $h_8$  and azulene- $d_8$  in liquid solution. I. Survey, kinetic considerations, experimental technique, and temperature dependence of triplet decay*“, Chem. Phys. **174**, 297-318 (1993)
- [NIU10] Y.Niu, Q. Peng, C. Deng, X. Gao, and Z. Shuai, „*Theory of Excited State Decays and Optical Spectra: Application to Polyatomic Molecules*“, J. Phys. Chem. A **114**, 7817-7831 (2010)
- [NOR57] C. Nordling, E. Sokolowski und K. Siegbahn, „*Precision method for obtaining absolute values of atomic binding energies*“, Phys. Rev. **105**, 1676-1677 (1957)
- [ONU89] K. Iijima. T. Misu, S. Ohnishi und S. Onuma, „*The Molecular Structure of Xanthone as Studied by Gas-Phase Electron Diffraction*“, J. of Mol. Struc. **213**, 263-269 (1989)
- [PAR97] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker., „*Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen*“, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477-84 (1997)
- [PEL09] R.J. Pelaez, C. Blondel, C. Delsart und C. Drag, „*Pulsed photodetachment microscopy and the electron affinity of iodine*“, J. Phys. B: Atom. Mol. Opt. Phys. **42**, 125001 (2009)
- [PET88] H. Petek, Y. Fujiwara, D. Kim und K. Yoshihara, „*Observation of a Local Minimum on the  $S_1$  Surface of cis-Stilbene Solvated in Inert Gas Clusters*“, J. Am Chem. Soc. **110**, 6269-6270 (1988)
- [PFI10] D. Piffi, B.A. Bier, C.M. Marian, K. Schaper und C. A. M. Seidel, „*Diphenylhexatrienes as Photoprotective Agents for Ultrasensitive Fluorescence Detection*“, J. Phys. Chem. A **114**, 4099-4108 (2010)
- [PLA47] P. A. Plattner und E. Heilbronner, „*Zur Kenntnis der Sesquiterpene. (76. Mitteilung). Die Absorptionskurven des Azulens und der fünf Monomethyl-azulene im sichtbaren Bereich*“, Helv. Chim. Acta **30**, 910-920 (1947)
- [PLA48] P. A. Plattner und E. Heilbronner, „*Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 82. Mitteilung. Die Ultraviolett-Absorptionsspektren der fünf Monomethyl- und einiger mehrfach substituierter Azulene*“, Helv. Chim. Acta **85**, 804-813 (1948)

- 
- [POW71] H. J. Pownall und J. R. Huber, „*Absorption and emission spectra of aromatic ketones and their medium dependence. Excited states of xanthone*“, J. Am. Soc. **93**, 6429-6436 (1971)
- [POW95] I. Powis, T. Baer und C.Y. Ng, „*High Resolution Laser Photoionization and Photoelectron Studies*“, Wiley Series in Ion Chemistry and Physics, J. Wiley & Sons Ltd, England (1995)
- [RAJ13] R. K. Chaudhuri, K. F. Freed, S. Chattopadhyay und U. S. Mahapatra „*Theoretical Studies of the Ground and Excited State Structures of Stilbene*“, J. Phys. Chem. A **113**, 9424-9434 (2013)
- [RAM20] C. Ramsauer, „*Über den Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber langsamen Elektronen*“, Annalen der Physik **369**, Nr. 6, 513-540 (1920)
- [REN34] R. Renner, „*Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen*“, Z. Phys. **92**, 172-193 (1934)
- [RUT99] A. A. Ruth, E.-K. Kim, and A. Hese, „*The  $S_1 \rightarrow S_0$  cavity ring-down absorption spectrum of jet-cooled azulene: dependence of internal conversion on the excess energy*“, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 5121-5128 (1999)
- [SCH87] H. Schilcher „*Die Kamille, Handbuch für Ärzte, Apotheker und andere Naturwissenschaften*“, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart (1987)
- [SCH98] E.W. Schalg, „*ZEZE Spectroscopy*“, Cambridge University Press, England (1998)
- [SEA01] M.J. Seaton, „*Coulomb functions for attractive and repulsive potentials and for positive and negative energies*“, Computer Phys. Communic. **146**, 225-249 (2002)
- [SEM09] Y. Semba, K. Yoshida, S. Kasahara, C. Ni, Y. Hsu, S. H. Lin, Y. Ohshima, and M. Baba, „*Rotationally resolved ultrahigh-resolution laser spectroscopy of the  $S_2^1A_1 \leftarrow S_0^1A_1$  transition of azulene*“, J. Chem. Phys. **131**, 024303 (2009)
- [SHA11] T. Shan, Q. Ma, K. Guo, J. Liu, W. Li, F. Wang und E. Wu, „*Xanthonen from mangosteen extracts as natural chemopreventive agents: potential anticancer drugs*“, Curr. Mol. Med. **8**, 666-677 (2011)

- [SHE09] E. Shech, „*Coulomb's Electric Torsion Balance Experiments of 1785*“, Dep. of Hist. and Phil. of Sci. (2009)
- [SIE10] S. Siegert, „*Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie als neuer, systematischer Zugang zu dunklen, angeregten Neutralzuständen*“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2010)
- [SIN09] Singh et al., „*Resveratrol (Trans-3,5,4'-trihydroxystilbene) Induces Silent Mating Type Information Regulation-1 and Down-Regulates Nuclear Transcription Factor- $\kappa$ B Activation to Abrogate Dextran Sulfate Sodium-Induced Colitis*“, J. Pharmacol. Exp. Ther. **332**, 829-839 (2009)
- [SMA77] R. S. Smalley, L. Warton und D. H. Levy, „*Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets*“, Accounts of Chem. Res., **10**, 139-145 (1977)
- [SOK57] E. Sokolowski, C. Wordling und K. Siegbahn, „*Magnetic analysis of x-ray produced photo- and Augerelectrons*“, Arkiv foer Fysik **12**, 301-318 (1957)
- [STA12] J. Stark, Ann. d. Phys. **38**, 467 (1912)
- [SUZ87] T. Suzuki and M. Ito, „*S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> transition of jet-cooled azulene studied by population labeling spectroscopy*“, J. Phys. Chem. **91**, 3537-3542 (1987)
- [SYA82] J.A. Syage, W.R. Lambert, P.M. Felker, A.H. Zewail und R.M. Hochstrasser, „*Picosecond Excitation and TRANS-CIS Isomerization of Stilbene in a Supersonic Jet: Dynamics and Spectra*“, Chem. Phys. Lett. **88**, 266-270 (1982)
- [TUR10] N. J. Turro, V. Ramamurthy und J. C. Scaiano, „*Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*“, University Science Books, Sausalito (2010)
- [VAN08] L. N. Vandenberg „*Fetal Origins of Adult Disease: Xenoestrogens and Breast Cancer Risk*“, Dissertation, Tufts Universität Massachusetts (2008)
- [VIC09] J.C. Vickerman und I.S. Gilmore, „*Surface Analysis - The Principal Techniques*“, J. Wiley & Sons Ltd, England, zweite Edition (2009)
- [VIS56] G. Viswanath and M. Kasha, „*Confirmation of the Anomalous Fluorescence of Azulene*“, J. Chem. Phys. **24**, 574-577 (1956)
- [VOG09] F. Vogeler, „*Effiziente, gepulste Erzeugung von Anionen aus Chromophoren mit biologischer Relevanz*“, Diplom-Arbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2009)

- [VOG11] Ferdinand Vogeler, Swen Siegert, Christel M. Marian und Rainer Weinkauff, „*T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> State Energies and Electron Affinities of Small  $\alpha, \omega$ -Diphenylpolyenes Investigated by Anion Photodetachment Photoelectron Spectroscopy and Excited-State Theory*“, Chem. Phys. Chem. **12**, 1948-1956 (2011)
- [VOG12] Dr. F. Vogeler, „*Throwing light on dark states of organic molecules*“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2012)
- [VOS13] S. Vosskötter, „*Spektroskopie elektronische Effekte an neutralen Molekülen mittels PD-PES*“, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, (2013)
- [VOS15] S. Vosskötter, P. Konieczny, C. M. Marian und R. Weinkauff, „*Gas phase singlet-triplet splittings in azulene investigated by anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations*“, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 23573-23581 (2015)
- [WAR75] A. Warshel, „*Calculation of Vibronic Structure of the  $\pi \rightarrow \pi^*$  Transition of trans- and cis-Stilbene*“, **62**, 214-221 (1975)
- [WEI89] R. Weinkauff, K. Walter, C. Weickhardt, U. Boesl und E. W. Schlag, „*Laser Tandem Mass Spectrometry in a Time of Flight Instrument*“, Z. Naturforsch. **44a**, 1219-1225 (1989)
- [WEI00] R. Weinkauff, F. Lehrer, E. W. Schlag und A. Metsala „*Investigation of charge localization and charge delocalization in model molecules by multiphoton ionization photoelectron spectroscopy and DFT calculations*“, Faraday Discuss. **115**, 363-381 (2000)
- [WIE48] Eugene P. Wiegner, „*On the Behavior of Cross Sections Near Thresholds*“, Phys. Rev. **73**, Nr.9, 1002-1009 (1948)
- [WIL55] W. C. Wiley und I. H. McLaren, „*Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*“, Rev. Sci. Instrum. **26**, 1150-1158 (1955)
- [WUR99] A.J. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel, and E. Riedle, „*Comprehensive measurement of the S<sub>1</sub> azulene relaxation dynamics and observation of vibrational wavepacket motion*“, Chem. Phys. Lett. **299**, 296-302 (1999)
- [ZEW82] J.A. Syage, Wm.R. Lambert, P.M. Felker und A.H. Zewail, „*Picosecond Excitation and trans-cis Isomerization of Stilbene in a Supersonic Jet: Dynamics and Spectra*“, **88**, 266-270 (1982)



# Abkürzungsverzeichnis

A	Azulen
AC	Acridon
bzw.	beziehungsweise
c-ST	cis-Stilben
CT	<i>charge-transfer</i>
DO	<i>detachment-Ort</i>
EA	Elektronenaffinität
EEL	Elektronen Energie-Verlust
EELS	Elektronen Energie-Verlust Spektroskopie
ELS	<i>Energy-Loss Spectrum</i>
ESCA	Elektronen Spektroskopie für die Chemische Analyse
ESI	Elektrospray-Ionisation
ETS	<i>Electron-Transmission Spectrum</i>
eV	Elektronenvolt
F	Fluoreszenz
FKM	Fluorkarbon-Kautschuk
FWHM	Halbwertsbreite ( <i>Full Width at Half Maximum</i> )
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatografie
h $\nu$	Photonenenergie
IC	<i>internal-conversion</i>
ISC	<i>inter-system-crossing</i>
LASER	<i>Light amplification by stimulated emission of radiation</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MCP	<i>multi-channel-plate</i>
MO	Molekül-Orbital
MS	Massenspektrometrie
ODMR	optische und magnetische Resonanzspektroskopie

OPOE	<i>One-Photon-One-Elektron</i> - Prinzip
P	Phosphoreszenz
PD	<i>photodetachment</i>
PD-PES	<i>photodetachment</i> -Photo-Elektronen-Spektroskopie
PE	Photoelektron
PES	Photo-Elektronen-Spektroskopie
PSFE	<i>post-source-focusing</i> Einheit
PSPF	<i>post-source-pulsed focusing</i>
REMPI	Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (engl. resonance enhanced multiphoton ionisation)
S	Singulett
SEV	Sekundär-Elektronen-Vervielfacher
SR	Stoßrelaxation
T	Triplet
TMA	Trimethyl-Azulen
TOF	<i>time-of-flight</i>
TOF-MS	<i>time-of-flight</i> -Massenspektrometrie
t-ST	trans-Stilben
TX	Thioxanthon
UPS	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie
UV	ultra violettes Licht
vgl.	vergleiche
VIS	sichtbares Licht
VMI	<i>velocity-map-imaging</i>
VUV	Vakuum UV
X	Xanthon
XPS	Xray Photoelektronen Spektroskopie
z.B.	zum Beispiel
ZEKE	<i>zero electron kinetic energy</i>



Cite this: DOI: 10.1039/c5cp01826a

## Towards an understanding of the singlet–triplet splittings in conjugated hydrocarbons: azulene investigated by anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations

Stefan Vosskötter,<sup>a</sup> Paul Konieczny,<sup>a</sup> Christel M. Marian<sup>b</sup> and Rainer Weinkauff\*<sup>a</sup>

In this work, the relative energetics and the character of singlet and triplet states of azulene have been investigated by photodetachment photoelectron spectroscopy (PD-PES) at radical anions and high-level multi-reference configuration interaction (MRCI) theory. Anion-to neutral electronic transition energies and singlet–triplet splittings have been measured directly by PD-PES and have been assigned with the help of the calculated transition energies and simulated Franck–Condon spectra. The good agreement between experiment and theory justifies the conclusion that the geometrical structure of the azulene radical anion lies in-between the geometries of the neutral ground state and those of the excited states. By the detour *via* the radical anion, we observed the  $T_1$  and  $S_1$  origins of azulene in the same spectrum for the first time and were able to resolve their small splitting of 49 meV. This small singlet–triplet splitting was explained before by the small overlap of the electron densities in the highest occupied and lowest unoccupied orbital. In this work, this concept is generalized and applied to the higher excited electronic states of azulene as well as to its alternant aromatic isomer naphthalene. The results confirm our hypothesis that the energetic splittings of corresponding singlet–triplet pairs can be related to the degree to which the electron density distributions of the involved half-occupied orbitals overlap.

Received 29th March 2015,  
Accepted 14th August 2015

DOI: 10.1039/c5cp01826a

www.rsc.org/pccp

### 1 Introduction

Triplet states play a crucial role in the photophysics and photochemistry of many chromophores.<sup>1,2</sup> The first excited triplet state ( $T_1$ ) of a typical organic compound is longer-lived than its singlet counterpart ( $S_1$ ). It can therefore initiate intermolecular processes such as chemical reactions, spin transfer or charge transfer.<sup>1</sup> For example, in solution molecular oxygen often has the time to approach a triplet-excited molecule by diffusion. Energy and spin transfer quenches the triplet excitation and generates reactive oxygen species. In the solid state, the role of triplet states can be even more complex. In crystalline tetracene samples, *e.g.*, triplet states on neighboring molecules can be generated (singlet fission) or annihilated (triplet fusion) by efficient spin-allowed intermolecular excitation energy transfer processes.<sup>3</sup>

Triplet states can be important intermediates of photophysical pathways in isolated molecules, too. In heteroaromatic compounds, for example, fast radiationless transitions from  $S_1$  to adjacent triplet

states by intersystem crossing (ISC) can efficiently quench the fluorescence. Since phosphorescence emission from  $T_1$  at room temperature is typically very inefficient in organic compounds,<sup>1</sup> triplet states are considered as dark states in optical spectroscopy.

Triplet states play also an important role in molecular electronics. For example, the electron–hole charge recombination process, the key process in organic light emitting devices (OLED), involves triplets. In this process, besides the  $S_1$  population, also a strong  $T_1$  population is created.<sup>2</sup> In conventional electrofluorescent materials, this triplet branch is “dark” and relaxes radiationlessly. Hence, triplet generation constitutes a severe limitation for the luminescence efficiency of first-generation OLEDs.<sup>2</sup> In second- and third-generation organic electroluminescent materials, the triplet population is harvested either as phosphorescence by adding heavy atoms, such as transition metals, thus enabling delayed luminescence.<sup>2</sup>

In order to understand the photophysics and photochemistry of an organic compound in detail, it is important to know at least the relative energetics of the low-lying singlet and triplet states. For many molecules, however, especially the higher excited triplet states are still unknown. It is even very difficult to predict the number of triplet states located below  $S_1$  and their energy separation. Three examples may illustrate this problem. In fluorine, six triplet states lie below the  $S_1$  state<sup>4</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physical Chemistry, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstrasse 1, 40225 Düsseldorf, Germany. E-mail: Weinkauff@uni-duesseldorf.de

<sup>b</sup> Institute of Theoretical Chemistry, Heinrich-Heine-Universität, Universitätsstrasse 1, 40225 Düsseldorf, Germany

whereas in cycl[3.3.3]azine the  $T_1$ - $S_1$ -splitting is predicted to be very small and possibly  $T_1$  may be even above the  $S_1$ .<sup>5</sup> Even worse, in a simplistic approach it is assumed that the singlet-triplet splitting of the lowest excited states in a molecule always corresponds to the  $T_1$ - $S_1$  energy difference. A careful analysis of the electronic structure of naphthalene, for example, shows that the excitation from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) gives rise to the  $T_1$  and the  $S_2$  ( $B_{2u}$ ) pair of states whereas the  $S_1$  state ( $B_{3u}$ ) correlates with the  $T_2$  state.<sup>6</sup> Hence, in naphthalene the singlet-triplet splitting of the HOMO-LUMO excitation is 1.8 eV and not 1.37 eV which is the  $T_1$ - $S_1$  energy difference.<sup>6</sup> Already these few examples show that the relative energetics of singlet and triplet states obviously do not follow simple rules and cannot be understood without theoretical calculations.

In this work, by a concerted action of experiment and theory, we try to shed some light on singlet-triplet splittings. Our goal is to find general aspects allowing at least a qualitative understanding of the irregularities observed in the singlet-triplet splittings of organic conjugated molecules. To this end, we measure the singlet-triplet state splitting of  $T_1$ - $S_1$ , but also the singlet triplet splitting of corresponding higher excited states and correlate them by theoretical calculations with properties of the involved molecular orbitals.

Azulene was chosen as sample molecule because of its many exceptional properties. For example, it has an unusually small  $T_1$ - $S_1$ -splitting but importantly also a positive electron affinity (EA). The positive EA is needed for the application of photoelectron spectroscopy to the radical anion of azulene. Anion photoelectron spectroscopy or photodetachment photoelectron spectroscopy (PD-PES) is one of the few experimental gas-phase spectroscopy methods which provide comparable yields for singlet and triplet state excitations.<sup>7,8</sup> It is thus particularly well suited for investigating singlet-triplet state splittings, especially of higher excited states.

For the chemical structure of azulene and its isomer naphthalene, see Fig. 1. The concept to mark atoms by stars, as shown in Fig. 1, has been introduced by Coulson and Rushbrooke<sup>9</sup> and continued later by Dewar and Dougherty<sup>10</sup> in order to classify alternant and non-alternant conjugated hydrocarbons. If, for example, stars are given to the atoms at the end of each double bond (in a counter-clockwise turn) a conjugated hydrocarbon molecule is termed alternant if all starred atoms have only un-starred neighbor atoms and *vice versa* and non-alternant otherwise. According to this definition, azulene (see Fig. 1b) is a non-alternant hydrocarbon because there are two un-starred neighboring atoms at the transannular bond whereas its isomer naphthalene (Fig. 1a) is an alternant hydrocarbon. Unfortunately, naphthalene does not have a positive electron affinity, so that a direct comparison of the two iso-atomic conjugated hydrocarbons by anion PD-PE spectroscopy is not possible. In order to examine whether the concepts developed in the following for azulene also hold for naphthalene, we carried out quantum chemical calculations for both molecules at the same level. The result of this comparison is presented and discussed in Section 4.

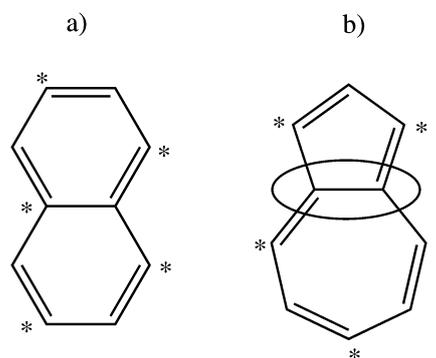


Fig. 1 Structures of naphthalene (a) and azulene (b). If, when going in a counter-clockwise direction, stars are attached to the end of each double bond, all starred atoms have non-starred next neighbors in naphthalene but not in azulene (see the carbon atoms between which the transannular bond is formed). By this definition naphthalene is an alternant conjugated hydrocarbon and azulene is a non-alternant conjugated hydrocarbon. For further explanation see text.

In the following we give a short introduction to the theoretical background concerning singlet-triplet splittings. In molecules in which the excited singlet-triplet pair is characterized by the excitation of an electron from an occupied molecular orbital  $\Psi_a$  to an unoccupied molecular orbital  $\Psi_b$ , the S-T splitting is approximately equal to two times the value of the exchange integral  $K_{ab}$  of the unpaired electrons where  $K_{ab}$  is defined as<sup>11-13</sup>

$$K_{ab} = \iint_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a(\vec{r}_1) \cdot \Psi_b(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{1,2}} \Psi_b(\vec{r}_1) \cdot \Psi_a(\vec{r}_2) d\tau_1 \cdot d\tau_2 \quad (1)$$

Among theoreticians it is well known that the size of this exchange integral  $K_{ab}$  depends exponentially on the distance of the unpaired electrons.<sup>11,12</sup> This exponential distance dependence of  $K_{ab}$  has its origin in the fact that the atomic wave functions from which the molecular wave function is constructed decay exponentially with the distance from their centres.<sup>11,12</sup> In practice this means that S-T splittings are expected to be small or very small in such cases where the distance between the charge centres of  $\Psi_a$  and  $\Psi_b$  is large. Very obviously this is the case for charge-transfer states. A small overlap of the orbital density distributions is also typical for  $n\pi^*$  and Rydberg. For a detailed discussion on S-T splittings of  $n\pi^*$  and charge-transfer excitations see for example ref. 2. With regard to the S-T splitting of  $\pi\pi^*$  excitations, this simple concept has to be extended, however. Klan and Wirz<sup>11</sup> explicitly address the consequences of disjunct and non-disjunct atomic electron densities in the HOMO and the LUMO orbitals of aromatic hydrocarbons. They show that very small S-T splittings can be achieved also in such molecular systems where the centres of the electron clouds in the HOMO and LUMO are not or nearly not displaced with respect to each other, but the local electron densities in HOMO and LUMO peak at different atoms and are disjunct. This “disjunct” situation was assumed to apply especially for the  $T_1$  and the  $S_1$  states of azulene.<sup>11</sup> One of the questions we address in this work is whether this “disjunct”

situation is typical for all singlet–triplet pairs in azulene or not and whether such situations do also occur in alternant hydrocarbons such as naphthalene.

Azulene became famous not for its small  $T_1$ – $S_1$  energy gap, but because it was the first and for a long time the only molecule which was proven to violate Kasha's rule.<sup>14</sup> This rule states that fluorescence is always emitted from the lowest excited singlet state. For azulene, an anomalous  $S_2$  fluorescence, but no  $S_1$  fluorescence was observed at first.<sup>15,16</sup> The existence of the  $S_2$  fluorescence was explained by a relatively slow internal conversion caused by the unusually large  $S_1$ – $S_2$  energy gap.<sup>17,18</sup> Later it was shown that there is also a very weak  $S_1$ – $S_0$  fluorescence and that one reason for its small intensity<sup>18</sup> is the short  $S_1$  lifetime as determined in the gas phase by line width (0.9 ps at the  $S_1$  origin transition)<sup>19</sup> and pump–probe measurements (0.9 ps at about 2000  $\text{cm}^{-1}$  of vibrational energy in  $S_1$ ).<sup>20</sup> Theoretical calculations suggested that the short  $S_1$  lifetime is caused by a conical intersection of the  $S_1$  state with the ground state.<sup>21,22</sup> Ruth *et al.* later recalculated lifetimes from line widths taken from a gas phase absorption spectrum of cold azulene molecules.<sup>23</sup> Their substantially longer lifetimes (for example 2.6 ps at the origin)<sup>23</sup> result from a new fitting procedure in which they explicitly included the underlying rotational band contours of the transitions. In this investigation also a step-like increase of the  $S_1$  line width above a vibrational energy of 2100  $\text{cm}^{-1}$  was observed. This value nicely agrees with the threshold (2300  $\text{cm}^{-1}$ ) for the conical intersection found in femtosecond pump–probe measurements in solution.<sup>24</sup> A subsequent theoretical study was able to reproduce these experimental  $S_1$  lifetimes by internal conversion (IC) to  $S_0$ .<sup>25</sup> All data agree that the conical intersection between the  $S_0$  and the  $S_1$  state takes place at high internal  $S_1$  energy.

The vibronic structure of the experimental  $S_0$ – $S_1$  absorption spectrum, which extends over five thousand wavenumbers, was well reproduced by Franck–Condon simulations based on TDDFT calculations.<sup>25,26</sup> Because the permanent dipole moment changes during the  $S_0$ – $S_1$  transition, the  $S_1$  state of azulene was sometimes drawn as a bi-radical (see for example ref. 21).

Concerning the triplet states, Nickel *et al.* tentatively attributed a delayed, red-shifted photoemission in a cooled azulene-doped phenazine host crystal to the phosphorescence of azulene (tentative origin of the  $T_1$ – $S_0$  transition at 1.711 eV).<sup>27</sup> In the same publication<sup>27</sup> and a subsequent paper,<sup>28</sup> it was also postulated that the triplet lifetime is shortened by a temperature-induced reverse intersystem crossing from  $T_1$  to  $S_1$ , which is then predominantly followed by a fast non-radiative  $S_1$  decay. This process was observable because a small fraction of this indirectly populated  $S_1$  state emitted photons which could be detected due to their delayed appearance.<sup>28</sup>

In the gas phase, the electron affinity (790  $\pm$  8 meV)<sup>29</sup> and the origin energies of the  $S_1$  (1.771 eV)<sup>19,23</sup> and the  $S_2$  (3.565 eV)<sup>30</sup> states are already published. The latter two are important for the assignment of the singlet state transitions and to verify the calibration of our PD-PE spectra (see Section 3). No band corresponding to the  $T_1$  state was found in electron energy loss spectra, which is usually very sensitive for triplet states.<sup>6</sup> The authors explain this by the very small  $T_1$  to  $S_1$  state spacing, which was experimentally not resolvable. In the same work, a new band at 2.82 eV (onset) was assigned to a

higher excited triplet state on the basis of theoretical data<sup>31</sup> and another transition at 4.22 eV was identified as  $S_3$ .<sup>6</sup> Recently by benchmark theoretical studies the EA (0.71 eV) and the transition energy to  $T_1$  (1.79 eV) of azulene was calculated.<sup>32</sup>

In this work, we present experimental and theoretical data for singlet and triplet state energies of azulene and analyze dipole moments, electron configurations and wave functions of the most relevant electronic states. We discuss singlet–triplet splittings for the  $T_1$ – $S_1$  pair as well as for some higher excited singlet–triplet pairs and compare the observed trends in azulene with our theoretical findings for naphthalene.

## 2 Experimental and theoretical methods

### 2.1 Theoretical methods

All geometry optimizations were performed using the TURBOMOLE 6.3 program package.<sup>33</sup> DFT in conjunction with the B3-LYP functional was used for the neutral ground state  $S_0$  of azulene and naphthalene while unrestricted DFT (UDFT) was utilized for the radical anion ground state  $D_0$  of azulene.<sup>34,35</sup> Time-dependent DFT (TDDFT) was applied for the geometry optimization of the electronically excited states of neutral azulene.<sup>36</sup> On all atoms the atomic orbital basis comprised TZVPP basis sets from the TURBOMOLE library.<sup>37</sup> The adiabatic EA has been calculated as energy difference between the geometry-optimized anion ground state and the geometry optimized neutral ground state including zero-point energies. Vibrational frequencies were determined by numerical differentiation using the SNF program.<sup>38</sup> Franck–Condon (FC) spectra were generated for the anion state  $D_0$  as the initial state and the states of the neutral molecule as final states with a recent version of the VIBES program.<sup>39</sup> The time correlation function was damped by a Gaussian of width 50  $\text{cm}^{-1}$  and evaluated at 2<sup>16</sup> grid points in a time interval of 300 fs. The FC spectra are then obtained by fast Fourier transformation. For details see ref. 39.

At all optimized geometries, electronic excitation energies and wave functions were calculated using the DFT/MRCI method.<sup>40</sup> The molecular orbital (MO) basis for the DFT/MRCI expansion was generated by closed-shell DFT calculations using the BH-LYP functional.<sup>35,41</sup> Maintaining the  $C_s$  symmetry constraints, we determined the ten lowest  $^1A'$  and  $^3A'$  states of azulene and one state of singlet and triplet multiplicity, respectively, in the  $A''$  irreducible representation. For the  $D_{2h}$  symmetric naphthalene, we only carried out calculations at the neutral ground-state geometry where we optimized MOs and determined energies and electron configurations for 4  $A_g$ , 4  $B_{1g}$ , 4  $B_{2u}$ , and 4  $B_{3u}$  states of singlet and triplet multiplicity, respectively.

### 2.2 Experimental setup

Azulene was purchased from Sigma and used without further purification. Our anion photoelectron spectrometer consists of four vacuum chambers for (i) anion formation, (ii) ion acceleration, (iii) mass selection by linear time-of-flight mass spectrometry and (iv) PD-PE spectroscopy in a time-of-flight photoelectron spectrometer.

The sample molecules sublime in a heated (80 °C) and pulsed nozzle. The Ar backing pressure in the nozzle is typically 10 bar. The Ar carrier gas and a small percentage of sample are co-expanded into the first vacuum chamber and form a supersonic expansion, which internally cools the sample molecules. For electron beam generation we use a stack of micro-channel plates (MCP) seeded with UV-light.<sup>42</sup> In the expansion, the injected high-energy primary electrons form low-energy secondary electrons, which can efficiently attach to sample molecules. Their internal vibrational energy, as caused by the electron attachment, cools in the ongoing expansion. The supersonic beam is skimmed and introduced into the first field-free ion extraction zone in a second vacuum chamber. A delayed, time-synchronized high voltage pulse accelerates the anions to an energy of about 300 eV into the linear time-of-flight mass spectrometer and on a MCP detector for mass analysis. Typically, no dissociation products are observed in our anion mass spectra. For photodetachment (PD) a pulsed Nd:YAG laser (Innolas, Spitlight 600, 5 ns pulse width, 1064 nm and higher harmonics) hits the ions 15 cm before the mass detector. The light pulse performs PD of the mass-selected anions in a field-free  $\mu$ -metal tube. The electrons emitted in the right angle are detected in a MCP detector and their flight time is measured by a LeCroy oscilloscope (type: Wave runner 64 xi). The electron energy resolution depends primarily on the kinetic energy of the electrons. We therefore recorded PE spectra with the different harmonics of a Nd:YAG laser (1064 nm, 532 nm, 355 nm, 266 nm, 212.7 nm). For each detachment wavelength we can shift one or two transitions of interest into the electron energy range of optimal energy resolution. With this procedure, the electron energy resolution in our PE spectra is at best 5 meV, but typically 5–10 meV. The absolute accuracy in electron energy was calibrated by using atomic iodine and is  $\pm 5$  meV.

Because the electronic states have been recorded with different excess energies, the intensities of the electronic transitions are affected differently by threshold effects of the detachment processes.<sup>43</sup> In addition, resonant excitations to anion excited states can occur, which can be followed by electronic and vibrational state-selective autodetachment.<sup>44</sup> This means that in our PD-PE spectra relative intensities of electronic transitions are reliable only in those cases, in which the electronic states are energetically close to each other and have similar electronic structures. Since the ionization energy of azulene<sup>45</sup> is known, we also checked whether there are photoelectron peaks in our PE spectrum which could result from two-photon process: for example, the first photon excites the  $S_1$  or  $T_1$  state of the neutral molecule and the second photon ionizes from  $S_1$  or  $T_1$  to the radical cation. No evidences for such two-photon processes have been found.

### 3 Results

In this section, we present the PD-PE spectrum of azulene and compare the measured electronic state energies to our theoretical results and previously published data. The detailed analysis of the theoretical results and the consequences thereof are discussed in Section 4.

The overview PE spectrum of azulene is shown in Fig. 2. It is composed of sections (a–e) which are slices of a set of PE spectra recorded each with a different detachment wavelength: (a) 1064 nm, (b) 532 nm, (c) 355 nm, (d) 266 nm and (e) 212.7 nm (for explanations see Section 2.2). The spectrum in inset (f) was recorded with a higher anion current and suffers from low electron energy resolution due to Coulomb interaction between the electrons with the negative anion cloud.

The energy scale at the bottom starts at the anion ground state and the energy scale at the top with the neutral ground state. If not otherwise stated, in the following energies are given in eV with respect to the origin transition of the neutral  $S_0$  state.

The PE spectrum of azulene in Fig. 2 shows the transitions from the anion ground state  $D_0$  to the ground state  $S_0$  of the neutral molecule, to the two close-lying states  $T_1$  and  $S_1$  and to the states  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $S_2$  and  $T_4$ . The  $S_0$  position in the energy scale at the bottom provides the EA of azulene (0.790 eV) which is in good agreement to a former experimental value (0.790 eV)<sup>29</sup> and theoretical calculations of others (0.79 eV)<sup>32</sup> and calculations performed in this work (0.65 eV). The origin transitions to the  $S_1$  and  $S_2$  states are identified in the PE spectrum by comparison to published highly accurate gas phase transition energies ( $S_1$ : 1.771 eV,<sup>19,23</sup>  $S_2$ : 3.565 eV<sup>30</sup>). Since the absolute accuracy of the photoelectron energy in our PE spectrum is better than  $\pm 5$  meV, the assignment of the second peak in the inset (g) of Fig. 2 to the origin transition of the  $S_1$  state is beyond doubt. As a consequence, there is no other choice as to assign the peak closely below the  $S_1$  origin (1.771 eV) to the origin transition of the  $T_1$  state (1.722 eV). This gives a  $T_1$ – $S_1$  splitting of 49 meV.

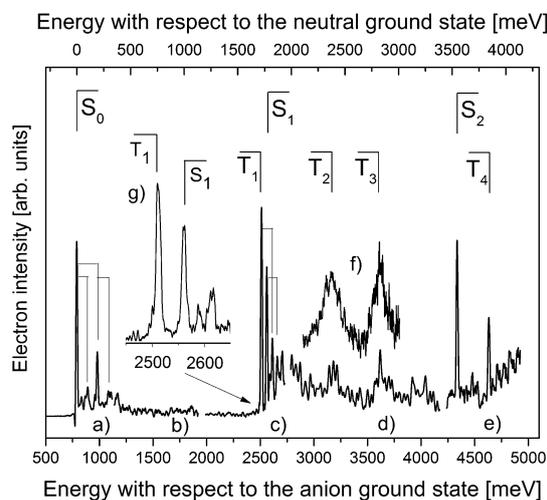


Fig. 2 Photo detachment photoelectron spectrum of azulene. Beside the extensively well investigated transitions to the  $S_1$  and  $S_2$  states, the transitions to the  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  and  $T_4$  states are observed. The inset (g) shows the expanded  $T_1$ – $S_1$  splitting. The right inset (f) shows the transitions to  $T_2$  and  $T_3$  recorded with higher electron transmission and lower electron energy resolution. For the explanations of the sections (a–e), the assignments and further interpretations, see text. The experimental origin peak positions are presented in Table 1.

The assignment of  $T_1$  and  $S_1$  in our PE spectrum is also supported by the calculated absolute energies of  $T_1$  and  $S_1$  (this work:  $T_1$ : 1.758 eV;  $S_1$ : 1.827 eV), the calculated  $T_1$ - $S_1$ -splitting (69 meV) and Franck–Condon simulations which predict strong origin transitions for  $T_1$  and  $S_1$  and only small intensities for vibronic transitions (see below). We hence believe that our assignment of the  $T_1$  state is grounded on conclusive arguments.

The two transitions at 2.380 eV and 2.852 eV are broad and weak. To enhance the signal-to-noise ratio for these transitions they have been recorded in addition with a much higher anion current. This provides higher electron intensities but reduces the electron energy resolution due to Coulomb effects (see inset (f) in Fig. 2). These two transitions are attributed to  $T_2$  and  $T_3$  by comparison to their calculated state energies (2.264 eV and 2.701 eV). The transition to  $T_3$  also agrees well with a triplet state found in electron energy loss spectra at 2.82 eV.<sup>6</sup> The  $T_2$  state is somewhat broader than the  $T_3$  state (see inset (f) in Fig. 2). This may be caused by a broad vibronic pattern and a superimposed lifetime effect: the geometry optimization of the  $T_2$  state leads without barrier to a conical intersection with the  $T_1$  state (see Section 4). The transition at 3.863 eV, 300 meV above the  $S_2$  origin, (see Fig. 2 and 3b) agrees well with the calculated energy for the  $T_4$  state (theory: 3.871 eV). An assignment to a vibronic transition of  $S_2$  is highly implausible as the Franck–Condon simulations presented in the following section show.

All electronic transitions in the PD-PE spectrum presented in Fig. 2 show strong origin transitions and a short vibrational progression. This is in sharp contrast to the  $S_0$ - $S_1$  absorption spectrum in the gas phase<sup>23,25</sup> which extends over five thousand wavenumbers. In order to obtain a deeper understanding for the geometry effects in the anion PD-PE spectra we performed FC simulations from the anion ground state to the electronic states of the neutral molecule. In Fig. 3(a–d), the experimental and the calculated FC spectra from the anion to the  $S_0$  (a), the  $S_2$  (b),  $T_1$  and the  $S_1$  states are shown. Note that the calculated vibrational frequencies have not been adapted by calibration. For the closely-lying states  $T_1$  and  $S_1$ , in Fig. 3(d) the origins of the two calculated spectra are shifted against each other by the experimentally found  $T_1$ - $S_1$  energy splitting (49 meV) and then added. Note especially the very good agreement between the calculated and measured spectra for the transition to the  $S_0$  state (Fig. 3(a)). The vibronic transitions 1–5 nearly perfectly correspond to each other in position and intensity. For the transition to  $S_2$  (Fig. 3(b)), the vibronic transitions 1, 2 and 3 in the experimental spectrum are also well reproduced by theory. The transition at 298 meV (2433  $\text{cm}^{-1}$ ) above the  $S_2$  origin is not present in the simulation. This supports our assignment of this transition to the electronic origin of the  $T_4$  state (see above).

In Fig. 3(d) the theoretical (spectrum at the top) and experimental (spectrum at the bottom) PE spectra contain the superimposed vibronic transitions of the states  $T_1$  and  $S_1$ . The intensity ratios between the origin transitions and the vibronic transitions in the simulated spectrum are very similar to those in the experiment spectrum. Note, however, that the vibrational energies in the experimental spectrum are somewhat lower than the calculated vibrational energies. This evidences the

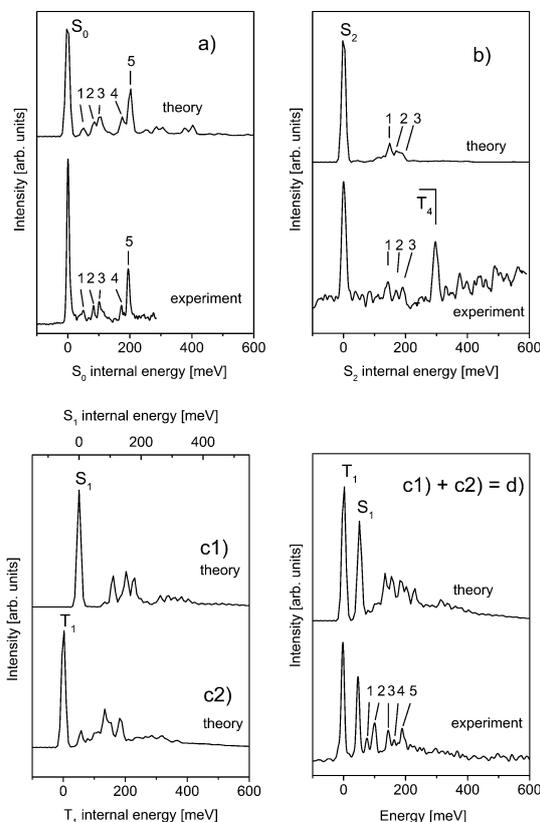


Fig. 3 (a and b) Comparison of Franck–Condon simulated and experimental vibronic spectra of anion-to-neutral transitions. Shown are vibronic spectra of the anion-to- $S_0$  (a) and anion-to- $S_2$  transitions (b). Note especially the very good agreement of the simulated and experimental spectra for the  $S_0$  state. The simulated Franck–Condon spectrum of the  $S_2$  state clearly shows, that the peak at 298 meV (referred to the  $S_2$  origin position) is not a vibration, but a separate electronic origin transition. For further explanation see text. (c and d) Comparison of Franck–Condon simulated and experimental vibronic spectra of anion-to-neutral transitions: (c) the Franck–Condon simulated spectra of  $T_1$  and  $S_1$  (note the  $T_1$ - $S_1$  energy shift, as observed in the experiment). (d) The calculated and measured vibronic spectra for the anion to  $T_1$  and  $S_1$  transitions. The two theoretical spectra of  $T_1$  and  $S_1$  have been shifted and added for better comparison to the experiment. For further explanations, see text.

deficiencies of the harmonic approximation for these low-frequency modes. One would think that the peaks 1–5 in Fig. 3(d) are resolved vibrations of  $T_1$  or  $S_1$ . A comparison of the peak positions from our PE spectrum with transition energies of the gas phase  $S_0$ - $S_1$  absorption spectrum<sup>23</sup> is, however, very difficult. If the vibrations in  $T_1$  have similar energies and intensities as those in  $S_1$  – which is very likely because of the large similarity of the corresponding electronic wave functions – then by accident most of the observed peaks would contain several transitions which are not resolved. We believe to find evidences for the presence of vibrations  $15^1_0$  and  $13^1_0$  in  $S_1$  and  $16^1_0$ ,  $15^1_0$  and  $13^1_0$  in  $T_1$  (vibrational numbering and frequencies see ref. 23).

In conclusion, the nearly diagonal FC factors for all electronic transitions in azulene suggest that the geometry of the anion ground state lies in-between the geometries of the ground and the excited states of the neutral molecule. This is an important result, because it gives us the hope that also for other aromatic molecules the PD-PE spectra might be not too crowded with peaks.

## 4 Discussion

In this section, we present further theoretical results for azulene and naphthalene which give deeper insight into the shape of the excited-state surfaces and more general aspects of the singlet-triplet splittings of higher excited states.

### Calculations of excited state surfaces

Whereas for  $S_0$  and  $S_2$  the calculated Franck–Condon spectra agree with the experiment concerning intensity and vibrational frequencies (see Fig. 3(a) and (b)), for  $T_1$  and  $S_1$  the calculated vibrational energies are too high in comparison to those found in the PE spectrum. This deviation is an indication that the molecular potential energy surface along these nuclear coordinates is shallower than calculated. When we investigated this more in detail, we found that TDDFT provides a  $T_1$  double minimum structure in which the twofold rotational symmetry of azulene is destroyed leading to bond alterations in the rings. Pointwise MRCI calculations along this distortion coordinate show, however, that the geometry is still  $C_{2v}$  symmetric at this level of theory but that the potential is very flat. This is very much in agreement with a comment of Semba *et al.* made in a mostly experimental paper.<sup>30</sup> These authors proposed that the  $S_1$  surface has a shallow potential and that this shallowness could considerably contribute to the differences between the  $S_2$ - $S_1$  and  $S_1$ - $S_0$  IC rates.<sup>30</sup>

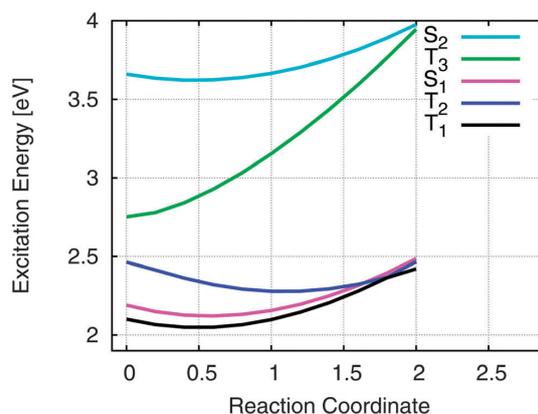


Fig. 4 DFT/MRCI electronic state energies along an interpolated reaction coordinate (RC) between the  $S_0$  state equilibrium structure and the crossing points of the  $T_2$  state with the  $T_1$  and the  $S_1$  states. Note that the  $T_1$  and  $S_1$  potentials are very close and almost parallel to each other. Note also that  $T_1$  and  $S_1$  are very shallow along this path. For further explanation see text.

Our geometry optimizations of the higher excited-state structures revealed a conical intersection of the  $T_2$  with the  $T_1$  state. In Fig. 4, we have plotted DFT/MRCI single-point energies calculated along an interpolated path connecting the  $S_0$  ground state minimum ( $x = 0.0$ ) with the geometry at which the conical intersection between  $T_1$  and  $T_2$  takes place at the TDDFT level. Note that the crossing between  $T_2$  on the one hand and  $T_1$  and  $S_1$  on the other hand takes place at a more distorted geometry ( $x = 1.75$ ) at the DFT/MRCI level than at the TDDFT level. Note also that the  $T_1$  and  $S_1$  potentials are very close and run almost parallel to each other along the investigated path. Because of this small  $T_1$ - $S_1$  energy difference, the slightest distortion of the nuclear framework along one or more reaction coordinates

Table 1 Experimental and theoretical energy values of the electronic states of azulene (all energies in eV). The highest occupied molecular orbital and the lowest unoccupied molecular orbital are abbreviated as H and L. For example, H-1 is then accordingly the orbital below the HOMO. Note that the phase (sign) of the configuration is important to evaluate the corresponding singlet-triplet pairs

State	$\Delta E$ (anion) this work	$\Delta E$ (neutral) this work	Literature values	Theory <sup>h</sup> this work	Electron configuration
EA/ $S_0$	0.790	0	0.790 <sup>a</sup> 0.71 <sup>b</sup>	0.65 eV <sup>i</sup>	
$T_1$	2.512	1.722	1.677 <sup>c</sup> , 1.739 <sup>d</sup> 1.79 <sup>b</sup>	1.758	-0.95 H $\rightarrow$ L
$S_1$	2.561	1.771	1.771 <sup>e</sup>	1.827	-0.92 H $\rightarrow$ L
$T_2$	3.147	2.380	—	2.264	+0.91 H-1 $\rightarrow$ L, -0.27 H $\rightarrow$ L+1
$T_3$	3.619	2.852	2.820 <sup>f</sup>	2.701	+0.91 H $\rightarrow$ L+1, +0.28 H-1 $\rightarrow$ L
$S_2$	4.355	3.565	3.565 <sup>g</sup>	3.459	+0.70 H-1 $\rightarrow$ L, -0.60 H $\rightarrow$ L+1
$T_4$	4.653	3.863	—	3.871	-0.72 H-1 $\rightarrow$ L+1, -0.59 H-2 $\rightarrow$ L
$S_3$	—	—	4.200 <sup>f</sup>	4.126	-0.68 H-1 $\rightarrow$ L+1, +0.50 H-2 $\rightarrow$ L
$T_5$	—	—	—	4.379	+0.70 H-2 $\rightarrow$ L, -0.61 H-1 $\rightarrow$ L+1
$S_4$	—	—	—	4.502	+0.62 H $\rightarrow$ L+1, +0.52 H-1 $\rightarrow$ L
$S_6$	—	—	—	5.211	-0.49 H-1 $\rightarrow$ L+1 -0.43 H-2 $\rightarrow$ L -0.56 H-1, H $\rightarrow$ L <sup>2</sup>

<sup>a</sup> In the gas phase; ref. 29. <sup>b</sup> Theoretical calculation; ref. 32. <sup>c</sup> In phenazine host crystal; ref. 27. <sup>d</sup> In isopentane; ref. 28. <sup>e</sup> In the gas phase; ref. 19. <sup>f</sup> Electron energy loss spectroscopy; ref. 11. <sup>g</sup> In the gas phase; 30. <sup>h</sup> Vertical DFT/MRCI excitation energies at the anion ground-state geometry. <sup>i</sup> Adiabatic electron affinity (B3-LYP with the TZVPP basis set) with zero-point correction.

would immediately lead to a crossing of the two potential energy surfaces. This could explain why a reversed ISC from  $T_1$  to  $S_1$ , as found experimentally,<sup>27,28</sup> can occur with a reasonable efficiency.

### The singlet–triplet splittings

The good agreement between the measured and the calculated transition energies (see Table 1) shows that our theoretical methods are able to describe higher excited states with high accuracy, too. Hence, in the following we will also discuss electronically excited states which have not been observed experimentally.

An interesting question is, what causes the small  $T_1$ – $S_1$  singlet–triplet splitting in azulene. A detailed theoretical analysis of the charge distributions of  $S_0$  and  $S_1$  in azulene shows that the dipole moment changes only slightly when the molecule is excited from  $S_0$  ( $\mu \sim 0.8$  Debye) to  $S_1$  ( $\mu \sim 1.2$  Debye, but with a reverse direction in comparison to  $S_0$ ). This means that the  $S_0$ – $T_1$  and  $S_0$ – $S_1$  excitations do indeed shift some electron density from the five-membered ring to the seven-membered ring, but that this charge transfer is small and cannot account for the small  $T_1$ – $S_1$  splitting.

The conclusive explanation for the small  $T_1$ – $S_1$  splitting dates back to Klan and Wirz.<sup>11</sup> Molecular orbital theory implies that the unpaired electrons in the  $S_1$  and  $T_1$  states are located in the LUMO and HOMO, respectively. This statement might sound trivial, but the excitation energies of electronic states are not solely determined by orbital energies but also by two-electron interactions. In azulene, the HOMO–LUMO excitation indeed dominates the wave functions of the  $S_1$  and  $T_1$  states. But, as we will show below, this is not the case in the isomeric alternant hydrocarbon naphthalene.

Our calculations confirm the hypothesis of Klan and Wirz<sup>11</sup> that the electron densities of these two orbitals are almost disjunct for the non-alternant hydrocarbon azulene, but typically overlap strongly for alternant hydrocarbons, such as for example naphthalene. In azulene, the electron densities of the calculated LUMO (Fig. 5(b)) and HOMO (Fig. 5(c)) peak at different atoms. As a consequence, the exchange integral  $K_{ab}$  (see eqn (1)) which largely determines the singlet–triplet gap is very small. Indeed, the experimental value of merely 49 meV matches well this theoretical expectation. Please note that for the electron densities the signs of the wave functions are of no importance.

In the following, we apply the electron density-overlap concept to the T–S splittings of higher excited electronic states. As can be seen in Table 1, most of the higher-lying excited states of azulene exhibit some multi-configurational character, thus slightly complicating the line of arguments. For example, the  $T_2$  wave function has a coefficient of 0.91 for the  $(H-1)^1L^1$  configuration and a coefficient of  $-0.27$  for the  $H^1(L+1)^1$  configuration. The best corresponding singlet state would be the  $S_2$  state with coefficients of 0.70 for  $(H-1)^1L^1$  and of  $-0.60$  for  $H^1(L+1)^1$  (see Table 1). A comparison of the relevant orbitals (Fig. 5(b/d) and (a/c)) shows that they have all strong electron density overlaps at the same atoms. This is in qualitative agreement with the relatively large measured and calculated  $T_2$ – $S_2$  splitting values of 1.185 eV and of 1.195 eV.

Another correlated singlet–triplet pair would be  $T_3$  and  $S_4$  of azulene. They have the same configurational contributions

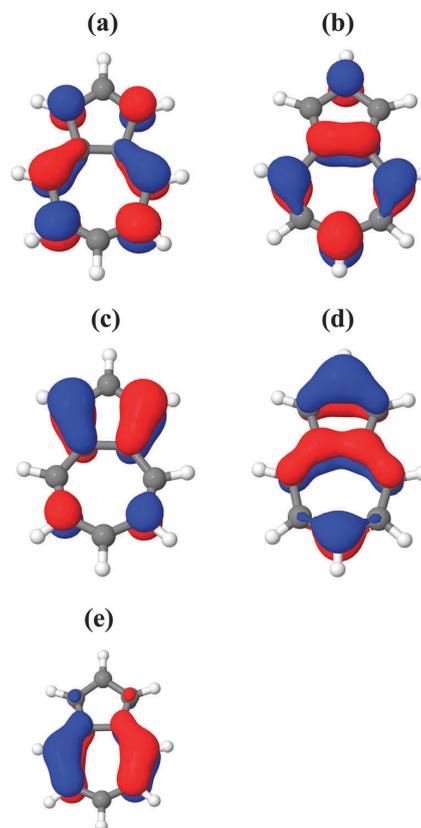


Fig. 5 Frontier orbitals of azulene: (a) LUMO+1, (b) LUMO, (c) HOMO, (d) HOMO–1 and (e) HOMO–2. Each of the plotted surfaces encases 95% of the total orbital electron density. In azulene, the  $S_1$  and  $T_1$  states have predominantly  $HOMO^2-LUMO^2$  electron configurations. The electron densities of these two orbitals (see b and c) are almost disjunct. Please note that for the electron densities the phases of the wave functions are of no importance. For further explanation, see text.

$(H^1(L+1)^1$  and  $(H-1)^1L^1$ ), however with very different coefficients. Both MO pairs have good electron density overlap (see Fig. 5(a/c) and (b/d)) in agreement with a relatively large splitting of 0.9 eV. It further seems that  $T_4$  and  $S_3$  constitute a correlated singlet–triplet pair, since they share the same excitations, *i.e.*,  $(H-1)^1(L+1)^1$  and  $(H-2)^1L^1$ . The MO densities of these orbitals have some but no perfect overlap (compare Fig. 5(a/c) and (b/e)). This alone would predict a medium-sized singlet triplet splitting in agreement with the calculated splitting of 255 meV. In conclusion, this analysis shows that the very small  $S_1$ – $T_1$  splitting is an exception also for azulene.

In order to test whether the concept of electron density overlap is also applicable to alternating hydrocarbons we calculated wave functions (see Fig. 6) and electron configurations for the  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $S_1$  and  $S_2$  states of the alternating hydrocarbon naphthalene. As mentioned in the introduction, in naphthalene  $T_1$  correlates with  $S_2$  (both states have mostly  $H^1L^1$  configurations

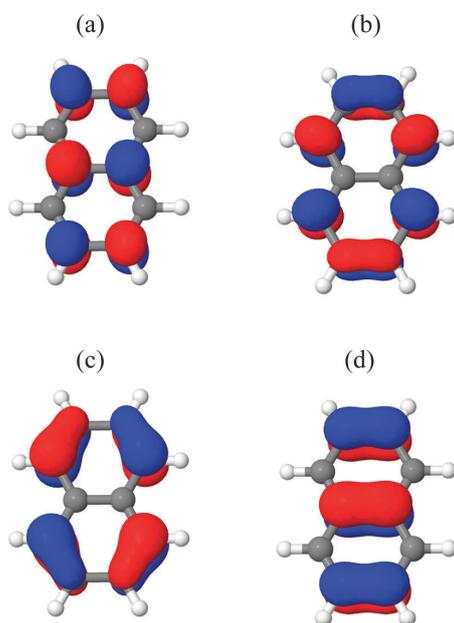


Fig. 6 Electron wave functions of the frontier orbitals of naphthalene: (a) LUMO+1, (b) LUMO, (c) HOMO and (d) HOMO–1. Each of the plotted surfaces encases 95% of the total orbital electron density. In naphthalene,  $S_2$  and  $T_1$  have predominantly  $\text{HOMO}^1\text{--LUMO}^1$  electron configurations and form a singlet–triplet pair. Note that the electron densities of these two orbitals strongly overlap (compare (b) and (c)).  $S_1$  and  $T_2$  form also a singlet–triplet pair. They have both about equal contributions of  $(\text{H}–1)^1\text{L}^1$  and  $\text{H}^1(\text{L}+1)^1$  configurations. Note that the electron density overlaps between (a) and (c) as well as between (d) and (b) are relatively small. For further explanation, see text.

(coefficient of the two configurations in both states: 0.39)). A comparison of Fig. 6(b) (LUMO) and Fig. 6(c) (HOMO) reveals that the electron density overlap is strong: the wave functions peak at the same atoms. This nicely correlates with the experimentally observed singlet–triplet splitting of 1.8 eV.<sup>6</sup> Interestingly, in naphthalene the  $T_2$  state correlates to  $S_1$  (both have equal contributions of  $(\text{H}–1)^1\text{L}^1$  and  $\text{H}^1(\text{L}+1)^1$  configurations (coefficient of each configuration 0.7)). A comparison of the H–1 and L and of the H and L+1 orbitals shows that the electron densities in the half-occupied orbitals have relatively small overlap in agreement with the small  $T_2\text{--}S_1$  energy difference of 130 meV.<sup>6</sup> The example of naphthalene suggests that also in alternant conjugated hydrocarbons the electron density overlaps between the involved orbitals can cause very different singlet–triplet splittings in the same molecule.

Our analysis qualitatively explains why the energetic spacing of the ladder of triplet states is very rarely similar to the ladder of the singlet states. Note that the simple overlap rule might in general be difficult to apply for higher excited states because, as Table 1 shows, the wave function contributions in a singlet–triplet pair do not perfectly match in size anymore. In addition, the wave functions adopt more and more multi-configuration character with increasing excitation energy. On the one hand

this configuration mixing prevents the unambiguous assignment of corresponding singlet–triplet pairs and on the other hand should in general favour the case where the overlaps of the wave functions are not very small. For statistical reasons, the probability of fully disjunct electron densities should decrease with the number of configurations mixed into a state.

## 5 Conclusion

In conclusion, with PD-PES we have directly measured energies of singlet and triplet states and singlet–triplet energy gaps in azulene. With the help of calculated anion-to-neutral transition energies and Franck–Condon simulations, we could assign the measured transitions. These results suggest that in general for conjugated molecules the geometrical structures of their radical anions lie in-between these of the  $S_0$  states and the higher excited states of the neutral molecules. Thus, predominant origin transitions are expected to be a general signature of PD-PE spectra of the excited states also for other conjugated molecules of photochemical interest.

A detailed theoretical analysis of the electronic structures of the excited electronic states confirms previous statements<sup>10</sup> that the  $T_1\text{--}S_1$  splitting is small due to small HOMO–LUMO electron density overlap. In contrast, for all higher excited states of azulene investigated in this work, the electron density overlaps of the involved orbitals are substantial and cause large triplet–singlet state splittings, comparable in size to the  $T_1\text{--}S_1$  splittings typically observed in alternant conjugated hydrocarbons. Our analysis of the electronic structures of the excited electronic states further shows that (i) the knowledge of the electron configurations of the electronic states is essential in order to properly assign corresponding singlet–triplet pairs, (ii) that only then the corresponding wave functions can provide a rough estimate of the electron density overlap of the involved half occupied orbitals and (iii) that this overlap can be used to qualitatively understand the singlet–triplet splittings. The importance of (i) is illustrated by the naphthalene example: in naphthalene, the  $T_1$  state correlates with the  $S_2$  state and not with the  $S_1$  state as one may assume without knowing the electron configuration. The substantial singlet–triplet splitting of the HOMO–LUMO transition of naphthalene along with the small energy separation of the  $T_2\text{--}S_1$  pair suggests that the concept of using the “electron density overlap of the half-occupied orbitals” for estimating the singlet–triplet splittings is general and also holds for alternant conjugated hydrocarbons.

It is evident that in special cases doubly excited closed-shell configurations such as for example  $\text{H}^0\text{L}^2$  can considerably lower the energy of an excited singlet state. Since such configurations are not present in the triplet wave function due to the Pauli exclusion principle, their admixture reduces the singlet–triplet splitting – an effect beyond the concept of electron density overlap applied here.

It is noteworthy, that the type of molecules where  $T_1$  and  $S_1$  are almost isoenergetic could be of extreme interest for application as light emitting chromophores in OLEDs: in such special molecules, the strong triplet  $T_1$  population which is typically

formed in the electron-hole recombination process<sup>2</sup> (mostly due to the trifold degeneracy of the triplet states) can undergo reverse intersystem crossing to S<sub>1</sub> and hence increase the S<sub>1</sub> state population. This delayed fluorescence could lead to a considerable enhancement in the fluorescence quantum yield of OLEDs.

## References

- 1 *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, ed. N. J. Turro, V. Ramamurthy and J. C. Scaiano, University Science Books, Sausalito, 2010.
- 2 A. Köhler and H. Bässler, *Mater. Sci. Eng., R*, 2009, **66**, 71–109.
- 3 Y. Tomkiewitz, R. P. Groff and P. Avakian, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 4504–4507.
- 4 G. V. Maier and V. I. Danilova, *Quantum Chemistry, Structure and Photonics of Molecules*, Tomsk State University, Tomsk, 1984, vol. 218, p. 11.
- 5 W. Leupin and J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6068–6075.
- 6 M. Allan, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1989, **48**, 219–351.
- 7 S. Siegert, F. Vogeler, C. M. Marian and R. Weinkauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 10350–10363.
- 8 F. Vogeler, S. Siegert, C. M. Marian and R. Weinkauff, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 1948–1956.
- 9 C. A. Coulson and G. S. Rushbrooke, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1940, **36**, 193–200.
- 10 *The PMO Theory of Organic Chemistry*, ed. M. J. S. Dewar and R. C. Dougherty, Plenum Press, New York, 1975, p. 73ff.
- 11 *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, ed. P. Klan and J. Wirz, John Wiley & Sons, Weinheim, 2009, p. 151ff.
- 12 D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 836–850.
- 13 *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*, ed. A. Szabo and N. S. Ostlund, Dover Publications, New York, 1996.
- 14 M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 14–19.
- 15 M. Beer and H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1390–1391.
- 16 G. Viswanath and M. Kasha, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 574–577.
- 17 R. Engelman and J. Jortner, *Mol. Phys.*, 1970, **18**, 145–164.
- 18 D. Huppert, J. Jortner and P. R. Rentzepis, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 4826–4833.
- 19 T. Suzuki and M. Ito, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 3537–3542.
- 20 E. W.-G. Diau, S. de Feyter and A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 9785–9788.
- 21 M. J. Bearpark, F. Bernardi, S. Clifford, M. Olivucci, M. A. Robb, B. R. Smith and T. Vreven, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 169–175.
- 22 S. Klein, M. J. Bearpark, B. R. Smith, M. A. Robb, M. Olivucci and F. Bernardi, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **292**, 259–266.
- 23 A. A. Ruth, E.-K. Kim and A. Hese, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 5121–5128.
- 24 A. J. Wurzer, T. Wilhelm, J. Piel and E. Riedle, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **299**, 296–302.
- 25 Y. Niu, Q. Peng, C. Deng, X. Gao and Z. Shuai, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 7817–7831.
- 26 M. Dierksen and S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3544–3554.
- 27 D. Klemp and B. Nickel, *Chem. Phys.*, 1983, **78**, 17–28.
- 28 B. Nickel and D. Klemp, *Chem. Phys.*, 1993, **174**, 297–318.
- 29 J. Schiedt, W. J. Knott, K. Le Barbu, E. W. Schlag and R. Weinkauff, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 9470–9478.
- 30 Y. Semba, K. Yoshida, S. Kasahara, C. Ni, Y. Hsu, S. H. Lin, Y. Ohshima and M. Baba, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 024303.
- 31 O. C. Hofer and R. M. Hedges, *Chem. Phys. Lett.*, 1970, **6**, 67–71.
- 32 M. Huzak, B. Hajgató and M. S. Deleuze, *Chem. Phys.*, 2012, **406**, 55–64.
- 33 TURBOMOLE, a development of the University of Karlsruhe and the Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- 34 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 35 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789.
- 36 F. Furche and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 7433–7447.
- 37 (a) A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829–5835; (b) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 143–152.
- 38 J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind and B. A. Hess, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 895–910.
- 39 M. Etinski, J. Tatchen and C. M. Marian, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 4740–4751.
- 40 S. Grimme and M. Waletzke, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 5645–5655.
- 41 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1372–1377.
- 42 J. Schiedt and R. Weinkauff, *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, **70**, 2277–2281.
- 43 E. P. Wigner, *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1002–1009.
- 44 J. Schiedt and R. Weinkauff, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 304–314.
- 45 D. Tanaka, S. Sato and K. Kimura, *Chem. Phys.*, 1998, **239**, 437–445.