



**Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-  
Spektroskopie und Gasphasen UV-Vis-Spektroskopie  
an konjugierten molekularen Systemen**

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

**Paul Leo Konieczny**

aus Mikołów

Krefeld, August 2017

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. Michael Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 15. September 2017

# Erklärung

Hiermit versichere ich, Paul Leo Konieczny, dass ich die dieser Dissertation zugrunde liegenden Arbeiten selbstständig und eigenhändig durchgeführt habe. Des Weiteren erkläre ich, dass 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 Ausland als Prüfungsarbeit vorgelegt.

Krefeld, 01. August 2017

---

Ort, Datum

---

Paul Konieczny



# Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Physikalische Chemie I in der Abteilung für Lasermassenspektroskopie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauff angefertigt.

Besonders bedanken möchte ich mich bei:

Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauff für die stets verlässliche und intensive Betreuung während meiner Masterarbeit und selbstverständlich während meiner Promotion. Danken möchte ich ihm an dieser Stelle ebenso für die Aufnahme an der HHU nach meinem Wechsel von der Hochschule Niederrhein.

Herrn Prof. Dr. Michael Schmitt für die Übernahme des Koreferats und das Zur-Seite-Stehen als Mentor während der Promotion.

Frau Prof. Dr. Christel Marian und dem Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf für das Anfertigen der relevanten theoretischen Rechnungen.

Stefan Vosskötter, Andreas Wolters, Fabian Drenkow und Bettina Deckert für die gemeinsame und spaßige Zeit im Büro, Labor und auch Abseits dieser Standorte, aber ebenso für angenehme Arbeitsatmosphäre und die anregenden Gespräche.

Den Mitarbeitern der Feinmechanik-Werkstatt der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, ohne die so manch eine Idee nicht realisiert worden wäre.

Meiner Freundin, meinen Eltern, meiner Schwester, sowie meiner gesamten Familie, die mich über all die Jahre hinweg immer unterstützt und motiviert haben, ohne „eigentlich so recht zu wissen was ich da mache“.



# Abstract

Die vorliegende Dissertation vergleicht für verschieden konfigurierte Modelmoleküle die Ergebnisse aus der Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie und der Gasphasen UV-Vis Spektroskopie mit denen aus theoretischen Rechnungen und bisherigen Literaturwerten. Mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie nach dem Photodetachment eines Radikal-Anions erhält man einerseits Informationen über die Elektronenaffinität und andererseits über die energetische Lage der elektronischen Zustände des neutralen Moleküls zu bekommen. Dabei sind Triplett- und Singulettzustände gleichermaßen wahrscheinlich erreichbar. Ergänzend hierzu werden Gasphasen UV-Vis Absorptionsspektren ausgewertet, die vom  $S_0$ -Grundzustand übergangserlaubte Singulettzustände sichtbar machen. Bei den untersuchten Molekülen wurde besonders das Augenmerk auf die Fluoreszenzeigenschaften und Besonderheiten wie die Existenz übergangsverbotener Singulettzustände gelegt. Es ging vor allem darum, aus der neu ermittelten energetischen Lage und dem Charakter der Zustände allgemeingültige Erkenntnisse von Moleküleigenschaften nach Lichtanregung abzuleiten. Untersucht wurden Fluoranthren, Triphenylen, Anthracen, Tetracen, p-Terphenyl, p-Quaterphenyl und p-Quinquephenyl. Neben diesen spektroskopischen Untersuchungen an technisch relevanten Molekülen werden technische Verbesserungen an der bestehenden Anionen PD-PES Anlage beschrieben. Dazu zählen die Inbetriebnahme eines Einzelteilchendetektors mit doppelter Detektionsfläche, Umbauten am Einlasssystem sowie das Testen einer neuen Elektronenkanone zur Anionenbildung.

The present thesis compares the results obtained with the anion photodetachment photoelectron spectroscopy and the gas phase UV-Vis spectroscopy with those of theoretical calculations and existing data from published work. With the help of the photodetachment performed at radical anions it is possible to obtain the electron affinity and the energetic positions of the electronic states of a neutral molecule. Thereby triplet and singlet states appear equally in the spectra. Additionally, the gas phase UV-Vis absorption spectra are presented, which only show allowed singlet states. The selection of the investigated molecules was inspired on one hand by their fluorescence properties and on the other hand by special properties such as the existence of transition-forbidden singlet states. It was especially the aim of these investigations to correlate these findings with molecular properties after photoexcitation. On the other hand general knowledge from spectra of molecules were obtained, which do not fluoresce or show a weak fluorescence in combination with special characteristics. These molecules are fluoranthene, triphenylene, anthracene, tetracene, p-terphenyl, p-quaterphenyl and p-quinquephenyl. Besides to spectroscopic investigations on technically relevant molecules, technical improvements to the existing anion PD-PES setup are presented. Furthermore a new duplicate single-particle detector, modifications to the inlet system and a new electron gun have been tested.





# Inhaltsverzeichnis

<b>Erklärung</b>	<b>I</b>
<b>Danksagung</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>V</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Gasphasen UV-Vis-Spektroskopie . . . . .	5
2.1.1 Auswahlregeln für einen elektronischen Übergang in neutralen Molekülen . . . . .	9
2.1.2 Photoinduzierte Prozesse in neutralen Molekülen . . . . .	12
2.2 Das Funktionsprinzip der Anionen PD-PES . . . . .	15
2.2.1 Der Photodetachment-Prozess . . . . .	15
2.2.2 Die Signalintensitäten in PD-PE Spektren . . . . .	21
2.3 Anionenbildung: Erzeugung von freien Elektronen und Anlagerung dieser an neutrale Moleküle . . . . .	23
<b>3 Experimenteller Aufbau</b>	<b>29</b>
3.1 Aufbau der Gasphasen UV-Vis Apparatur . . . . .	29
3.2 Aufbau der Anionen PD-PES Apparatur . . . . .	34
3.2.1 Die gepulste Elektronenkanone LEG 61 . . . . .	44
3.2.2 Das lineare Einlasssystem: Neutral- und Ionenstrahl sind fast parallel	47
3.2.3 Die gepulste, heizbare Hochdruckdüse . . . . .	51
3.2.4 Doppelter Einzelteilchendetektor . . . . .	54
3.2.5 Der nachverstärkte Photodetachmentlaser . . . . .	56
3.2.6 Signalauswertung der auftreffenden Photoelektronen am Doppeldetektor . . . . .	58

3.2.7	Kalibration des PD-PE Spektrometers . . . . .	61
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>65</b>
4.1	Fluoranthen (FA) . . . . .	66
4.2	Triphenylen (TP) . . . . .	73
4.3	Acene . . . . .	80
4.3.1	Anthracen (3-Ac) . . . . .	81
4.3.2	Tetracen (4-Ac) . . . . .	84
4.3.3	Vergleich der Acene . . . . .	90
4.4	Polyphenyle . . . . .	92
4.4.1	p-Terphenyl (p-3P) . . . . .	95
4.4.2	p-Quaterphenyl (p-4P) . . . . .	101
4.4.3	p-Quinquephenyl (p-5P) . . . . .	104
4.4.4	Vergleich der Polyphenyle . . . . .	107
4.5	Vergleich der untersuchten Moleküle . . . . .	111
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>

# Abkürzungsverzeichnis

<b>3-Ac</b>	Anthracen
<b>4-Ac</b>	Tetracen
<b>Anionen PD-PES</b>	Anionen-Photodetachment Photoelektronenspektroskopie
<b>AES</b>	Auger Elektronen Spektroskopie
<b>AZ</b>	Azulen
<b>CEM</b>	<i>channel electron multiplier</i>
<b>c-St</b>	cis-Stilben
<b>DMQA</b>	N,N'-Dimethylquinacridon
<b>EA</b>	Elektronenaffinität
<b><math>E_{kin}</math></b>	Kinetische Energie
<b>eV</b>	Elektronenvolt
<b>F</b>	Fluoreszenz
<b>FA</b>	Fluoranthren
<b>FC-Faktor</b>	Franck-Condon-Faktor
<b>5-FI</b>	5-Fluorindol
<b>FWHM</b>	<i>full width half maximum</i>
<b>H</b>	siehe HOMO
<b>HOMO</b>	„ <i>highest occupied molecular orbital</i> “
<b>IC</b>	„ <i>internal conversion</i> “

<b>ISC</b>	„ <i>intersystem crossing</i> “
<b>kV</b>	Kilovolt, $10^3$ V
<b>L</b>	siehe LUMO
<b>LUMO</b>	„ <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> “
<b>MCP</b>	Mikrokanalplatte, „ <i>micro-channel plate</i> “
<b>MO</b>	Molekülorbital
<b>MS</b>	Massenspektrometrie
<b>ns</b>	Nanosekunden, $10^{-9}$ s
<b>OPOE Prinzip</b>	„ <i>one-photon-one-electron-principle</i> “
<b>P</b>	Phosphoreszenz
<b>p-2P</b>	Biphenyl
<b>p-3P</b>	p-Terphenyl
<b>p-4P</b>	p-Quaterphenyl
<b>p-5P</b>	p-Quinquephenyl
<b>PAK</b>	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
<b>PD</b>	<i>photodetachment</i>
<b>PES</b>	Photoelektronenspektroskopie
<b>ps</b>	Picosekunden, $10^{-12}$ s
<b>ps-Laser</b>	picosekunden-Laser
<b>PSFE</b>	<i>post source focussing</i> -Einheit
<b>SBW</b>	„ <i>spectral bandwidth</i> “
<b>SEV</b>	Sekundärelektronenvervielfacher
<b>SR</b>	Stoßrelaxation
<b>t-St</b>	trans-Stilben

<b>TMA</b>	4,6,8-Trimethylazulen
<b>TOF-MS</b>	Flugzeitmassenspektrometer, <i>time of flight-MS</i>
<b>TP</b>	Triphenylen
<b>UV-Vis</b>	„ <i>ultraviolet and visible spectroscopy</i> “
<b>UV</b>	Ultraviolett
<b>VR</b>	vibronische Relaxation



# 1 Einleitung

Die Auswirkungen der Photophysik und die Photochemie von Molekülen sind im Alltag all gegenwärtig. Sie sind z.B. essentiell für die Photosynthese und die Steuerung von Wachstumsprozessen von Pflanzen. Sie können aber auch Schäden induzieren wie zum Beispiel einen Sonnenbrand und können dabei das Risiko von DNA-Schäden und Tumoren erhöhen. Die Wellenlängen der Lichtabsorptionen in elektronische angeregte Zustände bestimmt die Farbnuancen von Farbstoffen, und ihre Photostabilitäten entscheiden über ihr licht-induziertes Ausbleichen. Fluoreszierende Moleküle werden beispielsweise als Laserfarbstoffe und inzwischen auch für den Nachweis von biologischen Prozessen genutzt <sup>[KRA16]</sup>. Um diese Prozesse, die in der Photophysik bzw. der Photochemie eine Rolle spielen, bis ins kleinste Detail verstehen und in Zukunft durch eine Strukturprognose nutzen zu können, müssen die beteiligten elektronischen Zustände und Prozesse eines Moleküls bekannt und hinreichend untersucht werden. Dafür ist es notwendig die elektronische Struktur von angeregten Molekülen zu erforschen. Eine besondere Rolle spielt dabei die energetische Reihenfolge der elektronischen Zustände des Einzelmoleküls, da diese entscheidet welche Zustände an der Anregung, an der Relaxation, oder an der Photochemie überhaupt Anteil haben können. Freiwillig laufen nach Photoanregung des Moleküls bevorzugt nur solche Prozesse ab, die von hohen zu niedrigeren Zuständen führen. Etablierte spektroskopische Methoden sind jedoch nicht in der Lage alle für die Photophysik relevanten elektronischen Zustände sichtbar zu machen. Oftmals verhindern Übergangsverbote die direkte Photoanregung aus dem neutralen Grundzustand. Aber nur weil ein elektronischer Zustand nach der Photoanregung des Moleküls mit den zur Verfügung stehenden spektroskopischen Methoden nicht sichtbar gemacht werden kann, bedeutet es nicht, dass dieser nicht an der nachgeschalteten Dynamik der strahlungslosen und strahlenden photochemischen und photophysikalischen Prozesse beteiligt ist.

Durch Phosphoreszenzmessungen bei tiefen Temperaturen im Kristall oder in Matrix ist oftmals die Lage des  $T_1$  eines Moleküls über dem neutralen Grundzustand bekannt. Jedoch ist die Bestimmung der energetischen Lage des  $T_2$  oder gar des  $T_3$  sehr schwierig. Liegen der  $T_2$  oder der  $T_3$  unter dem  $S_1$ , so können diese Zustände jedoch, wie erwähnt und in dieser Arbeit nahegelegt, an der Dynamik der strahlungslosen und strahlenden Prozes-

se beteiligt sein. So sollen gemäß theoretischen Rechnungen<sup>[FRA76]</sup> im Fluoren sowie im Carbazol je bis zu sechs Triplettzustände unterhalb des  $S_1$ -Zustandes liegen. Jedoch fehlt zur Zeit noch die experimentelle Bestätigung für diese Vorhersage. Die Untersuchung von Triplettzuständen ist ein ideales Anwendungsgebiet für die Anionen-Photodetachment Photoelektronenspektroskopie (Anionen PD-PES).

Eine der ersten Veröffentlichungen zum Thema Anionen-*photodetachment* (PD) geht auf P. S. Drzaic und J. I. Braumann<sup>[DRZ84]</sup> aus dem Jahr 1984 zurück, in welcher der Triplett/Singulett-Abstand im Phenylnitren geklärt werden konnte. Andere Arbeiten und Dissertationen folgten<sup>[JSC98, SIE10, VOG12, VOS15]</sup>. Diese Dissertation reiht sich also in eine Serie bereits existierender Arbeiten zu diesem Thema ein. Sie legt den Fokus aber auf polyzyklisch konjugierte Systeme ohne Heteroatome. Untersucht und diskutiert werden dabei die energetischen Positionen der elektronischen Zustände von Fluoranthren (FA), Triphenylen (TP), Anthracen (3-Ac), Tetracen (4-Ac), p-Terphenyl (p-3P), p-Quaterphenyl (p-4P) und p-Quinquephenyl (p-5P). Der Schwerpunkt liegt dabei auf den bisher ganz unerreichbaren Zuständen, oder Zuständen, für die nur der „*false origin*“ über eine Herzberg-Teller-Kopplung<sup>[HER33, REN34]</sup> gesehen wurde.

Die Besonderheiten der einzelnen molekularen Systeme sind in den jeweiligen Kapiteln ausgeführt und sollen an dieser Stelle nur kurz angerissen werden.

- Das Fluoranthren zeigte gemäß den bisherigen Untersuchungen ein ungewöhnliches Fluoreszenzverhalten. Es wird in diesem Zusammenhang von einer doppelten Fluoreszenz aus  $S_1$  und  $S_2$  gesprochen. Gleichzeitig soll die  $S_2$ -Fluoreszenz länger andauern, als die Fluoreszenz aus dem  $S_1$ . Dieses Verhalten widerspricht der Kasha-Regel, welche besagt, dass die Fluoreszenz eines Moleküls nur aus dem ersten schwingungslosen Zustand des ersten angeregten elektronischen Singulettzustandes kommt.
- Beim hochsymmetrischen Triphenylen ist durch die bestehende Literatur bekannt, dass ungewöhnlicherweise beide Übergänge aus dem neutralen Grundzustand in die ersten Singulettzustände  $S_1$  und  $S_2$  verboten sind. Dadurch sind die *origin*-Positionen dieser Zustände für die klassische Spektroskopie nicht zugänglich.
- Die Gruppe der linearen Acene, zu denen Anthracen und Tetracen gehören, stehen seit langer Zeit im Fokus von verschiedenen Forschungsgruppen, sodass die Lage der elektronischen Zustände bereits hinreichend untersucht worden ist. Die experimentellen Positionen des zweiten Singulettzustandes sind jedoch nicht abschließend geklärt.



- 
- Die p-Polyphenyle ähneln lediglich strukturell den linearen Acenen und finden als Reinstoff oder Derivat unter anderem Anwendung als Laserfarbstoffe und Szintillatoren. Anhand von Untersuchungen an p-Terphenyl, p-Quaterphenyl und p-Quinquephenyl sollen die photochemischen und photophysikalischen Besonderheiten der p-Polyphenyle herausgearbeitet werden.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden für die Untersuchungen zwei spektroskopische Methoden verwendet, die hier nur kurz vorgestellt werden sollen. Auf die Besonderheiten dieser Methoden wird in den folgenden Kapiteln 2.1 und 2.2 näher eingegangen. Beide Methoden stellen mehrheitlich komplementäre Informationen zum Schema der elektronischen Zustände der untersuchten neutralen Moleküle bereit.

Bei der einen Methode handelt es sich um die Gasphasen UV-Vis Spektroskopie, die sehr empfindlich Absorptionsspektren, der mehr oder minder erlaubten Singulettzustände der Moleküle, liefert. Durch ihre lange Historie gehört die UV-Vis Spektroskopie im Lösungsmittel zu den sehr etablierten Analysemethoden. Dabei ist das Präparieren der Probe einfach. Man muss nur ein Lösungsmittel finden, in dem sich die Probe lösen lässt. Im Gegensatz zur klassischen UV-Vis Spektroskopie im Lösungsmittel ist die Anwendung der Methode in der Gasphase in der Vergangenheit bevorzugt nur für kleinere Moleküle durchgeführt worden, da die schwer flüchtigen Substanzen erst bei hohen Temperaturen in die Gasphase gebracht werden können. Die Gasphasen UV-Vis Spektroskopie liefert jedoch inhärente Molekülabsorptionen. Der für schwer flüchtige Substanzen relativ aufwändige Übergang vom Lösungsmittel zur Gasphase wird belohnt durch die Messung der exakten energetischen Lage elektronischer Zustände vom einzelnen Molekül ohne den Einfluss von Stößen und statischen, sowie dynamischen Lösungsmittelverschiebungen auf Verbreiterungen.

Im Gegensatz dazu steht die zweite verwendete Methode, die Anionen PD-PES. Durch die Überführung des zu untersuchenden Moleküls in die Gasphase und anschließender Radikal-Anionenbildung durch Elektronenanlagerung kann nun einerseits mit Hilfe von Flugzeit-massenspektrometrie die Identität der zu untersuchenden Spezies sicher gestellt und andererseits die Grundlage für die *photodetachment*-Spektroskopie (PD-Spektroskopie) gelegt werden. Die Besonderheit des PD-Schrittes, also das Entnehmen eines Elektrons aus dem Radikal-Anion, ist nun, dass durch die Wahl einer geeigneten festfrequenten Wellenlänge auch Elektronen aus tief liegenden Molekülorbitalen entfernt werden können. Dadurch ist diese Methode in der Lage angeregte Zustände des neutralen Moleküls zu erreichen und dabei viele Übergangverbote der klassischen Spektroskopie im neutralen Molekül zu umgehen und zum Beispiel Singulett- und Triplettzustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit sichtbar zu machen.

Der direkte Vergleich beider behandelten Methoden, sowie die Zuhilfenahme theoretischer Rechnungen und bestehender Literatur erlaubt weitgehend eine eindeutige Identifizierung der elektronischen Zustände.

## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die in dieser Dissertation benötigten theoretischen und methodischen Grundlagen geben. Viele Aspekte der in dieser Arbeit verwendeten Methoden wie die Photoelektronenspektroskopie (PES), die UV-Vis-Spektroskopie sowie die Massenspektrometrie (MS) wurden natürlich bereits in den vorangegangenen Dissertationen von J. Schiedt<sup>[JSC98]</sup>, S. Siegert<sup>[SIE10]</sup>, F. Vogeler<sup>[VOG12]</sup> und S. Vosskötter<sup>[VOS15]</sup> sowie in Lehrbüchern<sup>[ATK04, TUR10]</sup> und Fachbüchern<sup>[KLA09, KLE95]</sup> behandelt. Sie sollen hier nur kurz aus dem Blickwinkel dieser Arbeit angeschnitten werden.

Es wird aus didaktischen Gründen zunächst auf die Gasphasen UV-Vis-Spektroskopie (Kapitel 2.1) eingegangen, obwohl die Anionen-Photodetachment Photoelektronenspektroskopie (Anionen PD-PES) (Kapitel 2.2) den Hauptbestandteil dieser Arbeit darstellt. Diese Reihenfolge soll zunächst den Normalfall der Spektroskopie nahebringen, bevor auf die Besonderheiten eingegangen wird.

### 2.1 Gasphasen UV-Vis-Spektroskopie

Bei der UV-Vis-Spektroskopie induziert das monochromatische Licht elektronische Anregungen in den Probenmolekülen. Die Messgröße ist die Lichtabnahme hinter der Messzelle. Je nach Probenmolekül werden durch den visuellen und ultravioletten Anteil der elektromagnetischen Strahlung die Valenzelektronen angeregt<sup>[ATK04, REI07, GSC96]</sup>. Im Gegensatz zur Anionen PD-PES folgt diese Spektroskopie den klassischen Auswahlregeln, sodass z.B. bedingt durch das Spin-Umkehr-Verbot Triplet-Zustände verborgen bleiben. Weitere Zustände, die für die Gasphasen „*ultraviolet and visible spectroscopy*“ (UV-Vis)-Spektroskopie nicht, oder nur sehr schwach sichtbar sind, sind symmetrieverbote Singulettzustände. Diese können im besten Fall durch Herzberg-Teller-Kopplungen<sup>[HER33, REN34]</sup> an intensivere Singulettübergänge schwache Intensitäten in den Spektren erreichen. Durch die Kombination der Spektren aus der UV-Vis-Spektroskopie und der im folgenden Kapitel beschriebenen Anionen PD-PES (Kapitel 2.2) ist es also möglich, Singulett- und Triplet-Zustände eines Moleküls zu unterscheiden. Diese kooperative Verknüpfung beider Methoden konnte bereits bei der Identifizierung der  $T_1$ -Position beim 4,6,8-Trimethylazulen (TMA) durch S.

Vosskötter<sup>[VOS15]</sup> und M. Krüssmann<sup>[KRU15]</sup> gezeigt werden. Zeitgleich konnten in der unter gemeinsamer Anleitung von S. Vosskötter und mir entstandenen Bachelorarbeit von M. Krüssman die Unterschiede zwischen Gasphasen und Lösungsmittelspektren veranschaulicht werden.

Die UV-Vis-Spektroskopie im Lösungsmittel ist eine Standard-Methode zur Analyse elektronischer Absorptionen<sup>[ATK04, GSC96]</sup>. Auch die UV-Vis-Spektroskopie in der Gasphase wurde in der Vergangenheit an vielen Molekülen durchgeführt um die exakte Lage der elektronischen Zustände ohne störende Umgebungseffekte zu erhalten. Durch die Verschiebung von Forschungsschwerpunkten ist jedoch die Anwendung der UV-Vis-Spektroskopie in der Gasphase inzwischen exotisch geworden. Grundlage für die UV-Vis-Spektroskopie ist das Lambert-Beersche Gesetz<sup>[ATK04]</sup> (Formel 2.1).

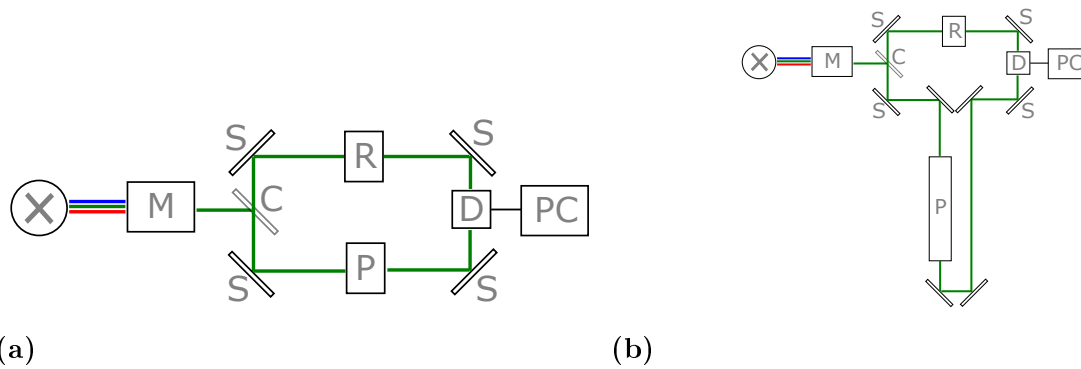
$$\lg\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = \epsilon(\lambda)cd \quad (2.1)$$

$I_0$ : Intensität des einstrahlenden Lichtes,  $I_1$ : Intensität des detektierten Lichtes,  $\epsilon(\lambda)$ :

Wellenlängenabhängiger dekadischer molarer Extinktionskoeffizient,  $c$ : Konzentration der Probe,

$d$ : Schichtdicke

Wird eine Probe mit der Schichtdicke  $d$  und der Konzentration  $c$  von monochromatischem Licht mit der Intensität  $I_0$  durchstrahlt, so wird entsprechend des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon(\lambda)$  bei der verwendeten Wellenlänge Licht  $(I_0 - I_1)$  absorbiert, sodass nur noch die Intensität  $I_1$  detektiert werden kann. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur für homogene Proben mit einer niedrigen Konzentration sowie einer vernachlässigbaren Streuung des einfallenden Lichtes. Wenn bei der Spektroskopie im Lösungsmittel nicht die gewünschten Intensitäten zu erkennen sind, kann durch die Variation der Konzentration des Analyten nachgeholfen werden. In der Gasphase ist es jedoch schwer die Konzentration zu bestimmen. Sie kann lediglich qualitativ über die Temperatur, bei der der Analyt in die Gasphase überführt wird, gesteuert werden. Dies hat jedoch je nach Analyt unter Umständen seine thermische Zersetzung zur Folge. Als Analytschonender Parameter bleibt dadurch lediglich die Variation der Schichtdicke und somit der Gaszellenlänge. Quarzglasküvetten, wie sie für die Lösungsmittel UV-Vis-Spektroskopie verwendet werden, weisen in der Regel eine Länge von etwa 1 cm auf. Die Versuche im Rahmen dieser Dissertation wurden mit einer Glasküvette von etwa 90 cm aufgenommen, auf die in Kapitel 3.1 näher eingegangen wird. Die Konsequenz dieser fehlenden Konzentrationsbestimmung in der Gasphase ist es nicht möglich den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon(\lambda)$  zu bestimmen. Somit können nur relative Intensitäten bestimmt werden. Dies erscheint jedoch als minder wichtig, da die energetische Position der Zustände das primäre Ziel dieser Arbeit ist. Durch die thermische Überfüh-



**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers. a) Typischer Aufbau für die Lösungsmittelmessungen. b) Modifizierter Aufbau für die Gasphasenmessungen.  $X$ : polychromatische Lichtquelle,  $M$ : Monochromator,  $C$ : Chopper,  $S$ : Spiegel,  $R$ : Referenz,  $P$ : Probe,  $D$ : Detektor

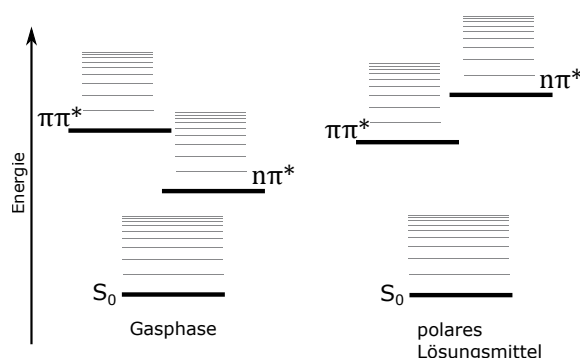
Die Besetzung höherer Schwingungen im Grundzustand nicht ausgeschlossen werden.

Die Abbildung 2.1a zeigt den schematischen Aufbau eines Zweistrahl UV-Vis-Spektrometers für die Spektroskopie im Lösungsmittel. Dem gegenüber steht der modifizierte Aufbau für die Anwendung in der Gasphase (2.1b). Das polychromatische Licht aus einer Halogenlampe (VIS) bzw. einer Deuteriumlampe (UV) der Lichtquelle wird in beiden Aufbauten durch einen Monochromator selektiert und der schmale Wellenlängenbereich ( $\lambda_0 \pm \Delta\lambda$ ) in den Probenraum gelenkt. Das nicht absorbierte Licht wird hinter der Probe im Detektor  $D$  detektiert. Da durch die Küvette und das Lösungsmittel unerwünschte Absorptionen stattfinden, muss man diese separat mit Hilfe des Referenzstrahlengangs  $R$  messen. Mit Hilfe eines Choppers  $C$  wird der Lichtstrahl deshalb abwechselnd durch die Probe  $P$  und durch die Referenz  $R$  geleitet. Dadurch ist eine Differenzmessung und zudem auch eine Normierung der Lampenintensität möglich. Am Ende erfolgt die Detektion im einfachsten Fall durch einen Photomultiplier, der die ankommenden Photonen ähnlich wie ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) in ein elektronisches Signal umwandelt. Beim modifizierten Aufbau wird das Licht aus dem Probenraum herausgeführt, durch die Gaszelle und anschließend wieder zurück in das Spektrometer geleitet. Diese Strahlführung ermöglicht es beliebig lange Gaszellen zu verwenden. Die Referenzmessung erfolgt dabei vor der eigentlichen Messung über den veränderten Strahlengang um Intensitätsverluste des Lichtes durch die zusätzlichen Optiken und die Gaszelle selbst ausschließen zu können.

Moleküle können im Grundzustand eine zum Teil komplexe, örtlich inhomogene Ladungsverteilung besitzen. Diese wird oft durch Dipol- oder Quadrupolmomente genähert. Die Lösungsmittelmoleküle versuchen sich um den Analyten folglich so zu positionieren, dass die Gesamtenergie minimal wird. Die thermische Bewegung versucht diese Orientierung

zu stören. Inwieweit das gelingt hängt von der Temperatur, aber auch von der Wechselwirkungsstärke zwischen Analyt und Lösungsmittel ab. Die Bewegung (z.B. Pendeln um Gleichgewichtslage) der Lösungsmittelmoleküle findet auf einer Zeitskala von Picosekunden (ps) statt. Bei Photoanregung kann sich die Ladungsverteilung im  $S_1$  in Größe, Ort und Ausrichtung ändern.

Durch die Wahl des Lösungsmittels kommt es im Gegensatz zur Gasphasen UV-Vis-Spektroskopie zu einer Verschiebung der elektronischen Zustände sowie zum Verlust der Schwingungsfinestruktur. Die Ursachen für diese Effekte liegen in den unterschiedlichen Polaritäten der Lösungsmittel und der damit verbundenen unterschiedlich starken energetischen Stabilisierung der elektronischen Zustände<sup>[LAM12]</sup>. Gleichzeitig kann aus der Lösungsmittelverschiebung bei bekannten Dipolmomenten der Moleküle auf die Art des Übergangs geschlossen werden. In der Absorptionsspektroskopie ist zu beachten, dass die Anregung mit Licht so schnell ist, dass sich die Lösungsmittelmoleküle während der Anregung nicht bewegen. Die Orientierung des Lösungsmittels im Grundzustand und ihrer thermischen Verteilung entscheidet somit wie gut der angeregte Zustand solvatisiert wird. Wird der angeregte Zustand eines Übergangs durch das Lösungsmittel mit seiner durch die Solvataion des Grundzustandes vorgegebenen Orientierung besser stabilisiert als der Grundzustand selbst, so kommt es in der Regel zu einer bathochromen Verschiebung (Rotverschiebung) gegenüber der Gasphase. Wird der angeregte Zustand eines elektronischen Übergangs vom Lösungsmittel mit seiner Orientierung zum Grundzustand schlecht stabilisiert, so kommt es zu einer hypsochromen Verschiebung (Blauverschiebung) der energetischen Lage. Gleichzeitig werden  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in der Regel im angeregten Zustand und  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Grundzustand besser stabilisiert<sup>[SKR09]</sup>.



**Abbildung 2.2:** Energetische Vertauschung der elektronischen Übergänge in Abhängigkeit des Lösungsmittels am Beispiel von Xanthon. a) MO-Darstellung, b) Energiediagramm. Der gestrichelte Pfeil im Teil a) weist auf eine bathochrome und der gepunktete Pfeil auf eine hypsochrome Verschiebung hin. Die Gasphase dient in dieser Darstellung als Referenz.

Zusätzlich zur Verschiebung kann es beim Wechsel von der Gas- zur Flüssigphase zu einer Vertauschung der Zustände kommen. Solch ein Effekt lässt sich beim Xanthon<sup>[RAI13]</sup> erkennen und wird in der Abbildung 2.2 dargestellt. Während es sich bei dem ersten angeregten Singulettzustand in der Gasphase um einen  $n\pi^*$ -Zustand handelt, so kommt es im polaren Lösungsmittel zu einer Vertauschung. Der  $n\pi^*$ -Übergang rutscht in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels energetisch über den  $\pi\pi^*$ -Zustand.

### 2.1.1 Auswahlregeln für einen elektronischen Übergang in neutralen Molekülen

Ein wichtiger Punkt, wenn über Übergänge gesprochen wird, ist das Übergangsmoment. Für die Übergangswahrscheinlichkeit  $P$  eines erlaubten elektronischen Übergangs zwischen den Zuständen  $i$  (unten) und  $k$  (oben) gilt  $P_{ki} \propto |\overrightarrow{M}_{ki}|^2 \times |\overrightarrow{E}_{Las}|^2$ . Dabei ist  $|\overrightarrow{E}_{Las}|$  die Amplitude des resonanten elektronischen Laserfeldes. Für die Energie der Photonen geleitet zudem die Resonanzbedingung  $h \times \nu_{Laser} = \Delta E_{ki}$ . Dabei ist  $\Delta E_{ki}$  die Energiedifferenz zwischen vibronischen Niveaus im unteren Zustand  $i$  und im oberen elektronischen Zustand  $k$ . Das Übergangsmoment kann durch die Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[BOR27]</sup> genähert werden, womit der folgende Zusammenhang erhalten wird:  $M_{ki} = \langle \Psi_k | \overrightarrow{\mu}_{el,ki} | \Psi_i \rangle < \Phi_{k,vib,m} | \Phi_{i,vib,l} \rangle$ . Dabei ist  $\overrightarrow{\mu}_{el,ki}$  der Dipoloperator. Aus dem elektronischen Anteil der Überlappwellenfunktionen ( $\Psi_k$  und  $\Psi_i$ ) ergibt sich dadurch das elektronische Übergangsmoment  $\overrightarrow{M}_{el,ki}$ , welches proportional zur Oszillatorstärke  $f$  ( $f \propto |\overrightarrow{M}_{ki}|^2$ ) ist und ein Maß für die Intensität eines elektronischen Übergangs darstellt. Aus dem vibronischen Anteil der betrachtenden Wellenfunktionen ( $\langle \Phi_{k,vib,m} | \Phi_{i,vib,l} \rangle$ ) ergibt sich der Franck-Condon-Faktor (FC-Faktor)<sup>[FRA26, CON26, CON28, KLE95]</sup>, also das Integral über das Produkt der Schwingungswellenfunktion der Schwingungen in den elektronischen Zuständen, allerdings mit den Quantenzahlen  $m$  und  $l$ .

Bei einem erlaubten elektronischen Übergang beobachtet man symmetrische Schwingungen. Die Summe über alle zu einem Übergang gehörigen FC-Faktoren der Schwingungen ergibt die Zahl eins. Muss also die Gesamtintensität eines elektronischen Übergangs auf beispielsweise zehn Signale gleichmäßig aufgeteilt werden, so kann die Intensität eines einzelnen Signals höchstens  $1/10$  der Gesamtintensität betragen. Wie viele Zustände einer Schwingung im angeregten Zustand durch den FC-Faktor Intensität erhalten hängt von der Verschiebung der Gleichgewichtsabstände in den Schwingungskordinaten der elektronischen Zustände  $k$  und  $i$  ab. Sind die Geometrien der Zustände  $k$  und  $i$  gleich oder fast gleich, so wird man die maximale Intensität im *origin*-Übergang finden. Bei einem Übergang spielt zusätzlich der örtliche Überlapp der am Übergang beteiligten elektroni-

schen Wellenfunktionen eine wichtige Rolle (z.B. Azulen<sup>[VOS15b]</sup>). Die Berechnungen des elektronischen Übergangsmomentes in ein Kontinuum sind schwer und liegen nicht vor. Die Oszillatorstärke  $f$  bzw. das Übergangsmoment  $M$  eines Übergangs kann mit Hilfe von theoretischen Rechnungen bestimmt werden. Grob erlauben diese Oszillatorstärken die Einteilung der Übergänge im neutralen Molekül in schwache (0 - 0,2), mittelstarke (0,2 - 0,7) sowie starke ( $>0,7$ ) Übergänge. Die Grenzen dieser Einteilungen sind fließend. Als Beispiele dienen an dieser Stelle die Oszillatorstärken der formal erlaubten  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergänge von Fluoranthen (FA) ( $f_{FA}$ : 0,014<sup>[MIC69]</sup>) und p-Terphenyl (p-3P) ( $f_{p-3P}$ : 1,099<sup>[MAR17]</sup>). Trotz der Tatsache, dass in beiden Molekülen die beiden Übergänge erlaubt sind, fallen die Oszillatorstärken stark unterschiedlich aus. Ein direkter Vergleich beider Zahlenwerte deutet bereits auf einige daraus resultierende photophysikalische und photochemische Unterschiede hin. Für erlaubte Übergänge vom Singulett Grundzustand  $S_0$  z.B. in den Singulett  $S_1$  besitzen die Oszillatorstärken also eine große Streubreite. Es gibt jedoch Übergänge die extrem schwach sind oder völlig unmöglich sind. Solche Übergänge lassen sich fast immer mit Auswahlregeln ermitteln. Da es gerade die Stärke der Anionen PD-PES ist, die meisten Auswahlregeln zu umgehen, sollen sie hier kurz besprochen werden. Diese wurden natürlich auch schon in anderen Arbeiten erwähnt<sup>[JSC98, SIE10, VOG12, VOS15, TUR10, ATK04]</sup>. Zusammenfassend lassen sich die folgenden verbotene oder schwache Übergangstypen nennen.

- Übergänge mit Spinumkehr (z.B.  $S_0 \rightarrow T_1$ )
- Dipol-Verbotene Übergänge (z.B.  $g \rightarrow g$ ,  $u \rightarrow u$ )
- Übergänge, die aus Symmetriegründen verboten sind (siehe Triphenylen, Kapitel 4.2)
- Übergänge zwischen Zuständen, deren Wellenfunktionen keinen oder einen nur geringen Überlapp besitzen (z.B. *charge-transfer*-Übergänge)
- Übergänge, die es erforderlich machen mit einem Photon zwei Elektronen anzuregen („*one-photon-one-electron-principle*“ (OPOE Prinzip))

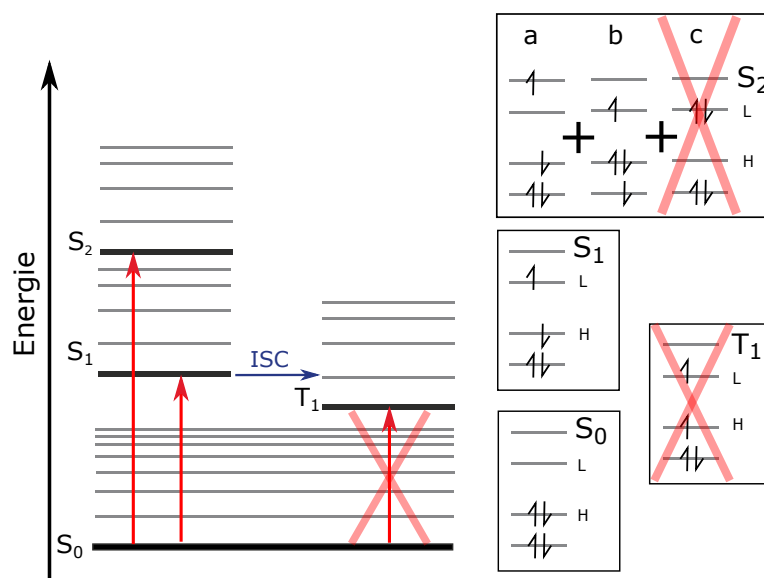
Zum Beispiel ist beim Triphenylen (TP) der *origin* des  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs aus Symmetriegründen verboten ( $f_{TP}$ :  $9,5 \times 10^{-5}$ <sup>[CHO86]</sup>). Diese Einschränkung ist jedoch nicht vollständig. Wegen der Tatsache, dass die Born-Oppenheimer-Näherung<sup>[BOR27]</sup> nur in erster Näherung gültig ist, kommt es zu vibronisch induzierten Renner-Herzberg-Teller-Kopplungen<sup>[HER33, REN34]</sup>. Dabei gewinnen die an einen erlaubten Singulettzustand ankoppelnden Schwingungen schwach Intensität. Wird in solchen Fällen, wie beim erwähnten  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang vom



TP, in einem UV-Vis Spektrum dann doch eine schwache Absorption entdeckt, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um einen so genannten „falschen Ursprung“ (*false origin*) handelt der durch eine Herzberg-Teller-Kopplung Intensität gewinnt. Der eigentliche *origin* bleibt jedoch weiterhin verborgen.

Interessanterweise ist der  $T_1$  des TP nicht nur wegen des Spin-Umkehr-Verbots für die klassische Spektroskopie übergangsverboten, sondern es kommt in diesem speziellen Fall noch ein Symmetrieverbot hinzu. Die Frage ist nun, ob dieser Zustand auch aus dem Anion zugänglich ist (siehe Kapitel 4.2).

Die Abbildung 2.3 soll das Spin-Umkehr-Verbot, welches bei Übergängen von Singulettzuständen zu Triplettzuständen greift, sowie das OPOE Prinzip erläutern. Gezeigt ist auf der linken Seite der Abbildung ein vereinfachtes Jabłoński-Energieschema<sup>[JAB33]</sup> mit von einander unabhängigen Anregungen in die ersten beiden Singulett-Zustände ( $S_1$ ,  $S_2$ ) sowie dem verbotenen Übergang in den ersten Triplett-Zustand ( $T_1$ ). Die direkte Anregung des  $T_1$  ist aus dem neutralen Grundzustand im Allgemeinen nicht möglich, da sich der Gesamtspin bei einem elektronischen Übergang nicht ändern darf<sup>[ATK04, HAR89]</sup> (außer das Molekül enthält Schweratome). Rechts im Bild sind die zu den jeweiligen elektronischen Zuständen gehörigen MO-Schemata gezeigt. Die Anregung, ausgehend vom neutralen Grundzustand  $S_0$ , kann bis auf Weiteres problemlos in die Singulettts erfolgen, solange es bei diesen Übergängen zu einer Änderung der Parität kommt<sup>[LAP25]</sup> ( $g \rightarrow u$ ,  $u \rightarrow g$ ).



**Abbildung 2.3:** Schematisches Energiediagramm der elektronischen Zustände und ihrer MO-Konfiguration zur Erläuterung einiger erlaubter und verbotener Übergänge. Durch eine direkte Anregung ist weder der  $T_1$ , noch der doppelt angeregte Konfigurationsanteil des  $S_2$  erreichbar. Weitere Übergangsverbote siehe Text.

Weil ein Photon nur mit einem Elektron wechselwirken kann (OPOE Prinzip)<sup>[CED77]</sup> bleibt auch eine Teilkonfiguration des gemischten  $S_2$  unzugänglich. Der Grund hierfür findet sich im Molekülorbital (MO)-Schema. Beispielhaft wird hier in der Abbildung 2.3 der  $S_2$  mit seinen drei verschiedenen Konfigurationen gezeigt. Die Konfigurationen a und b sind ausgehend vom  $S_0$  durch das Verschieben eines einzigen Elektrons erreichbar ( $H \rightarrow L+1$ ,  $H-1 \rightarrow L$ ). In die Konfiguration c würde man vom  $S_0$  jedoch nur durch das Umsetzen von zwei Elektronen gelangen, was jedoch mit einem Photon nicht möglich ist<sup>[CED77, ELA84]</sup> ( $H^2 \rightarrow L^2$ ). Um die Gültigkeit dieses OPOE Prinzips auch für die Anionen PD-PES zu untersuchen, wurden die Polyacene ausgewählt. Ihr  $S_2$  hat einen hohen Doppelanregungscharakter (siehe Kapitel 4.3).

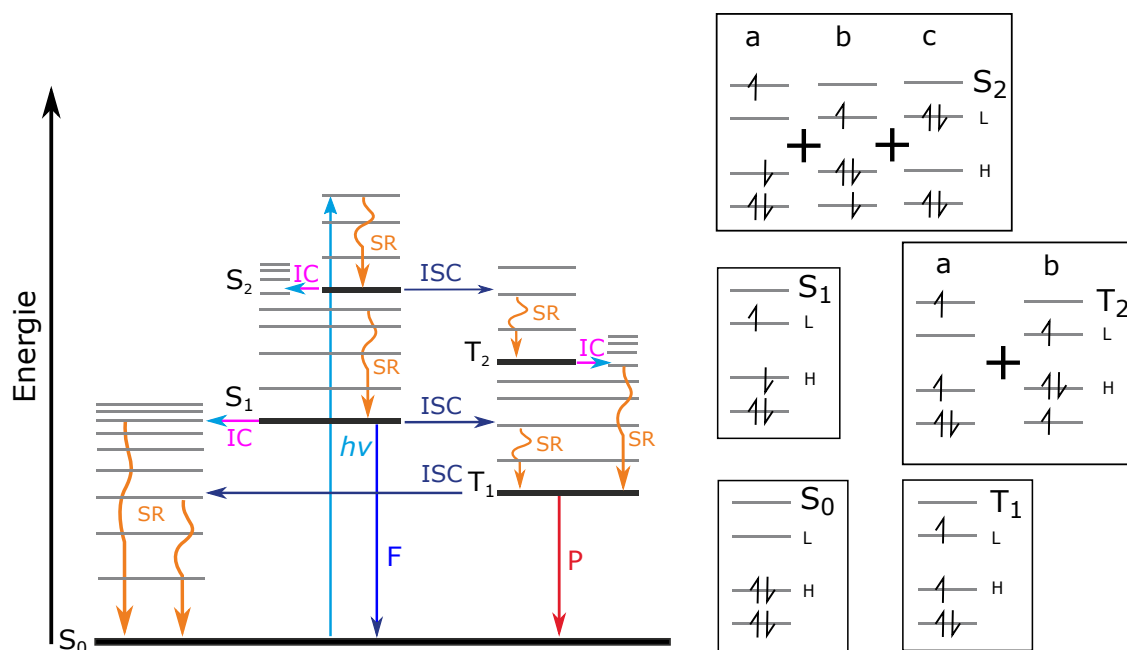
Eine entscheidende Frage in dieser Dissertation ist, welche der obigen Übergangsverbote durch die Anionen PD-PES umgangen werden können.

### 2.1.2 Photoinduzierte Prozesse in neutralen Molekülen

Die Photoanregung von Molekülen in elektronisch angeregte Zustände bringt in die Moleküle typischerweise viel mehr Energie ein als zum Bruch einer chemischen Bindung nötig ist. Damit das Molekül nach der Anregung nicht zerstört wird, muss die eingebrachte Energie möglichst schnell vom Molekül wieder an die Umgebung abgegeben werden. Dies kann durch strahlende Photonenemission und durch nicht-strahlende Prozesse über mehrere Stufen erfolgen. Dabei kann der  $T_1$  zum Beispiel aber die Rolle eines Energiespeichers erfüllen. Zusätzlich können wegen seiner Langlebigkeit aus ihm intermolekulare Reaktionen ablaufen. Je nach Deaktivierungsprozess wird der mögliche technische Einsatz der Moleküle festgelegt, z.B. als emittierender Laserfarbstoff oder als photostabiler Farbstoff in Farben und Lacken. Wie bereits allgemein bekannt ist, gibt es viele Moleküle in denen die Energierelaxation sehr selektiv abläuft (z.B. Nucleinsäurebasen: schnelles „*internal conversion*“ (IC)). Um diese Ausnahme-Moleküle zu verstehen muss man aber zunächst den Normalfall der Relaxation in angeregten Molekülen kennen. Dieser wird durch das Jabłoński-Energieschema<sup>[JAB33]</sup> (Abbildung 2.4) erklärt. Generell finden freiwillig nur Prozesse statt, die zu höheren Zustandsdichten führen. Schritte zu höheren Energien bzw. geringen Zustandsdichten sind statistisch unwahrscheinlich, aber natürlich auch möglich wenn die Energiedifferenz zwischen beiden beteiligten Zuständen klein ist. Um die nach Photoanregung im Molekül ablaufenden Prozesse zu verstehen, ist als Grundlage also mindestens die Reihenfolge und die Energetik der unter dem angeregten Zustand befindlichen elektronischen Zustände erforderlich. Wie bereits angesprochen sind jedoch viele tief lie-

gende Zustände (z.B.  $T_1$  oder  $T_2$ ) vom neutralen Grundzustand ( $S_0$ ) aus nicht direkt anregbar, also nicht detektierbar und somit Ziel der Anionen PD-PES.

Im Folgenden wird das Jabłoński-Energieschema<sup>[JAB33]</sup> mit den jeweiligen typischen Molekülorbital-Besetzungen (MO-Besetzung) der elektronischen Zustände gezeigt und erklärt. Im linken Teil sind alle in einem neutralen Molekül möglichen Prozesse nach der Anregung durch ein Photon dargestellt<sup>[TUR10]</sup>. Im rechten Teil der Abbildung sind die typischen MO-Besetzungen der untersten elektronischen Zustände angegeben. Man beachte die gemischten Konfigurationen für  $T_2$  und  $S_2$ .



**Abbildung 2.4:** Typisches Energiediagramm (links) der elektronischen Zustände in Anlehnung an Jabłoński<sup>[JAB33]</sup> mit dazugehörigen möglichen MO Konfigurationen (rechts). Aufgeführt sind alle nach einer Photoanregung möglichen strahlenden sowie strahlungslosen Prozesse zur Energieabfuhr.  $S$ : Singulett,  $T$ : Triplett,  $h\nu$ : Photonenenergie,  $SR$ : Stoßrelaxation,  $IC$ : internal conversion,  $ISC$ : intersystem crossing,  $F$ : Fluoreszenz,  $P$ : Phosphoreszenz. In Anlehnung an [VOS15].

Vor der Absorption eines Photons befinde sich das beispielhaft gewählte Molekül im neutralen Grundzustand ( $S_0$ ). Betrachtet man die dazu gehörige Elektronenkonfiguration im MO-Schema lässt sich das höchste besetzte Orbital („highest occupied molecular orbital“ (HOMO), H), sowie das niedrigste nicht besetzte Orbital erkennen („lowest unoccupied molecular orbital“ (LUMO), L). Bei diesem ausgewählten Beispiel handelt es sich um ein sogenanntes geschlossenschaliges Molekül, da alle besetzten MOs mit einer geraden Anzahl Elektronen unterschiedlichen Spins gefüllt sind und einen Gesamtspin von  $S = 0$  erzeugen („closed shell“). Dadurch beträgt die Multiplizität des Grundzustandes

( $M = 2S+1$ )  $M = 1$ , sodass es sich um einen Singulett-Zustand handelt. Wird ein Photon z.B. in den  $S_2$  absorbiert, stehen dem Molekül verschiedene Wege offen, um die überschüssige Energie abzuführen und zum Grundzustand zurückzukehren. Es lassen sich prinzipiell strahlende und strahlungslose Prozesse unterscheiden. Zu den strahlenden Prozessen gehören die Fluoreszenz (F) und die Phosphoreszenz (P). Neutrale Moleküle fluoreszieren in der Regel<sup>[KAS50]</sup> aus dem ersten schwingungslosen angeregten Zustand ( $S_1$ ) heraus. Zu den strahlungslosen Prozessen zählen die Stoßrelaxation (SR), das IC, sowie das „*intersystem crossing*“ (ISC). Stehen keine Stoßpartner für die SR Verfügung, kann die Energie auch über vibronische Relaxation (VR) von Schwingung zu Schwingung umverteilt werden. IC und ISC sind strahlungslose isoenergetische Übergänge von einem elektronischen Zustand in eine vibronische Schwingung eines darunter liegenden elektronischen Zustandes. Ein strahlungsloser Übergang wird als ISC bezeichnet, wenn sich der Spin des Moleküls ändert. Dieses wechselt dadurch von einem Singulett- ( $M = 1$ ) in einen Triplettzustand ( $M = 3$ ) oder umgekehrt. Ein isoenergetischer, strahlungsloser, elektronischer Übergang wird als IC bezeichnet, wenn sich die der Spin und folglich die Multiplizität des Systems nicht ändert. Die für ein Molekül typisch ablaufenden Prozesse nach einer Photoanregung sind das VR ( $10^{-13}$  s -  $10^{-12}$  s), IC ( $10^{-12}$  s -  $10^{-6}$  s) mit anschließender F ( $10^{-9}$  s -  $10^{-7}$  s). Die in Klammern angegebenen Zeitskalen beziehen sich auf die in der Quelle [KLA09] angegebenen Zeiten. Das ISC spielt sich dabei auf einer ähnlichen Zeitskala wie das IC ab, jedoch ist dieser Prozess oft nur die Ausnahme der möglichen Prozesse.

## 2.2 Das Funktionsprinzip der Anionen PD-PES

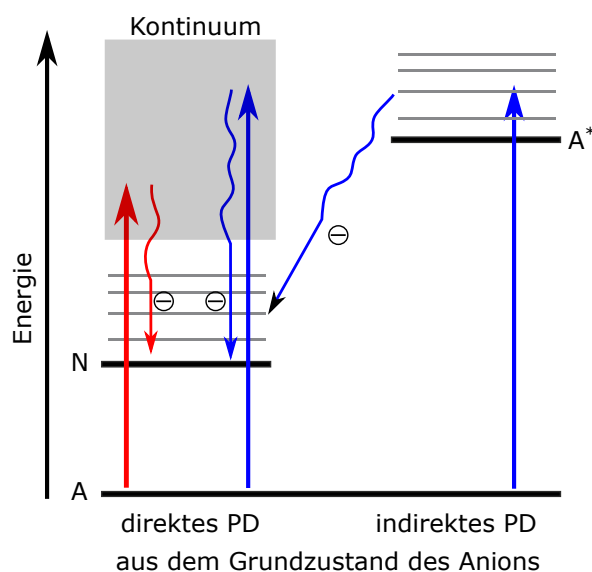
Das Funktionsprinzip der Anionen PD-PES beruht darauf, dass durch ein meist hochenergetisches Photon ein Elektron aus einem Radikalanion herausgenommen wird (*photodetachment* (PD)). Da statistisch nicht nur das überschüssige oberste Elektron entfernt wird, kann man das erzeugte neutrale Molekül auch in verschiedenen Anregungszuständen (z.B.  $T_1$ ,  $S_1$ ) zurücklassen. Die Auswahlregeln eines solchen PD-Prozesses sind dabei weniger strikt als bei resonanten Übergängen, da das auslaufende Elektron Symmetrieeigenschaften und Spin mitnehmen kann, sodass auch bisher unbekannt Zustände erreichbar sind. Die Anionen PD-PES ermöglicht nun einerseits die Elektronenaffinität (EA) von Molekülen zu bestimmen und andererseits auch angeregte elektronische Zustände neutraler Moleküle zu erreichen. Dabei werden, wie auch diese Arbeit zeigt, Singulett- und Tripletzustände ähnlich intensiv dargestellt. Es werden aber auch Singulettzustände, die vom neutralen Grundzustand aus nicht oder sehr schlecht erreichbar sind, sichtbar gemacht. Wie die Radikalanionen gebildet werden, wird in Kapitel 2.3 erläutert.

### 2.2.1 Der Photodetachment-Prozess

Wie bereits zum Ende des Kapitels 2.1.1 erwähnt, greift nach bisherigen Erkenntnissen bei der Anionen PD-PES lediglich das OPOE Prinzip als einzige Auswahlregel. Durch das Verwenden von neutralen *closed shell*-Molekülen wird bei der Anionenbildung ein Elektron ins LUMO eingelagert und ein Radikal-Anionen mit einem Gesamtspin von  $S = 1/2$  erzeugt. Das *photodetachment* (PD), also die Photoionisation des Anions, ist der Übergang ins Kontinuum bestehend aus dem neutralen Molekül in einem definierten vibronischen Zustand und einem freien Elektron mit der Restenergie als kinetische Energie. Diese Kontinuums-Anregung führt zu unterschiedlichen Intensitäten der Zustände je nach der zugehörigen Überschussenergie. Diese Intensitäten sind durch die Wignerschen-Schwellengesetze gegeben, auf die in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen wird.

An dieser Stelle müssen die in Kapitel 2.3 in einem anderen Zusammenhang nochmals thematisierten angeregten Anionenzustände erklärt werden. Sie können das PD in Intensität, Polarisierungseffekten des Übergangsmoments und Schwingungsanregungen beeinflussen. Es kann somit in Konkurrenz zu einem direkten PD-Prozess ins Kontinuum ein indirekter PD-Prozess über einen angeregten Anionenzustand erfolgen. Wird mit dem PD-Laser zunächst ein Anionen-Angeregter Zustand angeregt, so kann dieser schnell das Elektron durch *autodetachment* verlieren. Die Abbildung 2.5 veranschaulicht die Unterschiede dieser konkurrierender PD-Prozesse, die in den folgenden Abschnitten nochmals gesondert

diskutiert werden. Zusätzlich wird über eine jederzeit mögliche Zwei-Photonen-Ionisation gesprochen.



**Abbildung 2.5:** Das direkte und indirekte PD. Das direkte PD ist eine Anregung in das Kontinuum. Das indirekte PD (rechts) steht in Konkurrenz zum direkten PD. Sobald ein Anion-Angeregter-Zustand  $A^*$  mit der PD-Wellenlänge zufällig erreichbar ist, kann dieser angeregt werden. Die getroffene Schwingung im  $A^*$  bestimmt dann je nach FC-Faktoren von  $A^*$  zum neutralen Zustand  $N$  die angeregte Schwingung im selbigen. Die Aufteilung der beiden Kanäle gibt das Molekül mit seinen Übergangsmomenten vor. Typischerweise ist der resonante Übergang nach  $A^*$  viel intensiver als der Kontinuumsübergang.

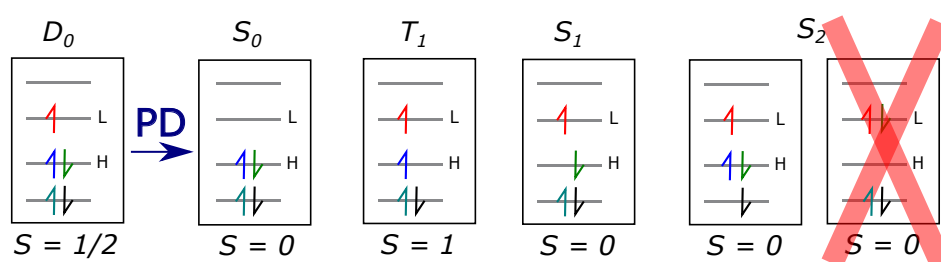
### • Der direkte PD-Prozess

Bei der Verwendung festfrequenter Photonen ergibt sich die Energie ( $h\nu$ ) um das PD zu ermöglichen aus der Betrachtung des Hallwachs-Effektes (vgl. Kapitel 2.3). Ausgehend vom anionischen Grundzustand  $D_0$  entspricht die kinetische Energie des Elektrons der Überschussenergie zwischen Photonenenergie und der Energie des elektronischen Zustandes im neutralen Molekül (Formel 2.5). Dabei wird angenommen, dass das Elektron aus dem obersten Niveau entfernt wird. Es ist jedoch auch das Entfernen eines tiefer liegenden Elektrons möglich, sodass eine Endkonfiguration erreicht werden kann, die einem angeregten neutralen Zustand entspricht. Die Formel 2.2 bedarf nun einer Modifikation, um die angeregten Zustände des neutralen Moleküls zu berücksichtigen.

$$E_{kin} = E_{Photon} - (EA + E_{Zustand}) \quad (2.2)$$

$$\text{mit: } E_{Zustand} = E_{elek.} + E_{vibr.}$$

$E_{kin}$ : kinetische Energie des Photos,  $E_{Photon}$ : Photonenenergie,  $EA$ : Elektronenaffinität,  $E_{Zustand}$ : Lage des energetischen Zustandes (z.B.  $T_1$ ) im neutralen Molekül,  $E_{elek.}$ : Lage des elektronischen Zustandes (*origin*),  $E_{vibr.}$ : Lage des vibronischen Zustandes oberhalb vom elektronischen Zustand



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung des PD-Prozesses. Dargestellt werden beispielhafte MO-Konfigurationen der elektronischen Zustände, die durch den PD-Prozess erreicht werden können. Ausgehend von  $D_0$  wird durch das Entfernen eines Elektrons der jeweilige Zustand erreicht. Doppelanregungsanteile elektronischer Zustände (z.B. hier  $S_2$ ) des neutralen Moleküls sind auch vom Radikal-Anion aus nicht erreichbar.

Da das Anion durch den Anlagerungsprozess eines Elektrons im LUMO (L) einen Gesamtspin von  $S = 1/2$  und damit einen Dublett-Grundzustand besitzt, sind beim Entfernen eines Elektrons ( $s = \pm 1/2$ ) Singulett- ( $S = 0$ ) und Triplett-Zustände ( $S = 1$ ) gleichermaßen wahrscheinlich erreichbar. Die Abbildung 2.6 veranschaulicht den PD-Prozess.

Durch das Entfernen eines einzigen Elektrons können die verschiedenen elektronischen Zustände unabhängig ihrer Multiplicitäten erreicht werden. Lediglich Zustände des neutralen Moleküls, die Anteile einer Doppelanregung besitzen sind schwach, oder bleiben der Anionen PD-PES verborgen.

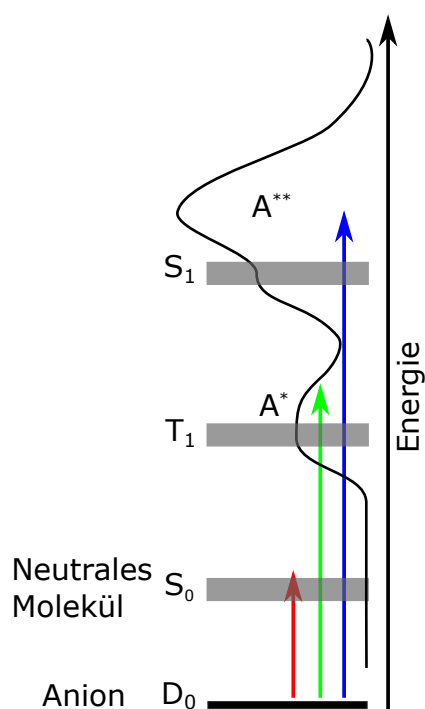
## • Der indirekte PD-Prozess

Wie in der Abbildung 2.7 gezeigt wird zufälligerweise manchmal von der PD-Wellenlänge ein Anionen-Angeregter Zustand angeregt. Man erkennt dies daran, dass im Anionen PD-PE Spektrum ungewöhnliche Schwingungsbesetzungen eintreten, die

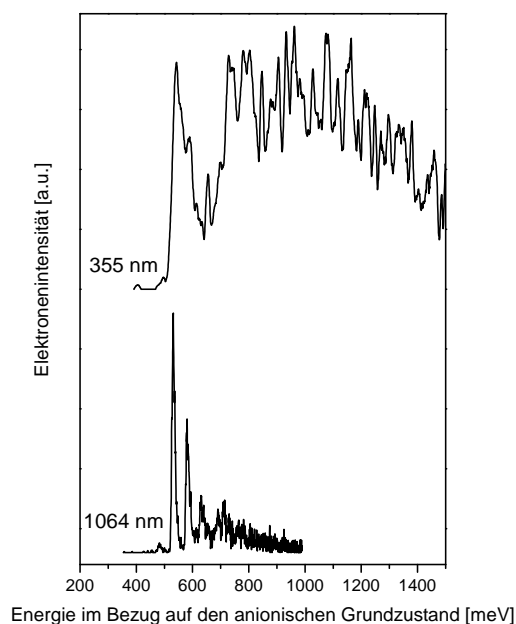
deutlich von der Erwartung, dass das Signal des *origins* eines elektronischen Zustandes das größte Signal darstellt, abweichen. Oft ist die Ursache solcher gestörter Anionen PD-PES Spektren nicht sofort klar, da die Lage der angeregten Zustände der Anionen nicht immer bekannt sind. P. Balk et al.<sup>[BAL57]</sup> gehörten 1957 zu den ersten, die Absorptionsspektren von einfach- und zweifach geladenen aromatischen Molekülen veröffentlichten. In den nachfolgenden Jahren erschienen weitere Veröffentlichungen der Gruppe zum gleichen Thema<sup>[BAL58, HOI59]</sup>. T. Shida<sup>[SHI88]</sup> veröffentlichte 1988 eine große Sammlung an UV-VIS Spektren von Kationen sowie Anionen unterschiedlicher konjugierter Kohlenwasserstoffe. In diesem Buch wird die Methode beschrieben<sup>[SHI73]</sup>. Die Analyten werden in einer 2-Methyl-Tetrahydrofuran (MTHF) Matrix bei 77 K eingebettet und durch die Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlung in Anionen umgeformt. Die Spektren der Radikalanionen sind den Spektren der Radikalkationen erstaunlich ähnlich. Die Anregungen sind aber gegenüber denen der neutralen Moleküle stark zu niedrigen Energien verschoben (grob:  $1/2 \times E_{S_0, S_1} \hat{=} E_{AA^*}$ ). Solche Spektren helfen um indirekte PD-Prozesse zu erkennen. Sie helfen also nicht nur bei der Interpretation breiter Strukturen in Anionen PD-PES Spektren, sondern es könnten gezielt Anionen-Angeregte Zustände durch die Wahl einer geeigneter PD-Wellenlänge vermieden oder provoziert werden. Allerdings muss dazu ein Farbstofflaser zur Erzeugung der PD-Wellenlänge verwendet werden, welcher wiederum das Experiment wesentlich verkompliziert.

In der Abbildung 2.7 sollen die grauen Balken die Lage der elektronischen Zustände des neutralen Moleküls darstellen. Im Hintergrund ist ein schematisches Absorptionsspektrum eines Anions gezeichnet. Die farbigen Pfeile sollen die PD-Wellenlängen symbolisieren. Wird nun ausgehend vom  $D_0$ -Grundzustand des Anions ein Elektron durch den zuvor thematisierten direkten PD-Prozess ins Kontinuum herausgelöst, so kann die gewählte PD-Wellenlänge im Falle des grünen Pfeils den neutralen  $T_1$  sowie den neutralen  $S_0$  sichtbar machen. Im Falle des roten Pfeiles reicht die Energie lediglich aus um dem neutralen  $S_0$  zu erreichen. In diesem Beispiel ist der grüne Pfeil gleichzeitig in der Lage einen Anionen-Angeregten Zustand  $A^*$  in einer definierten Schwingung anzuregen. Dieser liegt oberhalb des  $S_0$  und kann sehr schnell durch *autodetachment* zerfallen. Für diesen Prozess bestimmen dann die Franck-Condon-Faktoren (FC-Faktor) zwischen der Schwingung in  $A^*$  und dem neutralen  $S_0$  die Schwingungsanregung. Bei resonanter Anregung des Anions ist es folglich möglich im resultierenden Anionen PD-PE Spektrum die Intensitäten der elektronischen Zustände und der jeweiligen Schwingungen ungewöhnlich sind. Ähnliches gilt ebenso für die Situation nach Anregung mit dem blauen Pfeil in der Abbildung 2.7.





**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung eines Absorptionsspektrums eines Anions im Vergleich zur Lage seiner neutralen elektronischen Zustände. Die Erläuterungen finden sich im Text.



**Abbildung 2.8:** Vergleich zweier PD-PE Spektren mit unterschiedlichen PD-Wellenlängen am Beispiel des  $S_0$ -Grundzustand von Anthracen. oben: PD-PE Spektrum bei 355 nm, unten: PD-PE Spektrum bei 1064 nm. Die erhöhte Schwingungsaktivität im oberen Spektrum ist auf PD über Anionen-Angeregte Zustände zurückzuführen.

Die Auswirkungen dieser Anionen-Angeregten Zustände auf die resultierenden Spektren der Anionen PD-PES sind in der Abbildung 2.8 am Beispiel des Anthracens exemplarisch gezeigt. Dargestellt wird ein Vergleich des neutralen  $S_0$ -Grundzustandes vom Anthracen mit seinen Schwingungen bei unterschiedlichen PD-Wellenlängen. Aufgetragen sind die beiden Spektren auf einer Energieskala im Bezug auf den anionischen Grundzustand in meV. Klar zu erkennen ist die erhöhte Schwingungsaktivität bei der oberen Messung mit der PD-Wellenlänge von 355 nm im Vergleich zur unteren Messung mit der PD-Wellenlänge von 1064 nm. Dabei entsprechen die FC-Faktoren im unteren Spektrum der Erwartungshaltung an die FC-Faktoren vom Anion zum neutralen  $S_0$ -Zustand.

• **Die mögliche Zwei-Photonen-Ionisation aus dem Anion**

Da sich die Intensitäten von Übergängen den verwendeten PD-Wellenlängen verändern können, muss man auch auf Elektronensignale gefasst sein, die möglicherweise nur bei einer Wellenlänge auftreten und nicht aus dem PD-Prozess kommen. Rein formal ist es möglich ein Molekül, nachdem es durch ein hochenergetischen Photon in einen beliebigen elektronischen Zustand angeregt worden ist, durch ein weiteres Photon mit der selben Energie zu ionisieren. Beobachtet wurde dieses Schema für Probenmoleküle mit einem besonders großem Wirkungsquerschnitt, wie zum Beispiel Metallcluster<sup>[HES01]</sup>. Möglich sind solche Zwei-Photonen-Prozesse aber auch in Molekülen mit hohen Anregungsquerschnitten oder aber wenn hohe Photonendichten zur Anregung verwendet werden. Das selbe Ionisationsprinzip, wie es Hess et al.<sup>[HES01]</sup> an Silber-Clustern gezeigt haben, könnte ebenso in den hier verwendeten Anionen ebenfalls ablaufen. Zu den hochenergetischen Photonen, die zu einem solchen Zwei-Photonen-Schritt in der Lage wären, zählen die verwendeten PD-Wellenlängen mit 266 nm und 213 nm. Mit dem ersten hochenergetischen Photon wird beispielsweise der direkte PD-Prozess ausgelöst. Das Molekül verbleibt nach dem PD in einem hoch angeregten Neutralzustand (z.B. S<sub>2</sub>). Nun erfolgt vor der weiteren Photoanregung das IC. Da die Schwingungsanregung im S<sub>1</sub> nicht abgeführt wird, kann das Ionisationssignal im PD-PE Spektrum nicht mehr scharf sein. Dies erschwert die Identifikation solcher Prozesse. Durch die Aufnahme des zweiten Photons wird so viel Energie in das Molekül eingebracht, sodass das Molekül ionisiert wird indem ein weiteres Elektron herausgelöst wird. Die kinetische Energie dieses Elektrons ergibt sich aus der Differenz der Photonenenergie, der Ionisationsenergie sowie der energetischen Lage des elektronischen Zustandes in dem sich das neutrale Molekül zum Zeitpunkt des Eintreffens des zweiten Photos befindet (Formel 2.3).

$$E_{kin} = E_{Photon} - [IP - E_{Zustand,neutral}] \quad (2.3)$$

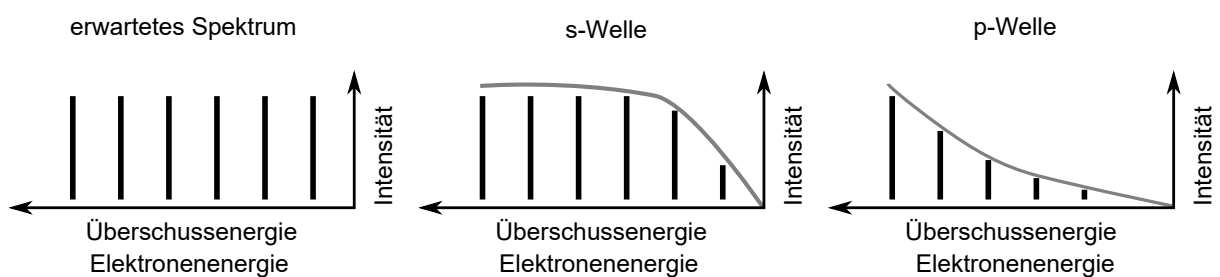
$E_{kin}$ : kinetische Energie des Elektrons,  $E_{Photon}$ : Photonenenergie,  $IP$ : Ionisationsenergie des neutralen Moleküls,  $E_{Zustand,neutral}$ : energetische Lage des elektronischen Neutralzustandes nach dem PD

Alle aufgezeichneten und im Rahmen dieser Dissertation präsentierten Anionen PD-PE Spektren wurden auf mögliche Ionisations-Signale hin untersucht. Es konnten jedoch keine Beiträge von Ionisationsprozessen gefunden werden.

### 2.2.2 Die Signalintensitäten in PD-PE Spektren

Einige in vorangegangenen Kapiteln gemachten Bemerkungen suggerieren, dass die Intensitäten aller im Spektrum auftauchenden Signale der neutralen elektronischen Zustände bis auf die Zustände, die Doppelanregungsanteile besitzen, gleich hoch sind. Dies wird vor allem durch den Punkt genährt, dass das Radikal-Anion einen Dublett-Grundzustand besitzt und somit Singulett- und Triplettzustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit am PD-Prozess teilhaben können.

In den Spektren zeigt sich aber, dass Übergänge zu hoch liegenden elektronischen Zuständen schwächer sind, als Übergänge zu tief liegenden Zuständen. Im ersten Fall ist die Photonenüberschussenergie klein, im zweiten groß. Die fehlende Erklärung bringen die Wigner'schen Schwellengesetze<sup>[WIG48]</sup>, welche in der Abbildung 2.9 gezeigt werden. Zu sehen ist im linken Teil der Abbildung ein von jeglichen Effekten unbeeinflusstes schematisches Spektrum. Alle Signale zeigen unabhängig von der Überschussenergie die gleiche maximale Intensität. Bei einem sogenannten s-Wellen *detachment* wird dieses ideale Verhalten von einer Wurzelfunktion, wie im Mittleren Teil der Abbildung 2.9 zu sehen, überlagert, sodass die Signale mit geringer Überschussenergie schwächer erscheinen. Im rechten Teil der Abbildung 2.9 sind die Intensitäten beim p-Wellen *detachment* gezeigt. Dabei wird das ideale Spektrum mit einer quadratisch steigenden Funktion überlagert, sodass elektronische Zustände erst mit höherer Überschussenergie ihre volle Intensität erhalten. Die volle Intensität des elektronischen Zustandes wird zwar durch das s-Wellen Verhalten schneller erreicht als die bei einer p-Welle, jedoch ist bei einem derartigem Verlauf zu erahnen, dass Signale mit sehr geringer Überschussenergie benachteiligt werden.



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der Wigner'schen Schwellengesetze<sup>[WIG48]</sup>. Links: erwartetes ideales Spektrum. Mitte: Spektrum durch s-Wellen PD erzeugt. Rechts: Spektrum durch p-Wellen PD erzeugt. Erläuterungen sind im Text zu finden.

Die Konsequenz aus den Wigner'schen Schwellengesetzen und den FC-Faktoren für die Anionen PD-PES sind unter anderem sehr lange Messzeiten für die interessanten, aber hoch liegenden Zustände ( $T_2$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ). Dies setzt eine äußerst stabile Messapparatur voraus. Zusätzlich sind die Schwellengesetze der Grund, wieso mit verschiedenen PD-Wellenlängen

gearbeitet werden muss. Da das primäre Ziel dieser Arbeit ist das Bestimmen der energetischen Positionen elektronischer Zustände, die Intensitäten spielen eine untergeordnete Rolle. Es ist somit zulässig einzelne Messungen mit unterschiedlichen PD-Wellenlängen zueinander verschieden zu skalieren um ein stimmiges Gesamtbild zu erzeugen. Die Informationen der energetischen Position eines Zustandes wird dadurch nicht verfälscht. Da die Intensitäten wie oben erklärt durch die Schwellengesetzte verzerrt werden können, heißt das, dass zwei elektronische Zustände in ihren Intensitäten nur dann vergleichbar sind, wenn sie mit der selben Wellenlänge gemessen worden sind und energetisch nicht weit voneinander entfernt liegen ( $\Delta E < 0,5 \text{ eV}$ ).

## 2.3 Anionenbildung: Erzeugung von freien Elektronen und Anlagerung dieser an neutrale Moleküle

Die Erzeugung von Radikal-Anionen kann nur mit Molekülen erfolgen, die eine positive EA besitzen. Nicht alle Moleküle erfüllen diese Bedingung und sind somit für die Anionen PD-PES nicht zugänglich, wie zum Beispiel das Naphtalin<sup>[JSC00]</sup>. Die meisten konjugierten, polyzyklischen Verbindungen besitzen jedoch eine positive EA. Stabile Radikal-Anionen werden bevorzugt durch Anlagerung eines niederenergetischen Elektrons gebildet. Die kinetische Energie des Elektrons und die bei der Anlagerung freiwerdende Bindungsenergie (EA) muss durch Stöße mit einem Trägergas während der Expansion im Überschallstrahl abgeführt werden, damit für die nachfolgende Spektroskopie schwingungsgekühlte Radikal-Anionen vorliegen. Erfolgt jedoch diese Elektronenanlagerung, wie im Rahmen dieser Dissertation, außerhalb der Düse, so ist es schwierig diese überschüssige Energie effizient abzuführen, da die Trägergasdichte mit  $1/r^2$  abnimmt, wobei  $r$  der Abstand zur Düse ist. Bis zum Erreichen der Stoßfreiheit können also nicht so viele Stöße zwischen dem gebildeten Radikalanion und dem Trägergas stattfinden.

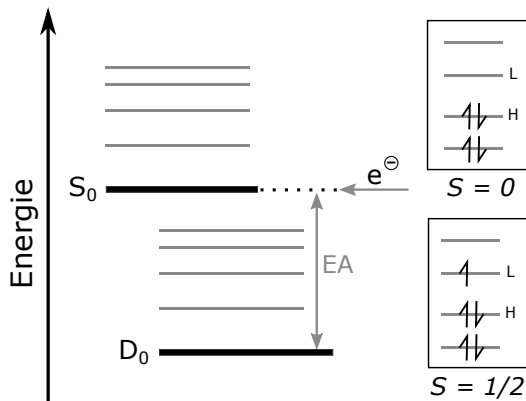
Die Erzeugung eines intensiven Elektronenstrahls erfolgt typischerweise durch die Beschleunigung der Elektronen auf mehr als 70 Elektronenvolt (eV). Die Bildung von Radikal-Anionen erfolgt jedoch im Rahmen dieser Dissertation durch das Einfangen eines niederenergetischen Elektrons ( $E_{kin} \ll 5$  eV). Die Bildung solcher niederenergetischer Elektronen erfolgt hierbei wie bereits erwähnt innerhalb des Überschallstrahls in dem sich neben dem Probenmolekül ein Edelgas als Trägergas im starken Überschuss befindet (im Rahmen dieser Arbeit handelt es sich bei dem Edelgas um Argon). Durch den Beschuss des Überschallstrahls mit hochenergetischen Elektronen (etwa 1 kV) werden Trägergasatome ionisiert und so relativ niederenergetische Sekundärelektronen freigesetzt. Da deren Energie aber noch ausreicht um ihrerseits zu Ionisieren (20-500 eV) erfolgt dieser Vorgang kaskadenartig so lange, bis die Energie der letzten Generation von herausgelösten Elektronen zu gering für weitere Ionisierungsprozesse ist. Sie ist nun aber klein genug, um vom Analyten eingefangen zu werden. Der rein elektronische Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  dieses Einfangprozesses wurde durch E.P. Wigner<sup>[WIG48]</sup> in den folgenden Bezug (Formel 2.4) zur kinetischen Energie  $E_{kin}$  des Elektrons gebracht. Es lässt sich erkennen, dass je höher die kinetische Energie des Elektrons ist, desto schlechter erfolgt dieser Anlagerungsprozess. Es muss angemerkt werden, dass die Formel 2.4 von Wigner für Atome gilt. Bei Molekülen

können Dipolmomente, angeregte Anionenzustände und Schwingungen am Einfangprozess beteiligt sein.

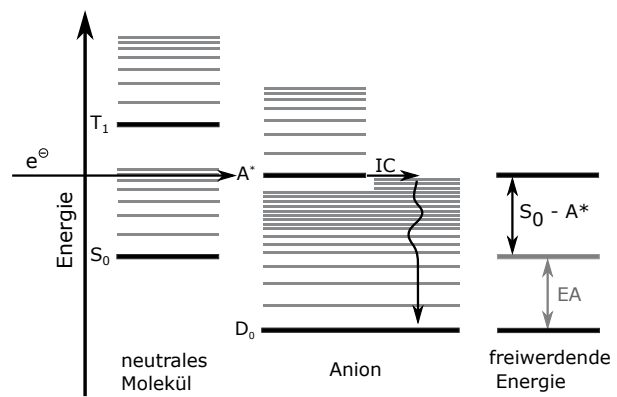
$$\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{E_{kin}}} \quad (2.4)$$

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

Es kommt zur Bildung eines Radikal-Anions mit dem Gesamtspin von  $S = 1/2$  und einer Multipizität von  $M = 2$ . Bei diesem Prozess wird, wie in den Abbildung 2.10 und 2.11 zu erkennen, die EA in Form von Schwingungsenergie frei. Um im Anschluss schwingungsgekühlte Radikal-Anionen zu erhalten, müssen die Anionen mit niederenergetischen Stößen mit dem Trägergas gekühlt werden. Um möglichst viele Stöße zwischen Anionen und dem Trägergas zu bekommen, muss diese Anlagerung zeitlich früh in der Co-Expansion erfolgen. Anionenbildung und Kühlung erfolgen also beide im Überschallstrahl außerhalb der Düse [SIE10, VOS15].



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der Bildung von Radikal-Anionen mit zugehörigen MO Schemata. Bei der Anlagerung eines Elektrons entsteht aus einem *closed shell* Molekül ein Anion mit einem Gesamtspin von  $S = 1/2$ . Die EA wird in Schwingungsenergie des Anions umgewandelt. In Anlehnung an [VOS15].



**Abbildung 2.11:** Schematische Darstellung der Elektronanlagerung in einen angeregten Anionen-Zustand mit nachfolgendem IC zum  $D_0$  und Stoßkühlung zum schwingungslosen  $D_0$ .

Doch nicht immer funktioniert die Elektronenanlagerung und Kühlung problemlos. In der Vergangenheit ist bei der Aufnahme von Anionen PD-PES-Spektren aufgefallen, dass manche Anionen nicht ausreichend gekühlt worden sind. Gründe hierfür können zum Beispiel elektrische Felder im Expansionsbereich sein, die durch Aufladungen von Verunreinigungen von Metalloberflächen mit Probenschichten entstehen. Diese beschleunigen oder bremsen

die Radikal-Anionen innerhalb des Überschallstrahls. Dadurch kommt es zu hochenergetischen Stößen mit dem Trägergas und einem Aufheizen der Anionen.

Ein weiterer Grund für schlecht gekühlte Anionen könnte aber auch der effiziente Elektroneneinfang über Angeregte-Anionen Zustände, wie er zum Beispiel für das Benzochinon<sup>[COO75]</sup> gefunden wurde, sein. Diesen Sachverhalt soll die Abbildung 2.11 erläutern. Hat das Elektron ( $e^{\ominus}$ ) zufällig die Energie, die einem angeregten Anionen-Zustand ( $A^*$ ) entspricht, so kann es in diesen angelagert werden. Der angeregte Anionen-Zustand kann dann durch das in Kapitel 2.2.1 beschriebene *autodetachment* das Elektron wieder abgeben durch sehr schnelles IC in den anionischen Grundzustand  $D_0$  zerfallen. Dabei wird diese elektronische Energie in Schwingungsenergie umgewandelt. Dieses „heiße“ Anion kann in stoßfreier Umgebung eine hohe Lebensdauer von sogar mehreren  $\mu\text{s}$ <sup>[COO75]</sup> aufweisen. Zusätzlich wird im Rahmen dieser Arbeit dieses „heiße“ Anion durch den Überschallstrahl stabilisiert, aber möglicherweise nicht mehr bis auf den Schwingungsgrundzustand von  $D_0$  herunter gekühlt. In diesem Fall kann die interne Energie des Anions bei Anlagerung sogar mehrere eV betragen. Neben einer effizienten Elektronenerzeugung ist also die Kühlung im Überschallstrahl ein ganz wichtiges Element für ein einfaches Anionen PD-PES-Spektrum. Im Rahmen dieser Dissertation sind unter teilweise gemeinsamer Anleitung von S. Vosskötter<sup>[VOS15]</sup> sowie mir verschiedene Abschlussarbeiten angefertigt worden, die sich mit dem Thema der Anionenerzeugung auseinandergesetzt haben. Hierzu zählen die Arbeiten von T. Gerdes<sup>[GER14]</sup>, M. Hardtke<sup>[HAR15]</sup> sowie O. Nolden<sup>[NOL16]</sup>.

Die Erzeugung von freien hochenergetischen Primärelektronen wurde auf zwei Arten realisiert.

- Die photoinduzierte Emission mit Hilfe des Hallwachs-Effekts
- Die thermische Freisetzung aus heißen Festkörpern.

Mit beiden Methoden sind Elektronenkanonen im Rahmen dieser Dissertation betrieben worden und werden in den Kapiteln 3.2 und 3.2.1 etwas näher beschrieben.

## • Die photoinduzierte Emission von Elektronen

Der 1887/88 entdeckte Hallwachs-Effekt lässt sich auf H. Hertz<sup>[HER87]</sup> und W. Hallwachs<sup>[HAL88a, HAL88b]</sup> zurückführen und beschreibt das Herauslösen von Elektronen aus Molekülen, Atomen oder Festkörpern unter Zuhilfenahme von Photonen. Übersteigt die Energie dieser Photonen die materialspezifische Austrittsarbeit, können freie Elektronen mit einer kinetischen Energie, die maximal der Differenz der Austrittsarbeit und Photonenenergie entspricht (Formel 2.5) gewonnen werden<sup>[EIN05]</sup>.

$$E_{kin} \leq E_{Photon} - W_{Austritt} \quad (2.5)$$

$E_{Kin}$  : kinetische Energie des herausgelösten Elektrons,  $E_{Photon}$  : Photonenenergie,  
 $W_{Austritt}$  : materialspezifische Austrittsarbeit

Die Gleichheit in Formel 2.5 wird erreicht, wenn die Photonenenergie nur zur Anregung des obersten Elektrons verwendet wird. Eine Zusammenfassung der Austrittsarbeiten verschiedener Elemente kann in [MIC77] nachgelesen werden. Sind Elektronen freigesetzt, so können durch nachgeschaltete Mikrokanalplatten (Mikrokanalplatte, „*micro-channel plate*“ (MCP)), die als SEV in Detektoren Verwendung finden, die Anzahl der Elektronen sowie ihre kinetische Energie erhöht werden.

Im Experiment wurde die Wellenlänge von 266 nm (4,6 eV) verwendet, um Elektronen aus einer metallisierten Oberfläche (MCP) oder aus Metallen auszulösen. Da durch die Verwendung von gepulsten Lasers sehr hohe Photonendichten möglich sind ( $10^{14}$  Photonen/cm<sup>2</sup> und mehr), könnte angenommen werden, dass dadurch auch sehr viele Elektronen erzeugt werden können. Zum einen erzeugt jedoch nicht jedes Photon ein freies Elektron, da es reflektiert oder einfach nur absorbiert wird. Zum anderen stoßen sich die Elektronen ab, sodass die abstoßende Raumladung der Elektronen, die gerade das Metall verlassen haben, die Elektronen, die gerade auf dem Weg sind das Metall zu verlassen, zurücktreibt. Des Weiteren kommt es bei hohen Laserintensitäten zu Desorptionsprozessen, also Abtrag und Anlagerung von Metallatomen auf Isolatoren. Folglich sind der Laserleistung und damit der Zahl der Photoelektronen Grenzen gesetzt. Deshalb wurde der Photoeffekt in dieser Arbeit nur mit einer Nachverstärkung verwendet.

Ein in der Arbeit von T. Gerdes<sup>[GER14]</sup> beschriebener Aufbau erzeugte niederenergetische Primärelektronen direkt an der Düsenöffnung aus dem Metall Hafnium unter



Zuhilfenahme des Halwachs-Effekts. Dieses Metall eignete sich besonders gut wegen seiner niedrigen Austrittsarbeit<sup>[MIC77]</sup>. Ein anschließend aufgenommenes Massenspektrum enthielt jedoch Hf-Cluster, was auf Laserdesorption hindeutete. In einem weiteren Experiment griff M. Hardtke die Erzeugung von Elektronen aus Hf auf und verstärkte die entstanden Primärelektronen mit einer MCP nach. Die aufwendige Justage des Lasers machte diese Elektronenkanone für den Messbetrieb im Alltag jedoch unbrauchbar.

Die Erzeugung der primären Elektronen erfolgte zu Beginn meiner Promotion mit einer durch S. Siegert<sup>[SIE10]</sup> und F. Vogeler<sup>[VOG12]</sup> weiterentwickelten Elektronenkanone basierend auf mehreren MCPs. In der ersten Version dieser Elektronenkanone wurden Primärelektronen aus einem BaO-Stäbchen mit Hilfe eines 10 ns-Laserpulses herausgelöst und durch die nachgeschalteten MCPs verstärkt. Eine nachfolgende Linse sowie ein Quadrupol haben eine Fokussierung sowie die Auslenkung des Elektronenstrahls gewährleistet. In einer weiteren Entwicklungsstufe wurde auf das BaO-Stäbchen verzichtet, da ein großflächiges Bescheinen der ersten, dem Laser zugewandten, MCP mit Licht der Wellenlänge von 266 nm (4,6 eV) bereits ausreichend Elektronen erzeugte. Die genaue Charakterisierung dieser Kanone erfolgte im Rahmen der Abschlussarbeit von M. Hardtke<sup>[HAR15]</sup>. Es konnte gezeigt werden, dass der Elektronenstrahl selbst im Fokus um ein vielfaches größer war, als die Düsenöffnung (etwa 250  $\mu\text{m}$ ), sodass nicht alle Elektronen zur Anionenbildung genutzt werden konnten. Dennoch handelt es sich hierbei um die bisher effizienteste und langzeitstabilste Elektronenquelle, die im Rahmen dieser Dissertation getestet worden ist.

## • Die thermische Emission von Elektronen

Die thermische Emission von Elektronen geht auf F.Guthire <sup>[GUT72]</sup> aus dem Jahr 1872 zurück. 1928 wurde O.W. Richardson mit dem Nobelpreis <sup>[NOB28]</sup> für die Formulierung der Richardson-Gleichung ( Formel 2.6 ) ausgezeichnet. Sie beschreibt die Stromdichte der austretenden Elektronen aus einem Metall in Abhängigkeit der materialspezifischen Austrittsarbeit  $W_e$  und der Temperatur  $T$ . Mit Hilfe einer Arbeit von S. Dushman <sup>[DUS23]</sup> kann die materialabhängige Richardson-Konstante  $A$  abgeschätzt werden.

$$J = AT^2 e^{-\frac{W_e}{k_B T}} \quad (2.6)$$

$J$  : Stromdichte der austretenden Elektronen,  $A$  : materialspezifische Richardson-Konstante,  $T$  : absolute Temperatur,  $W_e$  : materialspezifische Austrittsarbeit,  $k_B$  : Boltzmann-Konstante

Die Abschlussarbeit von O. Nolden <sup>[NOL16]</sup> ermöglichte den Einsatz einer Elektronenkanone basierend auf dem Effekt der thermischen Elektronenerzeugung. Dabei wurden die erzeugten Elektronen aus einem Oszilloskopfilament herausgelöst. Die nachfolgenden Linsen ermöglichten die Fokussierung des Strahls bis auf wenige Millimeter Größe. Eine zusätzliche Elektronik gewährleistete zudem den zeitlich synchron gepulsten Betrieb. Dieser gepulste Betrieb stellt sicher, dass Lebensdauer des Filaments erhöht werden konnte. Der gepulste Betrieb, sowie die hohe Fokussierbarkeit dieser Elektronenkanone stellen sicher, dass nur Elektronen zur Düse gelassen werden, die durch die zeitliche Abstimmung, sowie ihren Aufprallort zur Anionenbildung beitragen können. Die Details dieser Elektronenkanone werden in Kapitel 3.2.1 beschrieben.

# 3 Experimenteller Aufbau

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die verwendeten Gerätekomponenten, ihre technischen Details und ihr Zusammenwirken geben. In Kapitel 3.1 wird neben dem Aufbau des Spektrometers, welches für die Messungen der Gasphasen UV-Vis-Spektren genutzt worden ist, auch auf die einzelnen Entwicklungsstufen der verwendeten Gaszellen eingegangen. Viele Aspekte des experimentellen Aufbaus der Anionen PD-PES Apparatur sind bereits in vorangegangenen Arbeiten beschrieben worden, sodass in Kapitel 3.2 nur eine grobe Zusammenfassung erfolgt und nur bisher nicht erarbeitete Aspekte, sowie Neuentwicklungen beschrieben werden.

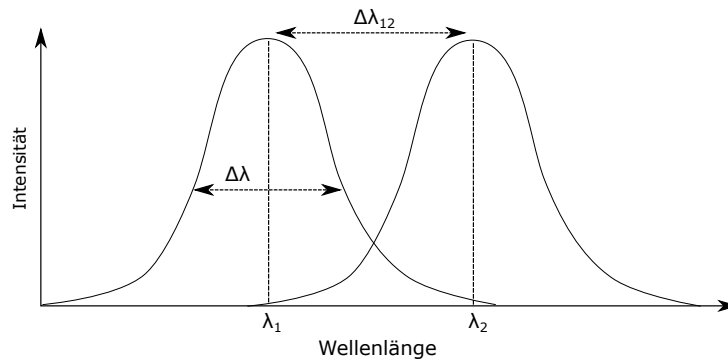
## 3.1 Aufbau der Gasphasen UV-Vis Apparatur

Die Gasphasen UV-Vis Messungen sollten helfen die in der Gasphase aufgenommenen Anionen PD-PES Spektren leichter interpretieren zu können. Für einen direkten Vergleich sind natürlich nur UV-Vis Spektren in der Gasphase geeignet. Wie bereits zum Beginn dieser Arbeit erläutert ist die UV-Vis Spektroskopie in der Lage erlaubte Singulettzustände zu erreichen. Sollten im Idealfall alle Singulettzustände eines Moleküls erlaubt sein, dann bleiben im direkten Vergleich der Spektren beider Methoden dieser Arbeit die Triplettzustände aus der Anionen PD-PES stehen.

Die Abschlussarbeiten im Rahmen dieses Projektes sind teilweise unter der gemeinsamen Anleitung von S.Vosskötter und mir gelaufen. Zu diesen Arbeiten zählen die Arbeiten von M.Krüsmann <sup>[KRU15]</sup>, H.Schütze <sup>[HSC16]</sup> und D.Wilms <sup>[WIL16]</sup>. Erste Gasphasen UV-Vis Spektren, die mit diesem Aufbau aufgenommen worden sind, sind bereits in der Dissertation von N.Wolters <sup>[WOL13]</sup> zu finden. In Kapitel 3.1 wird auf die Gaszellen eingegangen, die zur Aufnahme der Gasphasen UV-Vis-Spektren verwendet worden ist.

Als Spektrometer wurde ein Cary 4 der Firma Varian verwendet. Dieses bietet durch seine große Probenkammer viele Möglichkeiten zur Modifizierungen, sodass es für die Gasphasenmessungen möglich war den Strahlengang aus dem Gerätes heraus und dann wieder zurück zu führen. Es ermöglicht UV-Vis-Messungen in einem Spektralbereich von 175 nm bis 900 nm. Emittiert wird dieses Licht durch eine Wolfram- oder eine Deuteriumlampe.

Dabei können viele Parameter wie die Verweilzeit pro Wellenlänge ( $t/\lambda$ ), die Schrittweite zwischen den einzelnen Wellenlängen ( $\Delta\lambda_{12}$ ) sowie die spektrale Spaltbreite ( $\Delta\lambda$ , „*spectral bandwidth*“ (SBW)) variiert werden. Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, sollte die Wahl der Schrittweite  $\Delta\lambda_{12}$  und die der spektralen Breite  $\Delta\lambda$  so gewählt werden, damit der gesamte Wellenlängenbereich abgedeckt wird. Für grobe Übersichtsspektren kann diese Bedingung verletzt werden.



**Abbildung 3.1:** Graphische Darstellung von Schrittweite  $\Delta\lambda_{12}$  und spektraler Breite  $\Delta\lambda$ . Ideal ist eine Messung, wenn die Schrittweite kleiner als die spektrale Breite.

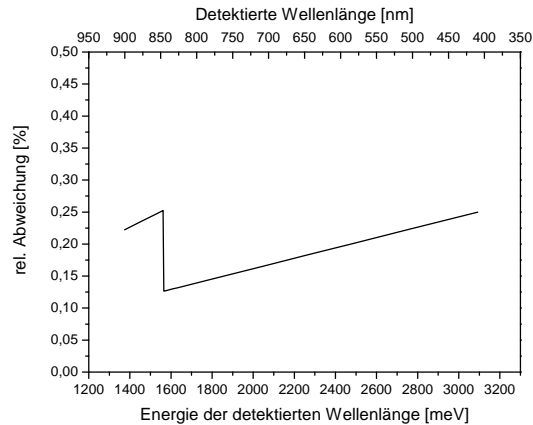
Bereits in Abbildung 2.1b wurde der schematische Aufbau des verwendeten Zweistrahl-UV-Vis Spektrometers gezeigt. Beim verbauten Monochromator handelt es sich um einen doppelten Czerny-Turner-Monochromator. Die SBW reguliert hierbei die Breite des Austrittspaltes des Monochromators ( $\lambda \pm \Delta\lambda$ ).

Im Rahmen der Bachelorarbeit von M. Krüsmann<sup>[KRU15]</sup> wurden vergleichende Spektren zwischen Flüssigphasen und Gasphasen aufgenommen. Dabei wurde eine Gaszelle (Länge 15 cm) anstelle der Lösungsmittelküvette in den unveränderten Strahlengang des Spektrometers gestellt. H. Schütze<sup>[HSC16]</sup> veränderte den Strahlengang des Spektrometers und ermöglichte einen doppelten Durchgang durch diese erste Gaszelle. Ziel war es unter anderem die Absorption zu erhöhen. D. Wilms<sup>[WIL16]</sup> ersetzte die bis dahin verwendete Aluminium-Gaszelle durch ein in einem Vakuumrohr gehaltenes Glasrohr. Gleichzeitig wurde die Absorptionslänge auf 90 cm erhöht.

## Überprüfung der Wellenlängeneichung

Da es sich bei dem verwendeten Spektrometer um ein älteres Gerät handelt kann davon ausgegangen werden, dass sich über die Jahre einzelne für die Kalibration wichtigen Elemente verschlissen haben. Schrittmotoren können sich bei der Anzahl der Schritte verzählen, bei Zahnrädern können die feinen Zähne abstumpfen oder die Zugfestigkeit von Zahnriemen kann mit der Zeit abnehmen. Um sicher zu gehen, dass es sich bei der Wellen-

länge des Lichtes, die vom Spektrometer angezeigt wird, und der Wellenlänge des Lichtes, welches den Monochromator verlässt, um die gleiche handelt, wurde dies mit Hilfe des Wellenlängenanalysators der Firma HighFinesse durch H. Schütze<sup>[HSC16]</sup> im Rahmen seiner Bachelorarbeit überprüft. Dabei wurden feste Wellenlängen mit dem Monochromator angefahren und es wurde mit dem Wellenlängenanalysator die Wellenlänge bestimmt. Der verwendete Analysator erlaubte leider nur Messungen bis 400 nm, sodass der tiefe UV-Bereich nicht überprüft werden konnte. Die Abbildung 3.2 zeigt die festgestellte Abwei-



**Abbildung 3.2:** Relative Abweichung der Energie der detektierten Wellenlänge des UV-Vis-Spektrometers. Erläuterung siehe Text.

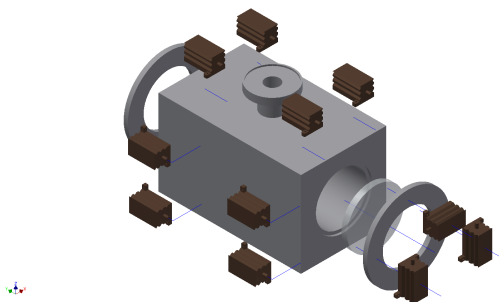
chung der emittierten Energie gegenüber der vom Spektrometer angezeigten Wellenlänge in meV. Zusätzlich befindet sich auf der oberen Abszissenachse die detektierte Wellenlänge in nm. Die relative Abweichung der Energie lässt zunächst drauf schließen, dass die detektierte Energie höher ist, als die Einstellungen am Spektrometer zeigen. Betrachtet man jedoch die Zahlenwerte genau, so lässt sich feststellen, dass diese Abweichung mit etwa 0,18% im Durchschnitt verschwindend gering ist. Der starke Abfall im Wellenlängenbereich von 850 nm ist vermutlich auf einen Wechsel der Gitterordnung des Monochromators zurückzuführen.

## Die verwendeten Gaszellen

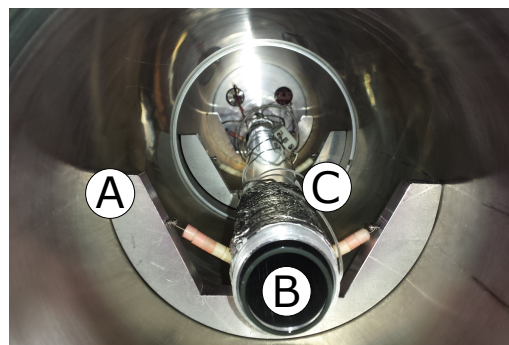
Die verwendeten Gaszellen wurden im Rahmen einiger Bachelorarbeiten<sup>[KRU15, HSC16, WIL16]</sup> stetig weiterentwickelt. Dabei war schon früh klargeworden, dass einige Hürden überwunden werden müssten. Dazu zählte beispielsweise die Tatsache, dass wenn eine Probe erfolgreich in die Gasphase überführt worden ist, diese an der kältesten Stelle der Gaszelle auskondensieren würde. Die Befürchtung bestand, dass es sich dabei um die Fenster der Gaszelle handeln würde, da die Wärmeleitung zwischen unterschiedlichen Materialien

problematisch sein kann. Die Fenster mussten dabei von hoher Qualität sein, um auch weiterhin den gesamten spektralen Bereich des Spektrometers möglichst verlustfrei nutzen zu können. Eine weitere Entwicklung, die durch die Bachelorarbeiten realisiert werden musste, war das Vermeiden von Katalyse innerhalb der Zelle.

Bei der ersten Version der Gaszelle handelte es sich um eine aus Aluminium gefertigte Zelle mit einer Gesamtlänge von 15 cm. Diese wurde für die ersten Versuche von Rolf Linder bereitgestellt. Geheizt wird diese Zelle über mehrere niederohmige Widerstände ( $3,3 \Omega$ ). Die Abbildung 3.3 zeigt eine schematische Darstellung dieser ersten Gaszelle. Über den am oberen Teil der Zelle befindlichen Stutzen kann eine Vakuumpumpe angeschlossen werden. Durch den verminderten Druck in der Zelle kann die Sublimation des Analyten begünstigt werden.



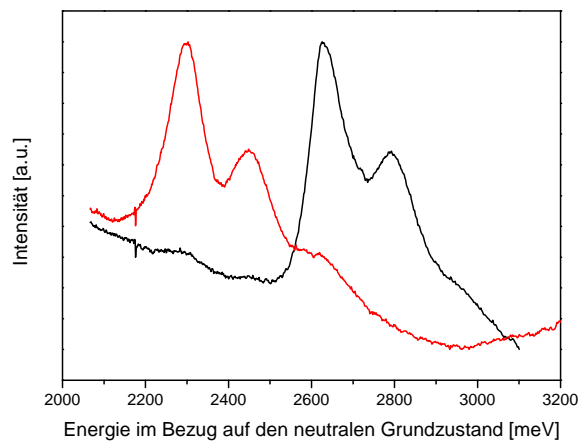
**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung der ersten verwendeten Gaszelle. In Anlehnung an [HSC16]



**Abbildung 3.4:** Glasrohr im Vakuumschmelzrohr. (A) Halterung, (B) Glasrohr, (C) Heizung. Nähere Erläuterungen im Text. In Anlehnung an [WIL16]

Die bisher aktuellste Entwicklung der Gaszelle ist in der Abbildung 3.4 zu sehen und wurde von D. Wilms<sup>[WIL16]</sup> im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter meiner Anleitung entwickelt. Die Gesamtlänge der aktuellen Glas-Gaszelle beträgt 90 cm und ist damit 6-mal länger als die erste Gaszelle. Zu erkennen sind im Innern eines CF200-Vakuumschmelzrohrs drei Halterungen, zwischen welchen Drähte mit darauf befindlichen Keramikperlen gespannt sind. Diese Konstruktion dient zur Halterung und thermischen Isolierung des Aluminiumrohres. Diese wird zusätzlich durch das im Rohr herrschende Vakuum verbessert. Im Innern dieses Al-Rohrs befindet sich das eigentliche Probenrohr aus Glas. Es wurde speziell Glas als Oberfläche der Gaszelle gewählt um dem Analyten eine inerte Umgebung zu bieten und katalytische Reaktionen auszuschließen. Das Aluminiumrohr wird über an den Enden befindliche Widerstandsdrähte geheizt. Die Bestimmung der Temperatur erfolgt über einen in der Mitte des Rohres gehaltenen PT-100 Temperatursensor. Dank speziell entwickelter Kappen lassen sich an den Enden des Glasrohrs zusätzlich Quarzglasfenster anbringen, die

ein direktes Entweichen der Probe aus dem Probenraum verhindern sollen. Diese Kappen beinhalten Federn, welche die Fenster gegen das Glasrohr drücken. Die Federn sind dabei elastisch genug um bei einer thermischen Ausdehnung der einzelnen Materialien zueinander die Fenster vor einer Beschädigung zu schützen. Um zu gewährleisten, dass im Innern des Glasrohres auch weiterhin ein Unterdruck erzeugt werden kann, liegen diese Fenster nur leicht auf ohne durch zusätzliche Gummiringe abgedichtet zu werden. Durch die verwendeten Materialien ist es möglich Gasphasen UV-Vis-Spektren von Substanzen aufzunehmen, die erst bei hohen Temperaturen sublimieren. Dies konnte am Gasphasenspektrum



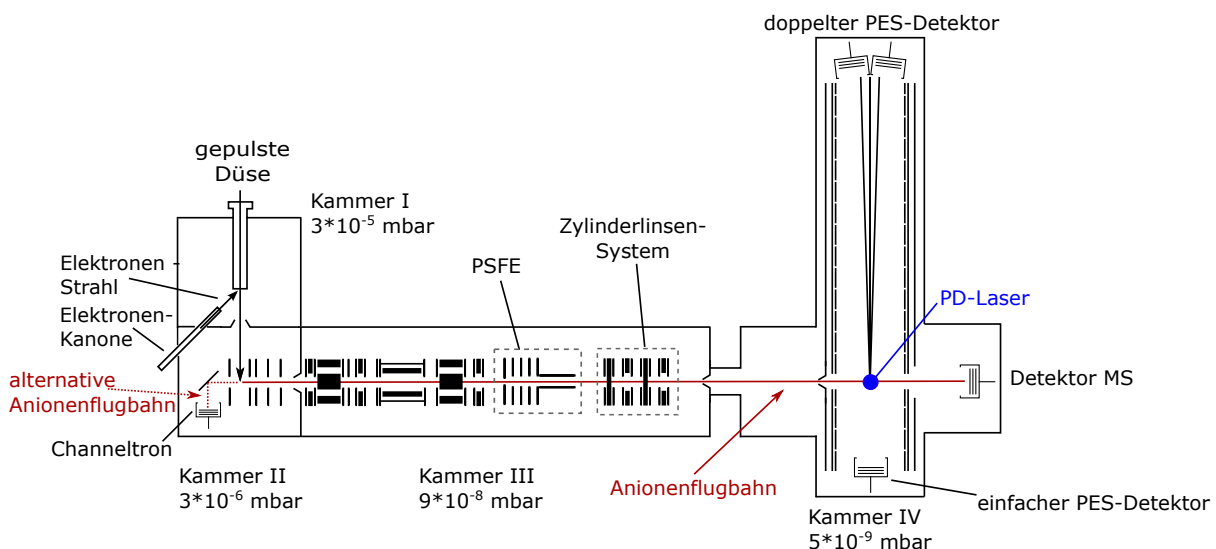
**Abbildung 3.5:** UV-Vis-Spektren vom  $S_1$ -Zustand des N,N'-Dimethylquinacridon (DMQA). Schwarz: Gasphase aufgenommen bei 250 °C. Rot: Feststoff nach abkühlen auf etwa 180 °C. Man beachte die starke Rotverschiebung von 330 meV beim Übergang zum Festkörper.

von DMQA gezeigt werden (Abbildung 3.5, aufgenommen durch D. Wilms<sup>[WIL16]</sup>). Dargestellt ist dabei in schwarz das  $S_1$ -Gasphasenspektrum bei 250 °C. Während der Messung ist aufgefallen, dass es mit der Zeit zur Ausbildung eines weiteren Signals gekommen ist. Es konnte gezeigt werden, dass es sich hierbei das Feststoffspektrum<sup>[KSC15]</sup> von DMQA handelt, welches sich an den äußeren, kälteren Quarzglasfenstern der Gaszelle abgesetzt hatte und in der Abbildung 3.5 als roter Kurvenverlauf dargestellt wird.

Die Lange Glas-Gaszelle bedingte jedoch, dass der Strahlengang des verwendeten Spektrometers stark abgeändert werden musste (Abbildung 2.1b). Erste Fortschritte erzielte dabei H.Schütze<sup>[HSC16]</sup> im Rahmen seiner Bachelorarbeit, indem er einen Doppeldurchgang durch die erste Al-Gaszelle außerhalb des Probenraumes ermöglichte. Dadurch konnte ohne eine bauliche Variation der Gaszelle die Absorptionslänge verdoppelt werden. Durch das divergente Licht des Spektrometers war es bisher jedoch nicht möglich einen Doppeldurchgang durch die neue Glas-Gaszelle zu realisieren.

## 3.2 Aufbau der Anionen PD-PES Apparatur

Der für die Anionen PD-PES verwendete experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt. Er setzt sich aus insgesamt vier Vakuumkammern zusammen, die über Schiebeventile miteinander verbunden sind, um durch die entstehenden Druckstufen das bestmögliche Vakuum in der letzten Kammer zu erhalten. Bei den in der Abbildung aufgeführten Druckangaben handelt es sich um die Drücke, die während des gepulsten Einlasses der Probensubstanz vorherrschen. Zum Experiment gehört ein PD-Laser, bei dem es sich um einen nachverstärkten picosekunden Yb:YAG Laser handelt, wie er zuletzt in der Dissertation von S. Vosskötter<sup>[VOS15]</sup> beschrieben worden ist. Der Laserzugriff erfolgt senkrecht zur Anionenflugbahn (siehe Abbildung 3.6) von oben. In den nachfolgenden Abschnitten wird auf die einzelnen Kammern näher eingegangen.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

Kammer I: Probeneinlass und Anionenbildung. Kammer II: Anionenbeschleunigung, Channeltron und Elektronenkanone. Kammer III: TOF-MS. Kammer IV: Elektronenspektrometer und Massendetektor. In Anlehnung an [VOS15].

Jede einzelne Kammer verfügt über unterschiedliche Komponenten, um die Anforderungen zu erfüllen, die an diesen experimentellen Aufbau gestellt werden. Zu diesen Anforderungen gehören

- Die Probe muss in die Gasphase überführt werden
- Anionen müssen erzeugt werden und effektiv im Überschallstrahl gekühlt werden
- Die gebildeten Ionen müssen massenselektiv aufgetrennt werden
- Hochaufgelöste PD-PE Spektren sollen aufgenommen werden



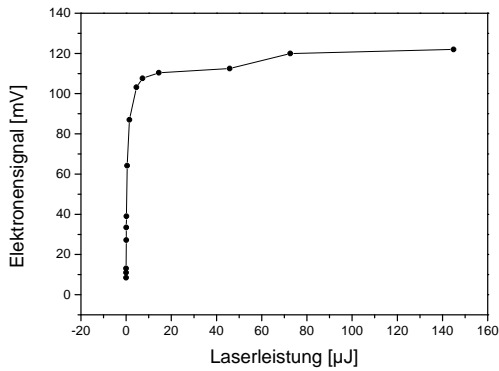
## • Das Einlasssystem (Kammer I und Kammer II)

Die Funktionsweise der gepulsten, heizbaren Einlassdüse wurde bisher eingehend in den Dissertation von S.Siegert<sup>[SIE10]</sup>, F.Vogeler<sup>[VOG12]</sup> und S. Vosskötter<sup>[VOS15]</sup> beschrieben. Die verwendete Einlassdüse mit der dazu gehörigen Spannungsversorgung wurde unter der Anleitung von S. Vosskötter und mir im Rahmen der Abschlussarbeit von S. Balci<sup>[BAL12]</sup> entwickelt, beschrieben und charakterisiert. Verwendet wird im Rahmen dieser Dissertation zusätzlich eine weiterentwickelte Spannungsversorgung, die mit nun einem externen Spannungsnetzteil arbeitet, um eine konstante Spannungszufuhr über lange Zeit zu gewährleisten. Die vorangegangene Spannungsversorgung mit verbauten Batterien erwies sich durch den kontinuierlichen Spannungsabfall der Batterien als instabil insbesondere während langer Messzeiten. Auf die gepulste Einlassdüse wird in Kapitel 3.2.3 weiter eingegangen.

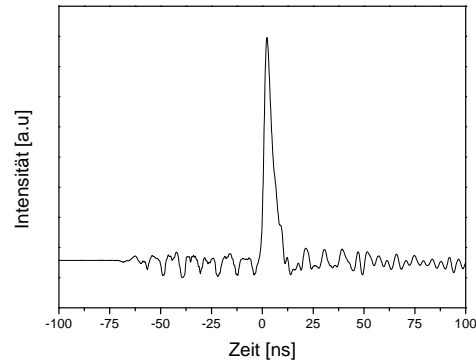
Durch eine neue Elektronenkanone, welche in Kapitel 3.2.1 beschrieben wird, ist es einerseits möglich das Experiment zum Einen ohne einen UV-Laser zu Elektronenerzeugung und zum Anderen mit einer Wiederholrate von 20 Hz zu fahren.

Die bisherige Elektronenkanone, die in Kapitel 2.3 bereits kurz erwähnt wurde, erzeugt Elektronen durch den Photoeffekt mit einem UV-Laser (266 nm, 15 ns Pulsbreite, 100  $\mu$ J) und anschließend mit einem Stack aus fünf MCPs nachverstärkt werden. Bei der Elektronenerzeugung mit dieser Kanone ist es wichtig, dass genügend UV-Laserleistung zur Verfügung gestellt wird, um die größtmögliche Elektronenausbeute zu erhalten. In Abbildung 3.7 ist die Elektronenausbeute gegen die Laserleistung aufgetragen. Zu erkennen ist dabei die maximale Elektronenausbeute am Plateau der Sättigung. Die Laserleistung wurde durch geeignete optische Abschwäche variiert. In Abbildung 3.8 wird das Elektronenfänger gemessene maximale Signal zeitaufgelöst gezeigt. Je nach Justage des UV-Lasers kann es in der Darstellung dieses Signals zu einer zeitlichen Verbreiterung des Signals kommen. Die Überschwinger vor dem eigentlichen Signal sind vermutlich auf ein Übersprechen beim Schalten der Pockelszelle des UV-Lasers und die dem Signal nachfolgenden Schwingungen teilweise auf eine nicht perfekte 50  $\Omega$ -Signalanpassung des Elektronenfängers zurückzuführen.

Die Einlassdüse wird ca. 3 cm über dem Skimmer und somit zur senkrecht zur Abzugseinheit positioniert. Die Elektronenkanone ist schräg zur Düsenöffnung ausgerichtet. Diese Positionierung wurde sowohl für die alte MCP-Elektronenkanone als auch für die neue Elektronenkanone gewählt. Zusätzlich wurde bei der neuen Elektronenkanone ein linearer Aufbau durch den Skimmer erprobt, der im Kapitel 3.2.1 erläutert wird. Die Feinjustage des Elektronenstrahls erfolgt im Messbetrieb über



**Abbildung 3.7:** Graphische Auftragung des Elektronensignals der MCP-Elektronenkanone in Abhängigkeit der UV-Laserleistung. Um Fluktuationen zu vermeiden ist es Ziel die Elektronenkanone im Sättigungs-Plateau zu betreiben.

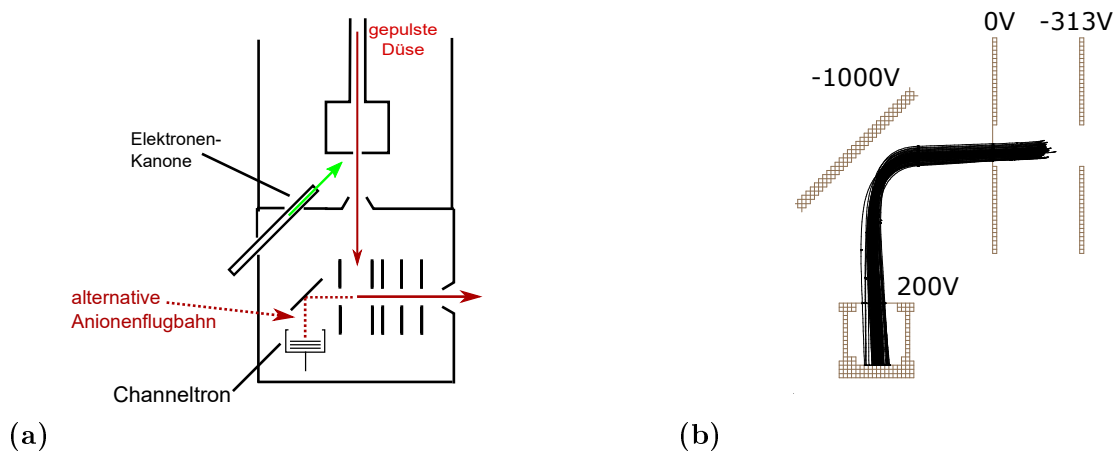


**Abbildung 3.8:** Elektronisches Signal der emittierten Elektronen. Nachschwinger sind einer nicht perfekten Signalanpassung geschuldet.

einen in beiden Elektronenkanonen verbauten Quadrupol. Durch die Fokussierbarkeit des Elektronenstrahls ist es möglich den Überschallstrahl, der sich beim gepulsten Öffnen der Einlassdüse ausbildet, gleich hinter der Düse zu treffen, um so eine möglichst effiziente nachfolgende Kühlung der Anionen im Überschallstrahl zu gewährleisten. Die ablaufende Elektronenanlagerung ist bereits im Kapitel 2.3 diskutiert worden. Die gebildeten Anionen, Kationen und restliche Neutralteilchen fliegen mit der Geschwindigkeit des Überschallstrahls (etwa  $500 \text{ m/s}$ ) nach unten durch den Skimmer. Dieser schält die kalten Anionen, die bevorzugt in der Mitte des Strahls entstehen, aus dem Überschallstrahl. In der Abzugseinheit ist es durch das zeitlich genaue Anlegen des Abzugspulses möglich die Anionen in die Kammer III und somit das Flugzeitmassenspektrometer (*time of flight*-MS (TOF-MS)) zu beschleunigen.

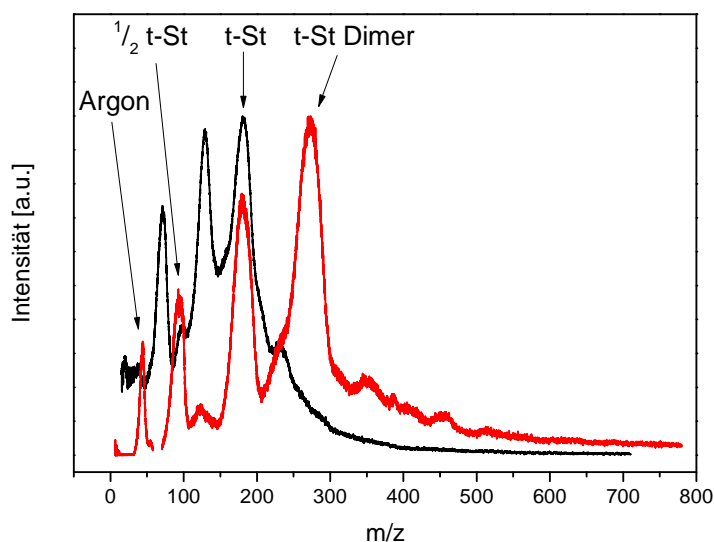
Es ist in der Abzugseinheit auch möglich durch umpolen der ersten Blenden, die Anionen in die entgegengesetzte Richtung auf das in Abbildung 3.6 sowie Abbildung 3.9 a) dargestellte Channeltron (*channel electron multiplier* (CEM)) zu lenken. Da die Transmission des linearen TOF-MS schlecht bzw. dessen Justage sehr schwierig ist, erleichtert dieser Abgriff die eigentliche Justage. So kann die Sublimation und die Anionenerzeugung insbesondere für bisher erstmalig zu untersuchende Substanzen, für die weder die Sublimationstemperatur noch das Vorzeichen der EA bekannt ist, optimiert werden. Um Beschädigungen am Channeltron, welches mit Hochspannung betrieben wird, durch den dichten Überschallstrahl zu vermeiden, wurde es seitlich versetzt zur Überschallstrahlachse montiert. Zusätzlich musste aus Platz-

gründen ein rechtwinkliger Aufbau gewählt werden. Durch Anlegen einer Spannung mit geeigneter Polarität an der Reflektorenblende können Anionen sowie Kationen in das Channeltron gelenkt werden. Wird diese Spannung nicht angelegt, so konnte beobachtet werden, dass die auftreffenden Ionen Elektronen aus der Reflektorenblende herauslösen. Die Abbildung 3.9 (b) zeigt eine SIMION<sup>®</sup>-Simulation der Anionenflugbahn. Verwendet wurden die in der Abbildung aufgezeigten Spannungen um ein Anion mit der Energie von 50 eV auf das Channeltron zu lenken. Elektrostatische Felder reagieren energieweise und somit massenunabhängig.



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung der Positionierung des Channeltrons (a) sowie die SIMION<sup>®</sup>-Simulation der Anionenflugbahn (b). Diese Positionierung erfolgte aus Platzgründen.

Wird die Polarität der Abzugseinheit geändert, so ist es möglich, Kationen nachzuweisen. Gezeigt wird dies in der Abbildung 3.10. Dargestellt sind die Massenspektren der gebildeten Anionen (schwarz) und Kationen (rot), die beim Einlassen von t-St entstehen. Neben dem gewünschten t-St mit einer Masse von etwa 180 g/mol sind unter den Kationen Argon (40 g/mol), fragmentiertes t-St (90 g/mol) sowie ein t-St-Cluster (270 g/mol) zu finden. Dieser Cluster setzt sich dabei aus dem eigentlichen t-St und dem Fragment zusammen. Bei den Anionen kann bis auf die Muttermasse keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Tendenziell könnten es jedoch Argon- sowie Wassercluster sein. Trotz der eher schlechten Auflösung zeigt dieser Aufbau, dass die extrem kurze Flugstrecke eine gewisse massenspektroskopische Auftrennung zulässt.



**Abbildung 3.10:** Massenspektren gebildeter Ionen aufgenommen mit dem Channeltron. Eingelassen wurde trans-Stilben (t-St). schwarz: Nachverstärktes Signal der gebildeten Anionen. rot: Nachverstärktes Signal der Kationen. Nähere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.

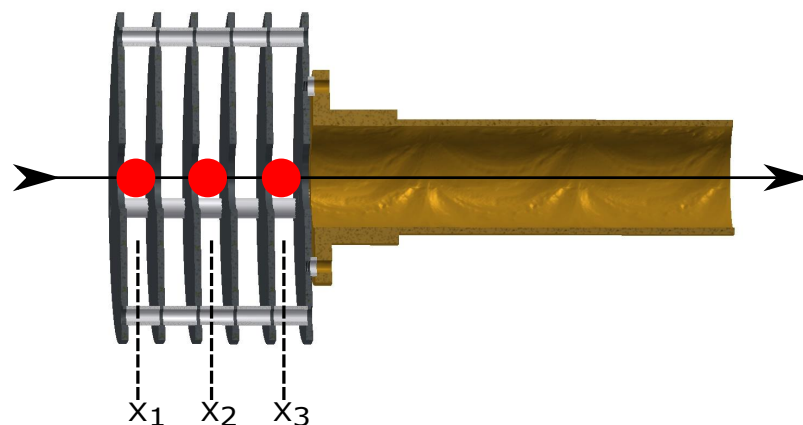
### • Das lineare TOF-Massenspektrometer (Kammer III)

Das Massenspektrometer dient im experimentellen Aufbau der Anionen PD-PES der Selektion der gebildeten Ionen. Damit kann sichergestellt werden, dass es sich bei den mit dem PD-Laser bestrahlten Ionen um den gewünschten Analyten handelt. Bei der Anionenerzeugung kann es nämlich neben dem gewünschten Radikalanion zur Bildung von Analyt-Clustern mit Wasser oder dem Trägergas, Analyt-Dimeren sowie Fragmenten kommen. Wassercluster zum Beispiel können intensivere Signale liefern als das gewünschte Radikalanion, weil der Wassercluster eine höhere EA besitzt als der Analyt. Es wurde ein lineares Flugzeit-Massenspektrometer verwendet, da es im Vergleich zu anderen MS-Methoden die höchste Transmission aufweist. Das verwendete umgebaute lineare Wiley-McLaren TOF-MS <sup>[WEI89]</sup> wurde bereits eingehend von S. Siebert <sup>[SIE10]</sup>, F. Vogeler <sup>[VOG12]</sup> und S. Vosskötter <sup>[VOS15]</sup> beschrieben.

Einzelne Komponenten, die die Massenaufösung und somit die Qualität des nachfolgenden Elektronenspektrums erhöhen sollen, wurden von S. Vosskötter und mir entwickelt. Zu diesen Komponenten zählen eine Einheit zur zeitlichen Nachfokussierung der Anionen <sup>[KIN89]</sup> (*post source focussing*-Einheit (PSFE), Abbildung 3.11) sowie die während der Abschlussarbeit von M. Flink <sup>[FLI14]</sup> entwickelten Zylinderlinen (Abbildung 3.12) zur Formung des Ionenstrahls. Mit beiden entwickelten

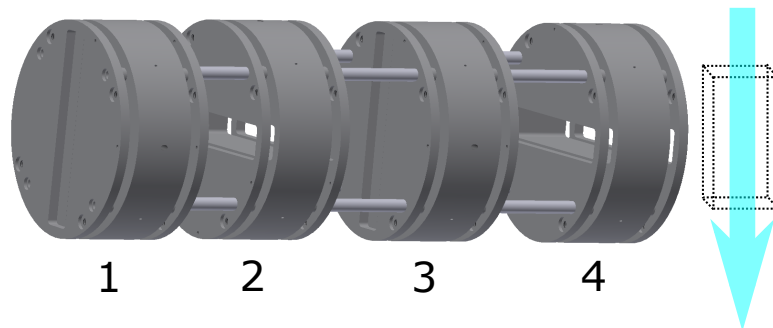
Aufbauten soll sichergestellt werden, dass am PD-Ort in Kammer IV der Anionenstrahl optimal örtlich sowie zeitlich mit dem PD-Laser überlappt. Es soll einerseits am PD-Ort ein zeitlich fokussierter Anionenstrahl (PSFE) erzeugt werden, der andererseits örtlich vertikal zur Anionenflugbahn, also in Richtung des Laserstrahls, aufgefächert und in der horizontalen Ebene, somit senkrecht zum PD-Laser und parallel zur Elektronennachweisrichtung, fokussiert wird. Dies geschieht durch vier Zylinderlinsen. Das Ziel ist es den Ionenstrahl in Laserzugriffsrichtung als Zigarre zu formen, um Raumladungseffekte der Anionen auf die freiwerdenden Elektronen zu minimieren.

Die Anionenwolke in der Abzugseinheit der Kammer II hat eine große Ausdehnung von mehr als 5 mm in Flugrichtung. Als Folge daraus ist die zeitliche Fokussierung der Ionen am Ende der Flugstrecke auf dem Detektor schlecht und man erreicht nur eine Massenauflösung von  $m/\Delta m = 50$ . Um jedoch  $[M]$  und  $[M - 1]$  trennen zu können benötigt man bei allen bisherigen Experimenten typischerweise eine Auflösung von etwa  $m/\Delta m = 200$ . Da die Ausdehnung der Ionenwolke in späterer Ionenflugrichtung durch den Skimmerdurchmesser bestimmt wird ( $\varnothing 3$  mm) ist diese am Ort der Abzugselektronen ca. 5 mm groß. Dies resultiert bei Anlegen eines elektrischen Feldes in einem sehr großen Energiefehler und der damit verbundenen schlechten Massenauflösung.



**Abbildung 3.11:** Halbschnitt durch die schematische Darstellung der PSFE. Wenn sich die Anionen innerhalb der ersten sechs Blenden befinden, so wird ein beschleunigendes elektrisches Feld angelegt. Während des Passierens des Rohrs, wird dieses wieder ausgeschaltet. Nachhinkende Ionen werden über eine längere Strecke (Position  $X_1$ ) und stärker beschleunigt als vorausfliegende Ionen (Position  $X_3$ ) und holen auf. Der schwarze Pfeil kennzeichnet die Anionenflugrichtung durch diese Einheit. In Anlehnung an [VOS15].

Um die Auflösung zumindest in einem Ausschnitt des Massenspektrums zu verbessern, wurde die in Abbildung 3.11 dargestellte PSFE entwickelt. Sie soll die Ionen einer Masse, aber mit unterschiedlichen Anfangsorten innerhalb der Ionenquelle und somit unterschiedlichen Energien und Geschwindigkeiten, auf dem Detektor bzw. dem PD-Ort zeitlich vereinen. Diese Einheit besteht aus sechs Blenden und einem Rohr. Die schnelleren Ionen befinden sich somit zum Zeitpunkt des Einschaltens des beschleunigenden elektronischen Pulses an Position  $X_3$  in der Abbildung 3.11. Die langsamen Ionen, die sich also weiter links (hinten) befinden (Position  $X_1$ ), werden durch das elektronische Feld über einen längeren Weg, also stärker beschleunigt, als die Ionen, die sich an Position  $X_2$  oder  $X_3$  befinden. Sobald sich die Ionen im Rohr befinden, wird das elektrische Feld ausgeschaltet, sodass die Ionen des Ausschaltprozess nicht spüren. Wird der Zeitpunkt des Einschaltprozesses, die Dauer des Pulses sowie die angelegte Spannung richtig gewählt, so kommen die schnellen ( $X_3$ ) und langsamen ( $X_1$ ) Ionen mit den Ionen von Position  $X_2$  zeitgleich am Detektor an. Durch die bauliche Größe und den gepulsten Betrieb dieser Einheit kann die Massenauflösung immer nur für ein gewissen Teil des Massenspektrums verbessert werden. Dies stellt jedoch keinen Nachteil für das nachfolgende PD, da durch den PD-Laser immer nur eine Masse abgeschossen wird.



**Abbildung 3.12:** Schematische Darstellung der Zylinderlinsen. Die Linsen 1 und 3 sollen den Anionenstrahl in horizontaler Ebene zur Anionenflugrichtung aufweiten. Die Linsen 2 und 4 wirken in vertikaler Ebene fokussierend. Idealerweise sollte die Anionenwolke nach der Fokussierung einem Quader ähneln. Der Pfeil symbolisiert den PD-Laser. In Anlehnung an [VOS15].

Um den Einfluss von Coulomb-Wechselwirkungen der *detachten* Elektronen mit den Anionen am PD-Ort zu minimieren, wurden im Rahmen der Abschlussarbeit von M. Flink<sup>[FL14]</sup> Zylinderlinsen für das TOF-MS entwickelt, die in Abbildung 3.12 dargestellt sind. Dieses Linsensystem setzt sich aus zwei gepaarten Linsen zusammen und beeinflusst die passierende Anionenwolke separat voneinander in horizontaler sowie vertikaler Ebene. Durch Anlegen von geeigneten Spannungen, kann die

Anionenwolke in horizontaler Ebene defokussiert und in Vertikaler fokussiert werden. Idealerweise sollte die Anionenwolke dabei die Form eines senkrechten Streifen Papiers einnehmen. Alle Anionen in diesem Streifen sollen vom PD-Laser, der in Längsrichtung des Streifens zugreift, angeregt werden können. Bei dieser Situation wären bei gleicher Anionenzahl die Abstände zwischen den einzelnen Ionen größer und folglich die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Anionen und Elektronen während des PD-Prozesses gering. Dies lässt dann auch ohne Auflösungsverlust größere Ionenzahlen am PD-Ort zu. Die entstehenden Flugzeitfehler für die Elektronen sind klein, begrenzen aber möglicherweise die Auflösung im niederenergetischen Teil des Elektronenspektrums.

### • Das Photoelektronenspektrometer (Kammer IV)

Für das Messen der Photoelektronenenergie gibt es verschiedene Möglichkeiten.

- Elektrostatische Analysatoren (Kugelanalysator)
- Bildgebende Spektrometer (SEVI)
- Flugzeitspektrometer (TOF)

Der gravierende Nachteil des Kugelanalysators ist die geringe Transmission für die Elektronen der Energie, die gerade nachgewiesen wird, sowie die Tatsache, dass aufwendig von einer Energie zur anderen gescannt werden muss. Alle anderen Elektronen, die nicht ins momentane Energiefenster passen, werden nicht nachgewiesen. So ergeben sich sehr lange Messzeiten, für die die Anionenerzeugung konstant gehalten werden müsste, was für manche Moleküle unmöglich ist. Der bildgebende Detektor der SEVI-Methode ermöglicht nur eine gute Auflösung für niederenergetische Elektronen. Man braucht also einen Farbstofflaser, um die Elektronen schrittweise in den Nachweisbereich zu bringen. Der Vorteil des TOF-Spektrometers ist, dass die Elektronen des gesamten Energiebereichs für jeden Schuss mit gleicher Wahrscheinlichkeit aufgezeichnet werden. Fluktuationen stören somit nicht.

Die Kammer IV beinhaltet das TOF-PES-Spektrometer sowie den TOF-MS-Detektor. Die Anionendetektion wie auch die Elektronendetektion erfolgen über MCP-Detektoren. Das PES selbst besteht aus einem nach außen hin doppelt mit  $\mu$ -Metall abgeschirmten und von innen grafitierten und geheizten Aluminiumrohr. Das  $\mu$ -Metall soll die energetisch langsamen Elektronen von äußeren elektrischen sowie magnetischen Feldern abschirmen. Das grafitierte Aluminiumrohr stellt eine elektrostatisch homogene Oberfläche sicher. Um auch die im Vakuum unvermeidbare Wasserablagerung zu

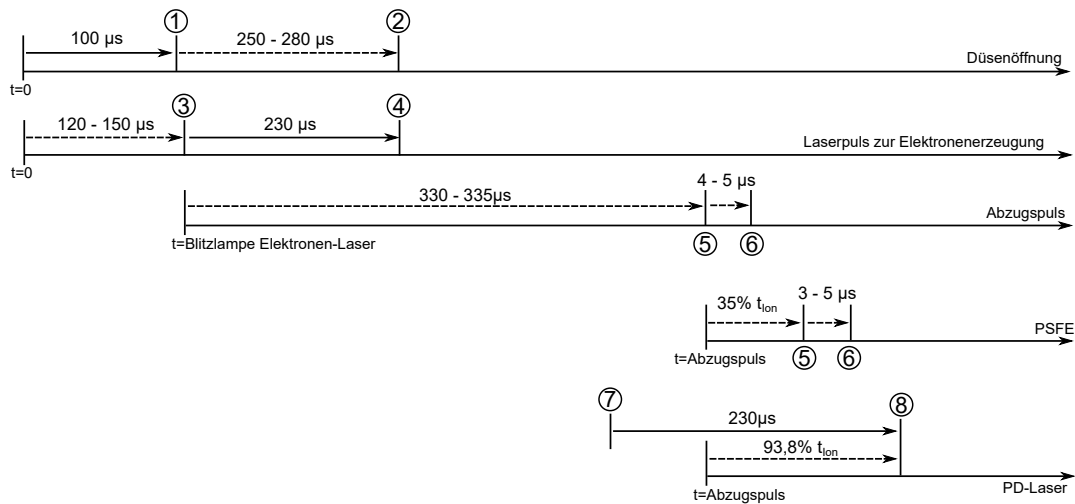
minimieren wird dieses zusätzlich auf etwa 60 °C geheizt. Die Detektion der Photoelektronen erfolgt nach etwa 73 cm mittels eines doppelten Einzelteilchendetektors, der in Kapitel 3.2.4 näher beschrieben wird. Der zuvor entworfene und bereits von S. Vosskötter<sup>[VOS15]</sup> beschriebene einfache Einzelteilchendetektor befindet sich in etwa 30 cm Entfernung zum PD-Ort und bietet die Möglichkeit aufgrund der höheren Transmission sehr schnelle Übersichtsspektren aufzunehmen. Gleichzeitig ermöglicht dieser die kritische Justage des PDs-Laser bei hohen UV-Wellenlängen. Durch den Umbau dieser Kammer auf Hochvakuum-Bauteile mit CF-Dichtungen konnte der Druck im Messbetrieb von anfänglichen  $2 * 10^{-8}$  mbar auf etwa  $5 * 10^{-9}$  mbar gesenkt werden. Gleichzeitig wurde die Flugstrecke vom TOF-MS von 1,5 m auf 2,0 m verlängert.

#### • Der zeitliche Ablauf

Der zeitliche Ablauf aller bisher beschriebenen Prozesse in den einzelnen Kammern der PD-PES Anlage lässt sich mit Hilfe der Abbildung 3.13 veranschaulichen. Unterschieden werden muss dabei zwischen Prozessen, die sich auf den Zeitpunkt  $t=0$  (Düsenöffnung, Laserpuls zur Elektronenerzeugung), sowie Prozesse, die sich zeitlich auf den Abzugspuls beziehen (PSFE, PD-Laser). Der Abzugspuls wird auf den Laserpuls zur Elektronenerzeugung bezogen.

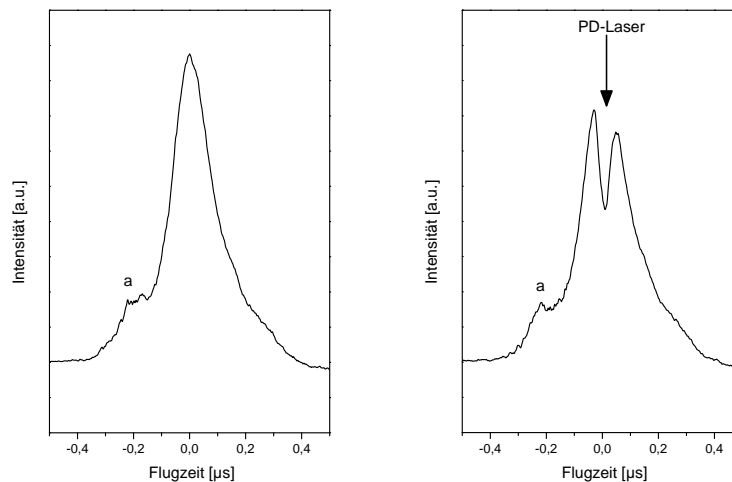
Das zeitliche Verzögern der elektronischen Ansteuerung der Düsenöffnung von 100  $\mu$ s ausgehend von  $t=0$  bietet die Möglichkeit den Laserpuls zur Elektronenerzeugung bei Bedarf zeitlich zu variieren. Der Zeitpunkt der PSFE-Ansteuerung sowie der PD-Laser sind abhängig von der Flugzeit des Analyten. Auch die Dauer, für die die PSF-Einheit angesteuert wird, ist abhängig von der Qualität des resultierenden MS-Spektrums und muss für jeden Analyten auf ihr jeweiliges Optimum gestellt werden. Die bisherige Erfahrung hat gezeigt, dass der PD-Laser bei etwa 93,8 % der Ionenflugzeit bis zum MS-Detektor *getriggert* werden muss. Die zum nach verstärken des ps-Lasers benötigte Blitzlampe muss entsprechend 230  $\mu$ s vorher angesteuert werden. Für die Genauigkeit dieser zeitlichen Abläufe werden verschiedene *pulse-and-delay*-Generatoren miteinander kaskadiert. Zeitlich relevante Prozesse, wie der Abzugspuls oder die Ansteuerung des PD-Lasers werden mit dem „ $t=0$ “-*trigger* zusammen von einem Generator der Firma „Stanford Research Systems“ (Model DG645) erzeugt. Ausgehend von diesem Generator werden alle anderen Generatoren angesteuert.





**Abbildung 3.13:** Zeitlicher Ablauf der bisher beschriebenen Prozesse in der PD-PES Anlage. Die durchgezogenen Pfeile sollen feststehende Zeiten darstellen, wohingegen die gestrichelten Pfeile zeitlich variable Prozesse kennzeichnen. Nähere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.

①: Elektronische Ansteuerung der Düse, ②: Mechanische Öffnung der Düse, ③: Elektronische Ansteuerung der Blitzlampe und ④: Elektronische Ansteuerung der Pockelszelle des Lasers zur Elektronenerzeugung, ⑤: Zeitpunkt des Einschaltens, ⑥: Zeitpunkt des Ausschaltens, ⑦: Elektronische Ansteuerung der Nd:YAG Nachverstärkungskammer, ⑧: Elektronische Ansteuerung des piccolo-Lasers.



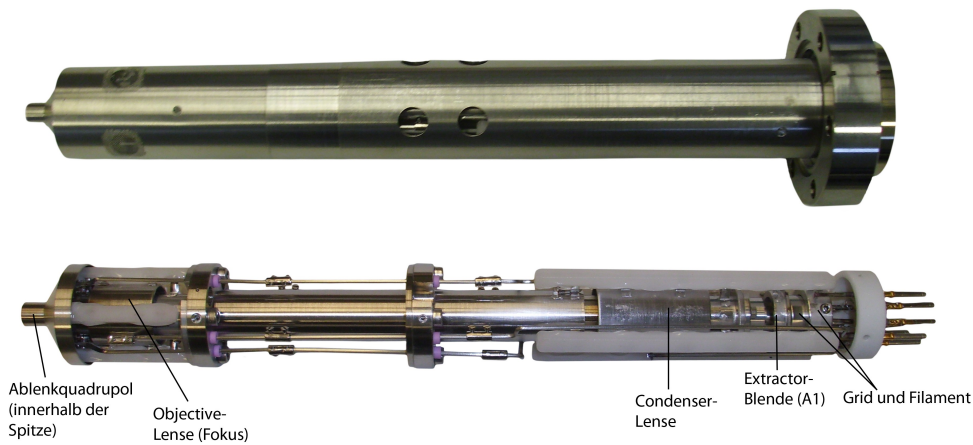
**Abbildung 3.14:** Ausschnitt aus dem Anionen-Flugzeitspektrum von cis-Stilben (c-St) Anion mit der Muttermasse von etwa 180 g/mol. links: Mutterionensignal ohne PD-Laser. rechts: Mutterionensignal mit PD-Laser. Deutlich ist rechts der Verlust von Anionen durch das PD als Einschnitt zu sehen. Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.

Die örtliche und zeitliche Justage des PD-Lasers in das PES-Spektrometer muss bestmöglich erfolgen. Dabei bietet das zuvor auf den Analyten eingestellte TOF-MS eine gewisse Hilfestellung bei der Suche nach der optimalen örtlichen und zeitlichen Überlappung zwischen dem Anionenstrahl und dem PD-Laser. Wie in Abbildung 3.14 zu sehen, kann der PD-Prozess auf dem Anionendetektor beobachtet werden. In der Abbildung ist links das Flugzeitspektrum von c-St dargestellt und rechts das gleiche Spektrum mit zusätzlich eingestrahlttem PD-Laser. Es ist ein deutlicher Einschnitt im Massensignal zu erkennen, welcher durch die nun fehlenden Anionen aufgrund des PD-Prozesses erklärt werden kann. Beim Vergleich beider Signalflächen kommt man bei diesem Beispiel auf eine Signalabnahme von etwa 10%. Die Signalabnahme ist stark von Molekül, Wellenlänge und der Intensität des Laserlichtes abhängig. Auf das mit a gekennzeichnete Signal, welches in beiden Graphen dem Massensignal vorgelagert ist, wird im Kapitel 3.2.2 näher eingegangen.

#### 3.2.1 Die gepulste Elektronenkanone LEG 61

Zur Erzeugung von vielen kalten Anionen braucht man in einer kurzen Zeit eine möglichst große Zahl von Elektronen ganz nahe am Düsenloch. Da die Laser-basierte Elektronenkanone einen Elektronenpuls von etwa 10 ns liefert (Abbildung 3.8), ist es naheliegend, dass die vielen Elektronen (ca.  $10^8 - 10^9$ ) fast gleichzeitig zur Düse fliegen. Es ergibt sich eine große Raumladung, die einen kleinen Fokus verhindert. Idealerweise müssten aber alle Elektronen auf die Düsenöffnung mit einem Durchmesser von etwa  $300 \mu\text{m}$  fokussiert werden können. Da die kurze Pulsdauer des Elektronenpulses der kurzen Laserpulsdauer folgt, ist es somit nicht möglich die Pulsdauer des Elektronenpulses zu verlängern. Deshalb wurde eine thermische Elektronenkanone eingesetzt deren Ausgang mit  $20 \mu\text{s}$  gepulst wurde. Aus der Überlegung heraus, dass eine effiziente Anionenbildung direkt an der Düsenöffnung des ausströmenden Überschallstrahls besonders kalte Ionen erzeugt, wurde im Rahmen der Abschlussarbeit von O.Nolden<sup>[NOL16]</sup> unter meiner Anleitung eine gepulste Elektronenkanone auf Basis einer kommerziellen Elektronenkanone LEG61 der Firma VG (Abbildung 3.15) entwickelt. Neben einer sehr guten Fokussierbarkeit verspricht man sich mehr Stabilität von Messzyklus zu Messzyklus, so dass die Anionenzahl am PD-Ort stabilisiert wird und ein besseres Signal-Rausch-Verhältniss im Anionen-PD-PES Spektrum erreicht werden würde. Bei ihr handelt es sich um eine eigentlich kontinuierlich emittierende Elektronenkanone für die Auger Elektronen Spektroskopie (AES). Sie kennzeichnet sich laut Handbuch durch eine besonders hohe Fokussierbarkeit des Elektronenstrahls (bis zu

$12\ \mu\text{m}$ ) sowie einer sehr hohen kinetischen Energie der erzeugten Elektronen (bis  $5\ \text{keV}$ ) aus.

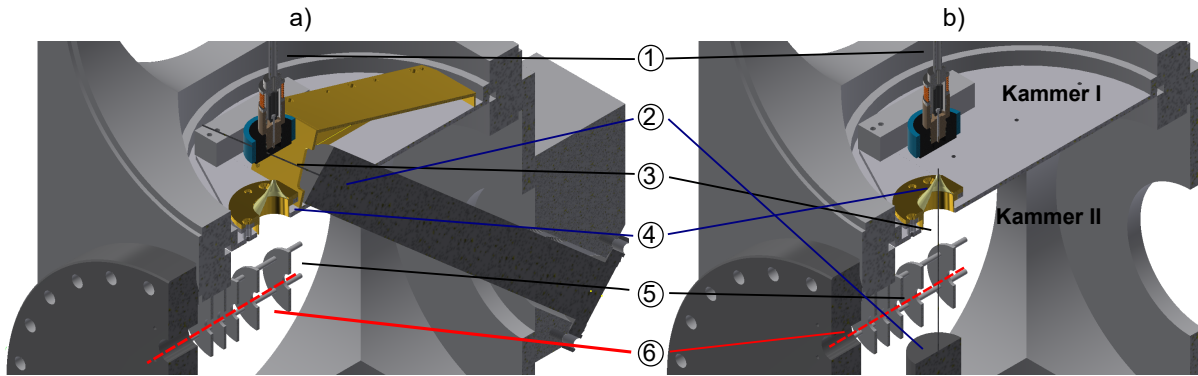


**Abbildung 3.15:** Verwendete LEG 61 Auger-Spektroskopie-Elektronenkanone. Oben: Elektronenkanone mit Abschirmung. Unten: Innenleben der Elektronenkanone mit beschriebenen Elementen. Die Bezeichnungen orientieren sich am Handbuch. Entnommen aus [NOL16].

Die Elektronenkanone besteht aus einem Filament zur thermischen Elektronenemission, zwei Linsen und einem Ablenkquadrupol. Die Beschleunigung der Elektronen erfolgt zwischen dem Filament und der ersten Blende (Extractorblende A1).

Wegen des relativ schlechten mittleren Drucks in der Einlasskammer zeigte sich, dass die Lebensdauer des Emitters stark verkürzt wird. Von den Elektronen werden durch Ionisation von neutralem Restgas in der Beschleunigungsstrecke der Elektronen positive Ionen erzeugt, die zum Filament zurückfliegen und dieses durch Sputtern zerstören. Um die Lebensdauer des Filaments zu erhöhen, wurde deshalb ein gepulster Betrieb dieser Elektronenkanone realisiert. Dabei wird die Extractorblende A1 die ganze Zeit auf eine Spannung höher als die des Filaments gelegt und nur zu einem mit der Düsenöffnung korrelierten Zeitfester auf Masse gepulst. Dies erfolgt mit Hilfe eines Hochspannungspulsers der Firma Behlke (HTS 31). Charakterisiert wird dieser Pulser laut Datenblatt mit einer Anstiegszeit von etwa  $6\ \text{ns}$  und einer Verzögerungszeit von  $100\ \text{ns}$ . Die Einschaltzeit könnte theoretisch beliebig lang sein. Durch diesen Pulser und die gewählte Beschaltung ist der Betrieb der Elektronenkanone auf eine maximale Beschleunigungsspannung von  $3\ \text{kV}$  limitiert.

Die beiden Abbildungen 3.16 (a) und (b) zeigen die zwei verschiedenen verwendeten Relativpositionen von Einlassdüse und der neuen Elektronenkanone zueinander. Gezeigt ist dabei zunächst in Abbildung 3.16 a) eine schräge Anordnung der Elektronenkanone zur Richtung des Überschallstrahls, sodass die Düsenöffnung getroffen wird. Diese Anordnung ist die gleiche wie die mit der alten MCP-Elektronenkanone. In der Abbildung 3.16 b) ist

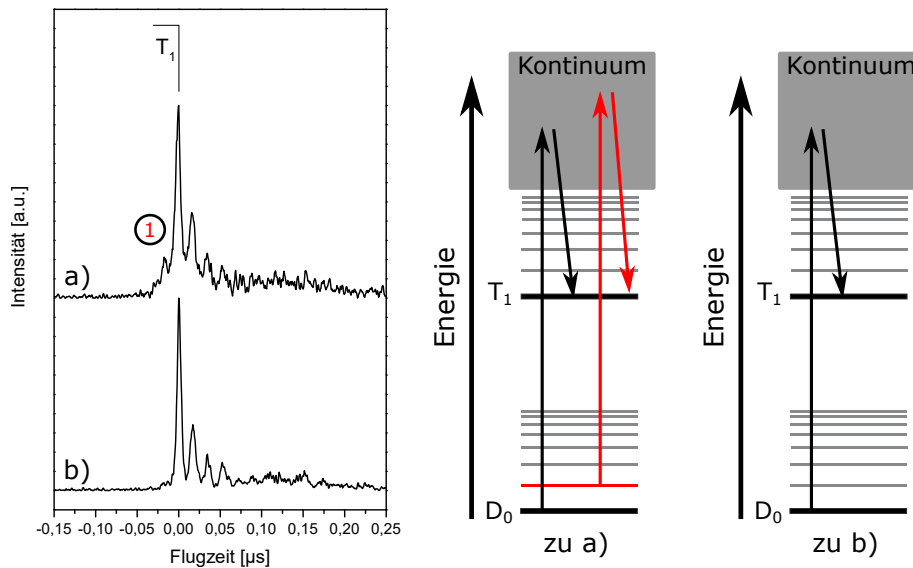


**Abbildung 3.16:** Schematische Darstellung der verschiedenen Positionierungen der Elektronenkanone innerhalb des Einlasssystems der Anionen PD-PES Apparatur. a) Schräger Aufbau. b) Linearer Aufbau. ① Düse, ② Elektronenkanone, ③ Elektronenstrahl, ④ Skimmer, ⑤ Abzugseinheit, ⑥ Anionenflugbahn. Details zu diesen Aufbauten finden sich im Text.

ein linearer Aufbau gezeigt. Dabei sind die Düsenöffnung, der Skimmer sowie die Elektronenkanone zentrosymmetrisch zueinander auf einer Linie ausgerichtet. Die Idee diesem linearen Aufbau folgte aus der Überlegung, dass die auf den Düsenkopf auftreffenden Elektronen zusätzliche Sekundärelektronen aus dem Metall der Düse erzeugen und dadurch die Ausbeute der erzeugten Anionen erhöhen würden.

Beim schrägen Aufbau beruht die Idee darauf, die Elektronenkanone so nah wie möglich an der Düsenöffnung zu positionieren. Die erzeugten Elektronen können direkt in das ausströmende Gas aus der Düsenöffnung fokussiert werden können. Durch die geringe Distanz von Elektronenkanone und Düsenloch drifteten die Elektronen durch Coulomb-Abstoßung nicht so weit auf. Die Feinjustage des Elektronenstrahls erfolgt im Messbetrieb über den verbauten Quadrupol. Dieser Aufbau erwies sich jedoch als ineffizient, da die Anzahl der erzeugten Anionen sehr gering war und lange Messzeiten mit sich führte.

Bei Messungen an t-St zeigte sich, dass der lineare Aufbau nicht die gewünschte Kühlung der Anionen zur Folge hatte. Zu erkennen ist dies in der folgenden Abbildung 3.17. Gezeigt werden zwei Elektronenflugzeitspektren vom  $T_1$  des t-St. Für das untere Spektrum wurden die Elektronen mit der alten MCP-Elektronenkanone erzeugt, für das obere Spektrum mit der gepulsten LEG 61. Auffällig ist beim direkten Vergleich der unterschiedliche Beginn der beiden Spektren. Im unteren Spektrum kann der *origin* des elektronischen Zustandes dem ersten hohen Peak zugeordnet werden. Dieser wird gefolgt von kleineren Signalen, die auf eine leichte Schwingungsanregung im  $T_1$  zurückschießen lassen. Im oberen Spektrum hingegen stellt der *origin* zwar ebenfalls den höchsten Peak dar, jedoch ist dieser nicht der erste. Es ist eine dem *origin* vorgelagerte so genannte *hot*-Band zu erkennen. Diese weist auf eine unzureichende Kühlung der Anionen im  $D_0$  hin<sup>[VOS15]</sup>.



**Abbildung 3.17:** Vergleich zweier Ausschnitte aus Elektronenflugzeitspektren von t-St mit den jeweiligen Anregungsschema. Im direkten Vergleich beider dargestellter Spektren lässt sich im oberen Spektrum auf der niederenergetischen Seite des *origins* eine erhöhte Schwingungsaktivität erkennen, welche auf schwingungsangeregte Moleküle zurück schließen lässt. Die Anionen wurden mit verschiedenen Elektronenkanonen erzeugt.

a) Thermische Elektronenkanone, linearer Aufbau ( $20 \mu\text{s}$  Pulsbreite)

b) Laserinduzierte, nachverstärkte Elektronenerzeugung, schräger Aufbau ( $10 \text{ ns}$  Pulsbreite)

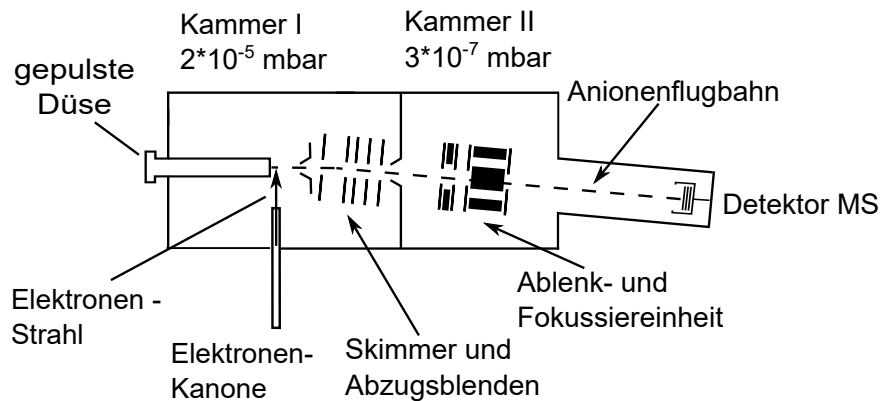
Nähere Erläuterungen sind im Text zu finden.

Eine mögliche Erklärung ist, dass der Elektronenstrahl, der parallel zum Neutralstrahl verläuft auch Anionen in einem Bereich des Überschallstrahls erzeugt, in dem die Trägergasdichte keine nachfolgende Kühlung mehr sicherstellen kann.

### 3.2.2 Das lineare Einlasssystem: Neutral- und Ionenstrahl sind fast parallel

Im Laufe der Promotion sind viele Abschlussarbeiten entstanden, die verschiedene Teilaspekte der verwendeten Anionen PD-PES-Anlage beleuchtet haben. Zu diesen gehörte ebenfalls die zum Ende meiner Promotionszeit angefertigte Masterarbeit von H. Nishikawa<sup>[NIS16]</sup>. Seine Aufgabe war es, das bestehende Einlasssystem, wie es in Kapitel 3.2 beschrieben wurde, umzubauen und den senkrechten Einlass der Probenmoleküle zur Ionenflugbahn durch einen nahezu linearen Einlass zu ersetzen. Um jedoch sicher zu stellen, dass die während der Düsenöffnung ausströmenden Neutralteilchen nicht den Detektor treffen,

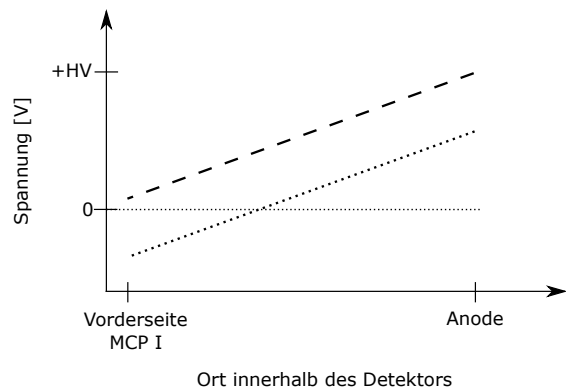
sollten die gebildeten Anionen durch einen kleinen Winkel von etwa  $7^\circ$  beim Beschleunigen örtlich von den Neutralteilchen separiert werden. Da die bestehende Anionen PD-PES Apparatur während dieser Masterarbeit nicht zerlegt werden sollte, wurde dieses Konzept in einem neu aufgebauten linearen TOF-MS realisiert. Die Abbildung 3.18 zeigt schematisch dieses lineare MS bestehend aus zwei Kammern.



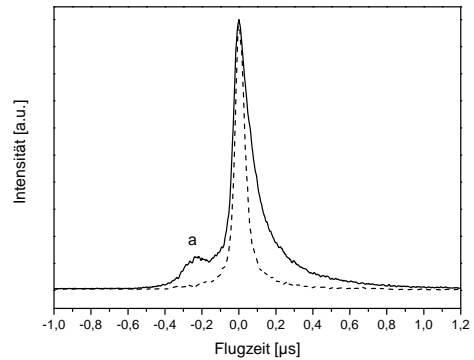
**Abbildung 3.18:** Schematische Darstellung des linearen TOF-MS. Man beachte, dass der Winkel zwischen dem Neutralstrahl und Ionenstrahl lediglich etwa  $7^\circ$  beträgt.

In der ersten Kammer erfolgt die Expansion der Probe aus der gepulsten Düse und die darauf folgende Elektronenanlagerung. Kurz hinter dem Skimmer zur Separation der kalten Ionen aus dem mittleren Teil des Überschallstrahls befindet sich die gepulste Abzugseinheit. Man beachte, dass die Abzugseinheit sich anders wie in der zuvor beschriebenen Anionen PD-PES Apparatur bereits in der ersten Kammer befindet. In der zweiten Kammer befinden sich eine elektrostatische Linse, ein Quarupol zur Ionenstrahlformung und Ablenkung sowie der Detektor. Wie in der Abbildung 3.18 zu erkennen, liegen dabei die Düse, der Skimmer und der Mittelpunkt der ersten beiden Blenden der Abzugseinheit auf einer Geraden. Diese ist parallel zur Flugrichtung des neutralen Überschallstrahls. Die Abzugseinheit, die Ablenkeinheit und der Detektor liegen auf einer zweiten Gerade. Dies ist die Gerade der Ionenflugrichtung. Beide gerade Flugbahnen kreuzen sich unter einem Winkel von etwa  $7^\circ$  zwischen den ersten beiden Blenden der Abzugseinheit. Dadurch kann sicher gestellt werden, dass die Neutralteilchen den Detektor nicht erreichen.

Durch eine leichte Veränderung des Detektors, welcher im Rahmen der Masterarbeit von F. Goldmann<sup>[GOL15]</sup> unter der Anleitung von F. Drenkow angefertigt worden ist, war es möglich die Spannung an der Vorderseite der ersten MCP so zu variieren, dass neben den Anionen auch die Kationen nachgewiesen werden können. Im Expansionsstrahl werden neben der Bildung von Anionen durch Elektronenanlagerung ebenso Kationen durch Elektronenstoßionisation erzeugt. Der Spannungsverlauf innerhalb des Detektors wird für



**Abbildung 3.19:** Schematischer Spannungsverlauf durch den Dualen Anionen/Kationen Massendetektor. Gestrichelt: Spannungsverlauf um Anionen nachzuweisen. Gepunktet: Spannungsverlauf um Kationen nachzuweisen.



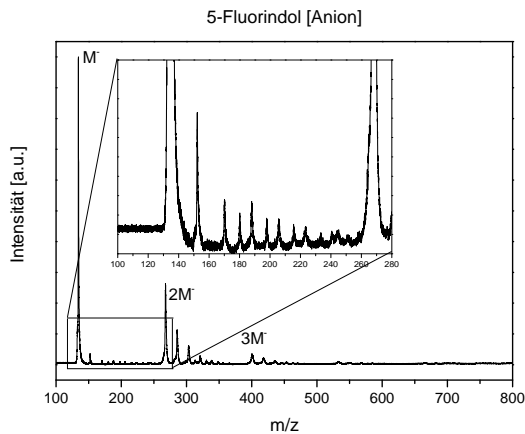
**Abbildung 3.20:** Beweis, dass der Vorpeak a von den am Detektorgitter gebildeten Elektronen verursacht wird. Legt man eine Gegenspannung an der Vorderseite der ersten MCP an, werden die freigesetzten Elektronen ( $E_{kin} < 1 \text{ eV}$ ) zurückgedrängt und nicht nachgewiesen. Durchgängige Linie: 220 V. Gestrichelte Linie: -180 V.

den Nachweis des jeweiligen Ions in Abbildung 3.19 veranschaulicht. Die Spannungsdifferenz zwischen der Vorder- und Rückseite des Detektors darf dabei nicht geändert werden, um Zerstörungen an den einzelnen MCPs zu vermeiden. Der Spannungsverlauf beschleunigt dabei die in den einzelnen MCPs gebildeten Elektronen zur Auffanganode. Lediglich die Polarität sowie die Höhe der angelegten Spannung an der Vorderseite der ersten MCP entscheiden darüber, ob Kationen oder Anionen detektiert werden können.

Wie auch schon bei S. Vosskötter<sup>[VOS15]</sup> im Zusammenhang mit der PSFE beschrieben sind Anionen-Massenspektrum Signale aufgefallen, die dem eigentlichen Massensignal vorgelagert sind. Solche Störsignale gibt es im Kationenmodus des Detektors nicht. Es entstand schon damals die Vermutung, dass es sich hierbei um Elektronen handelt, die durch eine Interaktion der Anionen mit dem Abschirmgitter des Detektors freigesetzt werden. Das Abschirmgitter befindet sich ca. 1 cm vor der ersten MCP. Werden an ihm durch ankommende Anionen Elektronen frei gesetzt, so fliegen sie wegen ihrer kleinen Masse schneller als die intakten Anionen und erzeugen so das besagte vorgelagerte Störsignal. Dies konnte nun bewiesen werden, indem für den MS-Detektor der zuvor beschriebene Spannungsverlauf zum Kationennachweis während des Anionennachweises gewählt wurde. Die Abbildung 3.20 zeigt den Einfluss der herausgelösten Elektronen aus dem Abschirmgitter des Massendetektors auf die Signalform des Massenspektrums. Es ist hierbei zu beachten, dass durch die repulsive Spannung an der Vorderseite der ersten MCP das Massensignal stark

abgenommen hatte. Die Anionengeschwindigkeit beim Auftreffen auf die erste MCP ist kleiner. Die gezeigte Gegenüberstellung entsteht durch eine Normierungen der Messungen auf gleiche Höhe. Es ist zu erkennen, dass durch die repulsive Spannung das vorgelagerte Signal a ausgeblendet wird. Die am Abschirmgitter entstandenen Elektronen haben kleine Energien und werden von der Vorderseite der ersten MCP reflektiert. Die Ionen hingegen fliegen mit etwa 330 eV auf den Detektor zu.

Als erstes Testmolekül wurde 5-Fluorindol (5-FI) untersucht. Bei diesem Molekül konnte in der Anionen PD-PES Apparatur mit der senkrechten Anordnung von Neutral- und Ionenstrahl keine Anionen gefunden werden. Das so aufgenommene TOF-MS-Spektrum von 5-FI-Anionen wird in der Abbildung 3.21 gezeigt. In der Tabelle 3.1 sind die identifizierten Massen aufgelistet. Zu erkennen sind das 5-FI-Monomer Anion ( $m/z$  135) sowie die darauf folgenden Di- und Trimere ( $m/z$  270,  $m/z$  405). Der Ausschnitt in der Abbildung zeigt eine Vergrößerung des Bereiches zwischen dem Monomer und Dimer. An dieser Stelle ist eine Serie von 5-FI-Wasserclustern sowie Ethanolclustern zu erkennen. Das Ethanol stammt aus Resten, die von der Reinigung des Düsenkopfes übrigblieben. Diese Serien lassen sich ebenfalls für die Di- und Trimere finden. Man sieht, dass das neue lineare TOF-MS über den ganzen Massenbereich eine gleichbleibende Transmission hat.



**Abbildung 3.21:** Anionen-Massenspektrum beim Einlass von 5-FI im TOF-MS mit parallelen Strahlrichtungen. Man beachte die Clusterbildung mit sich selbst, Wasser und Ethanol. Weitere Erläuterungen siehe Text und Tabelle 3.1.

**Tabelle 3.1:** Identifizierte Substanzen im 5-FI Massenspektrum

$m/z$	$\Delta m/z$ ist	$\Delta m/z$ soll	Substanz
135	—	—	5-Fluorindol
153	18	—	+ Wasser
170	35	36	+ 2x Wasser
180	45	46	+ Ethanol
188	53	54	+ 3x Wasser
198	63	64	+ Ethanol + Wasser
206	71	72	+ 4x Wasser
216	81	82	+ Ethanol + 2x Wasser
224	89	90	+ 5x Wasser
234	99	100	+ Ethanol + 3x Wasser
241	106	108	+ 6x Wasser
245	110	110	+ 2x Ethanol + Wasser
252	117	118	+ Ethanol + 4x Wasser
270	—	—	5-Fluorindol Dimer



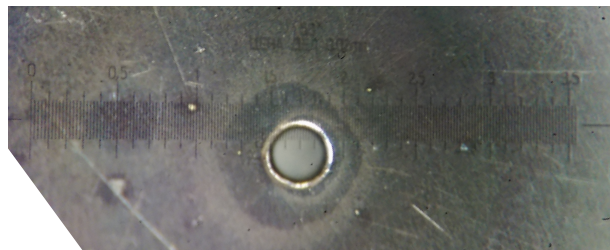
### 3.2.3 Die gepulste, heizbare Hochdruckdüse

Die verwendete Hochdruckdüse zum Einlassen der Probensubstanz stellt eine Weiterentwicklung der Düse von S. Siegert<sup>[SIE10]</sup> und F. Vogeler<sup>[VOG12]</sup> dar. Entwickelt wurde sie unter anderem im Rahmen der Bachelorarbeit von S. Balci<sup>[BAL12]</sup> unter der Anleitung von S. Vosskötter<sup>[VOS15]</sup> und mir. Die Ergebnisse im Hinblick auf die verwendeten Spannungen, Pulsbreiten und die daraus resultierenden Öffnungszeiten, sowie eine schematische Darstellung der Hochdruckdüse sind diesen Quellen zu entnehmen.

Im Rahmen der erwähnten Bachelorarbeit wurde die Öffnungszeit der Düse reduziert indem die Anzahl der bisherigen Wicklungen des Elektromagneten reduziert wurde. Dadurch konnte die die Selbstinduktion der Spule minimiert werden. Dies erforderte die Entwicklung einer neuen Spannungsversorgung. Die kurzen Pulse ermöglichten dann die Erhöhung des Trägergasdrucks (Aktuell: 30 bar Argon). Aus der Tatsache heraus, dass die Zahl der Stöße zwischen den erzeugten Anionen und den neutralen Trägergasteilchen innerhalb des Überschallstrahls die Kühlung bestimmt, würde ein höherer Druck eine bessere Kühlung bedeuten. Die Anzahl der Stöße kann erhöht und die Kühlung dadurch verbessert werden. In der Düse stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Sublimation des Analyten und seinem gepulstem Ausströmen aus der Düse ein. Durch die kürzeren Pulse strömt weniger Analyt heraus, sodass die Sublimationstemperatur niedriger gewählt werden konnte. Zudem wurde der Düsenkopf zweigeteilt gestaltet, was das Einfüllen von mehr Probe und somit eine Vergrößerung der Analytoberfläche ermöglichte.

## Der Durchmesser der Düsenlöcher

Die Ausströmöffnung der Düse darf nicht zu groß sein, da andernfalls pro Puls zu viel Gas eingelassen werden würde. Die Vakkumpumpen könnten bis zum nächsten Öffnen der Düse keine Stoßfreiheit herstellen. Ist die Öffnung zu klein, kann in der Zeit, in der die Öffnung freigegeben wird, nur wenig Gas entweichen. Dadurch würde eine schlechte Kühlung der Anionen stattfinden. In Abbildung 3.22 ist eines der aktuell verwendeten  $350\ \mu\text{m}$ -Düsenlöcher nach 50-facher Vergrößerung abgebildet. Zu erkennen ist das glänzende Äußere des Lochs, welches durch sorgsames Polieren entstand. Diese Abrundung an der Kante stellt sicher, dass kein Grat von der Bearbeitung zurückbleibt und dass sich der Überschallstrahl ungehindert ausbreiten kann.



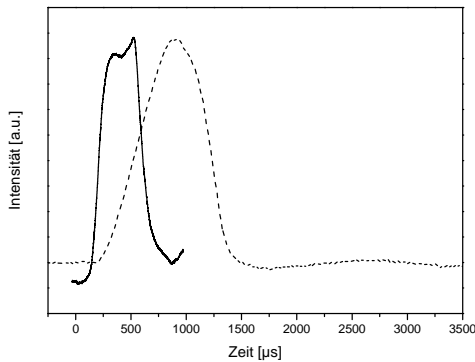
**Abbildung 3.22:** 50-fache Vergrößerung eines der verwendeten  $350\ \mu\text{m}$ -Düsenlöcher.

## Die Öffnungscharakteristik der Hochdruckdüse

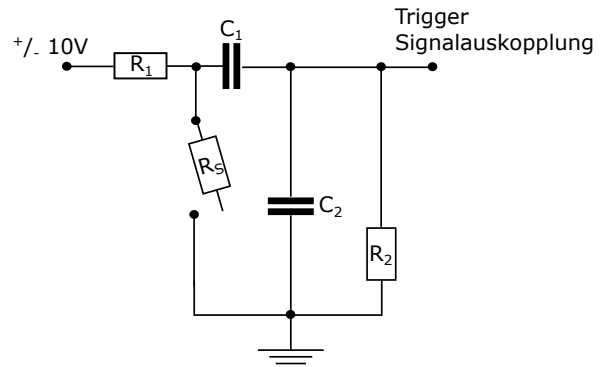
Die Hochdruckdüse neigt dazu ihre Öffnungscharakteristik in Abhängigkeit der Temperatur, der angelegten Pulsbreite, der Kristallisation der Probe am Stößel sowie des Ladezustandes der in der Spannungsversorgung verbauten Batterien zu variieren. Der elektronische Ansteuerungspuls der Düse selbst ist in seiner Höhe einzig abhängig vom Ladezustand der Spannungsversorgung. Im Rahmen der Bachelorarbeit von X. Chang<sup>[CHA16]</sup> wurde die schnell gepulste Hochdruckdüse unter meiner Anleitung weiterentwickelt. Ziel war es, die Anionenerzeugung zu stabilisieren um eine gleichbleibende Anionenzahl am PD-Ort zu gewährleisten.

Um diese zeitliche Unsicherheit auszuschalten, sollte die neue Düse durch einen Ausgangspuls „Bescheid geben“ wann ihre mechanische Öffnung erfolgt. Dazu wird am Gehäuse des gepulsten Düsenmagneten eine Spannung angelegt, die durch den Stößel zur Düsenkappe kurzgeschlossen ist. Durch das Austauschen des bis dahin verwendeten nichtleitenden durch einen leitenden Stößel kann dieser die Funktion eines Schalters übernehmen. Öffnet die Düse, so geht der Kurzschluss auf und die Spannung am Spulengehäuse steigt. Der bisherige Titan-Vespel<sup>®</sup>-Komposit Stößel, wie er bereits von S.Voskötter<sup>[VOS15]</sup> beschrieben

worden ist, besitzt eine nicht leitende Vespel<sup>®</sup>-Kappe (Vespel<sup>®</sup>SP-1), die in Kombination mit dem Vespel<sup>®</sup>-Distanzstück zu einer elektrischen Isolation zwischen Stößel und Düsenkopf führte.



**Abbildung 3.23:** Öffnungsprofil der Hochdruckdüse. Durchgehend: elektronisches Signal des leitfähigen Stößels, Gestrichelt: Signal Photodiode (außerhalb der Düse). Erklärungen siehe Text.



**Abbildung 3.24:** Triggerschaltung mit leitfähigem Stößel. Der dargestellte Schalter mit eingebauten Widerstand  $R_S$  sollen den leitfähigen Stößel symbolisieren.  $R_1$ :  $4,7\text{ k}\Omega$ ,  $R_S$ :  $8\text{ k}\Omega$ ,  $R_2$ :  $1\text{ k}\Omega$ ,  $C_1$ :  $220\text{ }\mu\text{F}$ ,  $C_2$ :  $10\text{ nF}$

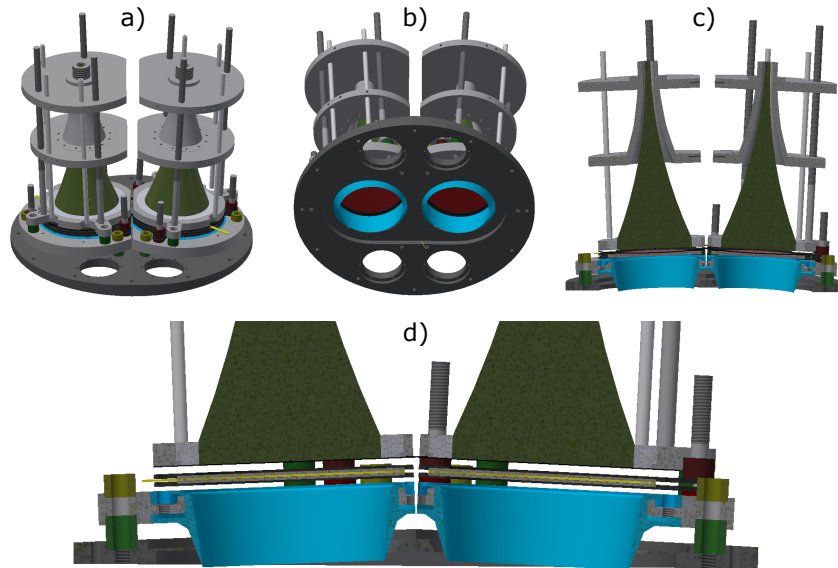
Diese beschriebene Vespel<sup>®</sup>-Kappe wurde nun durch eine aus leitfähigem Vespel<sup>®</sup>SP-22 gefertigte Kappe ausgetauscht. Dieser Kunststoff besitzt einen etwa 40%-tigen Graphitanteil, der ihm einerseits ein schwarzes Erscheinungsbild und zum anderen eine Restleitfähigkeit, die in Abhängigkeit der Werksstückgröße variiert, verleiht. Durch das enthaltene Graphit gleitet die Kappe jedoch leichter vom Titan-Stößel herunter, sodass diese durch einen leitfähigen Zwei-Komponenten-Kleber fixiert werden muss. Der gemessene Widerstand  $R_S$  zwischen Düsengehäuse und Düsenkopf beträgt im ruhenden Zustand der Düse etwa  $8\text{ k}\Omega$ . Wünschenswert wäre an dieser Stelle der gänzliche Verzicht auf jegliche Art von Vespel<sup>®</sup>, also eine Metall-Metall-Dichtung, um im ruhenden Zustand des Stößels einen perfekten Kurzschluss sicher zu stellen. Durch die Wahl einer geeigneten Schaltung, die in Abbildung 3.24 gezeigt wird, konnte das in Abbildung 3.23 gezeigte elektronische Signal gemessen werden (durchgezogener Kurvenverlauf). Der Schalter in dieser Zeichnung soll den Stößel symbolisieren. Über den Kondensator  $C_1$  wird das elektronische Signal bei der kurzzeitigen Freigabe der Düsenöffnung ausgekoppelt und kann als *Trigger* für das gesamte nachfolgende Experiment genutzt werden. Änderungen des Öffnungszeitpunktes der Düse würde somit über die gesamte Messzeit hinweg irrelevant, da die Messung von der Düse gesteuert wird. Der Kondensator  $C_2$  mindert das rückkoppelnde Signal der elektronischen Ansteuerung der Düsenpule.

Der gestrichelte Kurvenverlauf in Abbildung 3.23 zeigt das Öffnungsprofil der Düse gemessen mit einem von bereits S. Siegert<sup>[SIE10]</sup> beschriebenem Aufbau zur Charakterisierung der Düse. Dabei wird ein HeNe-Laser im tangentialen Verlauf zum Düsenkopf auf das Düsenloch gerichtet. Beim mechanischen Öffnen der Düse, strömt das Trägergas heraus. Dies führt zu einer Dichteänderung direkt am Düsenloch. Der HeNe-Laser wird dadurch ausgelenkt. Diese Auslenkung kann mittels einer Photodiode detektiert werden. Im direkten Vergleich beider Verläufe ist zu erkennen, dass das elektronische Signal des Stößels dem Signal der Photodiode vorgelagert ist und somit als *trigger*-Signal verwendet werden kann.

#### 3.2.4 Doppelter Einzelteilchendetektor

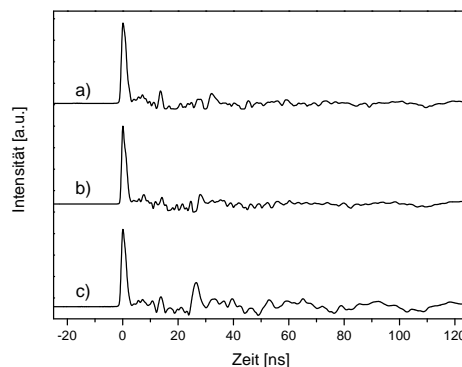
Die Idee hinter diesem doppelten Einzelteilchendetektors ist in erster Linie die Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit um den Faktor zwei. Der doppelte Einzelteilchendetektor in Abbildung 3.25 ist in gemeinsamer Arbeit von S. Vosskötter und mir entstanden und wurde bereits einleitend durch ihn<sup>[VOS15]</sup> beschrieben. Dieser wurde jedoch nicht für die in seiner Dissertation befindlichen Messungen benutzt. Er stellt eine Weiterentwicklung des einfachen Einzelteilchendetektors dar. Die Vorteile dieses Detektors sind neben seiner doppelten Detektionsfläche auch die Unterdrückung von Störeelektronen vom Rand um den Detektor. Im Rahmen dieser Dissertation erfolgte die Inbetriebnahme, die Charakterisierung und die Anwendung des neuen Detektors.

Verwendet wurden zum Aufbau des Detektors ausschließlich vakuumtaugliche, nicht magnetische Materialien. Der Detektor besteht somit aus bleifreiem Aluminium. Titanschrauben und Federn aus Kupferberyllium sorgen für die Fixierung der MCPs zwischen den Halteblenden. Der Mittelabgriff zwischen diesen Platten besteht aus Gold. Jede einzelne Anode wird über Titanschrauben und Keramiken in Position gehalten. Bei genauer Betrachtung der Abbildung 3.25 fällt der Winkel zwischen beiden Teilen des Detektors auf. Dieser ist der Wölbung, der durch den an einem Punkt stattfindenden PD-Prozess entstehenden kugelförmigen Elektronenwolke, nachempfunden. Dadurch beträgt der Winkel zwischen beiden Detektoren  $174^\circ$ <sup>[VOS15]</sup>. Verbaut wurde dieser Detektor in der Kammer IV in vertikaler Ausrichtung. Dies ist in Abschätzungen der Elektronenflugzeitunterschiede begründet, die gezeigt haben, dass die Geschwindigkeit der Elektronen in horizontaler Dimension durch die Geschwindigkeit der Anionen stark beeinflusst wird. Eine Querausrichtung des Detektors würde also zu großen Flugzeitunterschieden führen. In senkrechter Dimension ist dieser Einfluss für beide Detektoren gleich und führt zu einer kleinen Verschiebung bzw. kleiner Verbreiterung. In der Ansicht d) ist auch der verbaute Skimmer



**Abbildung 3.25:** Schematische Darstellung des doppelten Einzelteilchendetektors. a) Seitliche Ansicht. b) Ansicht aus der den Elektronen zugewandten Seite. c) Halbschnitt aus seitlicher Ansicht. d) Detailansicht des Halbschnittes. Die kegelförmigen Strukturen dienen der Signalanpassung an das 50- $\Omega$ - Signalkabel. In Anlehnung an [VOS15].

am Rand der Detektoröffnung zu sehen. Dieser dient dazu nur diejenigen Elektronen auf die Detektionsflächen zuzulassen, welche auf direktem Wege auftreffen. Elektronen, die am Rand der Halteblende des Detektors abprallen, sollen somit ausgeblendet werden.



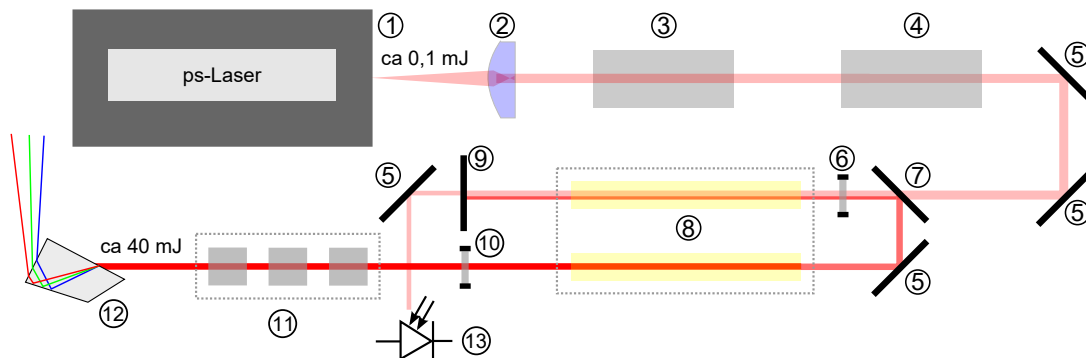
**Abbildung 3.26:** Einzelteilchensignale des doppelten Einzelteilchendetektors. a) Signal des oberen Detektors. b) Signal des Unteren Detektors. c) Zusammengeführtes Signal der beiden Detektoren. Alle drei Spektren wurden über 5 min akkumuliert.

Durch die in Kapitel 3.2.5 beschriebene Signalauswertung wurden die in Abbildung 3.26 gezeigten einzelnen originalen (a, b) sowie zusammengeführten (c) Signale des doppelten Einzelteilchendetektors aufgezeichnet. Sämtliche Nachschwinger sind vermutlich Ergebnisse einer nicht perfekten 50- $\Omega$ -Signalanpassung. Die endgültige zeitliche Abstimmung der

beiden Detektoren zueinander erfolgte durch Iodmessungen und optimieren der Kabellängen zwischen den Detektoren und der Signalzusammenführung.

### 3.2.5 Der nachverstärkte Photodetachmentlaser

Die Aufnahme der PES-Spektren erfolgt über die Ermittlung der Elektronenflugzeit. Um diese Messungen möglichst genau zu gestalten, müssen das Zeitfenster der Erzeugung der Photoelektronen sowie ihre Ankunft am Detektor möglichst definiert sein. Der Startpunkt der Elektronenflugzeitmessung ist mit der Dauer des Laserpulses gleichzusetzen, der die Elektronen freisetzt. In der Anfangszeit wurde ein konventioneller Nd:YAG Laser mit einer Laserpulsdauer von etwa 12 ns benutzt. Danach wurde begonnen einen 800 ps-Puls zu verwenden. Die Abbildung 3.27 zeigt den verwendeten Aufbau des nach verstärkten picosekunden-Lasers (ps-Lasers) „Picolo“ der Firma Innolas, wie er schon von S. Vosskötter<sup>[VOS15]</sup> beschrieben worden ist. Nachverstärkt wird dieser Yb:YAG ps-Laser durch einen dreifachen Durchgang durch die Blitzkammer eines Nd:YAG Spotlight 600 der Firma Innolas (etwa Faktor  $10^3$ ).



**Abbildung 3.27:** Schematischer Aufbau des Nachverstärkten ps-Yb:YAG Lasers.

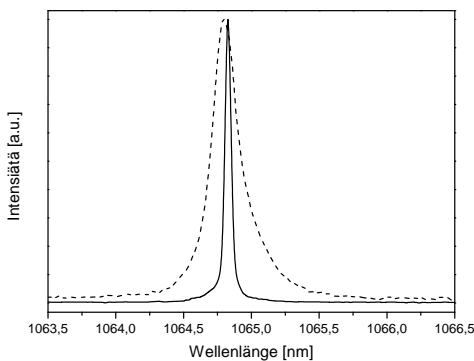
① Picosekunden-Laser, ② plan-kovexe Linse, ③ optische Diode (Faraday-Rotator), ④ Poldreher, ⑤ 100% 45° Spiegel, ⑥  $\lambda/4$ -Platte, ⑦ polarisierter 100% 45°-Spiegel, ⑧ Laserkopf mit zwei Nd:YAG-Stäben, ⑨  $\lambda/2$ -Platte, ⑩ 100% 0°-Spiegel, ⑪ vervielfachungs-Einheit, ⑫ Pellin Broca Prisma und ⑬ Photodiode. In Anlehnung an [VOS15].

Ein kleiner Anteil des ersten verstärkten ps-Laserstrahls wird hinter dem 100% 0° Spiegel, der den Laser in sich zurück reflektiert, über eine Glasfaser in eine Photodiode (Model FGA01FC) geleitet und definiert mit Hilfe eines dahinter geschalteten Diskriminators der Firma Tennelec (Model 454) den Startpunkt der Messung am Oszilloskop sowie am Start-Stop Einzelteilchen-Zählssystem.

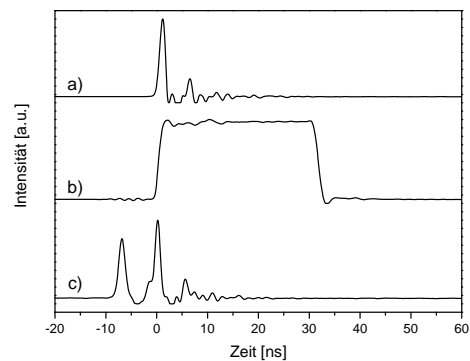
Die Abbildung 3.29 zeigt das Signal an der Photodiode (a) sowie das durch den Diskriminator (b) ausgegebene Startsignal. Die zeitliche Länge dieses Pulses soll Fehltrigger auf einen Nachschwinger des ps-Lasers verhindern. Solch ein möglicher Nachschwinger

wird in dieser Abbildung durch den Graph c) veranschaulicht. Er kann entstehen, wenn ein Rückreflex des Lasers nochmals die Verstärker durchläuft und am der Photodiode einen zweiten, möglicherweise sogar intensiveren elektronischen Impuls erzeugt. Der zurückkommende Lichtpuls wird auf dem Weg zum ps-Laser spätestens in der optischen Diode, dem Faraday-Rotator, geschluckt. Das doppelte Signal auf der Photodiode bedeutet also nicht, dass der PD-Laser zwei Pulse hat, sondern ist nur ein Laser-Internes Problem. Die Folgen einer Messung unter solchen Bedingungen würden zusätzliche Störsignale im PES-Spektrum sein, die zu Fehlinterpretationen des Spektrums führen würden.

Die Abbildung 3.28 veranschaulicht den ps-Laserpuls (durchgehend) sowie das ausgesandte Licht der Blitzkammer (gestrichelt) selbst. Aufgenommen wurden beide Lichtsignale mittels eines Wellenlängenanalysators der Firma HighFinesse. Dadurch konnte die exakte Wellenlänge des ps-Laser mit  $\lambda$ : 1064,83 nm und einer Halbwertsbreite (*full width half maximum* (FWHM)) von 0,055 nm bestimmt werden. Für den blitzlampengepumpten Nd:YAG-Stab wurde eine Wellenlänge von  $\lambda$ : 1064,80 mit FWHM: 0,23 nm gemessen.



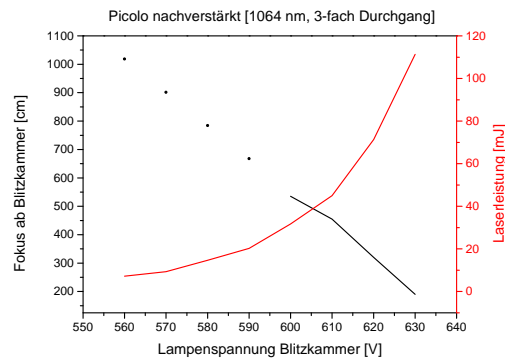
**Abbildung 3.28:** Überlapp der Wellenlängen des Yb:YAG ps-Lasers (durchgehend) und der Nd:YAG Blitzkammer (gestrichelt). Nur wenn das Wellenlängenprofil beider Komponenten überlappt, ist eine effiziente Verstärkung möglich.



**Abbildung 3.29:** Elektronisches Signal des nachverstärkten Picolo-Lasers. a) Signal der Photodiode. b) Diskriminatorsignal. c) Signal der Photodiode durch Fehljustage. Erläutert werden die Graphen im Text.

Bei den PD-Experimenten fiel auf, dass es schwierig ist den Fokus des PD-Lasers an den PD-Ort zu legen. Kleinste Veränderungen am Laser verändern die Lage des Fokus. Deshalb wurde dieser Aspekt näher beleuchtet. Bei Bau von Laserresonatoren ist bekannt, dass es durch das Pumpen des Lasermediums mittels einer Blitzlampe zur Ausbildung einer thermischen Linse kommen kann. Wird auf diesen Aspekt nicht geachtet, so können dem Resonator nachfolgende Optiken durch die ungewollte Fokussierung des Lasers zer-

stört werden. Deswegen muss nach einer Neujustage des verwendeten Laseraufbaus diese thermische Linse überprüft werden.



**Abbildung 3.30:** Grafische Darstellung der Fokusslänge der thermischen Linse (schwarz) und der Laserleistung (rot) des nachverstärkten Piccolo-Lasers bei 1064 nm in Abhängigkeit der Blitzlampenspannung.

In Abbildung 3.30 wird die Entfernung des Laserfokus von der Blitzkammer in Abhängigkeit der an der Blitzkammer anliegenden Spannung aufgetragen (schwarz). Zusätzlich wird die nachverstärkte Laserleistung aufgeführt (rot). Beide Graphen beziehen sich dabei auf die nachverstärkte Fundamente des Lasers (1064 nm). Für die Blitzlampenspannungen bis 600 V konnte kein Fokus innerhalb der Messstrecke von 535 cm festgestellt werden, sodass die gepunkteten Messwerte das Resultat einer Extrapolation sind. Zu erkennen ist deutlich, dass der durch die thermische Linse verursachte Fokus immer näher an die Blitzkammer heran rückt. Dies hat weiterhin zur Folge, dass mit jeder Änderung der Blitzlampenspannung und der Harmonischen kontrolliert werden muss, ob der Fokus weiterhin am PD-Ort liegt. Generell ist bei der Verwendung des ps-Lasersystems größte Vorsicht geboten, da schnell die Zerstörschwellen von Optiken wie Fenster, Spiegel, Linsen und verdopplerkristallen schnell erreicht sind.

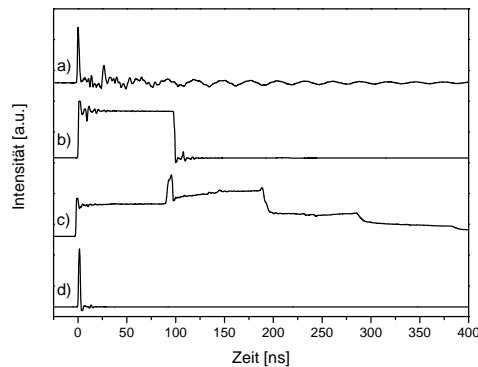
#### 3.2.6 Signalauswertung der auftreffenden Photoelektronen am Doppeldetektor

Das Hauptproblem von MCPs sind sogenannte „Nachpulse“. Sie entstehen dadurch, dass die verstärkte Elektronenwolke im MCP-Detektor, an der Anode oder in den Kanälen der MCPs, positive Ionen von der Oberfläche abspatzen, die zunächst in die falsche Richtung beschleunigt werden, dann die Oberfläche treffen und so Elektronen herausschlagen. Diese werden wieder in die richtige Richtung beschleunigt und nachverstärkt. Also Folge dessen kann es mit einer Wahrscheinlichkeit von bis zu 20% vorkommen, dass ein echtes Signal



von einem „Nachpuls“ gefolgt wird. Die zeitverzögerung mit der dieser „Nachpuls“ dem Signal folgt beträgt 10 ns bis ca. 100 ns. Es gilt dieses Störsignal zu verhindern. Es würde spektrale Strukturen vorgaukeln, die es nicht gibt.

Das von einem auf dem Detektor auftreffenden Elektron erzeugte und durch die MCPs verstärkte Signal wird über die kegelförmige Anode des doppelten Einzelteilchendetektors (Kapitel 3.2.4) in das Kabel geleitet und aus der Anlage herausgeführt. Beide Signale der beiden im Doppeldetektor verbauten Anoden (Abbildung 3.26) werden außerhalb der Anlage mittels eines Signalteilers bzw. Zusammenführers der Firma Mini-Circuits (Model: ZFRSC-42-S+) zusammengeführt (Abbildung 3.31 a)) und in einem ersten Diskriminator der Firma Canberra (Model 2126) verarbeitet. Dabei wird zunächst ein etwa 100 ns breites Rechtecksignal erzeugt (Abbildung 3.31 b)).



**Abbildung 3.31:** Analoge Signalverarbeitung des elektronischen Signals des Doppeldetektors. a) Zusammengeführtes originales Einzelteilchensignal. b) Signal nach dem ersten Diskriminator. c) Signal des verdoppelten ersten Diskriminators. d) Signal des zweiten Diskriminators. Weitere Erläuterungen sind dem Text zu entnehmen.

Dieser Diskriminator verfügt insgesamt über zwei Ausgänge mit positiver und zwei mit negativer Polarität. Einer der positiven Ausgänge wird verwendet um als Stop-Signal an das Start-Stopp Einzelteilchen-Zählsystem geleitet zu werden. Ein negatives Signal wird über ein insgesamt 87 ns langes Kabeldelay verzögert und mit Hilfe eines weiteren Signalteilers mit dem zweiten negativen Signal zusammengeführt (Abbildung 3.31 c)) und in einen Diskriminator der Firma Tennelec (Model 454) geleitet. Dieser erzeugt letztlich das 2 ns Signal (Abbildung 3.31 g)), welches durch das 600 MHz-Oszilloskop der Firma Le Croy (Model WaveRunner 64xi) verarbeitet wird. Das Oszilloskop erstellt für jeden Laserpuls eine XY-Datei, welche über die gesamte Messzeit kontinuierlich mittels eines LabView-Programms aufaddiert wird.

Der Sinn dieser Kaskadierung von zwei Diskriminatoren ist, dass die oben genannten „Nachpulse“ unterdrückt werden. Die Zeit, welche zwischen dem Eingang des Signals in den ersten

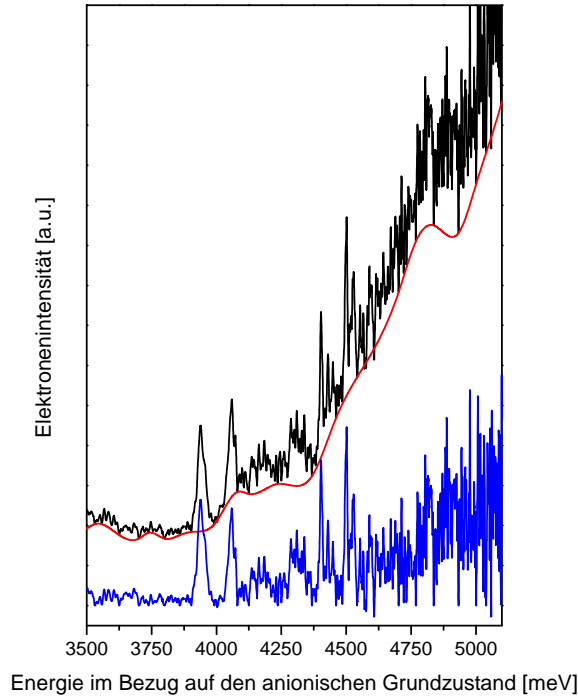
Diskriminator und der Detektion durch das Oszilloskop vergeht, beträgt bei den aktuell verwendeten Signalkabellängen 25 ns. Dieses Delay muss bei der Flugzeitbestimmung berücksichtigt werden und muss deshalb bei jeder Änderung der Signalauswertung überprüft werden.

## Die Aufarbeitung der Spektren

Die Aufbereitung der aufgezeichneten Spektren beginnt zunächst mit der flächenerhaltenden Umrechnung der Flugzeit- in Energiespektren. Wie in der kommenden Abbildung 3.34 gezeigt wird erhält man die bestmöglich aufgelöste Spektren, wenn die Überschussenergie des losgelösten Elektrons möglichst gering ist. Deswegen entstehen die Übersichtsspektren durch das Zusammensetzen aus verschiedenen Messungen mit unterschiedlichen PD-Wellenlängen. Bei Messungen mit UV-Wellenlängen kann es durch Untergrundelektronen zu einer Erhöhung der Basislinie im PD-PES Spektrum kommen. Diese Basislinienerhöhung kann hierbei durch Elektronen hervorgerufen werden, deren Ursprung einer der folgenden Ursachen entspricht.

- Elektronen aus der Wand durch schlechte Laserjustage
- Elektronen aus Restgasionisation durch die UV-Wellenlängen
- Superposition aller in diesem Energiebereich vorhandenen, aber nicht aufgelösten Schwingungen

Die Basislinie des Untergrunds kann, da es bei der Auswertung und Interpretation der Spektren nicht auf die absolute Signalhöhe ankommt sondern lediglich um die Position der einzelnen Signale, abgezogen werden. In der Abbildung 3.32 wird diese Differenzbildung beispielhaft dargestellt. Gezeigt wird dabei in schwarz ein unbearbeiteter Ausschnitt aus einem PD-PES Spektrum. Die Zuordnung der einzelnen Signale soll an dieser Stelle nicht von belangen sein. In rot wird die untere Hüllkurve dargestellt, die grob den Verlauf des Spektrums ohne die einzelnen scharfen Signale darstellt. In blau dargestellt wird nun die resultierende Differenz dieser beiden Kurven. Zu erkennen ist, dass der Anstieg der Basislinie ab etwa 4250 meV kompensiert wird und die einzelnen Signale nun viel besser erkannt werden können.



**Abbildung 3.32:** Aufbereitung eines PD-PES Spektrums. schwarz: Ausschnitt eines originalen Signals, rot: Untere Hüllkurve, blau: Differenz von schwarzer und roter Kurve.

### 3.2.7 Kalibration des PD-PE Spektrometers

Die Messung der Elektronenenergie erfolgt über die Messung der Flugzeit. Man erwartet, dass sich die Flugzeit aus dem Zusammenhang (Formel 3.1) zur Berechnung der kinetischen Energie ergibt.

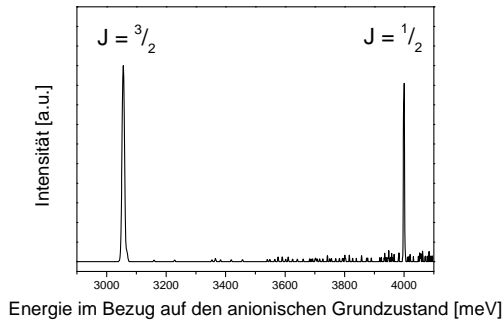
$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_{el}v^2 \iff t = \frac{x}{\sqrt{\frac{2E_{kin}}{m_{el}}}} \quad (3.1)$$

$E_{kin}$  : Kinetische Energie,  $m_{el}$  : Elektronenmasse in kg,  $v$  : Geschwindigkeit in m/s,

$x$  : Flugstrecke in m,  $t$  : Flugzeit in s

Dies setzt jedoch voraus, dass man die Fluglänge exakt kennt und die Zeitnahme ebenso exakt zum Zeitpunkt der Elektronenfreisetzung beginnt. Zudem können aber Messfehler durch Streufelder im PES-Flugrohr entstehen. Um trotz dieser Umstände genau kinetische Energien der Elektronen messen zu können, bietet sich eine Kalibration an. Wie auch schon in den vorangegangenen Arbeiten<sup>[SIE10, VOG12, VOS15]</sup> erfolgt die Kalibration des

PES-Spektrometers mit Hilfe von Iodid. Angestrebt wird eine Kalibration, die möglichst lange gültig ist. In vielen PE-Analysegeräten ist bei jeder Messung eine Kalibration nötig. Eingelassen wird dabei Iodmethan, welches bei der Anionenbildung unter anderem zum Iodid zerfällt.



**Abbildung 3.33:** Anionen-PD-PES Spektrum von Iodid. Zu sehen sind der  $J = 3/2$  und der  $J = 1/2$  Zustand. Spektrum aus der Messung mit der PD-Wellenlänge von 266 nm.

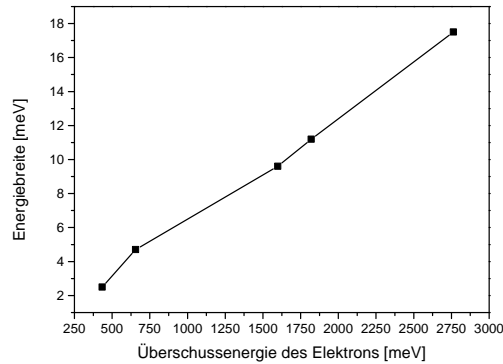
**Tabelle 3.2:** Kalibration mit Iodid

Wellenlänge/Peak	Überschussenergie		Absolutfehler $\Delta E$ [meV]
	Soll [meV]	Ist [meV]	
355 $J = 3/2$	434,4	435,4	1,0
266 $J = 3/2$ $J = 1/2$	656,1	657,1	1
	1598,8	1599,8	-1,0
212,7 $J = 3/2$ $J = 1/2$	1820,5	1820,0	-0,5
	2763,1	2762,1	1,0
$\Delta E$ Gesamt: 2 meV			

Der neutrale Grundzustand von atomarem Iod besitzt vom geschlossenschaligen Anion aus wegen der Spin-Bahn-Kopplungen einen Zustand mit  $J = 3/2$  bei 3059,04 meV [HAN92, PEL09] und einen weiteren Zustand mit  $J = 1/2$ , welcher  $7602,97 \text{ cm}^{-1}$  [LUC75] höher und somit bei etwa 4001,7 meV liegt. Mit einer Wellenlänge von 355 nm kann vom Anion aus lediglich der  $J = 3/2$ -Zustand, also der neutrale Grundzustand des Iod-Atoms, erfasst werden. Mit den Wellenlängen 266 nm und 212,7 nm können beide Zustände, wie es die Abbildung 3.33 zeigt, sichtbar gemacht werden. Die Intensitäten  $I(3/2)$  und  $I(1/2)$  sollten theoretisch ein Verhältnis von 3:1 widerspiegeln. Wegen den Wigner'schen Schwellengesetzten (Kapitel 2.2.2) ist eine exakte Widergabe des 3:1 Verhältnisses aber nicht zu erwarten. Man beachte dazu die unterschiedlichen Signalbreiten trotz fast gleicher Höhen. Vergleicht man die Flächen der beiden Signale kommt man auf ein Verhältnis von 2,4:1.

Um eine Kalibration über den gesamten Energiebereich sicher zu stellen, wird mit allen erwähnten Wellenlängen gemessen. Auf diese Weise kann eine Kalibration über fünf Messpunkte erfolgen. Die Tabelle 3.2 zeigt die aktuell ermittelten Kalibrationswerte. Die aufgeführte Überschussenergie ergibt sich aus der Differenz der exakten Laserwellenlänge und den Literaturwerten. Die Erfahrung hat gezeigt, dass eine Kalibration stark von der Wasserbelegung und somit vom vorherrschenden Druck innerhalb des PES-Spektrometers ist. Um sich auf die ermittelten Messergebnisse verlassen zu können, wird die Kalibration nach

jeder Messsubstanz-, Druck- oder Temperaturänderung innerhalb des PES-Spektrometers durchgeführt <sup>[VOS15]</sup>.



**Abbildung 3.34:** Auftragung der Auflösung  $\Delta E$  in Abhängigkeit der Energie der PD-Elektronen.

Die Energieauflösung  $\Delta E$  für einen Übergang hängt in erster Linie von der Genauigkeit der Zeitmessung (hier:  $\Delta t$  2 ns) ab. Für längere Flugzeiten spielt  $\Delta t$  eine geringe Rolle. Man erwartet somit, dass das  $\Delta E$  mit steigender Energie zunimmt. In der Abbildung 3.34 wird die Energiebreite  $\Delta E$  der gemessenen J-Zustände des atomaren Iods in Abhängigkeit der Überschussenergie des auftreffenden PD-Elektrons aufgeführt. Man kann erkennen, dass je geringer die Überschussenergie des Elektrons ist, desto besser die zu erwartende Auflösung des PE-Spektrums. Aus diesem Grund müssen die Wellenlängen des PD-Lasers variiert werden, um den jeweiligen elektronischen Zustand des Analyten mit der bestmöglichen Auflösung aufnehmen zu können.

Die Zeitmessgenauigkeit des zusätzlich verwendeten Start-Stop Einzelteilchen-Zählsystems kann genauer sein als das Oszilloskop. Man bestimmt welcher der maximal 16384 Zeitkanäle durch das detektierte Elektron adressiert wird. Betrachtet wird insgesamt eine Zeit von  $5 \mu\text{s}$  mit Wahlweise 16k (16384), 8k (8193) sowie 4k (4097) Zeitkanälen. Dadurch ergeben sich Auflösungen von  $300 \text{ ps}/\text{Zeitkanal}$ ,  $600 \text{ ps}/\text{Zeitkanal}$  sowie  $1,2 \text{ ns}/\text{Zeitkanal}$ . Der Zusammenhang zwischen den tatsächlichen Ankunftszeiten der Elektronen und den Zeitkanälen des Zählsystems lässt sich der folgenden Tabelle 3.3 entnehmen.

Die bisher präsentierten, sehr positiven Ergebnisse dürfen nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Aufnahme von hochaufgelösten Spektren schwer flüchtiger großer  $\Pi$ -Systeme eine Herausforderung sind. Messzeiten von vier Wochen pro Molekül und vier Tagen pro Spektrum mit einer PD-Wellenlänge sind nicht ungewöhnlich. Je nach untersuchtem Molekül ist es möglich die nahezu selben Energie- und Flugzeitbreiten zu erhalten, wie sie für das Iod-Atom gefunden werden konnten. So zeigte der  $S_0$  Grundzustand vom Fluoran-

**Tabelle 3.3:** Kalibrationswerte für das Start-Stop Einzelteilchen-Zählsystem für ein Zeitfenster von  $5 \mu\text{s}$ .

16384 Zeitkanäle $0,3 \frac{\text{ns}}{\text{Zeitkanal}}$	8193 Zeitkanäle $0,6 \frac{\text{ns}}{\text{Zeitkanal}}$	4097 Zeitkanäle $1,2 \frac{\text{ns}}{\text{Zeitkanal}}$
Zeit [ns]   Kanal	Zeit [ns]   Kanal	Zeit [ns]   Kanal
500   1702	500   849	500   423
1500   5017	1500   2503	1500   1248
2500   8331	2500   4156	2500   2073
3500   11644	3500   5809	3500   2873
4500   14955	4500   7462	4500   3721
4900   16279	4900   8122	4900   4050

then beim PD mit der Wellenlänge 213 nm Flugzeitbreiten von etwa 2,3 ns, während der  $S_1$ -*origin* vom p-Quaterphenyl bei einer PD-Wellenlänge von 266 nm eine Energiebreite von 2,6 meV aufweist. Zum Vergleich dazu zeigen sich für das Iod-Atom für den  $J = 3/2$ -Zustand Flugzeitbreiten von ebenfalls 2,3 ns bei der PD-Wellenlänge von 213 nm und eine Energiebreite von 2,5 meV für den  $J = 3/2$ -Zustand bei der PD-Wellenlänge von 355 nm.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Das Ziel dieser Arbeit war es, die energetische Lage solcher elektronischer Zustände von polyzyklischen Molekülen zu bestimmen, die mit der UV-Vis Spektroskopie nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind. Von besonderem Interesse für alle ablaufenden photochemischen und photophysikalischen Prozesse sind dabei die Triplettzustände  $T_1$  und  $T_2$  sowie übergangsverbotene Singulettzustände.

In diesem Kapitel werden alle Messergebnisse präsentiert, die mit Hilfe der im vorangegangenen Kapitel 3 beschriebenen Gasphasen UV-Vis- und Anionen PD-PES-Apparaturen aufgenommen wurden. Die Übersichtsspektren aus den Anionen PD-PES-Messungen bestehen dabei aus mehreren aneinander gesetzten Teilspektren, die mit unterschiedlichen Wellenlängen aufgenommen worden sind. Diese geben den jeweils dargestellten Bereich mit der bestmöglichen Auflösung  $\Delta E$  wieder. Zu beachten ist, dass diese Spektren oft zwei verschieden skalierte Abszissenachsen aufweisen. Da die Intensitäten der elektronischen Zustände im Anionen PD-PES Spektrum nur dann vergleichbar sind, wenn sie nahe beieinander liegen (siehe Kapitel 2.2.2), bringt dieses Vorgehen keine nennenswerte Verfälschung der spektralen Information mit sich. In den Anionen PD-PES Spektren sind die Energien in meV im Bezug zum anionischen Grundzustand (unten) bzw. zum neutralen Grundzustand (oben) angegeben. Es gilt die folgende alphabetische Zuordnung der Wellenlängen (Tabelle 4.1) für die zusammengesetzten Anionen PD-PES-Spektren

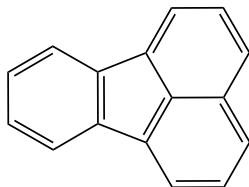
**Tabelle 4.1:** Alphabetische Zuordnung der verwendeten PD-Wellenlängen

Index	Wellenlänge [nm]
a	1064
b	532
c	355
d	266
e	213
f	193

Ebenfalls präsentiert werden die Gasphasen-UV-Vis-Spektren. Diese sind bereits zur besseren Vergleichbarkeit mit den Anionen PD-PES-Spektren in meV umgerechnet worden. Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass in allen gezeigten Spektren die Zuordnung der einzelnen elektronischen Zustände in Übereinstimmung mit den Zuordnungen in bereits veröffentlichten Abhandlungen oder aus theoretischen Rechnungen getroffen wurden.

## 4.1 Fluoranthen (FA)

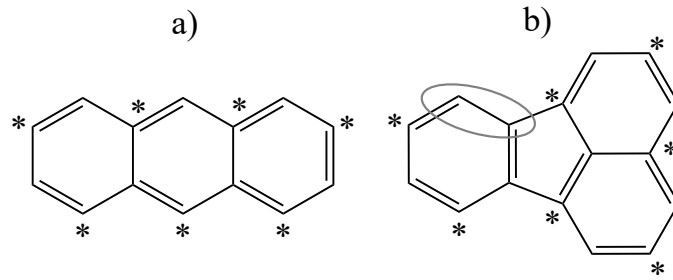
Vom Azulen (AZ), welches bereits in der Dissertation<sup>[VOS15]</sup> von S. Vosskötter und der gemeinsamen Veröffentlichung<sup>[VOS15b]</sup> mit der Anionen PD-PES untersucht worden ist, wurde schon früh angenommen, dass sein Fluoreszenzverhalten der Kasha-Regel<sup>[KAS50]</sup> widerspricht. Diese besagt, wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, dass die Fluoreszenz eines Moleküls aus dem ersten schwingungslosen Zustand des ersten angeregten elektronischen Singulettzustandes kommt. Im Azulen begründet sich die schwache  $S_2$ -Fluoreszenz auf ein großes  $S_1$ - $S_2$  Energiegap, die sehr geringe  $S_1$ -Fluoreszenz auf eine geringe  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangswahrscheinlichkeit und ein schnelles IC. Das in Abbildung 4.1 dargestellte Fluoranthen (FA) ist, wie Philen und Hedges<sup>[PHI76]</sup> durch die Beobachtung einer doppelten Fluoreszenz aus  $S_1$  und  $S_2$  zeigten, ebenso eine Ausnahme von dieser Regel. Die Frage ist, was ist im FA die Begründung für dieses ungewöhnliche Verhalten.



**Abbildung 4.1:** Struktur von FA.

In ihren Experimenten konnten sie<sup>[PHI76]</sup> beim FA in einer Ethanol / Diethylether / Isopentan Matrix bei 77 K zwei verschiedene Fluoreszenzen mit verschiedenen Lebensdauern nachweisen. Im Rahmen der gleichen Quelle wird ebenso drauf hingewiesen, dass in molekularen Systemen, welche einen sehr intensiven  $S_0 \rightarrow S_2$  Übergang aufweisen und gleichzeitig der  $S_1$  einen  $^1L_b$  und der  $S_2$  einen  $^1L_a$  Charakter aufweisen, der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang selbst in Absorptionsspektren bei tiefen Temperaturen oft nur als eine Art Schulter vor dem intensiven  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang gesehen und somit leicht übersehen werden kann.



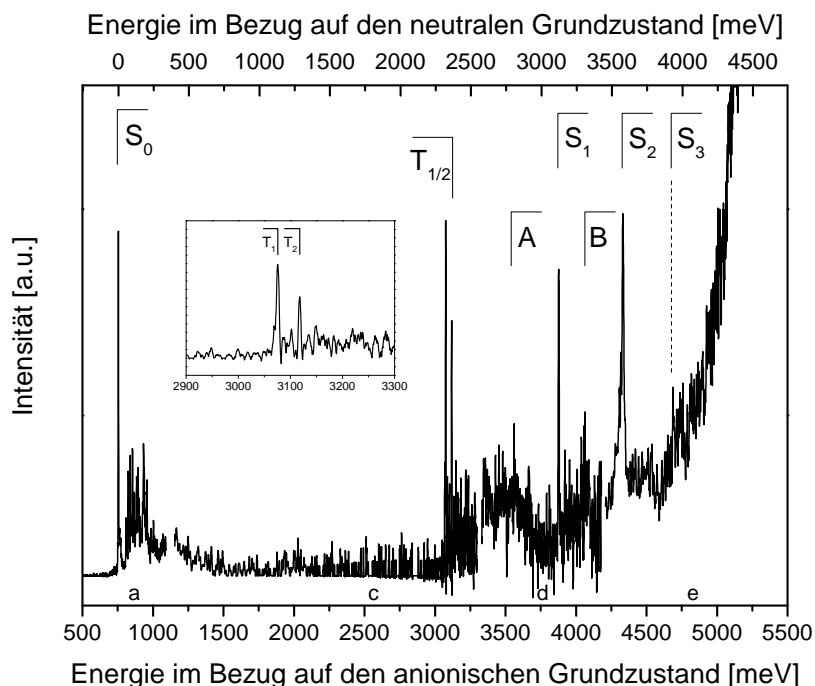


**Abbildung 4.2:** Gegenüberstellung des alternierenden Kohlenwasserstoffes Anthracen (3-Ac) (a) und des nicht-alternierenden Fluoranthens (FA) (b). Versucht man eine Markierung jedes zweiten Kohlenstoffatoms mit einem Stern, so zeigt sich eine Einteilung in alternierende und nicht-alternierende Kohlenwasserstoffe. Erklärung siehe Text.

Das FA fällt interessanterweise mit dem AZ zusammen in die Klasse der so genannten nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe. Ein Konzept zur Unterteilung von Kohlenwasserstoffen in alternierende und nicht-alternierende wurde von Coulson und Rushbrooke<sup>[COU40]</sup> vorgeschlagen und von Dewar und Dougherty<sup>[DEW75]</sup> wieder aufgenommen. Nach diesem Konzept wird jedes zweite Kohlenstoffatom im  $\Pi$ -System gegen den Uhrzeigersinn markiert. Besitzt jedes markierte Atom dann nur unmarkierte Nachbarn und jedes unmarkierte Atom nur markierte Nachbarn, dann handelt es sich um einen alternierenden Kohlenwasserstoff, sonst ist es ein nicht-alternierender Kohlenwasserstoff. Offenkundig wird der Unterschied in der Abbildung 4.2. In der Gegenüberstellung erkennt man Anthracen (3-Ac) als alternierenden und FA als nicht-alternierenden Kohlenwasserstoff. Die ovale Markierung am FA zeigt eine Unregelmäßigkeit, bei der nicht markierte Atome nebeneinander liegen. Die Tatsache, dass die beiden Ausnahmen von der Kasha-Regel (AZ und FA) nicht-alternierende Kohlenwasserstoffe sind, nährt die Vermutung, dass die Begründungen für die Verletzung der Kasha-Regel ähnlich sein könnten.

Für FA sind in der Gasphase im gekühlten Überschallstrahl bereits der sehr intensitätsschwache  $S_1$  (*origin* bei 3126 meV<sup>[CHA85, RUT97]</sup>) sowie der  $S_4$  (*origin* bei 4421 meV<sup>[RUT97]</sup>) detailliert untersucht worden. Die Positionen der restlichen Singulettzustände bis hin zum  $S_7$  sind durch J. Michl<sup>[MIC69]</sup> theoretisch, sowie teilweise in einer 3-Methylpentan-Matrix bei 77K bestimmt worden. Der  $T_1$  (2290 meV) wurde als sehr schwaches Signal durch B. Nickel<sup>[NIC78]</sup> mit Hilfe von Phosphoreszenzmessungen in einer Methylcyclohexan-Matrix gefunden.

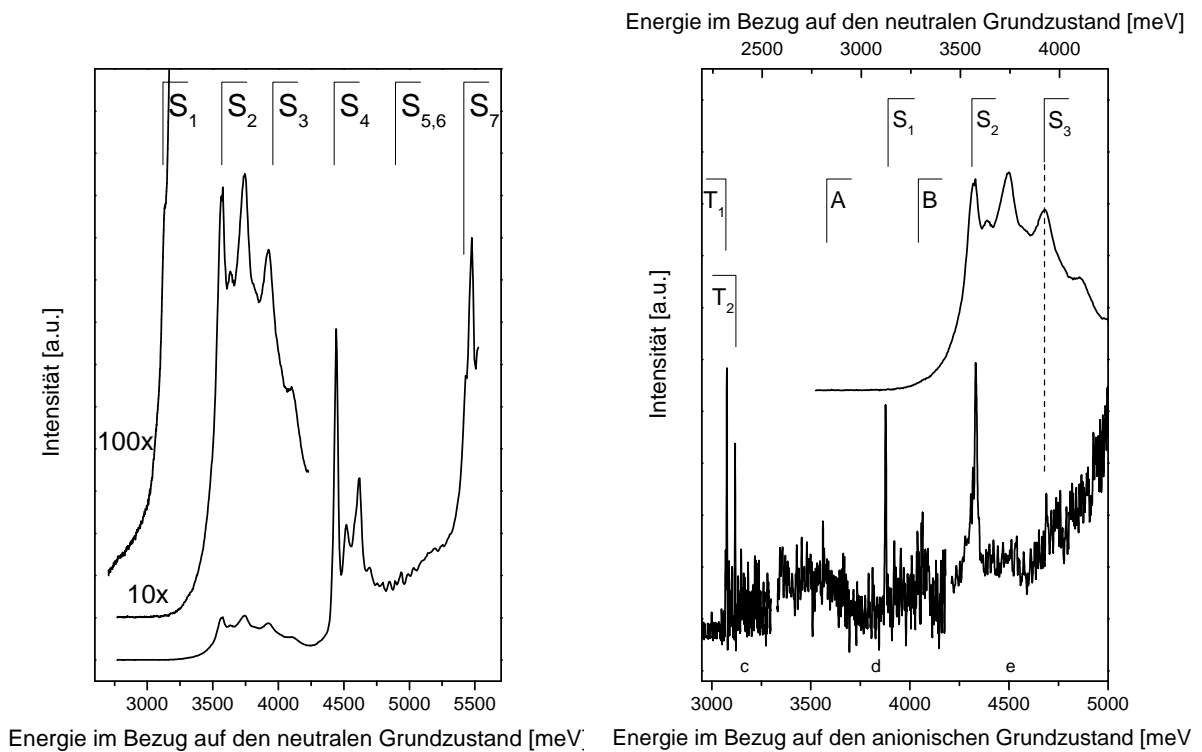
In Abbildung 4.3 wird das Anionen PD-PES Spektrum gezeigt. Zu erkennen sind neben  $S_0$ , dessen Position auf der anionischen Energieskala einer EA von 755 meV entspricht, die höheren angeregten Singulett-Zustände bis hin zum  $S_3$ , sowie die beiden ersten Triplett-Zustände  $T_1$  (2321 meV) und  $T_2$  (2363 meV). Diese Energien beziehen sich auf den neu-



**Abbildung 4.3:** Anionen PD-PES Spektrum von FA. Zu sehen sind der Grundzustand ( $S_0$ ), die angeregten Tripletzustände ( $T_1$ ,  $T_2$ ), sowie der erste angeregte Singulettzustand ( $S_1$ ). Man beachte den sehr dicht am  $T_1$  liegenden  $T_2$  auf dessen Zuordnung im Text näher eingegangen wird.

tralen Grundzustand  $S_0$ . Die Zuordnung des  $T_2$  als separaten elektronischen Zustand und nicht als Schwingung des  $T_1$  wird im späteren Teil dieses Kapitels detailliert erläutert. In Abbildung 4.3 ist zusätzlich der Bereich um den  $T_1$  herum vergrößert dargestellt, um den Abstand und die Intensitätsrelation zwischen den ersten beiden Triplet-Zuständen deutlicher zeigen zu können. Auf die Bereiche A und B wird im späteren Verlauf näher eingegangen.

In der Abbildung 4.4 wird das aufgenommene Gasphasen UV-Vis-Spektrum gezeigt. Die Kennzeichnung der Singulett-Zustände beruht auf den durch J. Michl<sup>[MIC69]</sup> getroffenen Zuordnungen. Zusätzlich wurde der Bereich um den  $S_2$  herum mit einer 10-fachen und 100-fachen Vergrößerung eingefügt. Eine genauere Betrachtung der ansteigenden Flanke vom  $S_2$  unter der 100-fachen Vergrößerung lässt eine kleine Schulter in der ansteigenden Flanke erkennen. Diese kleine Schulter wurde von Philen und Hedges<sup>[PHI76]</sup> dem  $S_1$  zugeordnet. Inzwischen wurde diese gewagte Zuordnung durch Überschallstrahlungsmessungen bestätigt<sup>[CHA85]</sup>. J. Michl<sup>[MIC69]</sup> führt in seiner Veröffentlichung neben den Energiepositionen auch die gerechneten Oscillatorstärken der einzelnen Singulett-Zustände auf. Vergleicht man diese mit dem erhaltenen Gasphasen UV-Vis-Spektrum, so sind die gerechneten mit den gemessenen relativen Intensitäten der einzelnen Singulettzustände gut korrelierbar.



**Abbildung 4.4:** Gasphasen UV-Vis-Spektrum von FA. Die Bezeichnung der elektronischen Zustände beruht auf den Zuordnungen von J. Michl<sup>[MIC69]</sup>. Der  $S_1$  ist nur bei sehr genauer Betrachtung als Stufe in der ansteigenden Flanke des  $S_2$  erkennbar.

**Abbildung 4.5:** Vergleich der gemessenen Gasphasenspektren von FA. Oben: Ausschnitt aus dem Gasphasen UV-Vis-Spektrum. Unten: Ausschnitt aus dem Anionen PD-PES Spektrum

Jedoch muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Zuordnung einzelner Zustände allein auf der Basis des experimentellen Gasphasen UV-Vis-Spektrums hier nicht getroffen werden kann. Der  $S_1$  könnte durchaus auch als heiße Bande vom  $S_2$  interpretiert werden und der  $S_3$  als Schwingung vom  $S_2$ .

Durch den direkten Vergleich beider verwendeten Methoden in der Abbildung 4.5 und den theoretischen Werten aus Tabelle 4.2 kann man sicher nun die Zuordnung von  $T_1$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$ , wenn auch im Einschränkungen, da es sich um ein sehr schwaches Signal handelt, folgern. Die Signale im zuvor markierten Bereich A der Abbildung 4.3 können nur auf Schwingungen vorangegangener elektronischer Zustände zurückgeführt werden. Theoretischen Rechnungen<sup>[MAR17]</sup> postulieren für den  $T_3$  eine Position oberhalb vom  $S_2$ , sodass es sich bei den Signalen im Bereich B wiederum um Schwingen des vorangegangenen  $S_1$  handeln sollte. Die Position vom  $S_3$  kann lediglich durch diese vergleichende Darstellung zugeordnet

werden, da er anders als die restlichen Zustände nur sehr schwach im Anionen PD-PES Spektrum auftaucht und leicht übersehen werden kann.

In der Tabelle 4.2 werden alle bereits in der Literatur bekannten und aus den gewonnenen Spektren erlangten Positionen der einzelnen elektronischen Zustände aufgelistet. Es ist zu erkennen, dass die Werte aus dem Anionen PD-PES Spektrum sehr gut mit den bereits bekannten in Deckung zu bringen sind. Die Position des  $T_2$  kann nur dank der Rechnungen durch das Institut für Theoretische Chemie der Heinrich Heine Universität unter der Leitung von Prof. Dr. Ch. Marian bestimmt werden<sup>[MAR17]</sup>.

**Tabelle 4.2:** Die elektronischen Zustände von FA. Die experimentellen Werte entstammen den aufgenommenen Spektren. Alle Angaben in meV.

Zustand <sup>i</sup>	Konfiguration <sup>i</sup>	Literatur $\Delta E_{S_0}$		Experimentell		
		Theorie	Experimentell	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$	UV-Vis <sup>*</sup>
$S_0$	—	920 <sup>a</sup>	820 <sup>a</sup> , 630 <sup>b</sup>	—	755	—
$S_1$ (B <sub>1</sub> )	0,90 H-1→L	3010 <sup>i</sup>	3064 <sup>c</sup> , 3126 <sup>e,f</sup> , 3062 <sup>g</sup>	3122	3877	3135
$S_2$ (A <sub>1</sub> )	0,87 H→L	3400 <sup>i</sup>	3449 <sup>c</sup> , 3440 <sup>g</sup>	3576	4331	3575
$S_3$ (B <sub>1</sub> )	0,65 H-2→L, 0,31 H-1→L	3810 <sup>i</sup>	3844 <sup>c</sup> , 3837 <sup>g</sup>	3933	4688	3924
$S_4$ (A <sub>1</sub> )		4480 <sup>h</sup>	4312 <sup>c</sup> , 4421 <sup>f</sup> , 4302 <sup>g</sup>	—	—	4441
$S_5$ (A <sub>1</sub> )		5082 <sup>h</sup>	4723 <sup>c</sup> , 4711 <sup>g</sup>	—	—	4805
$S_6$ (B <sub>1</sub> )		5131 <sup>h</sup>	4881 <sup>c</sup> , 4753 <sup>g</sup>	—	—	4875
$S_7$ (A <sub>1</sub> )		5392 <sup>h</sup>	5230 <sup>c</sup> , 5225 <sup>g</sup>	—	—	5429
$T_1$ (A <sub>1</sub> )	0,92 H→L	2330 <sup>i</sup>	2290 <sup>d</sup>	2321	3076	—
$T_2$ (B <sub>1</sub> )	0,92 H-1→L	2470 <sup>i</sup>		2363	3118	—
$T_3$ (B <sub>1</sub> )	0,84 H-2→L	3480 <sup>i</sup>		—	—	—

\* Signalmaxima

a: Flüssigphase in THF [CHA67], b: ECD [MIC69], c: Flüssigphase bei 77 K [MIC69]

d: Flüssigphase in MCH [NIC78], e: Gasphase [CHA85], f: Gasphase [RUT97]

g: Polymerfolie bei 77 K [KOL74] h: Theorie [MIC69]

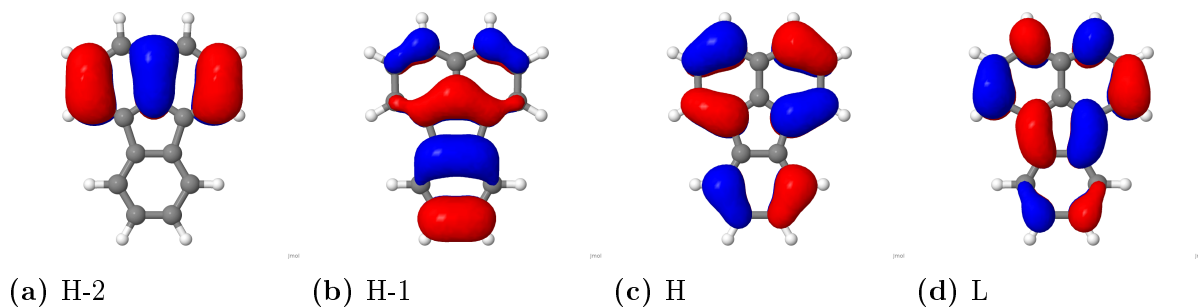
i: Private Kommunikation [MAR17]

Die Zuordnung des Signals hinter dem  $T_1$  als eigenen elektronischen Übergangs  $T_2$  ist diskussionswürdig. Anfangen muss man zunächst bei der sehr naheliegenden Vermutung, dass es sich bei dem Signal hinter dem  $T_1$  um eine dem  $T_1$  zugehörige Schwingung handeln kann. Dafür spricht der geringe Abstand von  $338\text{ cm}^{-1}$ , der auch zu einer „out-of-plane“ Biegemode gehören könnte. Eine solche Biegemode ist jedoch unsymmetrisch und kann deshalb in erlaubten elektronischen Übergängen nur mit geradzahlig, und typischerweise sehr schwachen Obertönen ( $V=2,4,6$ ) im Spektrum auftauchen. Sowohl die dann resultie-

rende, unplausibel kleine Schwingungsfrequenz ( $169\text{ cm}^{-1}$ ), wie auch die hohe Intensität im PD-PE Spektrum machen eine solche Zuordnung jedoch unglaubwürdig. Betrachtet man hingegen das gesamte Anionen PD-PES Spektrum in der Abbildung 4.3, so fällt zudem weiter auf, dass jeder elektronische Zustand bis auf den  $S_0$  lediglich ein scharfes Signal liefert. Dies bedeutet, dass die Geometrie des Radikal-Anions den Geometrien der Neutralzustände sehr ähnlich ist. Typischerweise gilt sogar, dass die Geometrie des Anions den angeregten Neutralzuständen ähnlicher ist, als der des neutralen Grundzustandes. Der  $T_1$  widerspricht diesen Erfahrungen mit seinen zwei dicht aufeinander folgenden intensiven Signalen. Dies würde im Zusammenhang mit den theoretischen Rechnungen und dem oben Genannten für eine Zuordnung des zweiten Signals zu einem separaten elektronischen Zustand, hier dem  $T_2$ , sprechen. Die Betrachtung der MO-Konfigurationen aus Tabelle 4.2 und den dazu gehörigen Vorfaktoren deutet ebenso darauf hin, dass  $T_1$  und  $T_2$  ähnliche Signalthöhen aufweisen sollten. Diese Rechnungen prognostizieren zudem einen geringen  $T_1$ - $T_2$  Abstand von  $42\text{ meV}$ . Der gefundene Abstand beträgt zwar  $140\text{ meV}$ , steht aber dennoch im vernünftigen Einklang mit den theoretischen Ergebnissen.

Wie anhand unserer Veröffentlichung zum Azulen<sup>[VOS15b]</sup> in Erinnerung gerufen wurde, beeinflusst der lokale Überlapp der halbbesetzten Wellenfunktionen den Abstand von den korrespondierenden Triplett- und Singulettzuständen (T/S-Splitting), also den Zuständen, die die gleiche MO-Konfiguration besitzen. Beim Azulen war der Abstand zwischen dem ersten Triplett und dem ersten angeregten Singulett sehr klein, da HOMO und LUMO disjunkt waren. Betrachtet man die in der Tabelle 4.2 aufgelisteten Konfigurationen der einzelnen Übergänge, so fällt auf, dass zum ersten Triplett der korrespondierende Singulettzustand der  $S_2$  ist ( $\Delta E(T_1/S_2) = 1255\text{ meV}$ ). Ebenso korrespondieren  $S_1$  und  $T_2$  ( $\Delta E(T_2/S_1) = 759\text{ meV}$ ). Betrachtet man zudem die in den von der theoretischen Chemie<sup>[MAR17]</sup> zur Verfügung gestellten Abbildungen 4.6a bis 4.6d dargestellten Wellenfunktionen, so werden die relativen großen Abstände der korrespondierenden Triplett- und Singulettzustände klar. Es fällt auf, dass für die korrespondierenden Paare  $T_1/S_2$  und  $T_2/S_1$  jeweils in den halb offenen Orbitalen bis auf wenige Ausnahmen die gleichen Atome mit Elektronendichte behaftet sind. Dieser gute Überlapp beider Wellenfunktionen sagt eine große energetische Aufspaltung des korrespondierenden Singulett- und Triplett-pärchens voraus<sup>[VOS15b]</sup>.

Vergleicht man nun den H-1 (Abbildung 4.6b) und den L (Abbildung 4.6d), welche beim  $T_2/S_1$ -Splitting beteiligt sind, so fällt auf, dass auch hier der Überlapp gut ist. Dadurch sollte eine ähnlich große Aufspaltung wie beim zuvor beschriebenen  $H \rightarrow L$  Übergang ( $T_1/S_2$ -Splitting) entstehen. Dies wäre die Begründung für den geringen  $T_1$ - $T_2$ -Abstand.



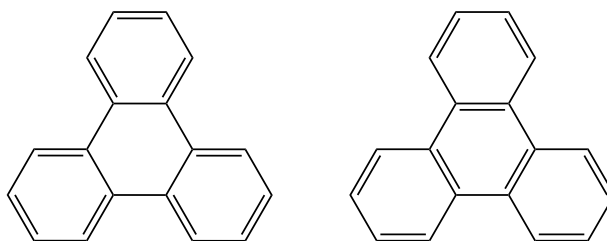
**Abbildung 4.6:** Die Wellenfunktionen des FA.

Die Wellenfunktion des H-2 (Abbildung 4.6a) ist unter anderem an den Zuständen  $S_3$  sowie  $T_3$  beteiligt. Durch den geringen Überlapp mit dem beteiligten L (Abbildung 4.6d) sollte es bei diesem Zustandspaar zu einer geringen T/S-Aufspaltung kommen, wie es die theoretischen Rechnungen in der Tabelle 4.2 auch zeigen.

Die bisherigen Ergebnisse und Schlussfolgerungen erlauben nun eine Interpretation der zu Beginn erwähnten doppelten Fluoreszenz von Philen und Hedges<sup>[PHI76]</sup>. Wird das FA in den  $S_2$  angeregt, so kann dieser fluoreszieren, oder die Energie über IC in den  $S_1$  abgegeben. Da der  $S_1$  jedoch einen sehr schwaches Übergangsmoment zum Grundzustand hat, kann die Energie nur sehr langsam über eine  $S_1$ -Fluoreszenz abgegeben werden. Da andere Konkurrenzprozesse offensichtlich unwahrscheinlich sind, ist der  $S_1$  relativ langlebig (40 ns) und ein sonst unwahrscheinliches IC zurück in den  $S_2$  ist möglich. Ein anderes Szenario könnte zu einer gleichen Beobachtung, nämlich einer relativ blau verschobenen  $S_1$ -Fluoreszenz, führen. Nach der Photoanregung in den  $S_2$  und einen schellen IC in höhere  $S_1$ -Schwingungen kann die Energie durch VR im  $S_1$  zu Schwingungen fluktuieren, die durch „*intensity borrowing*“ vom  $S_2$  Fluoreszenzübergangsmoment gewinnen. Dieses Szenario bräuchte nicht einen sehr unwahrscheinlichen Rücktransfer auf den 430 meV höher liegenden  $S_2$  (man beachte  $kT_{300K} = 25$  meV) sondern nur  $S_1$ -Schwingungen unter dem  $S_2$ , die bereits gut ankoppeln (Herzberg-Teller-Kopplungen). Eine derartige blauverschobene  $S_1$ -Fluoreszenz aus den höheren Schwingungen lässt sich wellenlängenmäßig fast nicht von einer  $S_2$ -Fluoreszenz unterscheiden.

## 4.2 Triphenylen (TP)

Das Triphenylen (TP) sortiert sich (Abbildung 4.7) in die Punktgruppe  $D_{3h}$  und zählt zu den all-benzenoiden Verbindungen. Diese Bezeichnung geht auf E. Clar zurück. Er kommt in seinen Arbeiten<sup>[CLA58, CLA59a, CLA59b, CLA59c, CLA60]</sup> zu dem Schluss, dass es in kondensierten molekularen Ringsystemen zu lokalen benzenoiden Gebieten kommen kann. Wie auch Polansky und Derflinger<sup>[POL67]</sup> nochmals aufgegriffen können einige  $C_6$ -Ringe einer beliebigen aromatischen Verbindung einen benzenischen Charakter aufweisen, während die angrenzenden Ringe dies nicht tun.

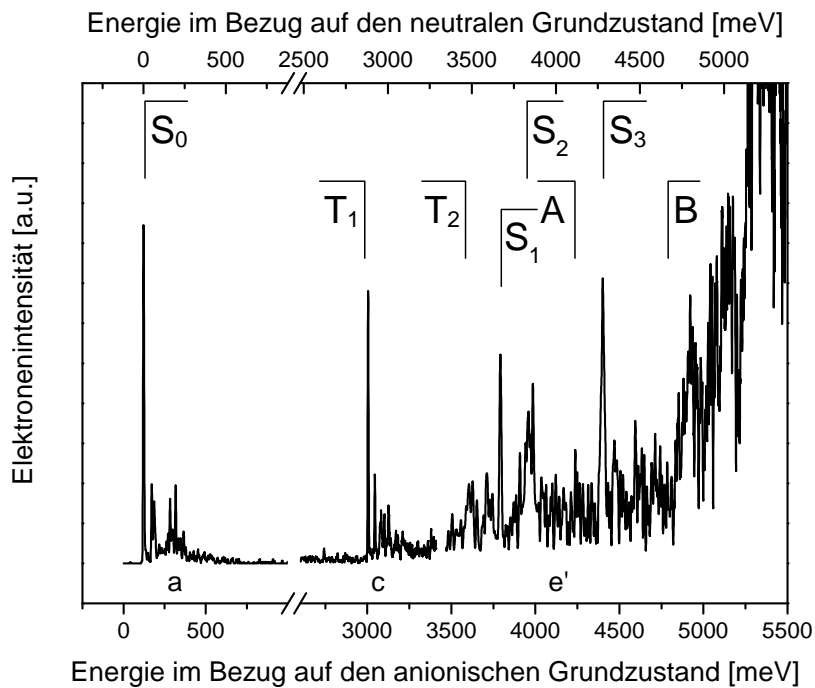


**Abbildung 4.7:** Mesomere Strukturen von TP.

Wie auch im linken Teil der Abbildung 4.7 zu erkennen, kommt es zunächst scheinbar zur Ausbildung des mittleren Sechsrings durch die Bildung von sogenannten Quasi-Einfachbindungen zwischen den äußeren drei Ringen. Ein Verschieben der Doppelbindungen, wie es im rechten Teil der Abbildung 4.7 geschehen ist, zeigt aber, dass auch der innere Ring benzenoid ist. Das TP ist das einfachste Beispiel einer all-benzenoiden Verbindung. Diesen Verbindungen wird zusätzlich eine besondere Stabilität<sup>[CLA60]</sup> nachgesagt. TP steht auch im Fokus der aktuellen Forschung. So haben Zhao et al.<sup>[ZHA16]</sup> durch ihre Untersuchungen und theoretischen Rechnungen entdeckt, dass TP ab einem Druck von 1,4 GPa seine Konfiguration ändert, sodass es als Folge zu Aufspaltungen, sowie dem Verschwinden und Auftauchen von verschiedenen Schwingungsmoden kommt. Ab 180 GPa wird diesen theoretischen Rechnungen zur Folge der HOMO-LUMO Abstand so klein, dass TP eine metallische Leitfähigkeit bekommt.

Durch die hohe Symmetrie des neutralen Moleküls hat das TP, wie auch das Benzol, einen symmetrieverbotenen  $S_0 \rightarrow S_1(A'_1)$ -Übergang, welcher lediglich durch Herzberg-Teller Kopplung sehr schwach sichtbar wird. Der eigentliche  $S_1$ -*origin* bleibt jedoch trotzdem verboten. Beim  $S_2(A'_2)$ -Übergang handelt es sich interessanterweise ebenso um einen aus symmetriegründen verbotenen Übergang. D. Kokkin et al. waren 2007<sup>[KOK07]</sup> die ersten, die ein Gasphasenspektrum vom TP veröffentlicht haben. Dabei wurden Fluoreszenzmessungen sowie theoretische TDDFT-Rechnungen miteinander verglichen um auf die Position des  $S_1$ -*origins* aus den Schwingungsübergängen zu extrapolieren, da dieser, wie

oben erwähnt, in den Spektren ja nicht sichtbar ist. Gleiches gilt für die im Jahr 2014 publizierte Arbeit von C. Harthcock et al. <sup>[HAR14]</sup>. Beide Arbeiten legen den symmetrieverbotenen  $S_1$ -*origin* 3672 meV über den  $S_0$ . C. Harthcock et al. <sup>[HAR14]</sup> weisen drauf hin, dass alle Schwingungen des verbotenen  $S_1$  Übergangs lediglich durch eine Kopplung an den höher liegenden  $S_3$  sichtbar werden. Da jedoch der  $S_4$  ein starkes Übergangsmoment hat als der  $S_3$  und unweit vom  $S_3$  liegt <sup>[CHO86]</sup>, kann eine Kopplung des  $S_1$  an den  $S_4$  ebenso möglich sein. Eine Anregung  $745\text{ cm}^{-1}$  über dem  $S_1$ -*origin* in eine intensive Schwingung zerfällt mit einer Lebensdauer von 41 ns <sup>[KOK07]</sup>. Die Fluoreszenzrate, unter der Annahme, dass es keine deaktivierenden nicht-strahlenden Prozesse gibt, soll laut theoretischen Rechnungen nur  $2,06 \times 10^{-3} \text{ 1/ns}$  betragen, wodurch die berechnete Fluoreszenzquantenausbeute bei etwa  $8,4 \times 10^{-2}$  liegt <sup>[KOK07]</sup>. Diese Ausbeute lässt sich zur Deckung bringen mit einer vorherigen Veröffentlichung von E.H. Gilmore et al. <sup>[GIL52]</sup>, in der zusätzlich die Phosphoreszenzquantenausbeute in Lösung um den Faktor 12 größer als die Fluoreszenzquantenausbeute angegeben wird.



**Abbildung 4.8:** Anionen PD-PES Spektrum von TP. Zu sehen sind der Grundzustand ( $S_0$ ), die angeregten Triplettzustände ( $T_1$ ,  $T_2$ ), sowie die angeregten Singulettzustände ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ). Auf die Bereiche A und B, sowie auf die Zuordnung der elektronischen Zustände, wird im Text näher eingegangen. Der Ausschnitt e' wurde mit der PD-Wellenlänge 213 nm gemessen und, wie in Kapitel 3.2.6 beschrieben, aufgearbeitet.

In der Abbildung 4.8 wird das zusammengesetzte Anionen PD-PES Spektrum von TP gezeigt. Durch die theoretischen Rechnungen von H. Chojnacki et al. <sup>[CHO86]</sup> konnten die



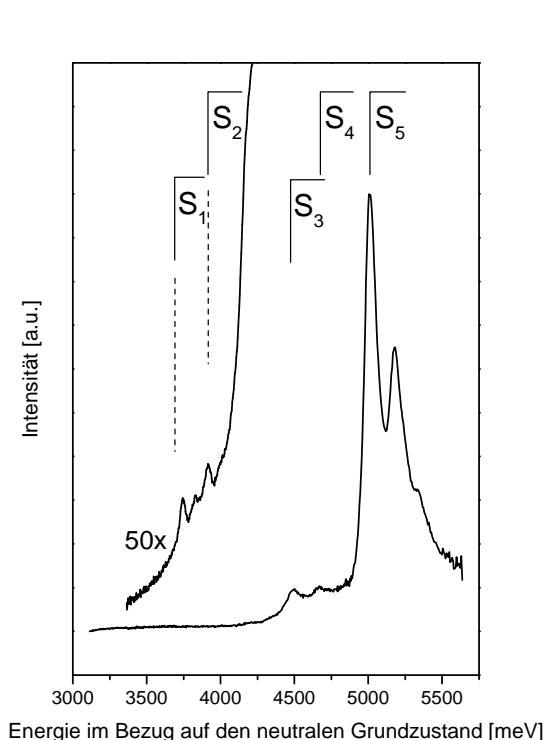
elektronischen Zustände zugeordnet werden, die im Gasphasen UV-Vis Spektrum (Abbildung 4.9) nicht offensichtlich sind. Alle experimentellen und theoretischen Positionen der Zustände können der Tabelle 4.3 entnommen werden. Die EA entspricht der Position des  $S_0$ -Grundzustandes auf der anionischen Energieskala (122 meV) und lässt sich mit bestehenden theoretischen Rechnungen (120 meV<sup>[SCO62]</sup>) sowie experimentellen Ergebnissen (140 meV<sup>[BEC62]</sup>) gut zur Deckung bringen. Die Position des  $S_1$  (3670 meV auf der neutralen Energieskala) bestätigt die Extrapolation der bereits erwähnten Arbeiten von D. Kokkin et al.<sup>[KOK07]</sup> und C. Harthcock et al.<sup>[HAR14]</sup>. Die Positionen von  $T_1$  (2880 meV) und  $T_2$  (3378 meV) wurden in der Vergangenheit bereits bei 1,2 K von Nishi et al.<sup>[NIS79]</sup> bestimmt. Vergleicht man an dieser Stelle die Position des  $T_1$  von Nishi et al. (2880 meV) und der Position im Anionen PD-PES Spektrum (2883 meV) so scheint es eine nahezu perfekte Übereinstimmung zu geben. Beim Vergleich der  $T_2$  Positionen fällt jedoch eine Differenz von 105 meV auf (Kristall: 3378 meV, Gasphase: 3483 meV). Hierzu muss man zusätzlich die Symmetrien der Zustände von H. Chojnacki et al.<sup>[CHO86]</sup> zu Rate ziehen, wobei auffällt, dass es sich beim  $T_1$  um einen Zustand mit  $A'_2$ -Symmetrie und beim  $T_2$  um einen mit  $E'$ -Symmetrie handelt. Somit ist der  $S_0 \rightarrow T_1$ -Übergang neben dem allgemeingültigen Spin-Umkehr-Verbot zusätzlich noch mit einem Symmetrieverbot belegt. Die Rot-Verschiebung von 105 meV des  $T_2$  beim Übergang von der Gasphase zum Kristall scheint typisch zu sein, wenn man entsprechende Verschiebungen beim Xanthon<sup>[CHA76, VOG12, VOS15]</sup> und p-Terphenyl (p-3P) (Kapitel 4.4.1) vergleicht. Es ist somit naheliegend, dass es sich bei dem vermeidlichen  $T_1$ -*origin* in den Phosphoreszenzspektren von Nishi et al.<sup>[NIS79]</sup> um einen „*false origin*“ handelt, der zufällig den Gasphasenwert trifft.

Das breite Signal hinter dem  $S_1$  in der Abbildung 4.8 könnte auf  $S_1$ -Schwingungen zurückzuführen sein, jedoch legen die theoretischen Rechnungen von H. Chojnacki et al.<sup>[CHO86]</sup> nahe, dass es sich hierbei um den  $S_2$  (3837 meV) handelt. Der  $S_3$  (4280 meV) kann durch die Überlagerung beider Gasphasenspektren in Abbildung 4.10 bestimmt werden.

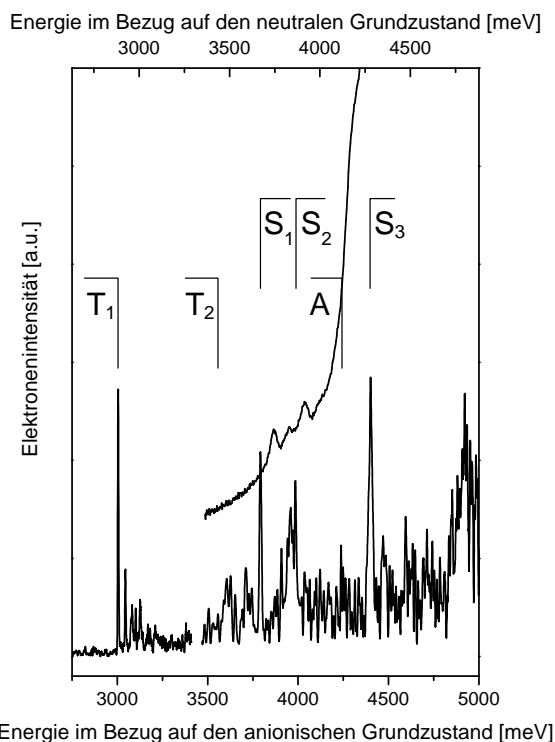
Neben den erwähnten Triplett- und Singulettzuständen sind in der Abbildung 4.8 zusätzlich noch Bereiche mit den Buchstaben A und B gekennzeichnet. Im Bereich A ist ein kleines und schmales Signal zu erkennen. Da unterhalb eines Singulett immer ein Triplett liegt, könnte es sich bei diesem Signal um den  $T_3$  handeln. Aufgrund der Intensität des Signals könnte es sich natürlich ebenso um eine Schwingung handeln. Über die Lage dieses Triplett und insbesondere seiner Konfiguration ist jedoch in der Literatur nichts bekannt, sodass nicht klar ist, ob er für die Anionen PD-PES sichtbar wäre oder nicht.

Im Bereich B sind vermutlich die höheren Triplett- ( $T_4$ ,  $T_5$ ) sowie Singulett-Zustände ( $S_4$ ,  $S_5$ ) zu finden. Doch da hochwertige theoretische Rechnungen fehlen, lassen sich kei-

ne eindeutigen Zuordnungen treffen. Auf den Bereich ab 3500 meV auf der anionischen Energieskala wird im späteren Verlauf nochmals eingegangen.



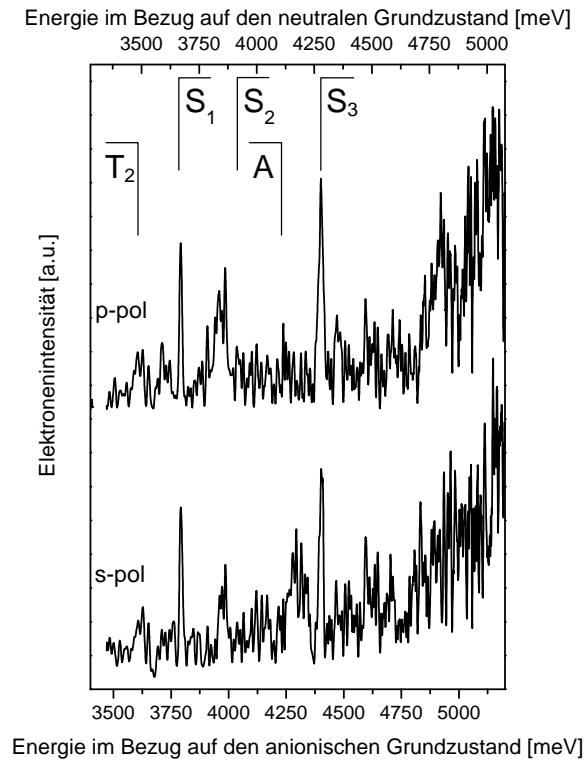
**Abbildung 4.9:** Gasphasen UV-Vis-Spektrum von TP. Man beachte die sehr geringen Intensitäten der Herzberg-Teller induzierten  $S_0 \rightarrow S_1$  und  $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergänge. Die Zuordnung der elektronischen Zustände folgt den theoretischen Rechnungen von H. Chojnacki et al. [CHO86].



**Abbildung 4.10:** Vergleich der gemessenen Gasphasenspektren von TP. Oben: Ausschnitt aus dem Gasphasen UV-Vis-Spektrum. Unten: Ausschnitt aus dem Anionen PD-PES Spektrum. Man beachte, dass die Übergänge zum S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> im oberen Spektrum zu höheren Energien verschoben sind. Erklärungen siehe Text.

In der Abbildung 4.9 wird das gemessene Gasphasen UV-Vis Spektrum gezeigt. Der Bereich um S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> wird zusätzlich mit einer 50-fachen Vergrößerung dargestellt. Die dem S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> zugeordneten Übergänge könnte man fälschlicherweise für *hot bands* des  $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergangs halten. Die Zuordnung der elektronischen Zustände und ihrer Lage erfolgt auf Basis von den theoretischen Rechnungen von H. Chojnacki et al. [CHO86]. Wie schon bereits erwähnt sind vom S<sub>0</sub> aus die ersten beiden Singulettzustände übergangsverboten aufgrund von Symmetrierauswahlregeln. Somit handelt es sich bei den ersten im Gasphasen UV-Vis Spektrum markierten Signalen um Herzberg-Teller-Erlaubte Schwingungen von S<sub>1</sub>

und  $S_2$ . Dies wird in der Abbildung 4.10 durch den direkten Vergleich beider Gasphasen-Methoden offensichtlich. Die Verschiebung zwischen den *origin*-Übergängen im unteren Anionen PD-PES Spektrum und den ersten Herzberg-Teller Übergängen im oberen UV-Vis Spektrum von  $S_1$  und  $S_2$  sind deutlich.



**Abbildung 4.11:** Einfluss der Laserpolarität auf die Anionen PD-PES Spektren von TP. p-pol: parallel polarisiertes Laserlicht. s-pol: senkrecht polarisiertes Licht. Beide Polaritäten beziehen sich auf die PD-Elektronennachweisrichtung. Nähere Erläuterungen finden sich im Text.

Da die Aufnahme der Anionen PD-PES Spektren sehr langwierig ist, kommt es vor, dass bei einer Wiederholungsmessung unter gleichen Bedingungen zwei Spektren unterschiedlich erscheinen können. Dies ist immer wieder auf die relativ geringen Zählraten der Elektronen zurückzuführen und die damit verbundene Statistik. Nach langen Laufzeiten gleichen sich die Spektren jedoch immer an. Mit viel Geduld konnte gezeigt werden, dass manchmal die Polarität des einfallenden Laserlichtes eine wichtige Rolle spielt. Folgt man gedanklich der Idee der Anregung eines Hertz'schen Dipols und stellt sich das untersuchte Molekül als länglichen Stab vor, dann erwartet man die Emission eines PD-Elektrons parallel zur Molekülachse und somit parallel zur Polarität des anregenden Photons. Zeigt nun die Polarität des Laserlichtes bei der Anionen PD-PES in Flugrichtung zum PD-

Detektor, dann werden nur diejenigen Moleküle adressiert, die mit ihrem Übergangsdipolmoment zufällig richtig stehen. Bei den dann emittierten PD-Elektronen handelt es sich nach diesem Bild um diejenigen, die durch den direkten PD-Prozess herausgelöst werden. Erfolgt der PD-Prozess jedoch indirekt über Anionen-Angeregte Zustände, so ist es denkbar, dass die Emission des PD-Elektrons auch senkrecht zur Anregungsachse erfolgen kann. Gekennzeichnet ist die Polarität in der Abbildung 4.11 mit s-pol und p-pol, wobei s-pol das zur Flugbahn der PD-Elektronen senkrechte und p-pol parallel polarisierte Licht beschreibt. Deutlich sind für das TP die Einflüsse der Polarität auf die resultierenden Anionen PD-PES Spektren zu erkennen.

**Tabelle 4.3:** Die elektronischen Zustände von TP. Die experimentellen Werte entstammen den aufgenommenen Spektren. Alle Angaben in meV.

Zustand <sup>a</sup>	Konfiguration	Literatur $\Delta E_{S_0}$		Experimentell		
		Theorie <sup>a</sup>	Experimentell	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$	UV-Vis <sup>*</sup>
$S_0$	—	120 <sup>e</sup>	140 <sup>f</sup> 285 <sup>h</sup>	—	122	—
$S_1(A'_1)$	—	3662	3672 <sup>b,c</sup> , 3612 <sup>a,d</sup> , 3614 <sup>g</sup>	3670	3792	3740 <sup>**</sup>
$S_2(A'_2)$	—	3912		3837	3959	3914 <sup>**</sup>
$S_3(E')$	—	4573		4280	4402	4490
$S_4(E')$	—	4682				4670
$S_5(E')$	—	4970				5015
$T_1(A'_2)$	—	2895	2880 <sup>d</sup>	2883	3005	—
$T_2(E')$	—	3383	3378 <sup>d</sup>	3483	3605	—
$T_3$	—			4115	4237	—

\* Signalmaxima, \*\* Maximum der Herzberg-Teller Kopplung (nicht *origin*)

a: Lösungsmittel 77 K [CHO86] b: Gasphase [KOK07] c: Gasphase [HAR14]

d: Kristall 1,2 K [NIS79] e: Theorie [SCO62] f: [BEC62]

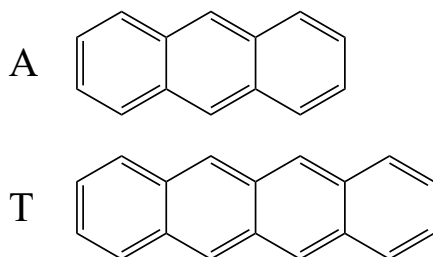
g: Kristall 1,2 K [MER78] h: ECD [BEC66]

Der  $T_2$ ,  $S_2$  sowie der vermeintliche  $T_3$  sind von dieser Polaritätsänderung beeinflusst. Während der  $S_2$  und  $T_2$  beim Wechsel zur „falschen“ Polarität (p-pol  $\rightarrow$  s-pol) an Schwingungsaktivität und somit an Intensität verlieren, nimmt die Aktivität beim  $T_3$  deutlich zu. Die relative Intensität von  $S_3$  zu  $S_1$  scheint sich ebenso verringert zu haben. Die simultane Abnahme von  $S_2$  und  $T_2$  deutet drauf hin, dass es sich hierbei um korrespondierende Zustände handeln könnte. Auch ohne die entsprechenden Wellenfunktionen aus dem Theoriarbeitskreis um Prof. Dr. Ch. Marian kann aufgrund der Polarisierungsergebnisse aus der Abbildung 4.11 vermutet werden, dass  $T_1/S_1$  und  $T_2/S_2$  mit ihren Konfigurationen korrespondieren. Die intensive Zunahme der  $T_3$  Aktivität könnte mit der Aktivitätszunahme

hinter dem  $S_3$  im Bereich von 4900 meV auf der neutralen Energieskala in Verbindung gebracht werden. Hierbei kann es sich auch um ein korrespondierendes Zustandspaar handeln ( $\Delta E$  etwa 680 meV). Der Grund für diese Änderung der Aktivität der Zustände in Abhängigkeit der Polarität des PD-Lasers liegt vermutlich in der unterschiedlichen Wichtung von direktem *photodetachment* gegenüber dem *autodetachment* über Anionen-Angeregte Zustände und deren unterschiedlichem Polaritätsverhalten bezüglich der Lichtanregung. Betrachtet man die Absorption des TP-Anions in den bereits erwähnte Quelle aus Kapitel 2.2.1 so lässt sich feststellen, dass im hoch-energetischen Bereich die Absorption des Anions zunimmt<sup>[SH173]</sup>. Wie oben nahegelegt können der indirekte, wie auch der direkte PD-Prozess, abhängig von der Polarität sein, sodass es zu einer Intensitätsmodulation von elektronischen Zuständen kommt und je nach Polaritätsrichtung zur Nachweisrichtung diese bevorzugt oder diskriminiert werden.

### 4.3 Acene

Die Acene zählen zu den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Zu ihnen werden alle PAKs gezählt, die aus mindestens drei linear zueinander kondensierten Benzolringen bestehen, sodass diese Reihe beim Anthracen beginnt<sup>[CLA39]</sup>. Naphthalin sowie Benzol sind laut E. Clar<sup>[CLA39]</sup> aus dieser Reihe ausgeschlossen. Die Anwendungsgebiete der Acene und seiner Derivate sind breit gefächert. Während Anthracen (3-Ac) unter anderem als Ausgangsprodukt für die Anthrachinonfarbstoffe verwendet wird, findet Tetracen (4-Ac) Verwendung als Licht-emittierender Transistor<sup>[TAK07]</sup> sowie Emissionsdiode<sup>[ODO03]</sup>. In der Abbildung 4.12 sind die Strukturformeln der untersuchten Acene 3-Ac und 4-Ac gezeigt. Im Hinblick auf die bereits erwähnten benzoiden Gebiete in aromatischen Verbindungen (Kapitel 4.2) kann die Elektronenverteilung in der Strukturformel von 3-Ac so umgeschrieben werden, sodass die Kohlenstoffatome 9 und 10, also die mittleren Atome, radikalischen Charakter erhalten<sup>[POL67]</sup>. Damit wird auch die erhöhte lokale Reaktivität des 3-Ac im mittleren Ring begründet.



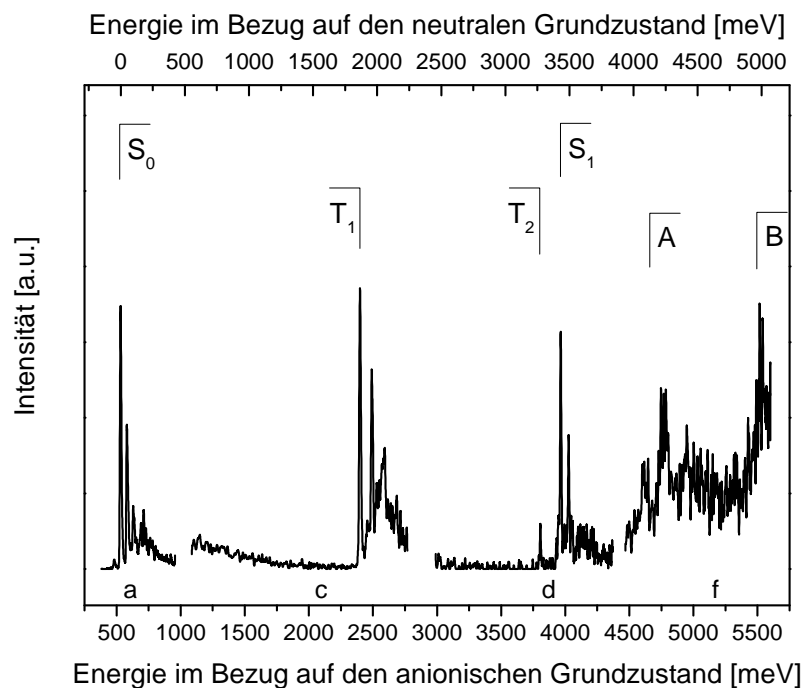
**Abbildung 4.12:** Struktur der untersuchten linearen Acene Anthracen (3-Ac) und Tetracen (4-Ac).

Aus veröffentlichten theoretischer Rechnungen ist bekannt, dass die ersten beiden angeregten Singulettzustände der Acene nah beieinander liegen sollen. Bisher konnte die Position des übergangsverbotenen  $^1L_B$ -Zustandes ( $S_2$ ) jedoch nicht abschließend geklärt da dieser von der viel intensiveren  $S_1$ -Absorption ( $^1L_A$ ) verdeckt wird<sup>[ZIL95]</sup>.

In den folgenden Kapiteln werden die ermittelten Anionen PD-PES, sowie die Gasphasen UV-Vis Spektren von 3-Ac (Kapitel 4.3.1) und 4-Ac (Kapitel 4.3.2) präsentiert und diskutiert. Im Kapitel 4.3.3 werden die Acene miteinander verglichen.

### 4.3.1 Anthracen (3-Ac)

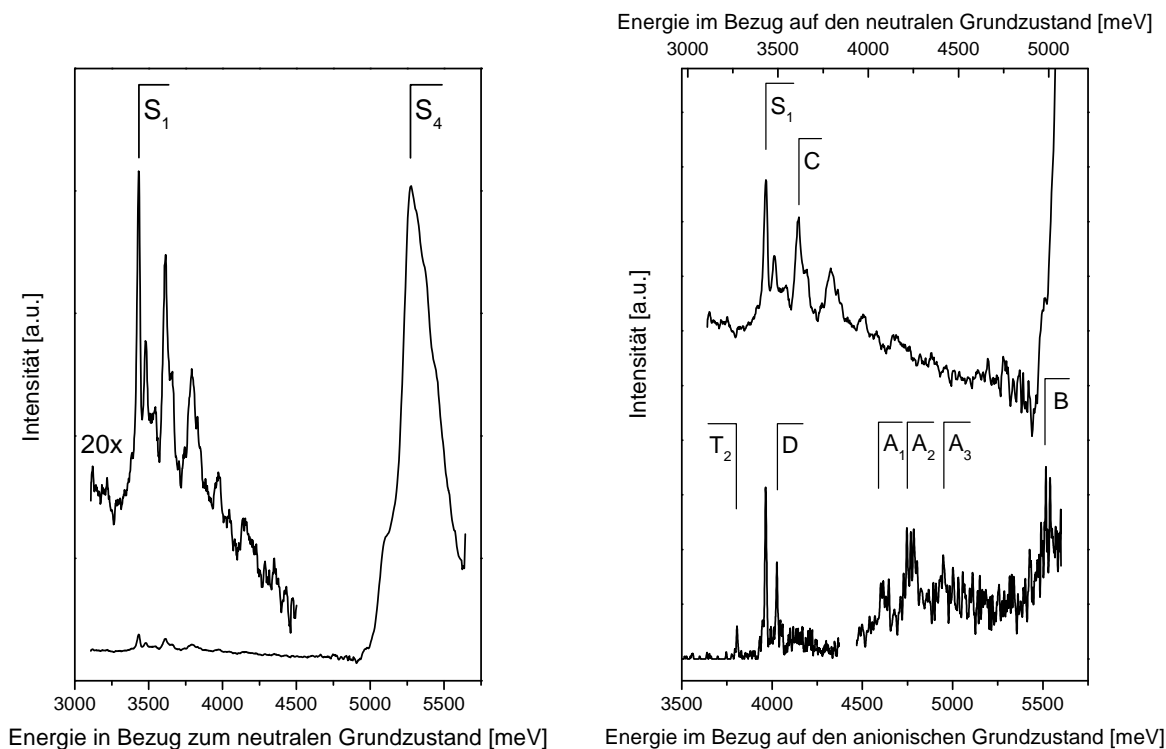
Am Anthracen (3-Ac) sind in der Vergangenheit bereits viele unterschiedliche Untersuchungen durchgeführt worden. Neben der EA von 530 meV<sup>[JSC97]</sup> sind die Positionen des  $S_1$  (3433 meV<sup>[LAM84]</sup>) und der höheren Singulettzustände<sup>[KOC73]</sup> in der Gasphase bekannt. Aus Festkörper- und Lösungsmitteluntersuchungen sind neben diesen Singulettzuständen noch die Positionen der ersten beiden angeregten Triplets ( $T_1$ ,  $T_2$ ) bekannt. S. Kokubo et al.<sup>[KOK04]</sup> haben bereits 2004 ein Anionen PD-PES Spektrum von 3-Ac (PD-Wellenlänge 266 nm) veröffentlicht aus dem die ungefähren energetischen Positionen von  $S_1$ ,  $T_2$ ,  $T_1$  entnommen werden können. Zusammengefasst sind alle Literaturstellen mit ihren Ergebnissen in der Tabelle 4.4.



**Abbildung 4.13:** Anionen-PD-PES Spektrum von 3-Ac. Zu sehen sind der Grundzustand ( $S_0$ ), sowie die angeregten Triplett- ( $T_1$ ,  $T_2$ ) und Singulett- ( $S_1$ ) Zustände. Im Text wird insbesondere auf die geringe Intensität von  $T_2$  und die Bereiche A und B eingegangen.

In der Abbildung 4.13 wird das zusammengesetzte Anionen PD-PES Spektrum gezeigt. Die PD-Wellenlänge von 193 nm wurde durch einen Excimer-Laser mit einer ArF-Füllung erzeugt und ist im Spektrum mit dem Buchstaben f gekennzeichnet. Im Anionen PD-PES Spektrum sind neben dem  $S_0$ , dessen Lage auf der anionischen Energieskala einer EA von 530 meV (in perfekter Übereinstimmung mit Schiedt et al.<sup>[JSC97]</sup>) entspricht, die Triplett-

zustände  $T_1$  (1882 meV) und  $T_2$  (3286 meV) sowie der  $S_1$  (3434 meV) gekennzeichnet. Auf die Zuordnung der markierten Bereiche A und B wird im späteren Verlauf eingegangen.



**Abbildung 4.14:** Gasphasen UV-Vis-Spektrum von 3-Ac mit zusätzlich. Die Zuordnung der elektronischen Zustände ist auf die Spektren und theoretischen Rechnungen von M.S. Gudipati et al. <sup>[GUD93]</sup> zurückzuführen.

**Abbildung 4.15:** Vergleich der gemessenen Gasphasenspektren von 3-Ac. Oben: Ausschnitt aus dem UV-Vis-Gasphasenspektrum. Unten: Ausschnitt aus dem Anionen PD-PES.

In der Abbildung 4.14 wird das gemessene Gasphasen UV-Vis-Spektrum gezeigt. Gekennzeichnet sind die Zustände  $S_1$  und  $S_4$ , wobei diese Zuordnung auf die Spektren und theoretischen Rechnungen von M.S. Gudipati et al. <sup>[GUD93]</sup> zurückzuführen ist. Zur besseren Anschauung ist der Bereich um den  $S_1$  mit einer 20-fachen Vergrößerung dargestellt. Man beachte, dass die  $S_0 \rightarrow S_1$  Absorption schwach ist und dass die  $S_2$  und  $S_3$ -Zustände praktisch nicht zu erkennen sind. M.S. Gudipati et al. <sup>[GUD93]</sup> haben auf Basis von theoretischen Rechnungen die Position des  $S_2$  bestimmt, die im oberen Teil der Abbildung 4.15 mit C (3615 meV neutrale Energieskala) gekennzeichnet ist. Im Gasphasen UV-Vis Spektrum spricht aber nichts für eine Absorption durch einen eigenen elektronischen Zustand an dieser Stelle, sondern man würde die Struktur einer Schwingung des  $S_1$  zuordnen. Im Anionen PD-PES ist an der Stelle auch kein Signal zu erkennen, das dem  $S_2$  zugeordnet



werden könnte. Der Vergleich mit theoretischen Rechnungen zum 4-Ac (Kapitel 4.3.2) zeigt, dass der  $S_2$  zum größeren Anteil aus der doppelt angeregten Konfiguration ( $H^0L^2$ ) besteht. Diese dominierende Konfiguration ist jedoch vom Anion ( $H^2L^1$ ) aus durch Entfernen eines Elektrons nicht erreichbar. Dies erklärt auch, warum der  $S_2$  im Anionen PD-PES nicht vorhanden ist.

J. Wolf und G. Hohlneicher<sup>[WOL94]</sup> glauben mit Zwei-Photonen Experimenten den  $S_2$  vom Anthracen in einer Argon Matrix bei einer Energie von 3478 meV gefunden zu haben. Folgt man diesem Wert und betrachtet das mit D markierte Signal im unteren Teil der Abbildung 4.15, so findet man zwar bei einer ähnlichen energetischen Lage von 3496 meV auf der neutralen Energieskala im Anionen PD-PES Spektrum ein Signal. Dieses Signal könnte aber auch eine zum  $S_1$  gehörige Schwingung mit dem Wert von  $500\text{ cm}^{-1}$  (*out of plane*-Mode) sein, sodass eine Identifikation als  $S_2$  extrem spekulativ wäre.

**Tabelle 4.4:** Die elektronischen Zustände von 3-Ac. Die experimentellen Werte entstammen den aufgenommenen Spektren. Alle Angaben in meV.

Zustand <sup>l</sup>	Konfiguration <sup>j</sup>	Literatur $\Delta E_{S_0}$		Experimentell		UV-Vis*
		Theorie	Experimentell	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$	
$S_0$	—	526 <sup>c</sup>	530 <sup>a,m</sup>	—	530	—
$S_1$ ( $^1B_{1u}$ )	H→L	3190 <sup>d</sup> , 3664 <sup>h</sup> , 4290 <sup>j</sup>	3700 <sup>b</sup> , 3099 <sup>f</sup> , 3433 <sup>g</sup> , 3350 <sup>h</sup> , 3446 <sup>i</sup> , 3390 <sup>m</sup>	3434	3964	3434
$S_2$ ( $^1B_{2u}$ )	H-1→L H→L+1	3736 <sup>h</sup> , 4910 <sup>j</sup>	3478 <sup>k</sup>			C: 3615
$S_3$ ( $^1B_{1u}$ )	—	5298 <sup>h</sup>	4587 <sup>h</sup>	4418	A <sub>3</sub> : 4948	
$S_4$ ( $^1B_{2u}$ )	—	5569 <sup>h</sup>	5001 <sup>h</sup> , 5244 <sup>i</sup>	—	—	5276
$T_1$ ( $^3B_{1u}$ )	—	1650 <sup>j</sup>	1869 <sup>a</sup> , 2100 <sup>b</sup> , 1841 <sup>e</sup> , 1827 <sup>f</sup> , 1870 <sup>m</sup>	1869	2399	—
$T_2$	—		3229 <sup>n</sup> , 3240 <sup>m</sup>	3286	3816	—
$T_3$	—			4086	A <sub>1</sub> : 4616	—
$T_4$	—			4216	A <sub>2</sub> : 4746	—

\*: Signalmaximum

a: Gasphase [JSC97], b: Gasphase [BOR01], c: [HAJ08], d: [NAY09],

e: Lösungsmittel [PAD56], f: Kristall [SMI68], g: Gasphase [LAM84],

h: Argon Matrix [GUD93], i: Gasphase [KOC73], j: Theorie [ZIL95],

k: Argon Matrix [WOL94], l: Singulettgeometrie [GUD93] Triplettgeometrie [ZIL95],

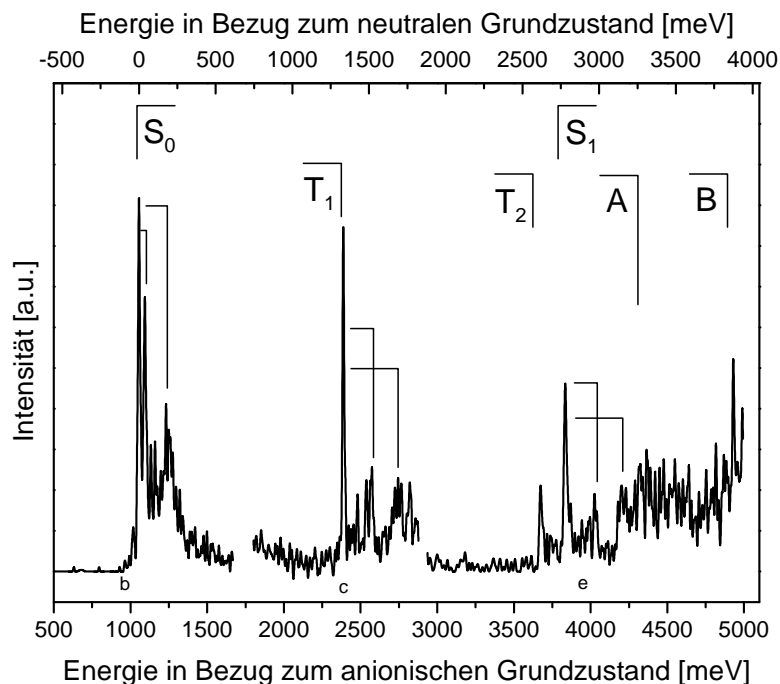
m: Gasphase [KOK04], n: Kristall [KEL66]

In den zuvor erwähnten Bereichen A und B in der Abbildung 4.13 lassen sich mehrere Signale erkennen die zusätzlich in der Abbildung 4.15 weiter unterteilt sind. Im Bereich A lassen sich auf der neutralen Energieskala bei 4077 meV (A<sub>1</sub>) ein mittelstarkes, bei

4225 meV ( $A_2$ ) ein starkes sowie bei 4409 meV ( $A_3$ ) ein schwaches Signal erkennen. Im Bereich B findet sich ein intensives Signal bei 4988 meV. Durch den Vergleich mit veröffentlichten Energiewerten <sup>[GUD93]</sup> lässt sich für das  $A_3$ -Signal mutmaßen, dass es sich dabei um den  $S_3$  handeln könnte. Die Signale  $A_1$  und  $A_2$  würden sich dann den Triplettzuständen  $T_3$  und  $T_4$  zuordnen lassen. Beim Signal B kann man durch den Vergleich mit der Gasphasen UV-Vis-Spektrum vermuten, dass es sich dabei um den *origin* des  $S_4$  handeln kann. Im Gasphasen UV-Vis Spektrum zeigt sich der  $S_0 \rightarrow S_4$  Übergang sehr intensiv, während dieser im Anionen PD-PES Spektrum vergleichsweise schwach ist. Dieser Unterschied kann unter anderem über die Wigner'schen Schwellengesetze für das PD erklärt werden (Kapitel 2.2.2). Eine eindeutige Zuordnung der genannten Zustände kann jedoch auf Grundlage der bestehenden Daten ohne die Kenntnis der Lage der höheren Triplettzustände aus theoretischen Rechnungen nicht endgültig getroffen werden. Die in der Tabelle 4.4 angegebenen Symmetrien der Singulettzustände sind der Zuordnung von M.S. Gudipati et al. <sup>[GUD93]</sup> entnommen. Die MO-Konfigurationen, sowie die Symmetrien der Triplettzustände, sind auf S. Zilberg et al. <sup>[ZIL95]</sup> zurückzuführen.

### 4.3.2 Tetracen (4-Ac)

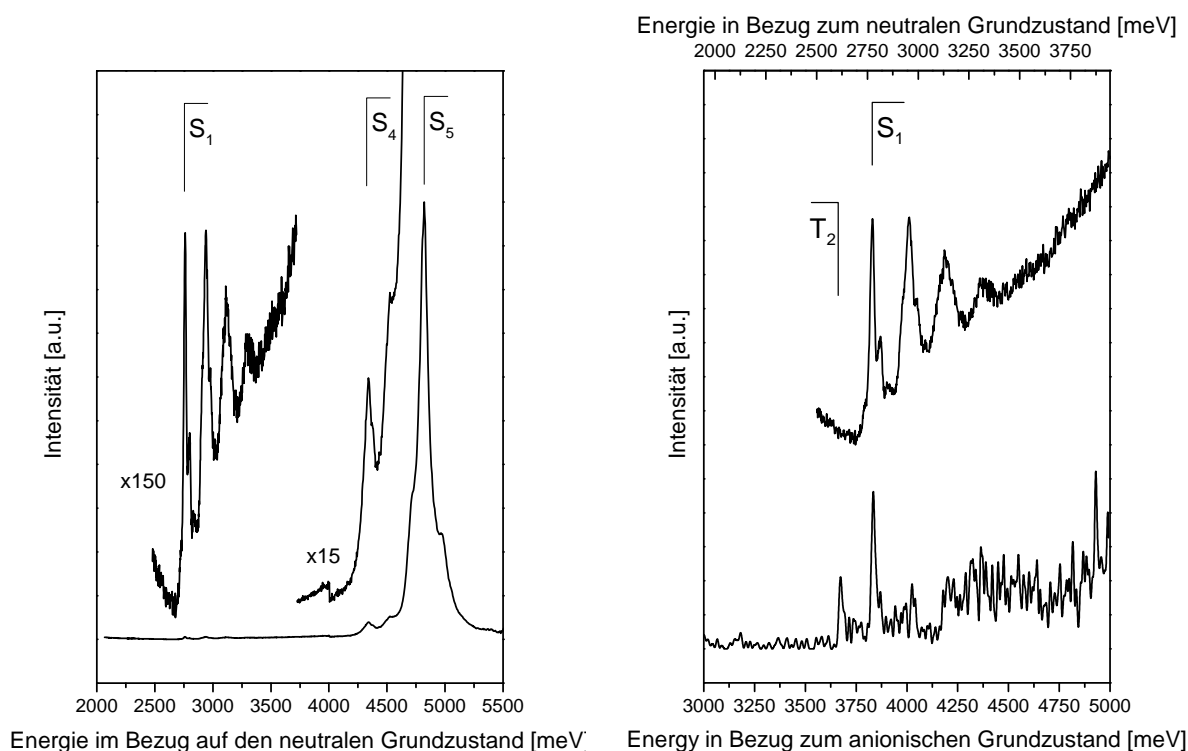
Der Anwendungsbereich von Tetracen (4-Ac) und seiner Derivate liegt in Bereich Lichtemittierender Transistoren <sup>[TAK07]</sup> sowie organischer Leuchtdioden <sup>[ODO03]</sup>. 4-Ac war das erste Molekül, bei dem im homogenen Festkörper das sogenannte *singlett fission* <sup>[SWE68]</sup> entdeckt worden ist. Dabei zerteilt sich die  $S_1$ -Anregungsenergie eines einzelnen Moleküls auf zwei benachbarte Moleküle. Diese werden dadurch beide in den ersten Triplett  $T_1$  angeregt ( $S_1 \rightarrow 2 \cdot T_1$ ). Dieser Vorgang ist nur möglich, wenn die energetische Lage des  $T_1$  maximal halb so hoch ist wie die Lage des  $S_1$ . Das *singulett fission* findet dabei kurz nach der Anregung statt. Man beobachtet aber überraschenderweise zusätzlich eine schwache Fluoreszenz ist auf einer viel längerer Zeitskala. Diese ist das Ergebnis des  $T_1$ -Fusionsprozesses, bei welchem zwei  $T_1$ -Anregungen wieder zu einer  $S_1$ -Anregung rekombinieren <sup>[BUR10]</sup>. Große  $T_1/S_1$ -Abstände kommen bei den Acenen oft vor. Die  $T_1$ -Energien rutschen mit steigender Zahl der kondensierten Ringe stärker nach unten als die  $S_1$ -Energien. Im Hexacen soll es gemäß theoretischen Vorhersagen möglich sein, eine Singulettanregung in drei Triplets von drei benachbarten Molekülen zu überführen <sup>[BUS14]</sup>. Für 4-Ac ist durch Überschallstrahlungsmessungen in der Gasphase bereits der  $S_1$  (2,777 eV) <sup>[BEN92, BAB13]</sup> bekannt. N.A. Borisevich et al. <sup>[BOR01]</sup> geben in ihrer Abhandlung auch einen Gasphasenwert für den  $S_2$  (4,9 eV) an. Jedoch ist hierbei davon auszugehen, dass es sich eher um einen der höheren Singulettzustände, z.B.  $S_5$ , handelt und die Zuordnung falsch



**Abbildung 4.16:** Zusammengesetztes Anionen PD-PES-Spektrum von 4-Ac. Zu sehen sind der Grundzustand ( $S_0$ ), sowie die angeregten Triplet- ( $T_1$ ,  $T_2$ ) und der Singulett- ( $S_1$ ) Zustand. Im hochenergetischen Teil des Spektrums sind Regionen mit A und B gekennzeichnet auf die im Text näher eingegangen wird.

getroffen worden ist. Der  $T_1$  wurde im Lösungsmittel bei 1,271 eV<sup>[GLY64]</sup> durch die direkte Anregung in Anwesenheit von Schweratomen entdeckt. In Feststoffen konnte der  $T_1$  nach einer direkten Lichtanregung durch eine resultierende schwache und stark verzögerte Fluoreszenz, die durch die Fusion von zwei Tripletzuständen entsteht, bei 1,252 eV<sup>[TOM71]</sup> beobachtet werden. Diese verzögerte Fluoreszenz ist schwach, aber offensichtlich intensiver als die Phosphoreszenzemission aus  $T_1$ . Durch die Anionen PD-PES in der Gasphase wurde der  $T_1$  bei 1,342 eV<sup>[MIT07]</sup> identifiziert. Die Gasphasen-EA wurde bereits durch Elektronentransfer (1,036 eV)<sup>[CRO93]</sup> und Anionen PD-PES (1,058 eV)<sup>[MIT07]</sup> bestimmt. Gerechnete EAs (1,028 eV<sup>[HAJ08]</sup>, 1,07 eV<sup>[NAY09]</sup>) stimmen mit diesen experimentellen Werten gut überein.

In der Abbildung 4.16 wird das aufgenommene Anionen PD-PES-Spektrum und in der Abbildung 4.17 das Gasphasen UV-Vis-Spektrum gezeigt. Die daraus resultierenden energetischen Lagen der einzelnen elektronischen Zustände sind in der Tabelle 4.5 zusammengestellt. Zu erkennen sind in Abbildung 4.16 auf den ersten Blick zunächst die elektronischen Übergänge des  $S_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  und  $S_1$ . Das erste Signal ist dem Übergang vom anionischen zum neutralen Grundzustand  $S_0$  zuzuordnen und definiert somit die EA. Diese liegt bei 1055 meV und stimmt mit dem bereits bekannten Gasphasen-Wert<sup>[MIT07]</sup> gut überein. Das



**Abbildung 4.17:** Gasphasen UV-Vis-Spektrum von 4-Ac. Die Zuordnung der elektronischen Zustände folgt den theoretischen Rechnungen von M. Baba<sup>[BAB13]</sup>. Die Stufe bei etwa 4000 meV ist dem Lampenwechsel geschuldet. Beachte die geringen Intensitäten für die Zustände  $S_1 - S_3$ .

**Abbildung 4.18:** Vergleich der gemessenen Gasphasenspektren von 4-Ac. Oben: Ausschnitt aus dem UV-Vis-Gasphasenspektrum. Unten: Ausschnitt aus dem Anionen PD-PE-Spektrum mit dem  $T_2$ -Zustand. Erläuterungen siehe Text.

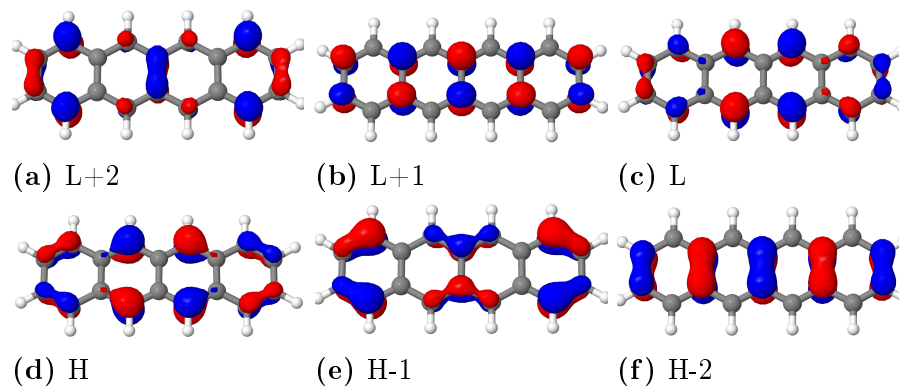
zweite Signal bei 2387 meV stellt die Position des  $T_1$ -Übergangs im Bezug zum anionischen Grundzustand dar. Das vierte starke Signal bei 3832 meV kann durch Subtraktion der EA exakt dem bekannten  $S_1$ -Zustand zugeordnet werden. Das nur 161 meV darunter liegende kleinere Signal erscheint nicht im Gasphasen UV-Vis Spektrum der Abbildung 4.18 und kann also einem Triplet, hier dem  $T_2$ , zugewiesen werden. Der Grund, wieso die Intensität des  $T_2$  im Vergleich zum  $S_1$  so gering ausfällt ist in Tabelle 4.5 zu finden. Von den beiden intensivsten Elektronen-Konfiguration des  $T_2$  ist von der Anionen PD-PES lediglich diejenige nutzbar, die das OPOE Prinzip nicht verletzt. Dadurch ist für den Übergang zum  $T_2$  in Übereinstimmung mit dem Anionen PD-PES Spektrum mit einer nur etwa halb so hohen Intensität wie beim  $S_1$  zu rechnen.

Der Bereich hinter dem  $S_1$  ist im Anionen PD-PES Spektrum (Abbildung 4.16) mit A gekennzeichnet. Hier kann aufgrund der hohen Dichte an Signalen keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Laut den in Tabelle 4.4 aufgeführten theoretischen Rechnungen sollen in diesem Bereich auch mehrere elektronische Zustände liegen.

Im letzten Teil des Anionen PD-PES Spektrums (Abbildung 4.16) ist bei 3892 meV auf der neutralen Energieskala ein mit B gekennzeichnetes scharfes Signal zu erkennen. Dieser Übergang ist zu weit weg vom  $S_1$  als dass es sich um eine dem  $S_1$  zugehörige Schwingung handeln kann. Es muss ein eigener elektronischer Zustand sein. Eine mögliche Zuordnung dieses Signals kann auf den  $T_5$ , aber auch auf den  $S_2$  fallen. Für den  $T_5$  sprechen die theoretisch bestimmten energetischen Positionen von Ch. Marian (3700 meV) <sup>[MAR17]</sup> und für den  $S_2$  die Rechnungen von M. Baba (3674 meV) <sup>[BAB13]</sup>. Letztere Zuordnung erscheint jedoch aufgrund des starken doppelt angeregten Konfigurationsanteils (0,8) des  $S_2$  ( $H^2 \rightarrow L^2$ ) unwahrscheinlich, da diese Konfiguration nicht mit der Anionen PD-PES aus dem Anionen Grundzustand aus erreichbar ist. Der Anteil der erlaubten  $H-1 \rightarrow L$  Konfiguration des  $S_2$  ist hingegen so gering (0,2), sodass dieser Übergang im Anionen PD-PES Spektrum extrem schwach ausfallen sollte. Die Konfiguration des  $T_5$  wäre vom Anion aus zugänglich weshalb diese Zuordnung plausibel erscheint.

Die im Bereich hinter dem  $S_1$  erwarteten Zustände weisen Konfigurationen auf, die vergleichbare Intensitäten zum  $T_2$  liefern sollten. Wieso diese Zustände jedoch nicht sichtbar werden, kann an der hohen elektronischen Zustandsdichte und gleichzeitig an der geringen Elektronenzählrate in diesem Bereich liegen. Ein weiterer denkbarer Grund für das Fehlen der Signale wären Effekte, die mit der Lebensdauer der Zustände zu tun haben. Sollte es sich um besonders kurzlebige Übergänge handeln, dann würden diese energetisch verbreitert werden und wegen der geringen, statistischen Zählrate bei den nachgewiesenen Elektronen im Rauschen untergehen. Kurzen Lebensdauern erscheinen aufgrund der Vielzahl und Dichte der zu erwartenden elektronischen Zustände für diesen Energiebereich durchaus plausibel. Durch die hohe Dichte elektronischer Zustände steigt auch die Anzahl der möglichen Relaxationsmechanismen, insbesondere konische Schnitte zwischen den eng liegenden elektronischen Zuständen in diesem Bereich.

Es sei an dieser Stelle drauf hingewiesen, dass alle elektronischen Übergänge in den bisher gezeigten Anionen PD-PES Spektren sehr intensive *origins* mit mäßiger bis schwacher Schwingungsprogression zeigen. In der Regel kommt es sogar vor, dass vom Radikal-Anion aus Schwingungsaktivitäten vermehrt beim  $S_0$  und nicht bei den höheren angeregten Zuständen vorkommen. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Geometrie des Anions der Geometrie der höheren elektronischen Zustände ähnlicher ist als der des Grundzustandes, aber in jedem Fall zwischen beiden Geometrien liegen muss.



**Abbildung 4.19:** Die MO-Wellenfunktionen des 4-Ac.

Bei der Beurteilung der energetischen Abstände der korrespondierenden Singulett- und Triplettzustände helfen die Wellenfunktionen aus Abbildung 4.19. Während es beim  $H \rightarrow L$  Übergang, der beim  $T_1$  und  $S_1$  beteiligt ist, einen fast perfekten Überlapp gibt ( $\Rightarrow$  große  $T_1/S_1$ -Aufspaltung), sind beim  $H-1 \rightarrow L$  Übergang ( $T_2, S_4$ ) dann doch einige kleine Unterschiede der lokalen Intensitäten zu erkennen. So ist die größte Intensität der Wellenfunktion beim H-1 an den äußeren Atomen und der mittleren Brücke zu finden, während sie beim L an den Spitzen der inneren Phenylringe lokalisiert ist. Man erwartet also für  $T_2/S_4$  eine relativ große, aber gleichzeitig eine etwas kleinere T/S-Aufspaltung als zwischen  $T_1$  und  $S_1$ .

**Tabelle 4.5:** Die elektronischen Zustände von 4-Ac. Die experimentellen Werte entstammen den aufgenommenen Spektren. Alle Angaben in meV.

Zustand	Konfiguration <sup>n</sup>	Literatur $\Delta E_{S_0}$		Experimentell		
		Theorie	Experimentell	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$	UV/-Vis <sup>*</sup>
$S_0$	—	1028 <sup>g</sup> , 1070 <sup>h</sup> , 990 <sup>n</sup>	1058 <sup>a</sup>	—	1055	—
$S_1$	0,93 H→L	2430 <sup>h</sup> , 2450 <sup>j</sup> , 2800 <sup>i</sup> , 2970 <sup>k</sup> , 2240 <sup>l</sup> , 2540 <sup>n</sup> , 2545 <sup>o</sup>	2316 <sup>b</sup> , 2777 <sup>e,o</sup>	2777	3832	2775
$S_2$	0,80 H <sup>2</sup> →L <sup>2</sup> 0,20 H-4→L	3021 <sup>n</sup> 3674 <sup>o</sup>				
$S_3$	0,65 H-2→L	3120 <sup>n</sup> , 4157 <sup>o</sup>				
$S_4$	0,66 H-1→L	3416 <sup>n</sup> , 4341 <sup>o</sup>				4340
$S_5$	0,56 H-1→L	3923 <sup>n</sup> , 5018 <sup>o</sup>	4900 <sup>m</sup>			4820
$S_6$	—	5216 <sup>o</sup>				
$T_1$	0,92 H→L	1510 <sup>i</sup> , 1200 <sup>h</sup> , 1268 <sup>n</sup>	1342 <sup>a</sup> , 1252 <sup>b</sup> , 1271 <sup>c</sup>	1332	2387	—
$T_2$	0,69 H-1→L 0,60 H→L+2	2430 <sup>i</sup> , 2504 <sup>n</sup>	2560 <sup>d</sup>	2616	3671	—
$T_3$	0,69 H-2→L 0,58 H→L+1	3159 <sup>n</sup>				—
$T_4$	0,59 H-3→L 0,53 H→L+3	3439 <sup>n</sup>				—
$T_5$	0,72 H→L+1 0,62 H-2→L	3810 <sup>i</sup> 3700 <sup>n</sup>	3870 <sup>f</sup>	3892	4955	—

\*: Signalmaximum

a: Gasphase [MIT07], b: Kristall [TOM71], c: Flüssigphase mit Schweratomen [GLY64],

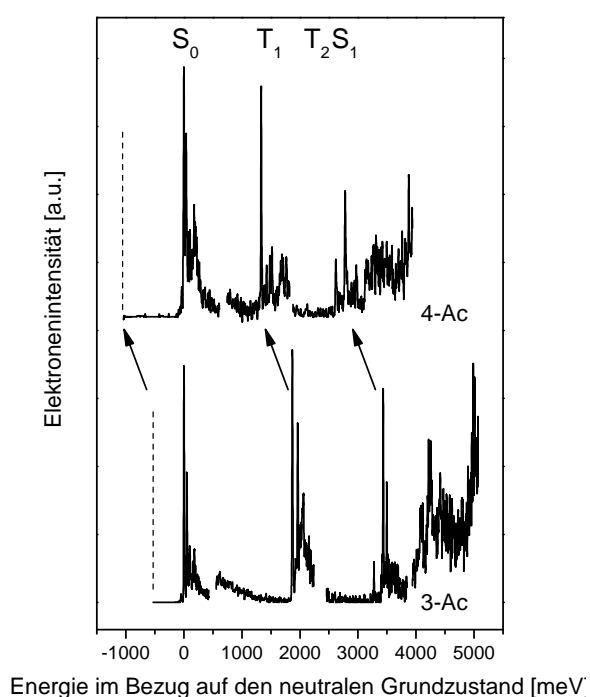
d: Flüssigphase [AST69], e: Gasphase [BEN92], f: Flüssigphase [PAV71],

g: [HAJ08], h: [NAY09], i: [KAW99], j: [MAL07], k: [SON07], l: [NIU10]

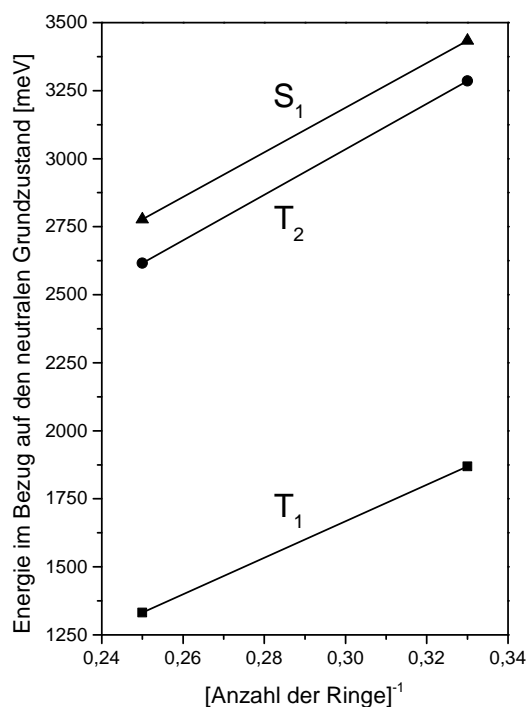
m: Gasphase [BOR01], n: Private Kommunikation [MAR17], o: [BAB13]

### 4.3.3 Vergleich der Acene

In Abbildung 4.20 werden die Anionen PD-PES Spektren von 3-Ac und 4-Ac gegenübergestellt. Es wurde eine Auftragung im Bezug auf den neutralen Grundzustand gewählt, um auch die Verschiebungen der angeregten Neutralzustände direkt sichtbar zu machen. Im unteren Teil der Abbildung ist das zusammengesetzte Spektrum von Anthracen und im oberen Teil das von Tetracen gezeigt. Die gestrichelte Linie am Beginn des jeweiligen Spektrums soll die Position des anionischen Grundzustandes und somit der EA kennzeichnen. Wie erwartet ist zu erkennen, dass die EA mit der Anzahl der kondensierten Ringe des Moleküls zunimmt. Gleichzeitig fällt ins Auge, dass alle elektronischen Zustände wie erwartet, mit steigender Kettenlänge zu kleineren Energien verrutschen.



**Abbildung 4.20:** Gegenüberstellung der Spektren von 3-Ac und 4-Ac. Die gestrichelte Linie zum Beginn jedes Spektrums kennzeichnet die EA des jeweiligen Moleküls. Man beobachtet die Verschiebungen bezogen auf  $S_0$ .



**Abbildung 4.21:** Energie der angeregten elektronischen Zustände der Acene aufgetragen über die reziproke Zahl der kondensierten Ringe.

In der Abbildung 4.21 werden die Energien der angeregten Zustände über die reziproke Zahl der kondensierten Ringe gezeigt. Auch hier wurde der neutralen Grundzustand der



Energie Null zugeordnet. Klar zu erkennen ist eine übereinstimmende Absenkung der angeregten Zustände  $T_1$ ,  $T_2$  und  $S_1$  mit steigender Moleküllänge. Insbesondere auch der Abstand zwischen  $T_2$  und  $S_1$  bleibt nahezu konstant, während der Verlauf des  $T_1$  minimal flacher erscheint.

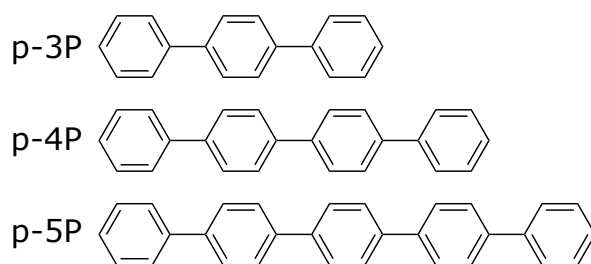
Betrachtet man gemäß Literaturdaten nun die Positionen dieser Zustände im homogenen Festkörpern, so fällt auf, dass es zum Beispiel beim 3-Ac im Kristall zu einer hohen Fluoreszenzquantenausbeute  $f$  von etwa 0,8 kommt<sup>[WRI55]</sup>. Im Lösungsmittel hingegen ist diese Ausbeute mit etwa 0,3 viel schwächer<sup>[KEL66]</sup>. Dies kann damit erklärt werden, dass im isolierten Anthracen der  $S_1$  oberhalb (Gasphase, Lösungsmittel) und der exzitonische  $S_1$  im 3-Ac-Kristall unterhalb vom  $T_2$  liegt. Im ersten Fall kann der  $S_1$  in den  $T_2$  zerfallen, wodurch die die Fluoreszenzquantenausbeute strahlungslos durch ISC geschmälert wird. Im Kristall ist dieser Kanal energetisch nicht mehr offen, da die Exzitonbildung, also eine Delokalisation der  $S_1$ -Anregung über mehrere Moleküle, eine Rot-Verschiebung erzeugt und der exzitonische  $S_1$  unter dem  $T_2$  liegt.

Im 4-Ac-Kristall sollte die Situation eine ähnliche sein, wobei nun jedoch zusätzlich das *singulett fission*<sup>[SWE68]</sup> als Zerfallskanal des  $S_1$ -Exzitons auftreten kann. Aufgrund des hohen  $T_1$ - $S_1$  Abstandes kann das  $S_1$ -Exziton in zwei  $T_1$ -Anregungen benachbarter Moleküle zerfallen. Dieser Prozess depopuliert effizient die Besetzung des  $S_1$  und schmälert offensichtlich dramatisch die Fluoreszenzquantenausbeute. In der Gasphase können aus den ermittelten energetischen Positionen des  $T_1$  (1332 meV) und  $S_1$  (2777 meV) für das 4-Ac die Möglichkeit des *singulett fission* bestätigt werden ( $2 \times E_{T_1} < E_{S_1}$ ). Es ist drauf zu achten, dass die reinen *origin* Energiewerte vom 4-Ac-Kristall suggerieren würden, dass der *singulett fission* Vorgang nicht möglich ist ( $T_1$ : 1252 meV,<sup>[TOM71]</sup>  $S_1$ : 2316 meV<sup>[TOM71]</sup>). Bei jeder Photoanregung des 4-Ac-Kristalls ist jedoch davon auszugehen, dass auch energetisch höher liegende Schwingungen und  $S_1$ -Exzitonon angeregt werden. Nur diejenigen Festkörpermoleküle des 4-Acs, bei denen die energetischen Voraussetzungen zutreffen, sind dann am *singulett fission* Prozess beteiligt. Nach einer Relaxation zum tiefsten  $S_1$ -Exzitonzustand ist wieder Fluoreszenz zu beobachten<sup>[BUR10]</sup>. Bei 3-Ac ist der T/S-Abstand ( $\Delta E_{T_1 S_1} < E_{T_1}$ ) zu gering um den *singulett fission*-Prozess zu ermöglichen.

## 4.4 Polyphenyle

Anders als bei den Acenen (Kapitel 4.3) sind bei den Polyphenylen die Ringe nur durch eine C-C-Bindung gekoppelt. Man braucht folglich mehr C-Atome um die gleiche Anzahl von Ringen aufzubauen, als in den Acenen. Zudem sind in den Polyphenylen die Ringe des Einzelmoleküls gegeneinander wesentlich flexibler. Im Grundzustand verkippen die einzelnen Ringe zueinander, sodass die sterische Behinderung zwischen den entsprechenden Wasserstoffatomen benachbarter Ringe weitgehend vermieden werden. Der Energiegewinn durch eine möglichst planare Anordnung der Ringe und der dadurch entstehende Energieverlust durch die sich abstoßenden Wasserstoffatome halten sich bei leichter Verkipfung die Waage. Der Torsionswinkel  $\varphi$  beträgt beim p-Terphenyl (p-3P) etwa  $35^\circ$  [BAR85]. Aufgrund der Tatsache, dass immer zwei Ringe zueinander verdreht sind, folgt, dass ab p-3P, welches zwei solcher lokalen Drehachsen hat, zwei konformere Strukturen möglich sind [GHA87, HON04]. In der Gasphase werden folglich für p-3P die Existenzen dieser zwei stabiler Konformere mit alternierende Struktur (alternierendes Vorzeichen des Torsionswinkels) und helikaler Struktur (gleiche Vorzeichen der Torsionswinkel) postuliert [BAR85]. Bisher gibt es jedoch noch keine experimentellen Indizien für die Besetzung des zweiten helikalen Konformers.

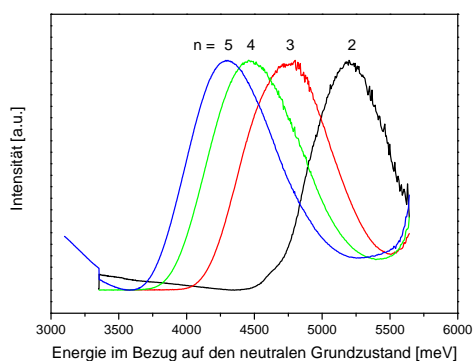
Im Kristall hingegen hängt die Geometrie des p-3P von der allseitig vorhandenen Umgebung und der Temperatur ab. Bei Raumtemperatur liegt es nahezu planar vor, während es bei unter 193 K in der alternierenden Form vorliegt [RIE70, BAU76, BAU77].



**Abbildung 4.22:** Aufbau der untersuchten Polyphenyle. p-3P: p-Terphenyl, p-4P: p-Quaterphenyl, p-5P: p-Quinquephenyl

Untersucht wird in dieser Arbeit die Serie der in Abbildung 4.22 gezeigten p-Polyphenyle p-Terphenyl (p-3P), p-Quaterphenyl (p-4P), sowie das p-Quinquephenyl (p-5P). Dabei wird eine abkürzende Nomenklatur verwendet, mit der Form p-nP. Hierbei steht das n für die Anzahl der in dem Molekül vorhandenen Ringe.

Eingesetzt werden diese Polyphenyle als Laserfarbstoffe und Szintillatoren. Das p-3P findet zudem Anwendung als Detektionsmaterial in TOF-MS-Geräten<sup>[GER16]</sup>. Dem Einsatz als Laserfarbstoffe kommen die breiten Absorptions- und Emissionsspektren<sup>[NIJ00]</sup> im Lösungsmittel sowie der geringe Überlapp der selben entgegen. Es ist jedoch verwunderlich, dass selbst die Gasphasen UV-Vis Spektren der p-nP's (Abbildung 4.23) völlig strukturlos und breit sind. Es wäre zu erwarten, dass ein  $S_0 \rightarrow S_1$  Gasphasenspektrum zumindest einzelne vibronische Strukturen erkennen lässt. Der Vollständigkeit halber ist in der Abbildung 4.23 das Gasphasenspektrum von Biphenyl (p-2P) integriert. Da dieses jedoch eine negative EA (-0,17 eV<sup>[NAK06]</sup>) hat, konnte es nicht mit Hilfe der Anionen PD-PES untersucht werden. Man sieht in der Abbildung 4.23 deutlich die Verschiebung der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Absorptionsenergie mit zunehmender Ringzahl zu kleineren Werten, wie es für  $\pi$ -Systeme erwartet wird. In der Tabelle 4.6 sind die ermittelten Maxima aus den Gasphasen UV/VIS Spektren aufgelistet. Die FWHM-Werte lassen sich gut mit den durch N.I. Nijegordov<sup>[NIJ00]</sup> ermittelten Werten im Lösungsmittel zur Deckung bringen. Aufgrund der sehr breiten Strukturen im Gasphasen UV-Vis-Spektrum wird in den folgenden Kapiteln auf einen direkten Vergleich zu den jeweiligen PD-PES Spektren verzichtet. Klar zu erkennen ist die große Verschiebung der Absorptionsmaxima aufgrund der Verlängerung der Kette von p-2P zu p-3P. Die Kettenverlängerungen von p-3P nach p-4P sowie p-4P nach p-5P führen zu deutlich kleineren Verschiebungen. Dieses Verhalten würde man schon mit dem einfachen „Teilchen im Kasten“-Modell erklären können.



**Abbildung 4.23:** Vergleich der gemessenen und auf gleiche Höhe normierten Gasphasen UV-Vis-Spektrum der neutralen Polyphenyle p-nP ( $n=2,3,4,5$ ). Beachte die Rotverschiebung mit steigender Zahl  $n$  der Ringe.

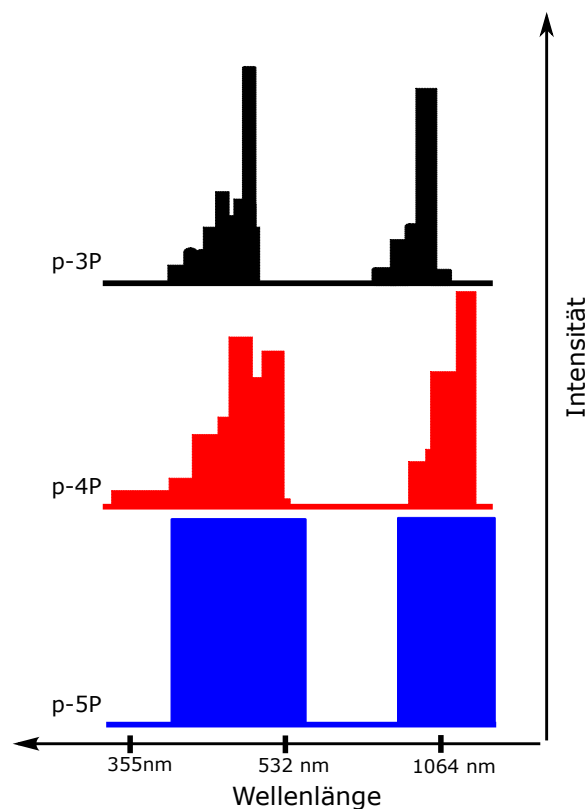
**Tabelle 4.6:** Signalmaxima der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge in den Polyphenyle. Alle Energien in meV.

Substanz	Signalmaximum	
	Experimentell	Theorie <sup>a</sup>
p-2P	5198 (FWHM= 661)	—
p-3P	4756 (FWHM= 756)	4530 ( $f=1,099$ )
p-4P	4475 (FWHM= 795)	4150 ( $f=1,599$ )
p-5P	4285 (FWHM= 759)	3950 ( $f=2,048$ )

a: Private Kommunikation [MAR17]

Die Energiewerte der  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergänge aus den Gasphasen UV-Vis Messungen sind in Tabelle 4.6 neben den theoretischen Rechnungen<sup>[MAR17]</sup> und den Übergangsmoment  $f$  angegeben. Die Übergänge  $S_2$  bis  $S_4$  haben Übergangsmomente  $f$  in der Größenordnung von  $10^{-5}$  auf<sup>[MAR17]</sup> und tragen nicht zum Gasphasen UV-Vis Spektrum bei.

In Kapitel 2.2.1 wurden bereits verschiedene Quellen für Anionen- und Kationenabsorptionsspektren genannt. Die Anionenabsorptionsspektren können für das p-3P und das p-4P der Sammlung von T. Shida<sup>[SH188]</sup> entnommen werden. Im Vergleich zum p-3P sind im p-4P die Maxima wie erwartet bathochrom verschoben, sodass für das p-5P, für welches es kein Anionenabsorptionsspektrum in dieser Sammlung gibt, eine ähnliche Rot-Verschiebung angenommen werden kann. Die Abbildung 4.24 soll diesen Zusammenhang simplifiziert veranschaulichen. Dargestellt sind die Absorptionen als grobe Blöcke, wobei die Absorption des p-5P nur extrapoliert ist.



**Abbildung 4.24:** Schematische Darstellung der Absorption der p-Polyphenyl-Anionen. In Anlehnung an T. Shida<sup>[SH188]</sup>. Beachte die Lage der PD-Wellenlängen zu den angeregten Zuständen der Anionen. Erklärungen siehe Text.

Bei der genauen Betrachtung der Abbildung 4.24 fällt auf, dass die PD-Wellenlänge von 1064 nm einen Anionen-Angeregten Zustand beim p-3P knapp verpasst. Beim p-4P und

p-5P hingegen überlappen diese Wellenlänge und die Absorption des Anions. Die Auswirkungen dieser Überlappung werden in den folgenden Kapiteln näher diskutiert.

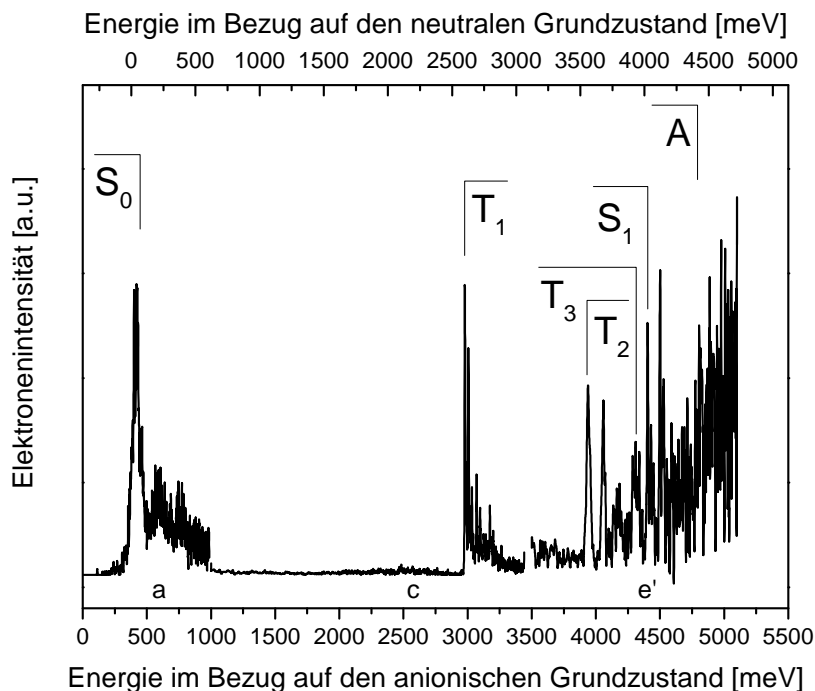
Wie im Kapitel 2.2.1 ausführlich beschrieben sind die Absorptionsspektren der Anionen ein wichtiges Hilfsmittel um für die Anionen PD-PES resonante Anregungsprozesse im Anion gefolgt von Autodetachment zu erkennen. Solche Prozesse stehen in Konkurrenz zum direkten PD-Prozess und können die FC-Faktoren deutlich verändern.

In den folgenden Kapiteln werden die ermittelten Anionen PD-PES Spektren von p-3P (Kapitel 4.4.1), p-4P (Kapitel 4.4.2) sowie p-5P (Kapitel 4.4.3) diskutiert und der Einfluss von Autodetachment auf das Anionen PD-PES untersucht. Im Kapitel 4.4.4 werden Vergleiche zwischen den untersuchten Polyphenylen gezogen.

#### 4.4.1 p-Terphenyl (p-3P)

In der Abbildung 4.25 wird das zusammengesetzte Anionen PD-PES Spektrum des Laserfarbstoffs p-Terphenyl (p-3P) gezeigt. Markiert sind der neutrale  $S_0$  (EA: 379 meV),  $T_1$  (2598 meV),  $T_2$  (3558 meV),  $T_3$  (3930 meV) sowie der  $S_1$  (4024 meV). Die im Klammern angegebenen Energien beziehen sich auf den neutralen Grundzustand. Diese experimentellen Werte können in Tabelle 4.7 mit den berechneten Werten und den Literaturwerten verglichen werden.

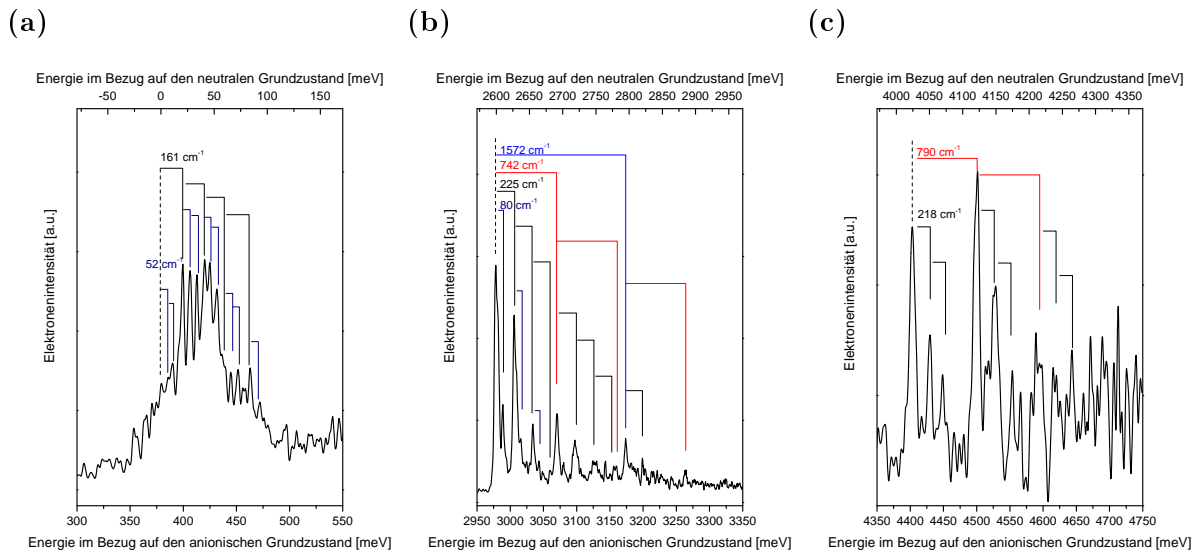
In der sehr breiten spektralen Struktur des  $S_0$ -Grundzustandes, welcher in der Abbildung 4.26a nochmals mit gespreizter Energieachse abgebildet ist, war es nicht möglich den exakten *origin* des Grundzustandes zu identifizieren. Alle anderen elektronischen Zustände zeigen scharfe, schwingungsaufgelöste Spektren. Da die Lage des  $S_1$  aber aus Laser-Messungen im Überschallstrahl exakt bekannt ist, konnte aus der Position des  $S_1$  <sup>[MUR82]</sup> die Positionierung des  $S_0$ -Grundzustandes im Anionen PD-PES Spektrum zurückgerechnet werden. Eingezeichnet ist dieser so bestimmte  $S_0$ -*origin* als gestrichelte Linie in der Abbildung 4.26a. Alle anderen angegebenen neutralen Energien sind das Ergebnis dieser  $S_0$ -Positionierung. Hinter dem  $S_1$  ist in der Abbildung 4.25 der Bereich A markiert, der möglicherweise noch andere elektronische Zustände enthält. Aufgrund der geringen Zählrate ist es aber nicht möglich in diesem Bereich einzelne Strukturen klar zu identifizieren. Die theoretischen Rechnungen aus Tabelle 4.7 lassen vermuten, dass hier die nahezu isoenergetischen Zustände  $S_2$ - und  $T_4$  zu finden sein sollten. Der  $T_3$  konnte im Anionen PD-PES Spektrum identifiziert werden, indem die in Kapitel 3.2.6 beschriebene Aufarbeitung durchgeführt worden ist. Es fällt auf, dass hinter dem *origin* des  $T_2$  zwei Schwingungen folgen. Das darauf folgende, etwas größere Signal passt mit seiner Intensität und Lage nicht zu dieser abfallenden Serie und wurde somit einem eigenen elektronischen



**Abbildung 4.25:** Zusammengesetztes Anionen PD-PES Spektrum von p-3P. Zu sehen sind der Grundzustand ( $S_0$ ), die angeregten Tripletzustände ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ), sowie der erste angeregte Singulettzustand ( $S_1$ ). Der Ausschnitt  $e'$  wurde mit der PD-Wellenlänge 213 nm gemessen und, wie in Kapitel 3.2.6 beschrieben, aufgearbeitet. Weitere Informationen zu Signalbreiten und anderen Zuordnungen sind im Text zu finden.

Zustand, hier der  $T_3$  zugewiesen. Der Abstand der abfallenden Serie zueinander beträgt  $980\text{ cm}^{-1}$  während der vermeintliche  $T_3$  einen etwas größeren Abstand von  $1080\text{ cm}^{-1}$  zu dieser Serie aufweist. Die theoretischen Rechnungen<sup>[MAR17]</sup> stützen diese Zuordnung eines unter dem  $S_1$  liegenden  $T_3$ .

Viele Forschungsgruppen haben sich bereits in der Vergangenheit mit dem p-3P beschäftigt. Es wurde die Existenz zweier Konformere, wobei jedes davon ein Doppelminimum aufweist, diskutiert<sup>[BAR85]</sup>. Diese Konformere ergeben sich, wie bereits einleitend im Kapitel 4.4 erwähnt, durch die Vorzeichenvariation der zwei Torsionswinkel zwischen den einzelnen Phenylringen. Das helikale Konformer liegt nach neusten theoretischen Rechnungen<sup>[MAR17]</sup>  $320\text{ cm}^{-1}$  über dem Konformer mit alternierendem Winkelvorzeichen. Jede der beiden Strukturen hat wieder eine Doppelminimumstruktur. Dies folgt aus der Überlegung, dass eine linksdrehende helikale Geometrie des Moleküls zwar die gleiche energetische Lage wie eine rechtsdrehende Geometrie hat, es jedoch zwischen beiden Formen eine Barriere geben muss. Gleiches gilt für die alternierende Form.



**Abbildung 4.26:** Vergrößerungen der Spektralbereiche aus der Abbildung 4.25 a) um  $S_0$  b) um  $T_1$  und c) um  $S_1$  aus der Abbildung 4.25. Man beachte die relativ einfachen und sehr gut schwingungsaufgelösten Spektren in b) und c) sowie das sehr dichte Spektrum in a). Man beachte zusätzlich die unterschiedlichen Energieskalen zwischen a), b) und c). Erklärungen siehe Text.

Aus den relativ übersichtlichen Laser-Überschallstrahlspektren von p-3P ist bekannt, dass der  $S_1$  planar ist<sup>[MUR82]</sup>. Insbesondere wurden in diesen Spektren auch keine Andeutungen des zweiten helikalen Konformers gefunden. Auch das gemessene Anionen PD-PES Spektrum vom  $S_1$  in Abbildung 4.26c ist gut aufgelöst und relativ übersichtlich. Es besitzt abnehmende Schwingungsintensitäten, wie man es für einen Übergang zwischen zwei Zuständen (hier: Grundzustand des Anions und  $S_1$ -Zustand des neutralen p-3P) erwartet, die sich geometrisch nur wenig unterscheiden. Das beweist eine planare Anionenstruktur, denn ein Geometrieunterschied im Torsionswinkel würde zu sehr engen Schwingungsstrukturen und einer langen Progression führen, was mit dem gezeigten Ergebnis nicht in Einklang zu bringen ist. Eine planare Anionenstruktur wird auch von theoretischen Rechnungen unterstützt<sup>[MAR17]</sup>. Es folgt im Weiteren aus dem Anionen PD-PES Spektrum auch unmittelbar, dass auch der  $T_1$  (Abbildung 4.26b) eine planare Struktur besitzen muss, ebenfalls in Übereinstimmung mit den theoretischen Rechnungen<sup>[MAR17]</sup>. Allein aus diesen Überlegungen und dem Vergleich der Spektren wird deutlich, dass der  $S_0$  des p-3P keine so klar aufgelöste Struktur, wie die in Abbildung 4.26b gezeigten  $T_1$  und  $S_1$ -Zustände, hat und offensichtlich verdreht ist. Insbesondere gibt es eine oder mehrere Progressionen aus sehr niederfrequenten Schwingungen.

**Tabelle 4.7:** Die elektronischen Zustände von p-3P. Die experimentellen Werte entstammen den aufgenommenen Spektren. Alle Angaben in meV.

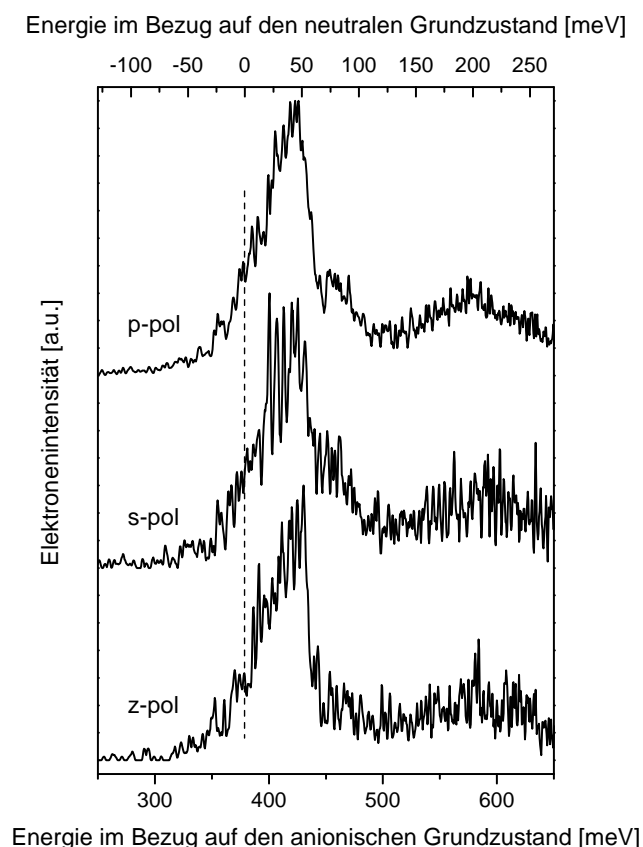
Zustand <sup>a</sup>	Konfiguration <sup>a</sup>	Literatur $\Delta E_{S_0}$		Experimentell	
		Theorie <sup>a</sup>	Experimentell	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$
$S_0$	—	—	390 <sup>b</sup>	—	379
$S_1$ ( $A_u$ )	0,94 H→L	3933	4024 <sup>c</sup> , 3962 <sup>d</sup> , 4900 <sup>f</sup>	4024	4403
$S_2$ ( $B_u$ )	0,49 H-2→L, 0,19 H-4→L	4038	6500 <sup>f</sup>		
$S_3$	—	—	7100 <sup>f</sup>	—	—
$T_1$ ( $A_u$ )	0,91 H→L	2636	2541 <sup>d</sup> , 2529 <sup>e</sup> , 3100 <sup>f</sup>	2598	2978
$T_2$ ( $A_g$ )	0,64 H-1→L	3517	—	3558	3938
$T_3$ ( $B_u$ )	0,43 H-2→L, 0,15 H-4→L	3881	—	3930	4309
$T_4$ ( $A_u$ )	0,21 H→L, 0,14 H-5→L	4042	—		

a: Private Kommunikation [MAR17], b: Gasphase [NAK06], c: Gasphase [MUR82],  
d: Flüssigphase [NIJ00], e: Kristall [MOR80], f: Gasphase [BOR01]

Diese niederenergetischen Schwingungen des  $S_0$  (Abbildung 4.26a) lassen sich qualitativ mit den spektroskopischen Raman-Untersuchungen am Kristall von A. M. Amorim da Costa et al. [AMO97] aus dem Jahr 1997 vergleichen. Die Autoren ordnen diese niederfrequente Schwingungen ( $\leq 160 \text{ cm}^{-1}$ ) Interring-Torsionschwingungen zu. Im Frequenzbereich bis etwa  $800 \text{ cm}^{-1}$  sind demnach auch die *in-plane* und *out-of-plane* Biegeschwingungen zu finden. Im  $S_0$  liegt die Interring-Streckschwingung der Phenylringe zueinander bei etwa  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Es folgt also in Übereinstimmung mit allen vorhergegangenen Informationen, dass der  $S_0$  eine verdrehte Struktur besitzt.

In der Abbildung 4.27 ist nochmals das Anionen PD-PES Spektrum des  $S_0$ -Grundzustands gezeigt. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den  $S_0$ -*origin*, der mit der oben beschriebenen Methode positioniert worden ist. Diesmal soll das Augenmerk auf die unterschiedliche Schwingungsstruktur gelegt werden, die sich ausbildet, wenn das PD mit unterschiedlichen Polaritäten durchgeführt wird. Die Bezeichnung der s- und p-Polaritäten wurde bereits in Kapitel 4.2 erklärt. An dieser Stelle kommt lediglich die zirkulare Polarität (z-pol) hinzu. Auffällig ist bei der Betrachtung des Grundzustandes die dreieckige Form der Einhüllenden des Signals. Diese Form und dieser starke Abfall kann sich ausbilden, wenn die FC-Faktoren zwischen dem planaren Anion und dem Grundzustand kurz oberhalb der Barriere des Doppelminimumpotentials zusammenbrechen. Auffällig ist in diesem Zusammenhang auch der





**Abbildung 4.27:** Vergleich der  $S_0$ -Struktur von p-3P unter dem Einfluss von unterschiedlichen Polaritäten des PD-Lasers. Man beachte die stark unterschiedliche Schwingungsstruktur. p-pol: parallel polarisiertes Laserlicht. s-pol: Senkrecht polarisiertes Licht. c-pol: zirkular polarisiertes Licht. Beide Polaritäten beziehen sich auf die PD-Elektronennachweisrichtung. Nähere Erläuterungen finden sich im Text.

ansteigende Teil der dreieckigen Form. Es ist zunächst ein vergleichsweise flacher Anstieg sichtbar, in dem keine klaren Strukturen zu erkennen sind. Gefolgt wird dieser Anstieg von einem steilen Anstieg mit klaren Schwingungen. Die Schwingungsstrukturen, die mit der senkrechten Polarität aufgenommen worden sind, wurden bereits in der Abbildung 4.26a diskutiert. Es wäre naheliegend zu glauben, dass es sich bei dem flachen Anstieg um heiße Banden eines unzureichend gekühlten Anions handelt. Dem widersprechen jedoch die scharfen Spektren der höheren Zustände, die keine Andeutung von heißen Banden zeigen. Interessanterweise werden die scharfen Strukturen im mittleren Spektrum der Abbildung 4.27 mit der zirkularen Polarität im unteren Spektrum besser sichtbar. Nimmt man an, dass das zirkular polarisierte Licht das zirkulare Konformer besser anregt, so könnte aus diesem Ergebnis auch auf das Vorhandensein zweier Konformere geschlossen werden. Wäre

dies der Fall, dann müsste sich der *origin* des alternierenden Konformers laut theoretischen Rechnungen <sup>[MAR17]</sup> energetisch unter den scharfen Strukturen befinden. Dann würde aber der  $S_1$ -*origin* im Laser-Überschallstrahlspektren von Murakami et al. <sup>[MUR82]</sup> zu niederenergetisch zugeordnet sein. In diesem Spektrum müsste die Position des  $S_1$ -*origins* deshalb angezweifelt werden, da aus energetischen Gründen bei erfolgreicher Kühlung im Überschallstrahl fast nur das alternierende Konformer besetzt sein müsste. Somit würde es sich beim Übergang, der dem  $S_1$ -*origin* zugeordnet wurde um, eine heiße Bande handeln.

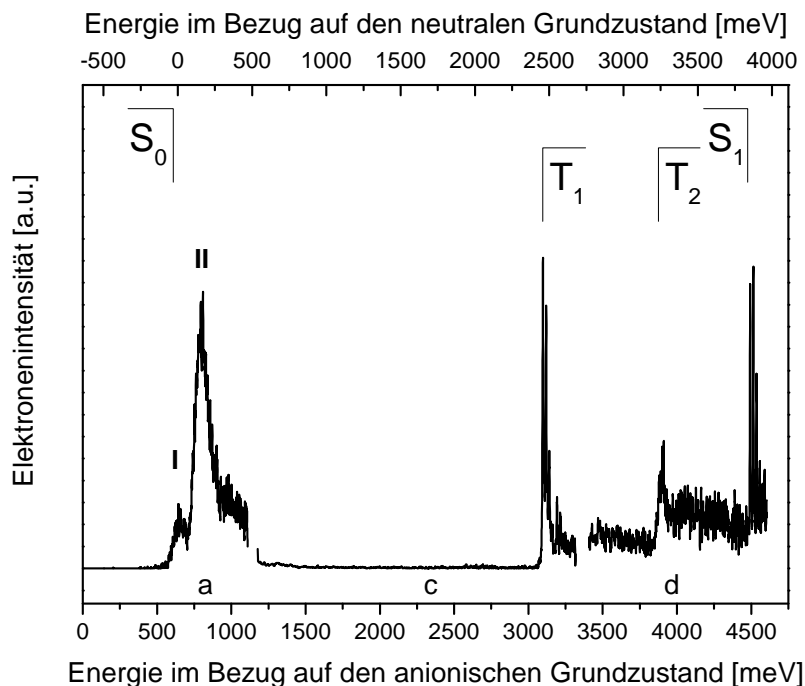
Natürlich könnte man ebenso vermuten, dass es sich um einen Fehler bei der Kalibration des PD-PE-Spektrums handelt. Insbesondere ist dies naheliegend, da die beiden Zustände  $S_1$  und  $S_0$  weit auseinander liegen. Dies ist aber nicht so, da ja verschiedene PD-Wellenlängen verwendet werden. Nur ein Fehler von 40 meV könnte die präsentierten Daten mit denen von Murakami et al. <sup>[MUR82]</sup> in Einklang bringen. Einen so großer Fehler kann ausgeschlossen werden.

Es ist jedoch auch denkbar, dass aus bisher ungeklärten Gründen heiße Banden durch das zirkular polarisierte Licht in der Abbildung 4.27 ausgeblendet werden können. Zu erkennen wäre dieses Phänomen an der Abnahme der Aktivität vor und hinter den scharfen Strukturen beim Vergleich des z-pol Spektrums mit den beiden anderen Polaritäten. Ob diese Anionen PD-PES Spektren vom Grundzustand also Superpositionen der Übergänge vom planaren Anion zu den helikalen und den alternierenden Konformeren sind, lässt sich leider nicht klären. Der Einfluss der Polaritäten des PD-Lasers auf das Spektrum des  $S_0$  von p-3P bedarf in Zukunft weiterer Klärung.

Die in der Tabelle 4.7 aufgelisteten MO-Konfigurationen sind auf die Konfiguration beschränkt, die für die Anionen PD-PES nutzbar sind. Somit kann es vorkommen, dass der stärkste Konfigurationsanteil nicht aufgelistet ist. Beim  $S_2$  und  $T_3$  zum Beispiel handelt es sich bei dem stärksten Konfigurationsanteil jeweils um einen  $H \rightarrow L+1$  bzw.  $H-4 \rightarrow L$  Übergang, sodass dies korrespondierende Singulett-Triplett-Zustände sind.  $S_1$  und  $T_1$  sind beide  $H \rightarrow L$  Übergänge und somit ein weiteres korrespondierendes T/S-Paar. In Tabelle 4.7 fällt der  $T_1$  insofern auf, als dass die experimentellen und theoretischen Werte stark voneinander abweichen. Für gewöhnlich sind die theoretischen Rechnungen systematisch zu klein im Vergleich zu den tatsächlich gemessenen Werten im Gegensatz zum  $T_1$ -Wert. Innerhalb des untersuchten Bereiches ließ sich zudem kein zum  $T_2$  korrespondierender Singulettzustand finden.

### 4.4.2 p-Quaterphenyl (p-4P)

In der Abbildung 4.28 wird das zusammengesetzte Anionen PD-PES Spektrum von p-Quaterphenyl (p-4P) gezeigt. Die Lage des neutralen Grundzustands  $S_0$  bei 620 meV auf der anionischen Energieskala entspricht auch der EA (ansteigende Flanke). Die ersten beiden Triplettzustände liegen 2478 meV bzw. 3260 meV und der  $S_1$  3872 meV über dem  $S_0$ .



**Abbildung 4.28:** Anionen PD-PES Spektrum von p-4P. Zu sehen sind der Grundzustand ( $S_0$ ), die angeregten Triplettzustände ( $T_1$ ,  $T_2$ ), sowie der erste angeregte Singulettzustand ( $S_1$ ). Die breite Struktur des  $S_0$  resultiert vermutlich aus dessen verdrehter Geometrie. Die Tatsache, dass es eine zweite höhere Struktur gibt liegt am Einfluss von indirekten PD-Prozessen. Nähere Erläuterungen siehe Text.

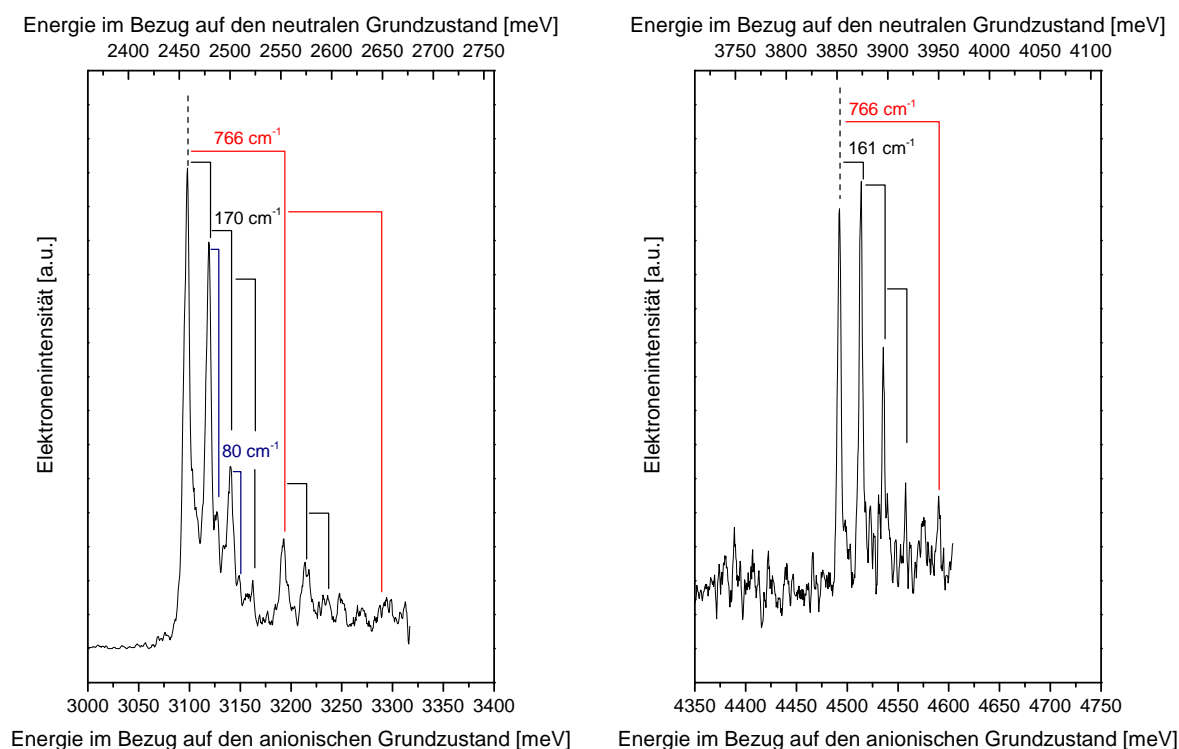
Die Angabe der EA und folglich der anderen neutralen Energiewerte ist ungenau, da der  $S_0$ -Grundzustand des neutralen Moleküls wieder gegenüber dem planaren Anion verdreht ist und die resultierenden FC-Faktoren, sowie die niedrige Schwingungsenergie der Drehschwingung, eine Zuordnung der genauen *origin*-Position verhindern. Die Ermittlung der EA und somit die Positionierung des *origins* des p-4P Grundzustandes wurde deshalb durch den Vergleich mit dem  $S_0$  Spektrum des p-3P getroffen. Es wurde dabei drauf geachtet, dass die Maxima der erkennbaren  $S_0$ -Peaks auf der neutralen Energieskala übereinander liegen. Durch die bereits erläuterte Positionierung des p-3P *origins* ergaben sich so auch für das p-4P sowie p-5P passable  $S_0$ -*origin* Energien. Natürlich ließen die breiten Strukturen, anders wie bei allen anderen untersuchten Molekülen dieser Dissertation,

trotz bester Auswertung keine exakte Positionierung der  $S_0$ -*origins* zu. Es ist somit davon aus zu gehen, dass die Absolutposition auch der anderen Neutralzustände auf der neutralen Energieskala im Anionen PD-PES Spektrum des p-4P fehlerbehaftet sein kann. Der maximale Fehler wird mit  $\pm 10$  meV abgeschätzt.

Auffällig beim  $S_0$  ist das vertauschte Intensitätsverhältnis zwischen den ersten beiden breiten Peaks I und II ( $\Delta E$ :  $1314 \text{ cm}^{-1}$ ) in Abbildung 4.28. In den Anionen PD-PES Ausschnitten (Abbildungen 4.29 und 4.30) sind keine Hinweise auf *hot-bands* zu erkennen, sodass der breite  $S_0$  nicht auf selbige zurückzuführen ist. Vor dem Hintergrund der Anionenabsorptionsspektren<sup>[SHI88]</sup>, die schematisch im Kapitel 4.4 gezeigt wurden, sowie ähnlichen Intensitätsanomalien beim Xanthon<sup>[VOS15]</sup>, ist davon aus zu gehen, dass es sich hierbei um die Folgen von Autodetachment via Anion-Angeregten Zuständen handelt. Jedoch muss das schon beim p-3P (Kapitel 4.4.1) existierende Problem eines Übergangs von einer planaren Anionen zu einer verdrillten  $S_0$ -Struktur zusätzlich vorhanden sein. Zu welchem Anteil, welcher dieser beiden Effekte, also das Autodetachment und der Geometrieunterschied, am ersten Peak des  $S_0$ -Spektrums beteiligt sind, lässt sich nicht sagen. Würde es den Autodetachmentanteil nicht geben, würde man allein wegen des Geometrieunterschieds schon eine breitere Struktur im Anionen PD-PES Spektrum erwarten. Man ist also geneigt die Breite der Peaks I und II auf die Verdrehung zu schieben, aber das vertauschte Intensitätsverhältnis dem Autodetachment zuzurechnen.

Die höheren Zustände stützen durch ihre sehr klare Anionen PD-PES Struktur (Abbildungen 4.29 und 4.30) und gut sichtbar getrennten einzelnen Schwingungen die Idee vom planaren, oder fast planaren Anion, sowie planaren, oder fast planaren höheren Zuständen. Dies wird auch durch theoretischen Strukturrechnungen angeregter Zustände bestätigt<sup>[MAR17]</sup>. In der Tabelle 4.8 sind alle ermittelten Werte in meV aufgeführt.

Unter der Annahme, dass Schwingungsfrequenzen eines Schwingungstyps bei der Vergrößerung eines Moleküls monoton abnehmen, lassen sich die eingezeichneten Schwingungen in den Abbildungen 4.29 und 4.30 gut mit den identifizierten Schwingungen von A. M. Amorim da Costa et al.<sup>[AMO97]</sup> in Deckung bringen. Die Schwingungen des  $S_1$  mit dem Wert von  $161 \text{ cm}^{-1}$  und die Schwingung des  $T_1$  mit dem Wert von  $170 \text{ cm}^{-1}$  sind vermutlich der Drehschwingung zuzuordnen. Insbesondere das Anionen PD-PES Spektrum des  $S_1$  (Abbildung 4.30) ist übersichtlich und so einfach strukturiert, dass eine Existenz von zwei Konformeren im Anion völlig ausgeschlossen werden kann. Beim Vergleich der beiden Spektren von  $T_1$  (Abbildung 4.29) und  $S_1$  (Abbildung 4.30) scheint es, als ob beim Übergang vom Anion zum  $S_1$  eine Drehkoordinate stärker besetzt wird, als beim  $T_1$ . Der  $S_1$ -*origin* ist etwas kleiner als die erste  $161 \text{ cm}^{-1}$ -Schwingung. Beim  $T_1$  hingegen scheinen die C-C-Streckschwingungen (Schwingungen bei  $766 \text{ cm}^{-1}$ ) aktiver zu sein.



**Abbildung 4.29:** Vergrößerung des T<sub>1</sub>-Bereiches aus dem Anionen PD-PES von p-4P aus der Abbildung 4.28.

**Abbildung 4.30:** Vergrößerung des S<sub>1</sub>-Bereiches aus dem Anionen PD-PES von p-4P aus der Abbildung 4.28. Das Intensitätsmuster deutet auf geringe Strukturunterschiede in der Drehkoordinate zwischen dem Anion und dem neutralen S<sub>1</sub> hin. Es gibt keine Indiz auf ein zweites Konformer im Anion oder S<sub>1</sub>. Die Signallbreite beträgt hier 2,6 meV.

In der Tabelle 4.8 sind neben den ermittelten experimentellen Werten, Literaturwerte sowie berechnete Theoriewerte zusammengefasst. Die MO-Konfigurationen zeigen, dass wie schon beim p-3P zuvor, der T<sub>1</sub> und der S<sub>1</sub> durch die intensive H→L Anregung entstehen, also ein korrespondierendes Singulett-Triplett Übergangspaar darstellen. Ein weiteres T/S-Paar sind der T<sub>4</sub> und der S<sub>2</sub>, die jedoch in den gezeigten Anionen PD-PES Spektren nicht gefunden werden können. Wie auch beim p-3P sind in der Tabelle 4.8 nur die im Rahmen der Anionen PD-PES erreichbaren MO-Konfigurationsanteile aufgeführt. Der intensivste Übergangsteil des S<sub>2</sub> ist beispielsweise ein durch die Anionen PD-PES nicht nutzbarer H→L+2 Übergang.

**Tabelle 4.8:** Die elektronischen Zustände von p-4P. Die experimentellen Werte entstammen den aufgenommenen Spektren. Alle Angaben in meV.

Zustand <sup>a</sup>	Konfiguration <sup>a</sup>	Literatur $\Delta E_{S_0}$		Experimentell	
		Theorie <sup>a</sup>	Experimentell	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$
$S_0$	—	—	660 <sup>b</sup>	—	620
$S_1$ (A)	0,93 H→L	3591	3731 <sup>c</sup> , 4600 <sup>d</sup>	3872	4492
$S_2$ (B)	0,44 H-2→L, 0,21 H-4→L	3920	4029 <sup>c</sup> , 6400 <sup>d</sup>		
$S_3$	—	—	7200 <sup>d</sup>		
$T_1$ (A)	0,89 H→L, 0,11 H-6→L	2491	2392 <sup>c</sup> , 2300 <sup>d</sup>	2478	3098
$T_2$ (A)	0,64 H-1→L	3081	—	3260	3880
$T_3$ (A)	0,46 H-6→L, 0,2 H-7→L	3689	—		
$T_4$ (B)	0,38 H-2→L, 0,16 H-4→L	3772	—		
$T_5$ (B)	0,35 H-3→L, 0,2 H-5→L	3920	—		

a: Private Kommunikation [MAR17], b: Gasphase [NAK06],  
c: Flüssigphase [NIJ00], d: Gasphase [BOR01]

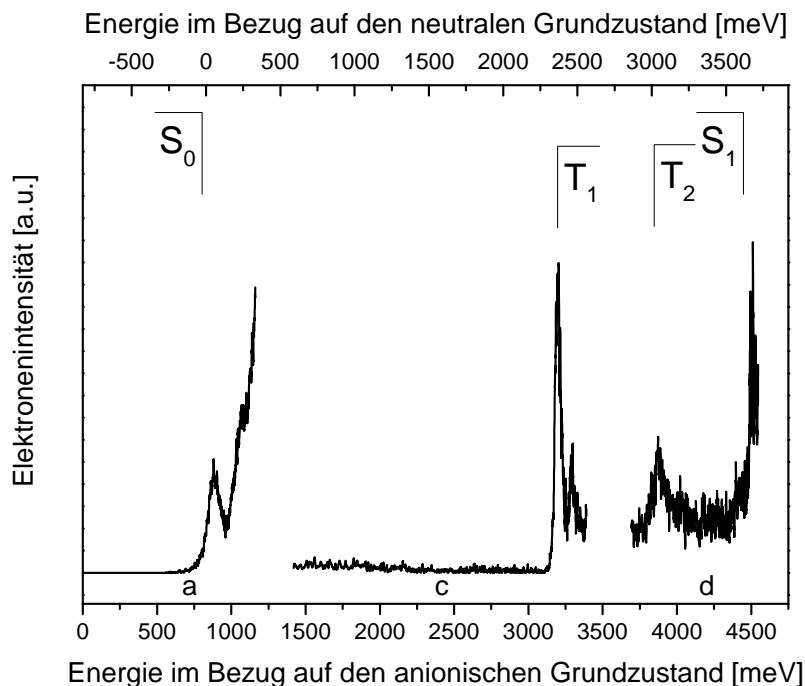
Es ist somit gelungen zu zeigen, dass die elektronischen Zustände des p-4P dem Muster des p-3P folgen. Die aufgelöste Drehschwingung und ihre Intensitäten zeigen minimale Strukturänderungen zwischen Anion und  $T_1$  und  $S_1$ .

#### 4.4.3 p-Quinquephenyl (p-5P)

In der Abbildung 4.31 wird das zusammengesetzte Anionen PD-PES Spektrum von p-Quinquephenyl (p-5P) gezeigt. Gekennzeichnet sind der  $S_0$  bei 840 meV auf der anionischen Energieskala und auf der neutralen Energieskala die ersten beiden Triplettzustände bei 2340 meV und 3038 meV sowie der erste angeregte Singulettzustand bei 3653 meV.

Die exakte Positionierung des  $S_0$  *origins* folgt der p-3P und p-4P-Serie und ist bereits im vorangegangenen Kapitel 4.4.2 thematisiert worden. Natürlich ist davon auszugehen, dass wegen der Unsicherheit in der Lagebestimmung vom  $S_0$  auch die Absolutenergien der anderen neutralen Zustände bezogen auf  $S_0$  fehlerbehaftet sind.

Das Anionen PD-PES Spektrum der  $S_1$ -Region ist in Abbildung 4.33 nochmals gespreizt gezeigt. Das einfache Muster deutet wieder auf ein gut gekühltes Anion ohne *hot-bands* und einen relativ geringen Geometrieunterschied zwischen dem anionischen Grundzustand

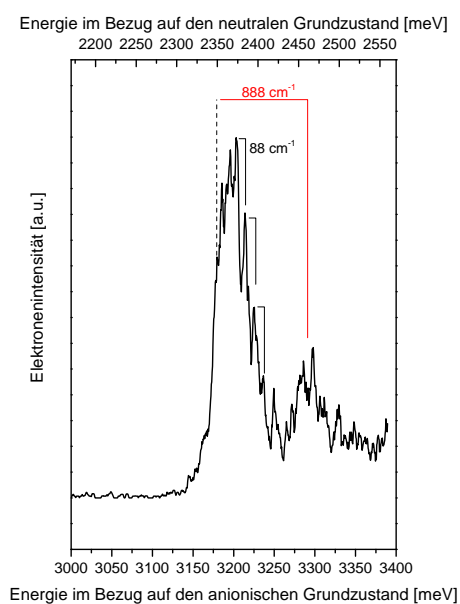


**Abbildung 4.31:** Anionen PD-PES Spektrum von p-5P. Zu sehen sind der Grundzustand ( $S_0$ ), die angeregten Triplettzustände ( $T_1$ ,  $T_2$ ), sowie der erste angeregte Singulettzustand ( $S_1$ ). Erklärungen siehe Text.

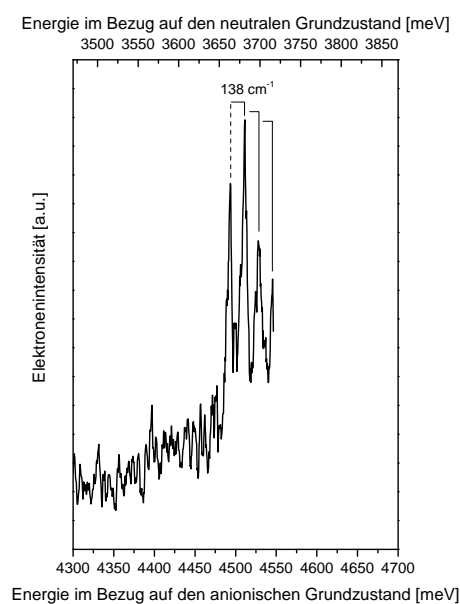
und dem neutralen  $S_1$  Zustand in der Drehkoordinate hin. Die Schwingungsfrequenz des  $S_1$  in der Drehkoordinate folgt der Logik, dass sie mit der Anzahl der Ringe abnimmt (p-3P:  $218\text{ cm}^{-1}$ , p-4P:  $161\text{ cm}^{-1}$ , p-5P:  $138\text{ cm}^{-1}$ ). Die in dieser Ansicht erkennbaren Signale bei  $4330\text{ meV}$  und  $4400\text{ meV}$  auf der anionischen Energieskala sind vermutlich als Schwingungen vom  $T_2$  zu identifizieren.

Der  $S_0$  (Abbildung 4.31) sowie hier auch der  $T_1$  (Abbildung 4.32) könnten ähnlich zum p-4P ihre vibronische Struktur und die lange Progression teilweise oder ganz durch Autodetachment über Anionen-Angeregte Zustände erhalten haben. Wie zu Beginn des Kapitels 4.4 erläutert gibt es keine Absorptionsspektren für das p-5P in der Sammlung von Anionen-Absorptionsspektren<sup>[SHI88]</sup>, doch die bathochrome Verschiebung der Maxima der Absorptionsspektren der p-3P- und p-4P-Anionen lassen für das p-5P-Anion erkennen, dass die PD-Wellenlänge von  $1064\text{ nm}$  vermutlich resonant ist. In der Tabelle 4.9 sind alle ermittelten Werte in meV angegeben.

Die Verbreiterung des  $T_1$  (Abbildung 4.32) könnte auf die Beteiligung von Anionen-Angeregte Zustände zurückgehen, ließe sich aber auch mit Hilfe theoretischer Rechnungen<sup>[MAR17]</sup> auf Geometrieunterschiede zurückführen. Laut diesen Rechnungen sind der Anionengrundzustand sowie der  $S_1$  nahezu planar. Beim  $T_1$  hingegen kommt es zu der Be-



**Abbildung 4.32:** Vergrößerung des  $T_1$ -Bereiches aus dem Anionen PD-PES der Abbildung 4.31. Die Ursache für das komplexe Spektrum wird im Text diskutiert.



**Abbildung 4.33:** Vergrößerung des  $S_1$ -Bereiches aus dem Anionen PD-PES der Abbildung 4.31. Die Auflösung beträgt etwa 3 meV.

sonderheit, dass sich lediglich die drei inneren Phenylringe planar zueinander ausrichten, während die beiden äußeren Phenylringe verdreht zu dieser Ebene stehen. Eine eindeutige abschließende Klärung, warum der  $T_1$  eine so lange Progression und niederenergetische Schwingungen hat, ist momentan nicht möglich. Die gegenüber dem  $S_1$  deutlich abgesetzte Energie der Drehschwingung ( $T_1$ :  $88\text{ cm}^{-1}$ ,  $S_1$ :  $131\text{ cm}^{-1}$ ) kann nicht auf den Effekt von Anionen-Angeregten Zuständen geschoben werden, sondern ist eine inhärente Eigenschaft des  $T_1$  im p-5P.

Eine weitere Besonderheit des  $T_1$  zeigt sich bei Betrachtung der theoretischen Werte aus Tabelle 4.9. Ähnlich zum p-3P ist die theoretische Absolutenergie signifikant höher als die experimentelle. Die theoretischen Werte von  $T_2$  und  $S_1$  des p-5P zeigen aber wie auch alle anderen Werte für p-3P und p-4P wieder eine Abweichung zu geringeren Energien.

Der  $T_2$  zeigt sich im Anionen PD-PES Spektrum, wie auch schon beim p-4P, deutlich breiter als  $T_1$  oder  $S_1$ . Die Ursache hierfür konnte bisher nicht geklärt werden. Die Breite der  $T_2$ -Signale in beiden PE-Spektren von p-4P und p-5P deuten jedoch auf gänzlich unterschiedliche Situationen im Vergleich zu den restlichen Zuständen der beiden Moleküle hin.



Die Zustände  $T_1$  und  $S_1$  sowie  $T_4$  und  $S_2$  besitzen gleiche MO-Konfigurationsanteile (Tabelle 4.9) und sind, wie auch schon beim p-4P, auch beim p-5P korrespondierende Übergangspaare. Wie auch bei den beiden Polyphenylen zuvor sind in der Tabelle 4.9 nur die MO-Konfigurationsanteile angegeben, die für die Anionen PD-PES nutzbar sind.

Die Messungen zeigen, dass auch das p-5P ein überraschend einfaches molekulares System ist, für das sich sogar mit kinetischen Elektronen eine Schwingungsauflösung erreichen lässt.

**Tabelle 4.9:** Die elektronischen Zustände von p-5P. Die experimentellen Werte entstammen den aufgenommenen Spektren. Alle Angaben in meV.

Zustand <sup>a</sup>	Konfiguration <sup>a</sup>	Literatur $\Delta E_{S_0}$		Experimentell	
		Theorie <sup>a</sup>	Experimentell	$\Delta E_{S_0}$	$\Delta E_{D_0}$
$S_0$	—	—	—	—	840
$S_1$ ( $A_u$ )	0,91 H→L	3409	3602 <sup>b</sup>	3653	4493
$S_2$ ( $B_u$ )	0,44 H-3→L, 0,13 H-5→L	3878	3967 <sup>b</sup>		
$S_3$	—	3970	—		—
$T_1$ ( $A_u$ )	0,84 H→L	2608	2318 <sup>b</sup>	2340	3180
$T_2$ ( $A_g$ )	0,63 H-1→L	2877	—	3038	3878
$T_3$ ( $A_u$ )	0,52 H-2→L	3428	—		
$T_4$ ( $B_u$ )	0,38 H-3→L	3725	—		
$T_5$ ( $A_g$ )	0,38 H-8→L, 0,1 H-1→L	3776	—		
$T_6$ ( $B_g$ )	0,34 H-4→L, 0,22 H-6→L	3856	—		

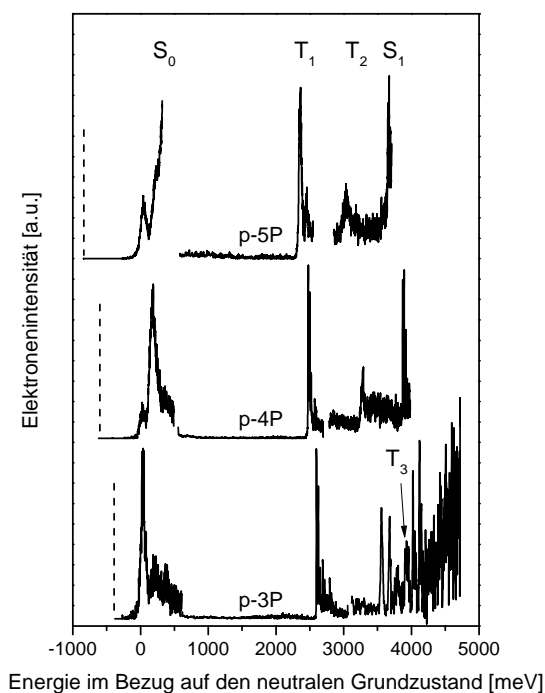
a: Private Kommunikation [MAR17], b: Flüssigphase [NIJ00]

#### 4.4.4 Vergleich der Polyphenyle

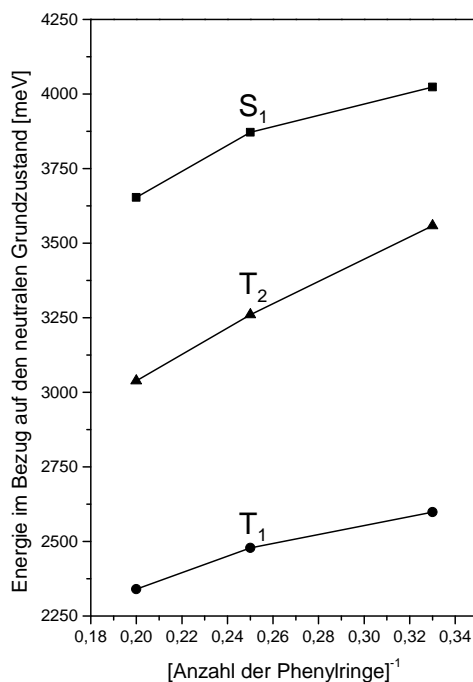
In der Abbildung 4.34 werden die in den Kapiteln zuvor bereits gezeigten Anionen PD-PES Spektren von p-3P, p-4P und p-5P gegenübergestellt. Wie auch schon bei den Acenen wurde eine Auftragung im Bezug zum vermuteten *origin* des neutralen Grundzustand (0 meV) gewählt, um den direkten Vergleich der neutralen Übergangsenergien und Elektronenaffinitäten zu ermöglichen. Die Lage des anionischen Grundzustandes des jeweiligen Polyphenyls ist links vom  $S_0$  als gestrichelte Linie im Spektrum eingezeichnet. Deutlich ist die starke Zunahme der EA mit der Kettenlänge zu erkennen. Im direkten Vergleich fallen neben den sehr breiten  $S_0$ -Strukturen des p-4P und p-5P auch die ungewöhnliche

Verschiebung der  $S_0$ -Intensitäten zur zweiten Schwingungsstruktur auf. Dies liegt an Beiträgen von Autodetachment via Anionen-Angeregter Zustände. Wie erwartet, nehmen mit steigender Kettenlänge die Übergangsenergien der  $T_1$ -,  $T_2$ - und  $S_1$ -Zustände ab, allerdings nur relativ gering.

In der Abbildung 4.35 werden die Verläufe der angeregten Zustände bei zunehmender Molekülgröße gezeigt. Aufgetragen sind die Positionen der Zustände im Bezug auf den neutralen Grundzustand gegen die reziproke Anzahl der Phenylringe. Die resultierenden Kurvenverläufe folgen einem nahezu linearen Zusammenhang. Zusätzlich lässt sich aus diesem Graphen erkennen, dass der  $T_2$  bei den untersuchten Polyphenylen auf nahezu halber Strecke zwischen dem  $T_1$  und dem  $S_1$  liegt. Im Vergleich zu den zuvor untersuchten Acenen (Kapitel 4.3) liegt der  $T_2$  sehr tief und somit weit weg vom  $S_1$ .



**Abbildung 4.34:** Vergleich der Anionen PD-PES Spektren der Polyphenyle. Die gestrichelte Linie zum Beginn jedes Spektrums kennzeichnet die Lage des anionischen Grundzustandes. Man beachte die relativ geringen Verschiebungen der angeregten Zustände. Erläuterungen siehe Text.



**Abbildung 4.35:** Verlauf der Energie der angeregten Zustände der Polyphenyle in Abhängigkeit der reziproken Zahl der Phenylringe. Beachte die ungewöhnlich tiefe Lage des  $T_2$  und seine relativ starke Verschiebung bei Vergrößerung des Moleküls.

Für alle untersuchten Polyphenyle gilt, dass im angeregten Zustand die C-C-Bindung zwischen den Phenylringen einen Doppelbindungscharakter erhält und sich dabei verkürzt<sup>[MAR17]</sup>. Es kommt somit zur Ausbildung einer chinoiden Form und einer Planarisierung und Versteifung des Moleküls.

Die ungewöhnliche Intensitätsverteilung der Grundzustände von p-4P und dann auch p-5P lässt sich mit der Sammlung von Absorptionsspektren von Radikalanionen von T. Shida<sup>[SHI88]</sup> klären (siehe auch Kapitel 4.4). In den Absorptionsspektren der Anionen wird für die Anregungswellenlänge 1064 nm für p-3P keine Absorption gefunden. Deshalb kann man beim p-3P das Doppelminimum im neutralen Grundzustand für die Breite und Komplexität im Anionen PD-PES Spektrum verantwortlich machen. T. Shida findet aber beim p-4P eine Absorption bei 1064 nm. Deshalb kann beim p-4P und davon abgeleitet auch beim p-5P die Verschiebung der Intensität auf das zweite breite Signal mit großer Sicherheit auf Anionen-Angeregte Zustände zurückgeführt werden. Vermutlich gibt es aber zusätzliche auch das Problem, dass der neutrale Grundzustand gegenüber dem planaren Anion eine verdrehte Geometrie besitzt.

Experimentelle Überschallergebnisse von Murakami et al.<sup>[MUR82]</sup> kommen zum Ergebnis, dass die höheren angeregten Zustände des neutralen p-3P planar sind. Die früheren sowie auch aktuelle theoretische Rechnungen<sup>[MAR17]</sup> stützen dies. Die Anionen PD-PES Spektren der Polyphenyle bestätigen diese Ergebnisse in so fern, als dass die Geometrieänderung zwischen dem Anion und den höheren Zuständen so klein ist, um nur kurze Schwingungsprogressionen in einer oder bestenfalls zwei Schwingungen zuzulassen. Insbesondere gibt es in diesen Spektren keine Andeutungen von verschiedenen Konformeren. Die Geometrieänderung vom Anion zum neutralen  $S_0$ -Grundzustand hingegen ist für p-3P so groß, sodass die erhaltenen Spektren strukturlos und breit erscheinen. Wie erwartet ist ein Teil dieser Verbreiterung auch im p-4P und p-5P vorhanden, aber vom Einfluss von Autodetachment via Anionen-Angeregter Zustände überlagert. Nur aus den theoretischen Rechnungen kann abgeleitet werden, dass die Komplexität in den niederfrequenten Moden wohl auch auf eine Geometrieänderung von  $D_0$  zu  $S_0$  zurückgeht. Die Breite des  $T_1$  beim p-5P ist laut theoretischen Rechnungen der starken Geometrieänderung zwischen der fast planaren Anionengeometrie und der an den äußeren Phenylringen verdrehter  $T_1$ -Geometrie geschuldet. Das Anionenabsorptionsspektrum<sup>[SHI88]</sup> zeigt keine Resonanz mit der PD-Wellenlänge von 355 nm, sodass die von der Theorie<sup>[MAR17]</sup> vorgeschlagene Erklärung an Plausibilität gewinnt. Die Schwingungsfrequenz des  $S_1$  in der Drehkoordinate folgt der Logik, dass sie mit der Anzahl der Ringe abnimmt (p-3P:  $218 \text{ cm}^{-1}$ , p-4P:  $161 \text{ cm}^{-1}$ , p-5P:  $138 \text{ cm}^{-1}$ ).

Eine weitere Besonderheit sind die Unstimmigkeiten zwischen den theoretischen Rechnungen und den experimentellen Werten. Tendenziell sind die theoretischen Werte immer zu

tief ( $\Delta E$ : -50 meV bis -300 meV). beim p-3P und p-5P. Während für das p-4P die Abweichung der Rechnungen zu den experimentellen Ergebnissen für die Position des  $T_1$  gering ausfiel ( $\Delta E$ : +13 meV), weichten diese bei den anderen beiden Polyphenylen stark ab ( $\Delta E_{\text{p-3P}}$ : +38 meV,  $\Delta E_{\text{p-5P}}$ : +268 meV). Über diesen „selektiven“ Fehler, der nur beim  $T_1$  auftritt könnte man nur spekulieren. Auf jeden Fall sollte diesem Effekt nachgegangen werden.

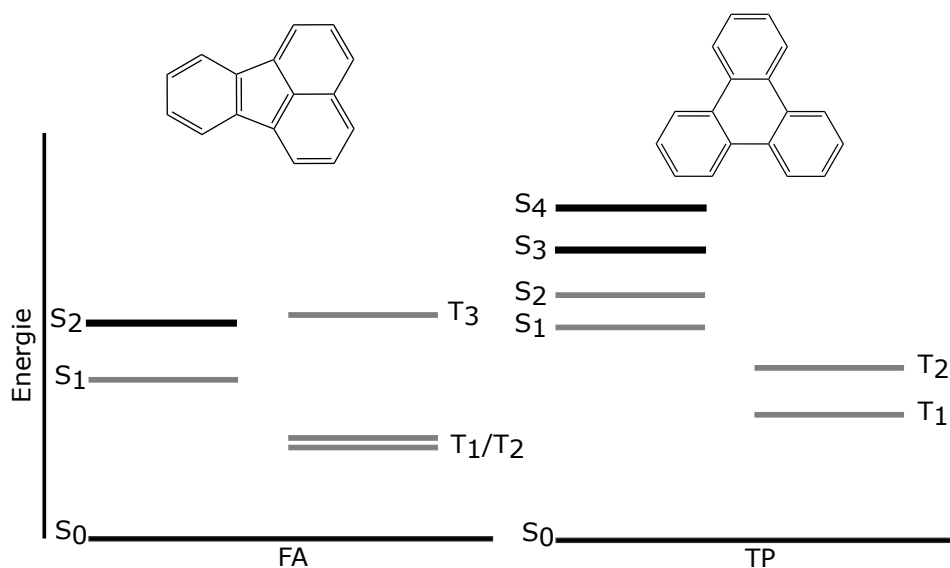
Die Polyphenyle und deren Derivate werden seit langer Zeit als Laserfarbstoffe eingesetzt<sup>[BRA00]</sup>. Seitengruppenmodifikationen der linearen Polyphenyl-Laserfarbstoffe sollen dabei eine minimale Modulation der Absorptions- und Emissionswellenlänge erreichen. Ziel ist es den Absorptions- und Emissionsbereich so zu verschieben, dass alle Wellenlängenbereiche abgedeckt werden können. Eine weitere Funktion der Seitenketten ist es vermutlich die Lösungseigenschaften zu beeinflussen. Dadurch soll vor Allem die Aggregatbildung im Lösungsmittel unterbunden werden, um exzitonische Effekte zu vermeiden. Solche exzitonischen Effekte konnten beim p-3P gezeigt werden, nachdem dieses im  $\gamma$ -Cyclodextrin eingeschlossen wurde<sup>[PIS99]</sup>.

## 4.5 Vergleich der untersuchten Moleküle

Dieses Kapitel soll einerseits eine kurze Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse aller hier untersuchten Moleküle darstellen und andererseits Quervergleiche zwischen diesen herstellen. Insbesondere wird versucht die bekannte Photophysik der Moleküle aus dem subtilen Zusammenspiel zwischen der energetischen Lage der einzelnen Singulett- und Triplettzustände und den strahlenden und strahlungslosen Prozessen zwischen ihnen abzuleiten. Dieses Zusammenspiel entscheidet, welche Prozesse nach einer Anregung des neutralen Moleküls bevorzugt ablaufen.

### Gegenüberstellung von Fluoranthen (FA) und Triphenylen (TP)

Nimmt man die Fluoreszenz als eine wichtige Eigenschaft einer Substanz für eine industrielle Anwendung, dann zeigt sich, dass Fluoranthen (FA) und Triphenylen (TP) nicht als Fluorophore geeignet sind. Aus bisherigen Untersuchungen ist bekannt, dass das FA einen sehr schwachen  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang hat ( $f_{FA}: 0,014$  <sup>[MIC69]</sup>). Der  $S_2$  ist im Gegensatz dazu sehr intensiv ( $f_{FA}: 0,52$  <sup>[MIC69]</sup>). Beim TP stößt man auf die Besonderheit, dass es sich nicht nur beim  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang um einen aus Symmetriegründen verbotenen Übergang handelt ( $f_{TP}: 9,5 \times 10^{-5}$  <sup>[CHO86]</sup>), sondern auch zusätzlich noch beim  $S_2$  ( $f_{TP}: 1,0 \times 10^{-5}$  <sup>[CHO86]</sup>). In der Abbildung 4.36 werden schematisch die zuvor experimentell bestimmten Zustände beider Moleküle gegenübergestellt. Dabei sollen die Farbgebung und die Strichstärke der einzelnen Zustände die Intensität der Übergänge vom  $S_0$ -Grundzustand aus wiedergeben. Graue Balken sind demnach einem schwachen bzw. verbotenen Übergang zuzuordnen. In beiden Fällen sind die eben erwähnten  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergänge mit grauen Balken versehen. Damit ist offenkundig, dass in beiden Molekülen nach einer Population des  $S_1$  nur eine sehr schwache Fluoreszenz zu erwarten ist. Versucht man die sehr schwache Fluoreszenz des FA mit dem Schema in Abbildung 4.36 zu korrelieren, so versteht man, woher die doppelte Fluoreszenz aus  $S_1$  und  $S_2$  herkommt. Wird das FA in den  $S_2$  angeregt, so kann dieser fluoreszieren, oder die Energie über IC in den  $S_1$  abgegeben. Da der  $S_1$  jedoch einen sehr schwachen Übergangsmoment zum Grundzustand hat, kann die Energie nur sehr langsam über eine  $S_1$ -Fluoreszenz abgegeben werden. Da andere Konkurrenzprozesse offensichtlich unwahrscheinlich sind, ist der  $S_1$  relativ langlebig (40 ns) und theoretisch, wie vorgeschlagen <sup>[PHI76]</sup>, ein IC zurück in den  $S_2$  ist möglich. Dieses Szenario ist aber angesichts des gefundenen  $S_1$ - $S_2$  Abstandes (430 meV) unplausibel. Eine Rückkonversion aus den hohen Schwingungszuständen in den *origin* des  $S_2$  wäre selbst bei Raumtemperatur



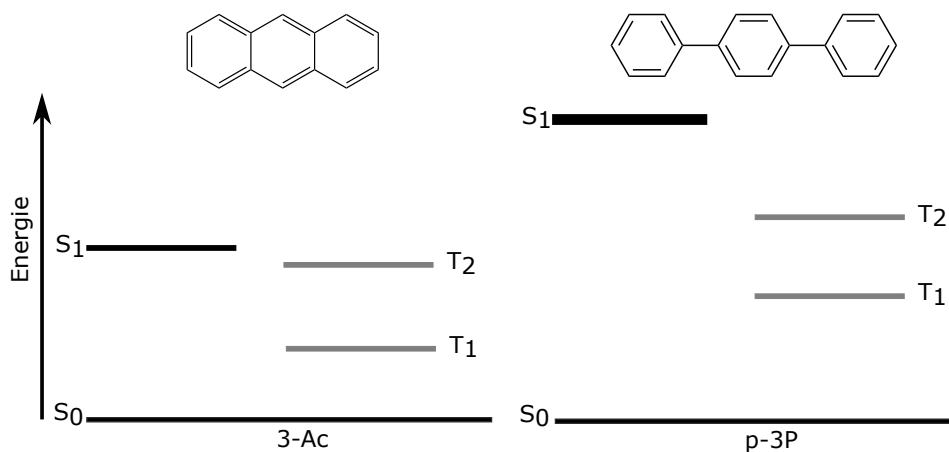
**Abbildung 4.36:** Schematische Darstellung der energetischen Positionen elektronischer Zustände von Fluoranthren (FA) und Triphenylen (TP). Die Strichstärke und Farbe (schwarz: groß, grau: klein) kodieren die Übergangsmomente vom  $S_0$  aus. Für weitere Erläuterungen siehe Text.

aus Gründen der theoretischen Besetzung ( $kT_{300K} = 25 \text{ meV}$ ), aber auch aus Gründen der höheren Schwingungszustandsdichte im  $S_1$ -Bereich, der isoenergetisch zum  $S_2$  ist, extrem unplausibel. Ein anderes Szenario könnte aber zu einer gleichen Beobachtung, nämlich zu einer zur  $S_1$ - $S_0$ -Fluoreszenz leicht blau-verschobenen, langlebigen Fluoreszenz führen. Durch VR könnte die Energie im  $S_1$  zu Schwingungen fluktuieren, die durch „*intensity borrowing*“ vom  $S_2$  Fluoreszenzübergangsmoment gewinnen. Dieses Szenario bräuchte nicht einen sehr unwahrscheinlichen Rücktransfer auf den viel höher liegenden  $S_2$  sondern nur in solche  $S_1$ -Schwingungen unter dem  $S_2$ , die bereits gut ankoppeln (Herzberg-Teller-Kopplungen) und so Fluoreszenzintensität gewinnen. Beide Szenarien sind mit den Beobachtungen von Philen und Hedges<sup>[PHI76]</sup> in Einklang.

Aus der Abbildung 4.36 geht ebenso hervor, dass in beiden Molekülen die relative Lage des  $T_2$  zum jeweiligen  $S_1$  unterschiedlich ist. Beim FA wird die strahlungslose Energieabfuhr durch ISC aus dem  $S_1$  zum  $T_2$  und weiter durch IC zum  $T_1$  hin offensichtlich durch das große *energy gap* gemäß der Formel von R. Englman und J. Jortner<sup>[ENG70]</sup> verhindert. Beim TP hingegen ist es möglich die Energie aus dem vom  $S_0$  aus verbotenen  $S_1$  vermutlich über den nah liegenden  $T_2$  effizient abzuführen, welches die gefundene hohe ISC-Rate in Lösung erklären würde ( $\Phi_{ISC} = 0,95 \pm 0,05$ <sup>[LAM65]</sup>).

## Gegenüberstellung von Anthracen (3-Ac) und p-Terphenyl (p-3P)

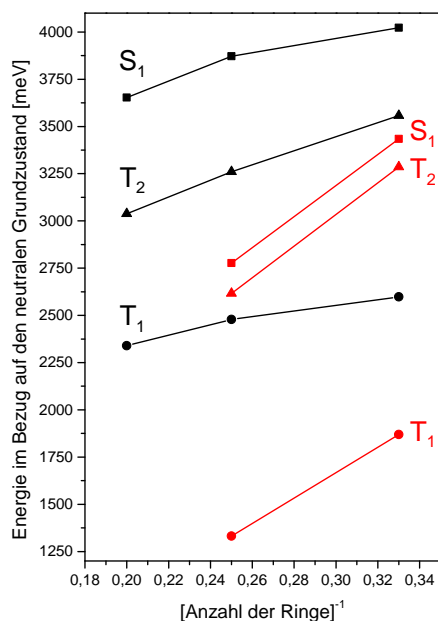
Eine ähnliche Gegenüberstellung kann ebenso für die Acene und Polyphenyle getroffen werden. Beide Molekülgruppen unterscheiden sich in erster Linie durch die strukturelle Anordnung ihrer Phenylringe. Bei den Acenen sind diese aneinander aniliert während bei den Polyphenylen diese durch eine C-C Bindung auf Distanz zueinander gehalten sind. Dadurch kommt es, dass das p-Terphenyl (p-3P) bei gleicher Ringzahl viel mehr Atome hat ( $C_{18}H_{14}$ ) als das Anthracen (3-Ac) ( $C_{14}H_{10}$ ). Die Abbildung 4.37 zeigt das schematische Muster der Lage der einzelnen elektronischen Zustände von 3-Ac und p-3P.



**Abbildung 4.37:** Schematische Darstellung der energetischen Positionen elektronischer Zustände von 3-Ac und p-3P. Die Strichstärke und Farbe (schwarz: groß, grau: klein) kodieren die Übergangsmomente vom  $S_0$  aus. Für Erläuterungen siehe Text.

Wie in den Schemata der elektronischen Zustände in der Abbildung 4.37 gezeigt, ist in beiden Molekülklassen jeweils der Übergang vom  $S_0$  zum ersten Singulettzustand erlaubt. Es fällt direkt auf, dass die  $S_1$  Position im direkten Vergleich drastisch unterschiedlich ausfällt. Unter der Beachtung, dass das p-3P eigentlich das größere Molekül von beiden ist und mehr Doppelbindungen aufweist, sollte sein  $S_1$  im Vergleich zum 3-Ac eigentlich tiefer liegen (nach dem „Teilchen im Kasten“-Modell). Gleichzeitig fällt in beiden Molekülen die ebenso stark unterschiedliche relative Position des  $T_2$  zum jeweiligen  $S_1$  auf. Beim 3-Ac liegt der zweite angeregte Triplettzustand fast isoenergetisch zum  $S_1$  während beim p-3P dieser Abstand deutlich größer ausfällt. Hier liegt der  $T_2$  nahezu auf halber Strecke zwischen  $T_1$  und  $S_1$ . Als Folge kann bei 3-Ac der sehr nah liegende  $T_2$  die Fluoreszenz durch ISC teilweise unterbinden <sup>[FUK88]</sup>, sodass Quantenausbeuten von lediglich etwa 0,25 <sup>[FSC76, END08]</sup> in Lösungen gefunden wurden. Im p-3P liegt der  $T_2$  deutlich tiefer und

die Fluoreszenzquantenausbeute beträgt in Lösung 0,93<sup>[BIR70]</sup>. Interessanterweise unterscheiden sich auch die  $S_0/S_1$ -Übergangsmomente stark voneinander ( $f_{p-3P}$ : 1,099<sup>[MAR17]</sup>,  $f_{3-Ac}$ : 0,12<sup>[MAR08]</sup>).



**Abbildung 4.38:** Direkter Vergleich der energetischen Lage der elektronischen Zustände der p-nP's (schwarz) und der Acene (rot) in Abhängigkeit der reziproken Ringanzahl. Man beachte die relativ flache Steigung der Zustände der p-nP's im Vergleich zu den steilen Verläufen der Acene. Nähere Erläuterungen siehe Text.

Der direkte Vergleich der energetischen Lage der elektronischen Zustände in Abhängigkeit der reziproken Ringanzahl beider Molekülklassen ist der Abbildung 4.38 zu sehen (siehe auch Kapitel 4.3.3 und 4.4.4). Zu erkennen sind in dieser direkten Darstellung nochmals die stark unterschiedlichen energetischen Lagen der elektronischen Zustände der Moleküle. Die Zustände der p-nP's liegen im Vergleich zu den Acenen trotz ihrer höheren Atomanzahl deutlich höher. Gleichzeitig fallen auch die unterschiedlichen Steigungen der Geraden auf. Während die Lage der Zustände bei den p-nP's eher flach mit der Molekülgröße abnimmt, verschiebt es die Zustände bei den Acenen drastisch herunter. Offensichtlich erfahren die Acene durch die Annulierung eine viel stärkere Stabilisierung als die p-nP's. In letzteren sind im  $S_0$  einerseits die Doppelbindungen festgelegt und andererseits offensichtlich die Ringe nur relativ schwach gekoppelt. Ein Zusammenhang mit den erwähnten Übergangsmomenten ist jedoch unklar.



## Auswirkungen der Struktur auf die Fluoreszenzeigenschaften

Unter Beachtung der Unterschiede in der chemischen Struktur und dem Schema der elektronischen Zustände zwischen den Acenen und Polyphenylen kann die Frage gestellt werden, was einen guten Laserfarbstoff ausmachen sollte. Es fällt auf, dass eine hohe Flexibilität im neutralen Molekül nicht zwingend einen Nachteil für besonders gute Fluoreszenzeigenschaften bedeutet. Imamura und Hoffmann<sup>[IMA68]</sup> haben 1968 diesbezüglich die folgenden Hypothesen für den Fall aufgestellt, dass zwei gleiche  $\pi$ -Systeme über eine Einfachbindung miteinander verbunden sind. Die Geometrie des neutralen Moleküls im Grund- sowie angeregten Zustand hängt von der Anzahl  $q$  der im einzelnen  $\pi$ -System erhaltenen  $\pi$ -Elektronen ab. Das bedeutet z.B. also für ein Biphenyl, dass jeder einzelne Phenylring 6  $\pi$ -Elektronen mitbringt. Folgt die Anzahl der Elektronen der Gleichung  $q = 4n + 2$ , dann sollte der neutrale Grundzustand verdreht und der angeregte planar sein. Bei  $q = 4n$  sind sowohl der Grund- wie auch der angeregte Zustand aller Voraussicht nach planar. Bei ungerader Elektronenanzahl sollte der Grundzustand weiterhin laut Imamura und Hoffmann planar und der angeregte Zustand verdreht sein. Die Erkenntnisse aus dieser Veröffentlichung können im Bezug auf die untersuchten Polyphenyle mit Hilfe der aktuellen theoretischen Rechnungen<sup>[MAR17]</sup> bestätigt werden. Die Polyphenyle sind im  $S_0$ -Grundzustand nicht planar und im  $S_1$  planar. Die Planarität der angeregten Zustände kann durch die scharfen und übersichtlichen Muster in den hier präsentierten Anionen PD-PES Spektren der p-Polyphenyle gezeigt werden. Aufgrund dieser Geometrieunterschiede zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand besitzen die Polyphenyle sehr breite Absorptions- und Emissionsspektren<sup>[NIJ00]</sup>. In der Theorie überlappen normalerweise Absorptions- und Emissionsspektren um den *origin* des  $S_1$  und die Spiegelung des Absorptionsspektrums erzeugt das Emissionsspektrum. Da in den p-nP's nach Photoanregung und Stoßrelaxation zum linearen  $S_1$ -*origin* die Emission von dort aus in höhere Schwingungszustände des verdrehten Grundzustandes erfolgt, gibt es hier ein großes *gap* zwischen Absorption und Emission<sup>[NIJ00]</sup>. Dieser geringe Überlapp ist jedoch maßgeblich für das Einsatzgebiet als Laserfarbstoff, um eine Reabsorption der emittierten Laserstrahlung durch den Farbstoff selbst zu vermeiden. Zur starken  $S_0/S_1$  Geometrieänderung in der Drehkoordinate trägt nach den Rechnungen von Prof. Dr. Ch. Marian<sup>[MAR17]</sup> auch die Interring-Streckschwingung der Phenylringe bei. In den angeregten Zuständen besitzt die ringverbindende C-C-Bindung Doppelbindungscharakter. Im  $S_0$  hat diese Bindung nur einen Einfachbindungscharakter, sodass man auch in dieser C-C-Schwingung, sowohl in Absorption wie auch in Emission, eine längere Progression erwartet wird. Dass

diese im Absorptionsspektrum nicht beobachtet wird liegt vermutlich daran, dass sie von der Progression der Drehschwingung ausgeschmiert wird. Bei all diesen Betrachtungen darf nicht vergessen werden, dass die Planarität der höheren Zustände bei großen Molekülen keine Selbstverständlichkeit ist. Eine planare Erweiterung des  $\pi$ -Systems, wie es beim Übergang von p-3P zu p-5P der Fall ist, steht immer in Konkurrenz zur womöglich energetisch günstigeren Variante, bei der die Planarität zugunsten einer geringen sterischen Wasserstoff-Abstoßung aufgegeben wird und ein Verdrillen einsetzt. Nach dem „Teilchen im Kasten“-Modell geht der Energiegewinn für das Molekül durch das aufrechterhalten des planaren  $\pi$ -Systems mit dem reziproken Quadrat der Moleküllänge einher. Die sterischen Hinderungen der Wasserstoffe hingegen skalieren nahezu linear mit der Verlängerung des molekularen Systems. Aus dieser einfachen Betrachtung heraus ist klar, dass im Widerstreit „Planarisierung des  $\pi$ -Systems“ versus „sterische Hinderung“ ab einer gewissen Länge des  $\pi$ -Systems die sterischen Hinderungen überwiegen werden. Es sieht so aus, als ob dies beim  $T_1$ -Zustand des p-5P der Fall ist.

Vergleicht man weiterhin die Lebensdauern der Singulettzustände zwischen 3-Ac und p-3P, dann stellt man fest, dass die  $S_1$ -Lebensdauer von p-3P mit etwa  $1,19 \text{ ns}^{[\text{NIJ00}]}$  viel kürzer ist als die von 3-Ac mit  $4,9 \text{ ns}^{[\text{VAL02}]}$ . Die Lebensdauer eines Zustandes berechnet dabei sich aus der reziproken Summe der Ratenkonstanten aller strahlenden und nicht strahlenden Prozesse, die diesen Zustand depopulieren können (Formel 4.1).

$$\tau = \frac{1}{\sum k_s + \sum k_{ns}} \quad (4.1)$$

$\tau$ : Lebensdauer des elektronischen Zustandes,  $k_s$ : Rate des strahlenden Prozesses,  $k_{ns}$ : Rate des nicht-strahlenden Prozesses

Allgemein lässt sich formulieren, dass eine kurze Lebensdauer eines beliebigen  $S_1$ -Zustandes und eine gleichzeitige hohe Fluoreszenzquantenausbeute nur erklärbar sind, wenn die strahlungslosen Prozesse kaum bis gar keine Rolle spielen und die strahlende Rate sehr groß ist. Dem entgegen stehen die Kombination aus langer  $S_1$ -Lebensdauer mit niedriger Fluoreszenzquantenausbeute, die mit hoher Wahrscheinlichkeit viele strahlungslose Prozesse begünstigt. Die Kombination aus langer  $S_1$ -Lebensdauer mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute ist ebenfalls für manche Moleküle gefunden worden. Enthält das Molekül aber Schweratome (Metalle), so kann die Lichtemission durchaus eine Phosphoreszenz oder eine Kombination aus Fluoreszenz und Phosphoreszenz sein kann. Die Erklärung der Kombination „kurze  $S_1$ -Lebensdauer“ mit „hohe Quantenausbeute“ erklärt sich in p-nP insbesondere aus den hohen  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangsmomenten. Warum diese im  $S_1$  der p-nP <sup>[MAR17]</sup> viel hö-

her ( $f_{p-3P}$ : 1,099,  $f_{p-4P}$ : 1,599,  $f_{p-5P}$ : 2,048) sind als in den Acenen<sup>[MAR08]</sup> ( $f_{3-Ac}$ : 0,1279,  $f_{4-Ac}$ : 0,1111) ist außer der Tatsache, dass in den Acenen die  $S_1$  Zustände auch etwas Doppelanregungscharakter bekommen, nicht erklärbar und noch unverstanden.

## Fazit

Es kann somit festgehalten werden, dass sich ein Molekül durch einen verdrehten Grundzustand mit einer starren, planaren Geometrie im  $S_1$  ein guter und effizienter Laserfarbstoff sein kann. Durch diese Geometrieänderung kann eine möglichst breite Absorption und Emission ermöglicht werden, ohne die Reabsorption effizient werden zu lassen. Hier spielt die Tatsache, dass im  $S_1$  die Bindung zwischen den Phenylringen der p-nPs Doppelbindungscharakter bekommt und es zur Ausbildung einer chinoiden Form kommt eine wichtige Rolle<sup>[MAR17]</sup>. Eine umgekehrte Situation, nämlich ein flexibler  $S_1$  mit oder ohne Doppelminimum und ein planarer  $S_0$  könnte einen konischen Schnitt des breiten  $S_1$ -Doppelminimum-Potentials mit dem Grundzustandspotential erzeugen, oder zumindest durch die verschobenen Potentiale von  $S_0$  und  $S_1$  eine große strahlungslose IC-Rate provozieren.

Die breite Absorption und eine breite sowie effiziente Emission sind essenziell für einen guten Laserfarbstoff, jedoch nicht ausreichend. Wichtig ist auch dabei, dass beide Wellenlängenbereiche eine gewisse Lücke zueinander aufweisen, um eine Reabsorption des emittierten Lichtes in umgebenden Chromophormolekülen zu vermeiden. Die bisher bekannten Gasphasenspektren der p-nP's weisen eindeutig auf eine Beteiligung der Drehschwingung bei dieser Rotverschiebung hin.

Elektronischen Zustände, die einen strahlungslosen Prozess begünstigen würden, müssen zusätzlich energetisch weit genug weg liegen (z.B.  $T_2$ ), um strahlungslose Prozesse zu unwahrscheinlicher zu machen und dadurch eine effiziente Fluoreszenzquantenausbeute zu gewährleisten.

Ein weiterer Punkt, der unterbunden sein muss, ist eine mögliche Isomerisierung im angeregten Zustand, wie sie beim trans-Stilben (t-St) vorkommt. Dieser Schritt ist es, der beim t-St die Quantenausbeute von 0,05 erklärt<sup>[SHA71]</sup>. Wird hingegen die Isomerisierung durch eine Versteifung des Moleküls verhindert, so steigt die Quantenausbeute rapide auf nahezu 1<sup>[SAL68]</sup>. Bezieht man die längeren Diphenylpolyene<sup>[VOG11]</sup>, oder auch Polyene, mit in diese Betrachtung ein, dann lässt sich erkennen, dass auch diese Molekülklasse also Laserfarbstoff und effizienter Fluorophor ungeeignet sind. Zwar gibt es bei ihnen im angeregten Zustand, ähnlich wie bei den p-nP's, eine „Wanderung“ der Doppelbindung im Vergleich zum Grundzustand, jedoch ändert diese „Wanderung“ nichts an der Flexibilität der Po-

lyene. Im Gegensatz dazu versteifen die p-nP's bei dieser „Wanderung“ der Doppelbindung. Bei den Diphenylpolyenen kommt noch hinzu, dass im  $S_1$  relativ schnell, und zwar schon beim all-trans-1,4-Diphenyl-1,3-butadien, der Anteil der doppelten Anregung überwiegt. Dies führt dazu, dass der  $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang neben den sehr geringen Oszillatorstärken zu einem verbotenen Übergang wird<sup>[VOG11]</sup>.

Die p-Polyphenyle besitzen also ein Alleinstellungsmerkmal insofern, als dass sie alle wichtigen Eigenschaften, die für einen guten Laserfarbstoff nötig sind, besitzen. Das mag auch erklären, dass ein p-4P-Derivat der erste UV-Farbstoff war mit dem ein Farbstofflaser betrieben werden konnte<sup>[HÜF80]</sup>.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es die energetische Lage von bevorzugt solchen elektronischen Zuständen zu untersuchen, deren Lage bisher entweder gar nicht, oder sehr ungenau bekannt war, oder deren experimenteller Nachweis in Frage gestellt werden musste. Besonders interessant sind aus der Sicht der Anionen PD-PES Triplettzustände und übergangsverbotene Singulettzustände. Diese sind, auch wenn sie auch oft für klassische spektroskopische Methoden verborgen blieben, häufig an photochemischen und photophysikalischen Prozessen beteiligt und deshalb für die Erklärung der Photophysik und der Photochemie der Moleküle von großer Bedeutung. Es besteht nach der Durchführung dieser Arbeit die Hoffnung, durch den Vergleich der Relativlagen der elektronischen Zustände in verschiedenen Molekülen und Molekültypen, Muster zu erkennen, die erklären warum manche Moleküle sehr gut fluoreszieren und andere gar nicht.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden:

- sieben polyzyklische Verbindungen mit Hilfe der Anionen-Photodetachment Photoelektronenspektroskopie (Anionen PD-PES) und der Gasphasen UV-Vis Spektroskopie untersucht und ihre Spektren interpretiert,
- Zahlreiche Bachelor- und Masterarbeiten betreut und deutliche Verbesserungen apparativer Natur getestet bzw. neu aufgebaut.

## Untersuchungen an molekularen Systemen

Bei den im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Substanzen handelte es sich um Fluoranthren (FA), Triphenylen (TP), Anthracen (3-Ac), Tetracen (4-Ac), p-Terphenyl (p-3P), p-Quaterphenyl (p-4P) und p-Quinquephenyl (p-5P).

Mit beiden verwendeten Methoden zusammen, der Anionen PD-PES und der Gasphasen UV-Vis Spektroskopie, konnten unter anderem sehr schnell Tripletzustände identifiziert werden. Mit den experimentellen und den theoretischen Ergebnissen durch den Lehrstuhl unter der Leitung von Prof. Dr. Ch. Marian<sup>[MAR17]</sup> konnten nicht nur die Zustände eindeutig identifiziert werden, sondern es konnte auch bestätigt werden, dass die energetische Lage korrespondierender elektronischer Zustände zueinander stark mit dem Überlappen der am Übergang beteiligten Wellenfunktionen korreliert. Zusätzlich konnten einige elektronische Zustände, die für herkömmliche spektroskopische Untersuchungen übergangsverboten sind, erstmalig in der Gasphase sichtbar gemacht und energetisch lokalisiert werden. Der Einfluss von Anionen-Angeregten Zuständen auf die Anionen PD-PES konnte an Hand von bestehender Literatur weitgehend geklärt werden. Diese Aspekte konnten in die Interpretation der erhaltenen Anionen PD-PES Spektren mit einfließen.

- Vergleicht man das nicht-alternierende FA mit dem all-benzenoiden TP, so lässt sich erkennen, dass die Abstände der elektronischen Zustände beim FA Lücken aufweisen bzw. Häufungen zeigen. Beide Moleküle haben sehr schwache bzw. verbotene  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergänge ( $f_{FA}$ : 0,014<sup>[MIC69]</sup>,  $f_{TP}$ :  $9,5 \times 10^{-5}$ <sup>[CHO86]</sup>). Beim TP kommt noch ein zusätzlicher symmetrieverbotener  $S_2$  hinzu ( $f_{TP}$ :  $1,0 \times 10^{-5}$ <sup>[CHO86]</sup>). Die Positionen der übergangsverbotenen  $S_1$ - und  $S_2$ -Übergänge konnten für das TP in der Gasphase eindeutig angegeben werden. Der für die klassische Spektroskopie doppelt verbotene  $T_1$  Zustand konnte mit der Anionen PD-PES klar gesehen werden. Während beim FA die ersten beiden Triplets sehr dicht beieinander ( $\Delta E_{T_1 T_2}$  338  $\text{cm}^{-1}$ ) liegen, befindet sich der  $S_1$ -Zustand erst 759 meV oberhalb. Beim TP hingegen sind die einzelnen elektronischen Zustände relativ gleichmäßig verteilt, sodass der  $T_2$  auf etwa 63 % der Strecke zwischen  $T_1$  und  $S_1$  liegt. Durch diese unterschiedlichen  $T_2$ -Positionen sind vermutlich die Fluoreszenzeigenschaften der beiden Moleküle bestimmt.
- Die Acene wurden anhand von 3-Ac und 4-Ac untersucht. Die Lage ihrer energetischen Zustände ist bereits hinreichend aus der Literatur bekannt, sodass lediglich die genauen Positionen der  $T_2$ -Zustände und die Positionen des  $S_2$  in der Gasphase nicht abschließend geklärt waren. Die neuen Gasphasenwerte von  $T_3$ ,  $T_4$  sowie  $S_3$  und  $S_4$  von 3-Ac können den PD-PES Spektren entnommen werden. Die  $S_2$ -Zustände vom

---

3-Ac und vom 4-Ac konnten aufgrund ihrer hohen Anteile an doppelter Anregung aber mit der Anionen PD-PES nicht erreicht werden.

- Die Untersuchungen an den Polyphenylen konnten erstmalig die Lage der unteren angeregten Zustände sichtbar machen. Theoretische Rechnungen halfen dabei die erhaltenen Spektren zu interpretieren, da zum Beispiel aufgrund der sehr breiten Gasphasen UV-Vis Spektren keine klare Zuordnung einer Energieposition des  $S_1$ -origins getroffen werden konnten. Die Ergebnisse der Anionen PD-PES Spektren zeigen, dass der  $T_2$  auf etwa 50 % der Energiedifferenz zwischen  $T_1$  und  $S_1$  liegt. Durch die starke geometrische Änderung, die aufgrund der Anionenbildung resultiert und der daraus resultierenden Ähnlichkeit zu den höheren elektronischen Zuständen, ist sogar trotz der großen Molekülgröße und der niederfrequenten Schwingungen eine Schwingungsanalyse für viele angeregte Zustände möglich. Zusätzlich ließen sich durch die Schwingungsstruktur Rückschlüsse auf Geometrieänderungen bei der Photoanregung ziehen. Es zeigt sich erneut, dass die Anionengeometrie den höheren Zuständen ähnlicher ist, sodass es im Rahmen der Anionen PD-PES möglich ist scharfe Spektren zu erhalten. Im Vergleich dazu ist die Gasphasen UV-Vis Spektroskopie aufgrund der verdrehten Grundzustandsgeometrie völlig breit und unstrukturiert. Eine Besonderheit der linearen Polyphenyle zeigte sich durch die theoretischen Rechnungen in Form von stetig steigenden  $S_0 \rightarrow S_1$  Übergangsmomenten in Abhängigkeit der Moleküllänge ( $f_{p-3P}$ : 1,099,  $f_{p-4P}$ : 1,599,  $f_{p-5P}$ : 2,048)<sup>[MAR17]</sup>.
- Durch übergeordnete Vergleiche zwischen den untersuchten Molekülen sind Muster und Systematiken erkennbar geworden, welche mit den Fluoreszenzeigenschaften der untersuchten Moleküle korrelieren. Liegt demnach sehr nahe unterhalb des  $S_1$  ein  $T_2$ , und hat das Molekül eine geringe Fluoreszenzquantenausbeute, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Anregungsenergie strahlungslos über ISC abgegeben wird (FA:  $\Phi_{ISC} = 0,95 \pm 0,05$ <sup>[LAM65]</sup>). Liegt der  $T_2$  jedoch deutlich tiefer, dann ist der ISC-Schritt weniger effizient und es wird dem Molekül möglich seine  $S_1$ -Anregungsenergie durch Fluoreszenz abzugeben (p-3P:  $\Phi_F = 0,93$ <sup>[BIR70]</sup>). Im Hinblick auf einen Laserfarbstoff ist es wünschenswert, dass dieser eine große Abstimmbarkeit in der Anregung und Emission aufweisen sollte um eine besonders breite Anwendung zu gewährleisten. Dies lässt sich am Beispiel der Polyphenyle durch die Varianz von Seitenketten, aber auch durch eine hohe Flexibilität im neutralen Grundzustand und eine gleichzeitige Steifigkeit im angeregten  $S_1$ -Zustand verwirklichen.

## Apparative Verbesserungen und Modifikationen

Obige Ergebnisse waren nur möglich, weil eine Reihe von apparativen Verbesserungen und Modifikationen durchgeführt wurden. Es wurden zum Beispiel die Auflösung der Anionen PD-PES Spektren, die Genauigkeit und Nachweiswahrscheinlichkeit der Detektion von Photoelektronen zu verbessert. Trotz einer Erhöhung der Transmission für den Elektronennachweis ist die Aufnahme von Anionen PD-PES Spektren eine sehr langwierige Messmethode. Nur wenn alle Bedingungen der Apparatur während einer Messung konstant bleiben, ist das Aufzeichnen kalter und hoch-aufgelöster Anionen PD-PES Spektren möglich. Deshalb wurden auch viele Maßnahmen ergriffen, um die Langzeitstabilität des Gerätes während der Messungen sicherstellen zu können. Einige Modifikationen sind bereits in einer vorangegangenen Dissertation<sup>[VOS15]</sup> behandelt worden und waren im Rahmen von gemeinsam betreuten verschiedenen Bachelor-, Master- und Diplomarbeiten realisiert worden.

Dazu zählen unter anderem die Verbesserung der Massenauflösung im bestehenden TOF-MS durch eine *post source focussing*-Einheit (PSFE) sowie eine Verbesserung des Überlapps zwischen *photodetachment*-Laser und Ionenstrahl mit Zylinderlinsen für den Ionenstrahl. Letztere stellen auch sicher, dass die zylindrische Formung des Ionenstrahls die Coulomb-Abstoßung zwischen Anionen und Elektronen am PD-Ort minimiert.

Andere Modifikationen, wie die Verbesserung des Drucks in Kammer IV durch den Umbau auf CF-Bauteile, sowie die Inbetriebnahme des doppelten Einzelteichendetektors, führten ebenfalls zu einer qualitativen Verbesserung der Anionen PD-PES Spektren. Durch die doppelte Detektionsfläche konnte die Messzeit halbiert bzw. das Signal-zu-Rauschverhältnis verbessert werden. Die Messzeiten variierte je nach Molekül und PD-Wellenlänge jedoch weiterhin zwischen drei Stunden und drei Tagen. Deshalb wurden gleichzeitig Versuche gemacht, um in Zukunft eine noch bessere Flugzeitauflösung sowie Transmission für die Anionen-MS zu realisieren.

So wurde in einer separaten Anlage ein neues TOF-MS mit einer Probeneinlassrichtung, die fast parallel zur Ionenflugrichtung war, aufgebaut. Durch die Kombination mit einer neuen Elektronenkanone mit thermischer Elektronenerzeugung, welche in beiden Anlagen bereits eingesetzt worden ist, kann in Zukunft auf MCPs und einen Laser zur Elektronenerzeugung bei der Anionenbildung verzichtet werden. Auch wäre eine Verdopplung der Wiederholungsrate auf 20 Hz möglich. Dieses separate TOF-MS bietet zudem die Möglichkeit für neue Substanzen, die bisher unbekannte, optimale Sublimationstemperatur innerhalb der Hochdruckdüse zu finden.



---

Die Erzeugung von Radikalkationen ist prinzipiell für jedes Molekül möglich, auch wenn Fragmentationen und Trägergasionisationen die Auswertung der Massenspektren erschweren. Dabei werden zuerst durch Elektronenstoßionisation die Kationen des gewünschten Moleküls gebildet und nachgewiesen. So kann beispielsweise neben der Ermittlung der richtigen Sublimationstemperatur auch das richtige Zeitschema des Experiments erstellt werden. Mit kurzem Zeitabstand soll dann auf Anionen umgeschaltet werden. Dank der dualen Kationen/Anionen Messungen kann so in Zukunft schneller und wesentlich zuverlässiger die Entscheidung getroffen werden, ob eine Substanz eine positive oder negative EA hat (z.B. Fluorindol).

Während dieser ersten Versuche konnte ebenso gezeigt werden, dass es durch das Herauslösen von Elektronen aus den Abschirmgittern dieser Detektoren zur Signalverbreiterung im Anionen-TOF-MS kommt. Eine weitere Erneuerung ist eine Einlassdüse mit zusätzlichem Triggerausgang. Durch den ausgegebenen Triggerpuls wird das Abheben des Stößels vom Düsenloch angezeigt, sodass nachfolgende Zeitabläufe perfekt gesteuert werden können. Diese Düse minimiert dadurch zum Beispiel zeitliche Verschiebungen aufgrund von thermischen Effekten, oder den Abscheidungen der Probe auf dem beweglichen Stößel, zwischen der Öffnung der Düse und dem Elektronenstrahl. Diese Eliminierung von thermisch bedingten Verschiebungen von Zeitabläufen ist eine elementare Voraussetzung für lange Messungen.

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit war das Aufzeichnen von Gasphasen UV-Vis-Spektren. Die Entwicklungen in diesem Bereich, die im Rahmen von verschiedenen Bachelorarbeiten gelaufen sind, haben in Kombination mit der Anionen PD-PES dazu beigetragen, dass neben der Bestimmung der energetischen Lage zugänglicher Singulett-Zustände in der Gasphase, und damit indirekt eine fast schon routinemäßige Methode zur schnellen Identifizierung von Triplettzuständen etabliert werden konnte. Angefangen wurde dabei mit 15 cm langen Gaszellen, welche im Rahmen der erwähnten Bachelorarbeiten auf 90 cm ausgeweitet werden konnten. Durch diese Verlängerung, das Vermeiden von Katalyseprozessen in der Zelle und das Verzichten auf Dichtungsmaterialien sowie das Verzichten von flüchtigen und nicht temperaturbeständigen Materialien, konnte nicht nur die Qualität der erhaltenen Spektren, sondern auch die zu erreichende Endtemperatur wesentlich gesteigert werden. Gasphasen UV-Vis Spektren von schwer flüchtigen Substanzen können aktuell bis zu einer Temperatur von 300 °C aufgenommen werden.

## Ausblick

Die apparativen Optimierungen des PE-Spektrometers und damit der Nachweiswahrscheinlichkeit und der Auflösung der Photoelektronenenergie haben eine finale Ausbaustufe erreicht. Verbesserungsmöglichkeiten der Apparatur ergeben sich unter anderem noch in der Verbesserung der Massenauflösung und der Transmission für das Anionen-TOF-MS, der Anzahl der Anionen und der Verbesserung der Kühlung der Anionen. Eine Weitere Optimierung wäre die Vereinfachung der Bedienung der gesamten Apparatur. Die Optimierung der Anionen-Transmission kann im einfachsten Fall über den Umbau der bisher senkrechten Strahlführung zwischen Neutralteilchen und Ionenstrahl zu einer kollinearen Strahlführung hin realisiert werden. Durch den zusätzlichen Einsatz eines abstimmbaren Farbstofflasers könnten Anionen-Angeregte Zustände einerseits für die Aufnahme von Anionen PD-PES Spektren vermieden und andererseits gezielt untersucht werden. Die zeitliche Auflösung des bestehenden ps-Lasersystems und damit ein hoher Anteil der PES-Auflösung würde dann jedoch verloren gehen und das Experiment wesentlich verkomplizieren. Durch einen zusätzlichen Umbau des bestehenden MS-Detektors könnten auch in der Anionen PD-PES-Anlage Anionen und Kationen gleichermaßen untersucht werden, um so schneller eine Entscheidung über das Vorzeichen der EA des Moleküls treffen zu können bzw. die idealen Bedingungen zur Erzeugung dieses Anions zu finden.

Mit der Anionen PD-PES sollten in der Zukunft weiterhin solche Moleküle untersucht werden, bei denen es in der Vergangenheit aufgrund von mangelnder Transmission oder Auflösung nicht möglich war offenstehende Fragestellungen abschließend zu beantworten. Dazu zählen Moleküle wie die Reihe der Xanثone, längerkettige Diphenylpolyene, substituierte Indole, Fluoren, Phenanthren, Pentacen sowie das 6,13-Dihydropentacen. Über den Weg des 6,13-Dihydropentacens könnte beispielsweise versucht werden die bereits bekannten Zustände des Naphtalins mit der Anionen PD-PES sichtbar zu machen und gleichzeitig *charge resonance*-Effekte, also die Delokalisation der negativen Ladung über zwei örtlich getrennte und gleiche Untereinheiten zu studieren. Das Naphtalin, wie auch das Indol selbst, stehen durch ihre gering positive EA nicht für die Anionen PD-PES zur Verfügung. Die Anionen PD-PES ist jedoch in diesem Zusammenhang nicht als screenig-Methode zu verstehen. Es macht nur Sinn die Anionen PD-PES für Moleküle zu verwenden, die eine besonders hohe biologische oder technische Relevanz haben. Der Relevanz eines Moleküls stehen diejenigen Moleküle entgegen, deren elektronische Zustände einzig und allein mit der Anionen PD-PES bestimmt werden können (z.B. charge transfer Zustände).

# Literaturverzeichnis

- [AMO97] A.M Amorim da Costaa, N Kargera, A.M Amadoa, M Becuccib, „*Raman spectroscopic study of pure p-terphenyl and tetracene:p-terphenyl doped crystals*“, Solid State Ionics, **97** (1-4), 115-121 (1997)
- [AST69] R. Astier, A. Bokobza, Y. H. Meyer, „*Low-Energy Triplet State of Tetracene*“, J. Chem. Phys. **51** (11), 5174-5175 (1969)
- [ATK04] P.W. Atkins, „*Physikalische Chemie*“, Wiley-VCH, Weinheim (2004)
- [BAB13] M. Baba, T. Katori, M. Kawabata, S. Kunishige, T. Yamanaka, „*S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> States of Linear and Zigzag Cata-Condensed Hydrocarbons*“, J. Phys. Chem. A **117** (50), 13524-13530 (2013)
- [BAL12] S. Balci, „*Aufbau und Test eines schnell gepulsten, heizbaren Hochdruck-Überschallstrahl-Einlaßsystems*“, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2012)
- [BAL57] P. Balk, G. J. Hoijtink, J. W. H. Schreurs, „*Electronic spectra of mono- and di-negative aromatic ions*“, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **76** (10), 813-823 (1957)
- [BAL58] P. Balk, S. De Bruijn, G. J. Hoijtink, „*Electronic spectra of alternant hydrocarbon dinegative ions*“, Molecular Physics, **1** (2), 151-156 (1958)
- [BAR85] I. Baraldi, G. Ponterini, „*Theoretical conformational analysis of p-, m-, and o-terphenyl*“, Journal of Molecular Structure(THEOCHEM) **122** 3-4, 287-298 (1985)
- [BAU76] J. L. Baudour, Y. Delugeard, H. Cailleau, „*Transition structurale dans les polyphényles. I. Structure cristalline de la phase basse température du p-terphényle à 113 K*“, Acta Cryst. **B32**, 150-154 (1976)
- [BAU77] J. L. Baudour, H. Cailleau, W. B. Yelon, „*Structural phase transition in polyphenyls. IV. Double-well potential in the disordered phase of p-terphenyl from*

- neutron (200 K) and X-ray (room-temperature) diffraction data*“, Acta Cryst. **B33**, 1773-1780 (1977)
- [BEC62] R. S. Becker, W. E. Wentworth, „*Electron Affinities and Ionization Potentials of Aromatic Hydrocarbons*“, J. Am. Chem. Soc. **85** (15), 2210-2214 (1962)
- [BEC66] R. S. Becker, E. Chen, „*Extension of Electron Affinities and Ionization Potentials of Aromatic Hydrocarbons*“, J. Chem. Phys. **45** (7), 2403-2410 (1966)
- [BEN92] N. Ben-Horin, U. Even, J. Jortner, S. Leutwyler „*Spectroscopy and nuclear dynamics of tetracene-rare-gas heteroclusters*“, J. Chem. Phys. **97**, 5296-5315 (1992)
- [BER71] I. B. Berlman, „*Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*“, Academic Press: New York, (1971)
- [BIR70] J. B. Birks, „*Photophysics of Aromatic Molecules*“, Wiley: New York, (1970)
- [BOR01] N.A. Borisevich, S.M. Kazakov, É.É. Kolesnik, A.V. Kukhto, A.I. Mitkovets, D.V. Murtazaliev, and O.V. Khristoforov, „*Spectral-Luminescence Characteristics Of Polyphenyls And Polyacenes In The Gas Phase In Electron-Beam Excitation*“, J. App. Spectrosc. **68** (3), 447-454 (2001)
- [BOR27] M. Born, R. Oppenheimer, „*Zur Quantentheorie der Molekeln*“, Annalen der Physik, **389** (20), 457-484 (1927)
- [BRA00] U. Brackmann, „*Lambdachrome® Laser Dyes 3rd Edition*“, Lamda Physik AG: Göttingen (2000)
- [BUR10] J. J. Burdett, A. M. Müller, D. Gosztola, C. J. Bardeen, „*Excited state dynamics in solid and monomeric tetracene: The roles of superradiance and exciton fission*“, J. Chem. Phys. **133** (14), 144506 (2010)
- [BUS14] E. Busby, T.C. Berkelbach, B. Kumar, A. Chernikov, Y. Zhong, H. Hlaing, X.-Y. Zhu, T.F. Heinz, M.S. Hybertsen, M.Y. Sfeir, D.R. Reichman, C. Nuckolls, O. Yaffe „*Multiphonon Relaxation Slows Singlet Fission in Crystalline Hexacene*“, J. Am. Chem. Soc. **136** (30), 10654-10660 (2014)
- [CED77] L.S. Cederbaum und W. Domecke, „*Theoretical Aspects of Ionization Potentials and Photoelectron Spectroscopy: A Green's Function Approach*“, Adv. Chem. Phys. **36**, 205-344 (1977)

- 
- [CHA16] X. Chang, „*Gepulste Überschalldüse mit Triggerausgang: Aufbau und Test*“, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2016)
- [CHA67] J. Chaudhuri, J. Jagur-Grodzinski, M. Szwarc, „*Electron affinities of aromatic hydrocarbons in the gas phase and in solution.*“, J. Phys. Chem. **71** (9), 3063-3065 (1967)
- [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** (27), 3063-3065 (1976)
- [CHA85] I. Y. Chan, M. Dantus „*Spectroscopic study of jet-cooled fluoranthene*“, J. Chem. Phys. **82** (11), 4771 (1985)
- [CHO86] H. Chojnacki, Z. Laskowski, A. Lewanowicz, Z. Ruziewicz, R. Wandas, „*Reinvestigation of the absorption spectrum of triphenylene: Vibronic structure of the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition and location of higher excited singlet states*“, Chem. Phys. Lett. **124** (5), 478-482 (1986)
- [CLA39] E. Clar, „*Vorschläge zur Nomenklatur kondensierter Ringsysteme (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXVI. Mitteil.)*“, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), **72** (12), 2137-2139 (1939)
- [CLA52] E. Clar, „*Aromatische Kohlenwasserstoffe : polycyclische Systeme*“, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg (1952)
- [CLA58] E. Clar, M. Zander, „*378. 1 : 12-2 : 3-10 : 11-Tribenzoperylene*“, J. Chem. Soc. 1861-1865 (1958)
- [CLA59a] E. Clar „*Asymmetric annellation effects*“, Tetrahedron **5** (1), 98 (1959)
- [CLA59b] E. Clar „*Asymmetric annellation effects - II*“, Tetrahedron **6** (4), 355-357 (1959)
- [CLA59c] E. Clar „*Asymmetric annellation effects - IV Dibenzacenes*“, Tetrahedron **9** (3-4), 202-209 (1959)
- [CLA60] E. Clar, A. McMallum, „*The significance of benzenoid rings for the stability of aromatic hydrocarbons*“, Tetrahedron **10** (3-4), 171-174 (1960)

- [CON26] E. Condon, „*A Theory of Intensity Distribution in Band Systems*“, Phys. Rev. **28**, 1182-1201 (1926)
- [CON28] E. Condon, „*Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules*“, Phys. Rev. **32**, 858 (1928)
- [COO75] C. D. Cooper, W. T. Naff, R. N. Compton, „*Negative ion properties of p-benzoquinone: Electron affinity and compound states*“, J. Chem. Phys. **63** (6), 2752-2757 (1975)
- [COU40] C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, „*Note on the method of molecular orbitals*“, Proc. Cambridge Philos. Soc. **36** (2), 193-200 (1940)
- [CRO93] L. Crocker, T. Wang, and P. Kebarle, „*Electron affinities of some polycyclic aromatic hydrocarbons, obtained from electron-transfer equilibria*“, J. Am. Chem. Soc. **115** (17), 7818-7822 (1993)
- [CYV91] S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, „*A periodic table for all-benzenoid hydrocarbons and enumerations of some polyrex isomers*“, J. Math. Chem. **8** (1), 63-75 (1991)
- [DEW75] M.J.S. Dewar, R.C. Dougherty, „*The PMO Theory of Organic Chemistry*“, Plenum Press, New York, S. 73 ff (1975)
- [DRZ84] S. Dushman, „*A Determination of the Triplet-Singlet Splitting in Phenylnitrene via Photodetachment Spectroscopy*“, J. Am. Chem. Soc. **106** (12), 3443-3446 (1984)
- [DUS23] S. Dushman, „*Electron Emission from Metals as a Function of Temperature*“, Phys. Rev. **21**, 623-636 (1923)
- [EIN05] A. Einstein, „*Ueber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*“, Annalen der Physik **322** (6), 132-148 (1905)
- [ELA84] H.H.D. Eland (Editor) „*Photoelectron Spectroscopy*“, Butterworths, London (1984)
- [END08] A. Endo, K. Suzuki, T. Yoshihara, S. Tobita, M. Yahiro, Ch. Adachi, „*Measurement of photoluminescence efficiency of Ir(III) phenylpyridine derivatives in solution and solid-state films*“, Chem. Phys. Lett. **460** (1-3), 155-157 (2008)

- 
- [ENG70] R. Englman, J. Jortner, „*The energy gap law for radiationless transitions in large molecules*“, *Molecular Physics*, **18** (2), 145-164 (1970)
- [FLI14] M. Flink, „*Optimierung der Strahlqualität in einem Anionen-Massenspektrometer*“, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2014)
- [FRA26] J. Franck, E. G. Dymond, „*Elementary processes of photochemical reactions*“, *Trans. Faraday Soc.* **21**, 536-542 (1926)
- [FRA76] F. Fratev, H. Hermann, G. Olbrich, O. E. Polansky, M. Zander, „*Höhere Triplettanregungszustände von Fluoren, Carbazol und Benzologen: CNDO-CI-Berechnungen und Triplet-Triplett-Absorptionsmessungen*“, *Z. Naturforsch.* **31a**, 84-86 (1976)
- [FSC76] F. P. Schwarz, S. P. Wasik, „*Fluorescence Measurements of Benzene, Naphthalene, Anthracene, Pyrene, Fluoranthene, and Benzo[e]pyrene in Water*“, *Anal. Chem.* **48** (3), 524-528 (1976)
- [FUK88] H. Fukumura, K. Kikuchi, K. Koike, H. Kokubun, „*Temperature effect on inverse intersystem crossing of anthracenes*“, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **42** (2-3), 283-291 (1988)
- [GER14] T. Gerdes, „*Effiziente Erzeugung kalter Anionen für die PDPEs*“, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2014)
- [GER16] M. De Gerone, M. Biasotti, V. Ceriale, D. Corsini, F. Gatti, A. Orlando, G. Pizzigoni, „*Properties of single crystal para-terphenyl as medium for high resolution TOF detector*“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A* **824**, 192-193 (2016)
- [GHA87] A. Ghanem, L. Bokobza, C. Noel, B. Marchon, „*Conformational analysis of p-terphenyl by vibrational spectroscopy*“, *Journal of Molecular Structure* **159**, 47-63 (1987)
- [GIL52] E. H. Gilmore, G. E. Gibson, D. S. McClure, „*Absolute Quantum Efficiencies of Luminescence of Organic Molecules in Solid Solution*“, *Journal of Chemical Physics* **20** (5), 829-836 (1952)

- [GOL15] F. Goldmann, „*UV-Photoelektronenspektroskopie von Molekülen in der Gasphase*“, Masterarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2015)
- [GSC96] G. Schwedt, „*Taschenbuch der Analytik*“, Georg Thieme, Stuttgart (1996)
- [GUD93] M. S. Gudipati, J. Daverkausen, G. Hohlneicher, „*Higher excited states of aromatic hydrocarbons: polarized VUV fluorescence-excitation spectra of anthracene and pyrene in argon matrices at 15 K using synchrotron radiation*“, Chem. Phys. **173** (2), 143-157 (1993)
- [GUT72] F. Guthrie, „*On a New Relation between Heat and Electricity*“, Proc. R. Soc. Lond. **21**, 168-169 (1872)
- [GLY64] S.P. McGlynn, T. Azumi, and M. Kasha, „*External Heavy-Atom Spin-Orbital Coupling Effect. V. Absorption Studies of Triplet States*“, J. Chem. Phys. **40** (2), 507-515 (1964)
- [HAJ08] B. Hajgato, M.S. Deleuze, D.J. Tozer, F. De Proft, „*A benchmark theoretical study of the electron affinities of benzene and linear acenes*“, J. Chem. Phys. **129** (8), 084308-1 - 084308-15 (2008)
- [HAL88a] W. Hallwachs, „*Ueber den Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper*“, Annalen der Physik, **269** (2), 301-312 (1888)
- [HAL88b] W. Hallwachs, „*Ueber die Electricisierung von Metallplatten durch Bestrahlung mit elektrischem Licht*“, Annalen der Physik **270** (8A), 731-734 (1888)
- [HAN92] H. Hanstorp, M. Gustafsson, „*Determination of the Electron Affinity of Iodine*“, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25** (8), 1773-1783 (1992)
- [HAR14] C. Harthcock, J. Zhang, W. Kong, „*Zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of triphenylene*“, The Journal of Chemical Physics **140** (24), 244308 (2014)
- [HAR15] M. Hardtke, „*Erzeugung von Radikal-Anionen mit Hilfe des Hallwachs-Effektes*“, Diplomarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2015)
- [HAR89] D.C. Harris, M.D. Bertolucci, „*Symmetry and Spectroscopy. An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Oxford University Press, New York (1989)



- 
- [HER33] G. Herzberg, E. Teller, „*Schwingungsstruktur der Elektronen. Übergänge bei mehratomigen Molekülen*“, Z. Phys. Chem. **B21**, 410-466 (1933)
- [HER87] H. Hertz, „*Ueber den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*“, Annalen der Physik **267** (8), 983-1000 (1887)
- [HES01] H. Hess, K. R. Asmis, T. Leisner, L. Wöste, „*Vibrational wave packet dynamics in the silver tetramer probed by NeNePo femtosecond pump-probe spectroscopy*“, Eur. Phys. J. D, **16**, 145-149 (2001)
- [HOI59] G. J. Hoijtink, „*Correlations between the electronic spectra of alternant hydrocarbon molecules and their mono- and di-valent ions*“, Molecular Physics, **2** (1), 85-95 (1959)
- [HON04] K. Honda, Y. Furukawa, „*Conformational analysis of p-terphenyl by vibrational spectroscopy and density functional theory calculations*“, Journal of Molecular Structure, **735-736**, 11-19 (2005)
- [HSC16] H. Schütze, „*UV-VIS Spektroskopie in der Gasphase: Untersuchungen zur Genauigkeit und Grenzen der Methode*“, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2016)
- [HÜF80] W. Hüffer, R. Schieder, H. Telle, R. Raue, W. Brinkwerth, „*New efficient laser dye for pulsed and CW operation in the UV*“, Optics Communications, **33** (1), 85-88 (1980)
- [IMA68] A. Imamura, R. Hoffmann, „*The Electronic Structure and Torsional Potentials in Ground and Excited States of Biphenyl, Fulvalene, and Related Compounds*“, J. Am. Chem. Soc. **90** (20), 5379-5385 (1968)
- [JAB33] A. Jabłoński, „*Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes*“, Nature **131**, 839-840 (1933)
- [JSC97] J. Schiedt, R. Weinkauff, „*Photodetachment photoelectron spectroscopy of mass selected anions: anthracene and the anthracene-H<sub>2</sub>O cluster*“, Chem. Phys. Lett. **266** (1-2), 201-205 (1997)
- [JSC98] J. Schiedt, „*Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie: Erste Schritte zu größeren Systemen*“, Dissertation, Technische Universität München (1998)

- [JSC00] J. Schiedt, W. J. Knott, K. Le Barbu, E. W. Schlag, R. Weinkauff, „*Microsolvation of similar-sized aromatic molecules: Photoelectron spectroscopy of bithiophene-, azulene-, and naphthalene-water anion clusters*“, J. Chem. Phys. **113**, 9470 (2000)
- [KAS50] M. Kasha, „*Characterization of electronic transition in complex molecules*“, Discuss. Farady Soc. **9**, 14-19 (1950)
- [KAW99] Y. Kawashima, T. Hashimoto, H. Nakano, K. Hirao, „*Theoretical study of the valence  $\pi \rightarrow \pi^*$  excited states of polyacenes: anthracene and naphthacene*“, Theor. Chem. Acc. **102** (1), 49-64 (1999)
- [KEL66] R. E. Kellogg, „*Second Triplet State of Anthracene*“, The Journal of Chemical Physics, **44** (1), 588-594 (1966)
- [KIN89] G. R. Kinsel, M. V. Johnston, „*Post source pulse focusing: a simple method to achieve improved resolution in a time-of-flight mass spectrometer*“, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, **91** (2), 157-176 (1989)
- [KLA09] P. Klán, J. Wirz, „*Photochemistry of organic compounds: from concepts to practice*“, Wiley:Blackwell, (2009)
- [KLE95] M. Klessinger, J. Michl, „*Excited states and photochemistry of organic molecules*“, VCH:New York, (1995)
- [KOC73] E.E. Koch, A. Otto, „*The absorption spectrum of the anthracene molecule in the vacuum ultraviolet*“, Chem. Phys. Letters, **21** (3), 501-504 (1973)
- [KOK04] S. Kokubo, N. Ando, K. Koyasu, M. Mitsui, A. Nakajima, „*Negative ion photoelectron spectroscopy of acridine molecular anion and its monohydrate*“, J. Chem. Phys. **121** (22), 11112-11117 (2004)
- [KOK07] D. L. Kokkin, N. J. Reilly, T. P. Troy, K. Nauta, T. W. Schmidt, „*Gas phase spectra of all-benzenoid polycyclic aromatic hydrocarbons: Triphenylene*“, The Journal of Chemical Physics **126**, 084304 (2007)
- [KOL74] J. Kolc, E.W. Thulstrup, J. Michl, „*Excited Singlet States of Fluoranthene. I. Absorption, Linear and Magnetic Circular Dichroism, and Polarized Fluorescence Excitation of the Fluorofluoranthenes*“, J. Am. Chem. Soc. **96** (23), 7188-7202 (1974)

- [KRA16] E. Kravets, D. Degrandi, Q. Ma, T.-O. Peulen, V. Klümpers, S. Felekyan, R. Kühnemuth, S. Weidtkamp-Peters, C. A. Seidel, K. Pfeffer, „*Guanylate binding proteins directly attack Toxoplasma gondii via supramolecular complexes*“, eLife 2016, 5:e.11479 (2016)
- [KRU15] M. Krüssmann, „*Gasphase gegen Lösungsmittel: Vergleichende UV/VIS-Spektren von organischen konjugierten Molekülen*“, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2015)
- [KSC15] K. Schulz, „*Nachweis langlebiger, photoaktivierter Zustände in organischen Festkörpern mit Hilfe der Fluoreszenz- und der Mehrfarben-Photoelektronen-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen*“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2015)
- [LAM12] J. Lambert, S. Gronert, H. Shurvell, D. Lightner, „*Spektroskopie Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*“, Pearson, München (2012)
- [LAM65] A. A. Lamola, G. S. Hammond, „*Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXXIII. Intersystem Crossing Efficiencies*“, J. Phys. Chem. **43** (6), 2129-2135 (1965)
- [LAM84] W. R. Lambert, P. M. Felker, J. A. Syage, A. H. Zewail, „*Jet spectroscopy of anthracene and deuterated anthracenes*“, The Journal of Chemical Physics, **81** (5), 2195-2208 (1984)
- [LAP25] O. Laporte, W.F. Meggers, „*Some rules of spectral structure*“, J. Opt. Soc. Am. **11** (5), 459-460 (1925)
- [LUC75] E. Luc-Koenig, C. Morillon, J. Vergès, „*Etude Expérimentale et Théorique de l'Iode Atomique. Observation du Spectre d'Arc Infrarouge, Classification et Structure Hyperfine*“, Phys. Scr. **12**, 199-219 (1975)
- [MAL07] G. Malloci, G. Mulas, G. Cappellini, C. Joblin, „*Time-dependent density functional study of the electronic spectra of oligoacenes in the charge states 1, 0, +1, and +2*“, Chem. Phys. **340**, 43-58 (2007)
- [MAR08] Ch. M. Marian, N. Gilka, „*Performance of the Density Functional Theory / Multireference Configuration Interaction Method on Electronic Excitation of Extended  $\pi$ -Systems*“, J. Chem. Theory Comput. **4**, 1501-1515 (2008)

- [MAR17] Private Kommunikation mit Prof. Dr. Ch. M. Marian, Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Heinrich-Heine Universität Düsseldorf, (2017)
- [MER78] A. Merle, A. Campion, M.A. El-Sayed, „*The two-photon excitation spectrum of triphenylene in n-heptane single crystals*“, Chem. Phys. Lett. **57** (4), 496-500 (1978)
- [MIC69] J. Michl, „*Electronic Structure of Non-Alternant Hydrocarbons: Their Analogues and Derivatives, XVIII. The Electronic Spectrum and Electron Affinity of Fluoranthene*“, J. Mol. Spec. **30**, 66-76 (1969)
- [MIC77] H.B. Michaelson, „*The work function of the elements and its periodicity*“, J. Appl. Phys. **48**, 4729 (1977)
- [MIT07] M. Mitsui, N. Ando, A. Nakajima, „*Mass Spectrometry and Photoelectron Spectroscopy of Tetracene Cluster Anions, (Tetracene)<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=1-100): Evidence for the Highly Localized Nature of Polarization in a Cluster Analogue of Oligoacene Crystals*“, J. Phys. Chem. A **111**, 9644-9648 (2007)
- [MOR80] E. Morikawa, M. Kotani, „*Exciton Phosphorescence of p-Terphenyl Crystal at 300 K*“, Z. Naturforsch. **35a**, 823-827 (1980)
- [MUR82] J. Murakami, K. Okuyama, M. Ito, „*Multiphoton Ionization Spectrum of p-Terphenyl in a Supersonic Free Jet*“, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55** (11), 3422-3423 (1982)
- [NAK06] T. Nakamura, N. Ando, Y. Matsumoto, S. Furuse, M. Mitsui, A. Nakajima, „*Adiabatic Electron Affinities of Oligophenyls: Anion Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Theory Study*“, Chemistry Letters **35** (8), 888-889 (2006)
- [NAY09] P. K. Nayak, N. Periasamy, „*Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using ‘solvation’ model and DFT*“, Org. Electron. **10** (7), 1396-1400 (2009)
- [NIC78] B. Nickel, „*15. Delayed Fluorescence from Upper Excited Singlet States S<sub>n</sub> (n > 1) of the Aromatic Hydrocarbons 1,2-Benzanthracene, Fluoranthene, Pyrene, and Chrysene in Methylcyclohexane*“, Helv. Chim. Acta. **61** (1), 198-222 (1978)
- [NIJ00] N.I. Nijegorodov, W.S. Downey, M.B. Danailov, „*Systematic investigation of absorption, fluorescence and laser properties of some p- and m-oligophenylenes*“, Spectrochimica Acta Part A **56** (4), 783-795 (2000)

- [NIS16] H. Nishikawa, „*Aufbau und Test eines Anionen-LIN-TOF-MS mit kollinearer Neutralteilchen-zu-Ionen-Anordnung*“, Masterarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2016)
- [NIS79] N. Nishi, K. Matsui, M. Kinoshita, J. Higuchi, „*Study on the triplet state of triphenylene by microwave induced delayed phosphorescence and  $T \leftarrow S$  excitation spectroscopy*“, *Molecular Physics*, **38** (1), 1-24 (1979)
- [NIU10] Y. Niu, Q. Peng, C. Deng, X. Gao, Z. Shuai, „*Theory of Excited State Decays and Optical Spectra: Application to Polyatomic Molecules*“, *J. Phys. Chem. A*, **114** (30), 7817-7831 (2010)
- [NOB28] Nobelprize.org, „*The Nobel Prize in Physics 1928*“, Nobel Media AB 2014, Web 11 May 2016 [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1928/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1928/)
- [NOL16] O. Nolden, „*Einsatz einer hoch-fokussierbaren Elektronenquelle zur Optimierung der Erzeugung kalter Radikal-Anionen*“, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2016)
- [ODO03] S. A. Odom, S. R. Parkin, and J. E. Anthony, „*Tetracene Derivatives as Potential Red Emitters for Organic LEDs*“, *Org. Lett.* **5** (23), 4245-4248 (2003)
- [PAD56] M. R. Padhye, S. P. McGlynn, M. Kasha, „*Lowest Triplet State of Anthracene*“, *The Journal of Chemical Physics*, **24** (3), 588-594 (1956)
- [PAV71] T. G. Pavlopoulos, *J. Chem. Phys.* „*Measurement of the Triplet-Triplet Absorption Spectrum of Tetracene Using cw Argon Laser Excitation*“, **56** (1), 227-232 (1972)
- [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)
- [PHI76] D. L. Philen, R. M. Hedges, „ *$S_1$  and  $S_2$  fluorescence of fluoranthene*“, *Chem. Phys. Lett.* **43** (2), 358-362 (1976)
- [PIS99] G. Pistolis, „*Dual excimer emission of p-terphenyl induced by  $\gamma$ -cyclodextrin in aqueous solutions*“, *Chem. Phys. Lett.* **304** (5-6), 371-377 (1999)

- [POL67] O. E. Polansky, G. Derflinger, „*Zur Clar’schen Theorie Lokaler Benzoider Gebiete in Kondensierten Aromaten*“, Int. J. Quantum Chem. **1** (4), 379–401 (1967)
- [RAI13] V. Rai-Constapel, M. Etinski. Ch. M. Marian, „*Photophysics of Xanthone: A Quantum Chemical Perusal*“, J. Phys. Chem. A **117**, 3935–3944 (2013)
- [REI07] M. Reichenbacher, J. Popp, „*Strukturanalytik organischer und anorganischer Verbindungen: ein Übungsbuch*“, Teuber, Wiesbaden (2007)
- [REN34] R. Renner, „*Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen*“, Z. Phys. **92**, 172-193 (1934)
- [RIE70] H. M. Rietveld, E. N. Maslen, C. J. B. Clews, „*An X-ray and neutron diffraction refinement of the structure of p-terphenyl*“, Acta Cryst. **B26**, 693-706 (1970)
- [RUT97] A. A. Ruth, M. T. Wick, „*The  $S_0 \rightarrow S_4$  transition jet-cooled fluoranthene: vibronic coupling of  $S_4$  with  $S_3$* “, **266** (1-2), 206-216 (1997)
- [SAL68] J. Saltiel, O. C. Zafiriou, E. D. Megarity, A. A. Lamola, „*Tests of the singlet mechanism for cis-trans photoisomerization of the stilbenes*“, J. Am. Chem. Soc. **90** (17), 4759-4760 (1968)
- [SCO62] D. R. Scott, R. S. Becker, „*Extended Calculations of the electron affinities of polynuclear aromatic hydrocarbons by the LCAP-MO  $\omega$ -technique*“, J. Phys. Chem. **66** (12), 2713-2714 (1962)
- [SEL77] R. G. Selsby, A. Grimison, „*A Semi-Empirical MO Theory for Ionization Potentials and Electron Affinities. II. Vertical and Adiabatic Values, Benzenoid and Nonbenzenoid Aromatic Hydrocarbons, and Conjugated Molecules with Heteroatoms*“, Int. J. Quantum Chem. **12** (3), 527-544 (1977)
- [SHA71] S. Sharafy, K. A. Muszkat, „*Viscosity dependence of fluorescence quantum yields*“, J. Am. Chem. Soc. **93** (17), 4119-4125 (1971)
- [SHI73] T. Shida, S. Iwata, „*Electronic spectra of ion radicals and their molecular orbital interpretation. III. Aromatic hydrocarbons*“, J. Am. Chem. Soc. **95** (11), 3473-3483 (1973)
- [SHI88] T. Shida, „*Electronic Absorption Spectra of Radical Ions*“, Elsevier, Amsterdam (1988)

- [SIE10] S. Siegert, „*Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie als neuer, systematischer Zugang zu dunklen, angeregten Neutralzuständen*“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2010)
- [SKR09] P.M. Skrabal, „*Spektroskopie: Eine methodenübergreifende Darstellung vom Uv- bis zum NMR-Bereich*“, vdf UTB, Zürich (2009)
- [SMI68] G. C. Smith, „*Triplet Exciton Phosphorescence in Crystalline Anthracene*“, Phys. Rev. **166** (3), 839-847 (1968)
- [SON07] P. Sony, A. Shukla, „*Large-scale correlated calculations of linear optical absorption and low-lying excited states of polyacenes: Pariser-Parr-Pople Hamiltonian*“, Phys. Rev. B **75** (15), 155208 (2007)
- [SWE68] C.E. Swensberg, W.T. Stacy, „*Bimolecular radiationless transitions in crystalline tetracene*“, Chem. Phys. Lett. **2** (5), 327-328 (1968)
- [TAK07] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, and Y. Iwasa, „*Ambipolar Light-Emitting Transistors of a Tetracene Single Crystal*“, Adv. Funct. Mater. **17** (10), 1623-1628 (2007)
- [TAM85] M. Tamano, J. Koketsu, „*Reduction of Aromatic Ketones or Thioketones with Phenylphosphine*“, Bull. chem. Soc. Jpn. **58** (9), 2577-2580 (1985)
- [TOM71] Y. Tomkiewitz, R.P. Groff, P. Avakian, „*Spectroscopic Approach to Energetics of Exciton Fission and Fusion in Tetracene Crystals*“, J. Chem. Phys. **54** (10), 4504-4507 (1971)
- [TUR10] N.J. Turro, V. Ramamurthy, J. Scaiano, „*Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*“, University Science Books, Sausalito, California (2010)
- [VAL02] J. C. del Valle, A. M. Turek, N. D. Tarkalanov, J. Saltiel, „*Distortion of the Fluorescence Spectrum of Anthracene with Increasing Laser Pulse Excitation Energy*“, J. Phys. Chem. A, **106** (20), 5101-5104 (2002)
- [VOG11] F. Vogeler, S. Siegert, Ch. M. Marian, R. 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*“, ChemPhysChem, **12**, 1948-1956 (2011)
- [VOG12] F. Vogeler, „*Throwing light on dark states of organic molecules*“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2012)

- [VOS15] S. Vosskötter, „*Hochauflösende Radikal-Anionen-Photoelektronen-Spektroskopie von konjugierten Aromaten: Simultane Spektroskopie von Singulett- und Triplett-Zuständen*“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2015)
- [VOS15b] S. Vosskötter, P. Konieczny, Ch. M. Marian, R. Weinkauff, „*Towards an understanding of the singlet–triplet splittings in conjugated hydrocarbons: azulene investigated by anion photoelectron spectroscopy and theoretical calculations*“, Phys. Chem. Chem. Phys. **17** (36), 23573-23581 (2015)
- [WEI89] R. Weinkauff, K. Walter, C. Weickhardt, U. Boesel, E. Schlag, „*Laser Tandem Mass Spectrometry in a Time of Flight Instrument*“, Z. Naturforsch. **44a**, 1219–1225 (1989)
- [WIG48] E. P. Wigner, „*On the Behavior of Cross Sections Near Thresholds*“, Phys. Rev. **73** (9), 1002-1009 (1948)
- [WIL16] D. Wilms, „*Gasphasen UV-Vis-Messungen an organischen Chromophoren: Ein wichtiger Schritt zu hohen Temperaturen*“, Bachelorarbeit, Institut für Physikalische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2016)
- [WOL13] N. Wolters, „*Sequenzielle Multiphotonen-Multichromophoren-Dissoziation an Peptiden*“, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2013)
- [WOL94] J. Wolf, G. Hohlneicher, „*High-resolution one- and two-photon spectra of matrix-isolated anthracene*“, Chem. Phys. **181** (1-2), 185-208 (1994)
- [WRI55] G. T. Wright, „*Absolute Quantum Efficiency of Photofluorescence of Anthracene Crystals*“, Proc. Phys. Soc. Section B, **68** (4), 241-248 (1955)
- [YOU75] J. M. Younkin, L. J. Smith, R. N. Compton, „*Semi-Empirical Calculations of  $\pi$ -Electron Affinities for Some Conjugated Organic Molecules*“, Theoret. Chim. Acta (Berl.), **41** (2), 157-176 (1976)
- [ZHA16] X. Zhao, G. Zhong, J. Zhang, Q. Huang, A. F. Goncharov, H. Lin, X. Chen, „*Combined experimental and computational study of highpressure behavior of triphenylene*“, Scientific Reports **6**, Article number: 25600 (2016)
- [ZIL95] S. Zilberg, Y. Haas, S. Shaikt, „*Electronic Spectrum of Anthracene: An ab-Initio Molecular Orbital Calculation Combined with a Valence Bond Interpretation*“, J. Phys. Chem. **99** (45), 16558-16565 (1995)



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers. . . . .	7
2.2	Energetische Vertauschung der elektronischen Übergänge in Abhängigkeit des Lösungsmittels am Beispiel von Xanthon. . . . .	8
2.3	Schematisches Energiediagramm der elektronischen Zustände und ihrer MO-Konfiguration zur Erläuterung einiger erlaubter und verbotener Übergänge. . . . .	11
2.4	Typisches Energiediagramm (links) der elektronischen Zustände in Anlehnung an Jabłoński <sup>[JAB33]</sup> mit dazugehörigen MO Schemata (rechts). . . .	13
2.5	Das direkte und indirekte PD. . . . .	16
2.6	Schematische Darstellung des PD-Prozesses. . . . .	17
2.7	Schematische Darstellung eines Absorptionsspektrums eines Anions im Vergleich zur Lage seiner neutralen elektronischen Zustände. . . . .	19
2.8	Vergleich zweier PD-PE Spektren mit unterschiedlichen PD-Wellenlängen am Beispiel des S <sub>0</sub> -Grundzustand von Anthracen. . . . .	19
2.9	Schematische Darstellung der Wigner'schen Schwellengesetze <sup>[WIG48]</sup> . . . .	21
2.10	Schematische Darstellung der Bildung von Radikal-Anionen mit zugehörigen MO Schemata. . . . .	24
2.11	Schematische Darstellung der Elektronanlagerung in einen angeregten Anionen-Zustand mit nachfolgendem IC zum D <sub>0</sub> und Stoßkühlung zum schwingungslosen D <sub>0</sub> . . . . .	24
3.1	Graphische Darstellung von Schrittweite $\Delta\lambda_{12}$ und spektraler Breite $\Delta\lambda$ . . .	30
3.2	Relative Abweichung der Energie der detektierten Wellenlänge des UV-Vis-Spektrometers. . . . .	31
3.3	Schematische Darstellung der ersten verwendeten Gaszelle. . . . .	32
3.4	Glasrohr im Vakuumrohr . . . . .	32
3.5	UV-Vis-Spektren vom S <sub>1</sub> -Zustand des DMQA . . . . .	33
3.6	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. . . . .	34

---

3.7	Graphische Auftragung des Elektronensignals der MCP-Elektronenkanone in Abhängigkeit der UV-Laserleistung. . . . .	36
3.8	Elektronisches Signal der emittierten Elektronen. . . . .	36
3.9	Schematische Darstellung der Positionierung des Channeltrons (a) sowie die SIMION <sup>®</sup> -Simulation der Anionenflugbahn (b). . . . .	37
3.10	Massenspektren gebildeter Ionen aufgenommen mit dem Channeltron. . . . .	38
3.11	Halbschnitt durch die schematische Darstellung der PSFE. . . . .	39
3.12	Schematische Darstellung der Zylinderlinsen. . . . .	40
3.13	Zeitlicher Ablauf der bisher beschriebenen Prozesse in der PD-PES Anlage. . . . .	43
3.14	Ausschnitt aus dem Anionen-Flugzeitspektrum von c-St Anion mit der Muttermasse von etwa 180 g/mol. . . . .	43
3.15	Verwendete LEG 61 Auger-Spektroskopie-Elektronenkanone. . . . .	45
3.16	Schematische Darstellung der verschiedenen Positionierungen der Elektronenkanone innerhalb des Einlasssystems der Anionen PD-PES Apparatur. . . . .	46
3.17	Vergleich zweier Elektronenflugzeitspektren von t-St. . . . .	47
3.18	Schematische Darstellung des linearen TOF-MS. . . . .	48
3.19	Schematischer Spannungsverlauf durch den Dualen Anionen/Kationen Massendetektor. . . . .	49
3.20	Beweis, dass der Vorpeak a von den am Detektorgitter gebildeten Elektronen verursacht wird. . . . .	49
3.21	Anionen-Massenspektrum beim Einlass von 5-FI im TOF-MS mit parallelen Strahlrichtungen. . . . .	50
3.22	50-fache Vergrößerung eines der verwendeten 350 $\mu\text{m}$ -Düsenlöcher. . . . .	52
3.23	Öffnungsprofil der Hochdruckdüse. . . . .	53
3.24	Triggerschaltung mit leitfähigem Stößel. . . . .	53
3.25	Schematische Darstellung des doppelten Einzelteilchendetektors. . . . .	55
3.26	Einzelteilchensignale des doppelten Einzelteilchendetektors. . . . .	55
3.27	Schematischer Aufbau des nachverstärkten ps-Yb:YAG Lasers. . . . .	56
3.28	Überlapp der Wellenlängen des Yb:YAG ps-Lasers (durchgehend) und der Nd:YAG Blitzkammer (gestrichelt). . . . .	57
3.29	Elektronisches Signal des nachverstärkten Picolo-Lasers. . . . .	57
3.30	Grafische Darstellung der Fokallänge der thermischen Linse (schwarz) und der Laserleistung (rot) des nachverstärkten Picolo-Lasers bei 1064 nm in Abhängigkeit der Blitzlampenspannung. . . . .	58
3.31	Analoge Signalverarbeitung des elektronischen Signals des Doppeldetektors. . . . .	59
3.32	Aufbereitung eines PD-PES Spektrums. . . . .	61

---

3.33	Anionen-PD-PES Spektrum von Iodid. . . . .	62
3.34	Auftragung der Auflösung $\Delta E$ in Abhängigkeit der Energie der PD-Elektronen. . . . .	63
4.1	Struktur von FA. . . . .	66
4.2	Gegenüberstellung des alternierenden Kohlenwasserstoffes Anthracen (3-Ac) (a) und des nicht-alternierenden Fluoranthren (FA) (b). . . . .	67
4.3	Anionen PD-PES Spektrum von FA. . . . .	68
4.4	Gasphasen UV-Vis-Spektrum von FA. . . . .	69
4.5	Vergleich der gemessenen Gasphasenspektren von FA. . . . .	69
4.6	Die Wellenfunktionen des FA. . . . .	72
4.7	Mesomere Strukturen von TP. . . . .	73
4.8	Anionen PD-PES Spektrum von TP. . . . .	74
4.9	Gasphasen UV-Vis-Spektrum von TP. . . . .	76
4.10	Vergleich der gemessenen Gasphasenspektren von TP. . . . .	76
4.11	Einfluss der Laserpolarität auf die Anionen PD-PES Spektren von TP. . . . .	77
4.12	Struktur der untersuchten linearen Acene Anthracen (3-Ac) und Tetracen (4-Ac). . . . .	80
4.13	Anionen-PD-PES Spektrum von 3-Ac. . . . .	81
4.14	Gasphasen UV-Vis-Spektrum von 3-Ac. . . . .	82
4.15	Vergleich der gemessenen Gasphasenspektren von 3-Ac. . . . .	82
4.16	Zusammengesetztes Anionen PD-PES-Spektrum von 4-Ac. . . . .	85
4.17	Gasphasen UV-Vis-Spektrum von 4-Ac. . . . .	86
4.18	Vergleich der gemessenen Gasphasenspektren von 4-Ac. . . . .	86
4.19	Die Wellenfunktionen 4-Ac. . . . .	88
4.20	Gegenüberstellung der Spektren von 3-Ac und 4-Ac. . . . .	90
4.21	Energie der angeregten elektronische Zustände der Acene aufgetragen über die reziproke Zahl der kondensierten Ringe. . . . .	90
4.22	Aufbau der untersuchten Polyphenyle. . . . .	92
4.23	Vergleich der gemessenen und auf gleiche Höhe normierten Gasphasen UV-Vis- Spektrum der neutralen Polyphenyle p-nP (n=2,3,4,5). . . . .	93
4.24	Schematische Darstellung der Absorption der p-Polyphenly-Anionen. . . . .	94
4.25	Zusammengesetztes Anionen PD-PES Spektrum von p-3P. . . . .	96
4.26	Vergrößerungen der Spektralbereiche aus der Abbildung 4.25 a) $S_0$ b) $T_1$ und c) $S_1$ . . . . .	97
4.27	Vergleich der $S_0$ -Struktur von p-3P unter dem Einfluss von unterschiedlichen Polaritäten des PD-Lasers. . . . .	99

4.28	Anionen PD-PES Spektrum von p-4P. . . . .	101
4.29	Vergrößerung des $T_1$ -Bereiches aus dem Anionen PD-PES von p-4P aus der Abbildung 4.28. . . . .	103
4.30	Vergrößerung des $S_1$ -Bereiches aus dem Anionen PD-PES von p-4P aus der Abbildung 4.28. . . . .	103
4.31	Anionen PD-PES Spektrum von p-5P. . . . .	105
4.32	Vergrößerung des $T_1$ -Bereiches aus dem Anionen PD-PES der Abbildung 4.31. . . . .	106
4.33	Vergrößerung des $S_1$ -Bereiches aus dem Anionen PD-PES der Abbildung 4.31.	106
4.34	Vergleich der Anionen PD-PES Spektren der Polyphenyle. . . . .	108
4.35	Verlauf der Energie der angeregten Zustände der Polyphenyle in Abhängig- keit der reziproken Zahl der Phenylringe. . . . .	108
4.36	Schematische Darstellung der energetischen Positionen elektronischer Zu- stände von Fluoranthren (FA) und Triphenylen (TP). . . . .	112
4.37	Schematische Darstellung der energetischen Positionen elektronischer Zu- stände von 3-Ac und p-3P. . . . .	113
4.38	Direkter Vergleich der energetischen Lage der elektronischen Zustände der p- nP's (schwarz) und der Acene (rot) in Abhängigkeit der reziproken Ringan- zahl. . . . .	114

# Tabellenverzeichnis

3.1	Identifizierte Substanzen im 5-FI Massenspektrum . . . . .	50
3.2	Kalibration mit Iodid . . . . .	62
3.3	Kalibrationswerte für das Start-Stop Einzelteilchen-Zählsystem für ein Zeitfenster von $5 \mu\text{s}$ . . . . .	64
4.1	Alphabetische Zuordnung der verwendeten PD-Wellenlängen . . . . .	65
4.2	Die elektronischen Zustände von FA. . . . .	70
4.3	Die elektronischen Zustände von TP. . . . .	78
4.4	Die elektronischen Zustände von 3-Ac. . . . .	83
4.5	Die elektronischen Zustände von 4-Ac. . . . .	89
4.6	Signalmaxima der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergänge in den Polyphenyle. . . . .	93
4.7	Die elektronischen Zustände von p-3P. . . . .	98
4.8	Die elektronischen Zustände von p-4P. . . . .	104
4.9	Die elektronischen Zustände von p-5P. . . . .	107