



Resonanzverstärkte Multiphotonen-Photoelektronenspektroskopie von schwerflüchtigen aromatischen Dreiring-Systemen

Inaugural Dissertation

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

vorgelegt von

Fabian Drenkow

aus Solingen

Wuppertal, März 2019

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

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

Referent: Prof. Dr. Rainer Weinkauf

Korreferent: Prof. Dr. Michael Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 2019

MEINER FRAU
MEINEN ELTERN

Erklärung

Hiermit versichere Ich, Fabian Drenkow, an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Des Weiteren erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst habe und wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen der benutzten Quellen deutlich als solche gekennzeichnet habe. Diese Dissertation wurde bisher weder im In- noch im Ausland als Prüfungsarbeit vorgelegt.

Wuppertal, 18.03.2019

Ort, Datum

Fabian Drenkow

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf am Institut für Physikalische Chemie I in der Abteilung für Lasermassenspektroskopie unter der Anleitung von Prof. Dr. Rainer Weinkauf angefertigt.

Für das Gelingen der Promotion möchte ich mich besonders bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. Rainer Weinkauf, der mich hervorragend betreut hat, mir während meiner Promotion mit Rat und Tat zur Seite stand, immer ein offenes Ohr für Fragen hatte und viele anregende Gespräche und Diskussionen mit mir geführt hat.

Herrn Prof. Dr. Michael Schmitt für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Andreas Wolters, Paul Konieczny, Bernd Kospers, Stefan Vosskötter, Bettina Deckert und Daniel Schlapa für die gemeinsame Zeit, das angenehme Arbeitsklima, sowie für die lustigen, fachlich anregenden und persönlichen Gespräche.

Michael Schneider und Marie-Luise Hebestreit aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Schmitt, die mir immer wieder ohne zu zögern sehr altruistisch ihr Wavemeter zur Verfügung gestellt haben, damit ich meinen Farbstofflaser kalibrieren konnte.

Der gesamten Feinmechanik Werkstatt, die immer ihr bestmögliches gegeben haben, tadellose Werkstücke bis aufs μm genau in höchster Akkuratess angefertigt haben und in mancher baulichen Notsituation über die Maßen hinaus korrekt, um nicht zu sagen freundschaftlichst, gehandelt haben.

Meinen Eltern, die aus mir einen neugierigen und wissbegierigen Menschen machten und dadurch die Grundsteine für die Naturwissenschaften gelegt haben und mich in all meinem Handeln immer bekräftigten.

Meiner Frau Jessica, die mir in all den Jahren den Rücken gestärkt und frei gehalten hat, immer für mich da war, sich nie über lange Messabende meinerseits beklagte, mein "fachsimpeln" als Fachfremde über sich ergehen lies und immer mein Gegenpol gewesen ist.

Abstract

In der vorliegenden Dissertation sind die strukturell sehr ähnlichen tricyclischen Systeme des Fluorens, Carbazols und Dibenzofurans mit den komplementären spektroskopischen Methoden der massenselektiven REMPI-, e-REMPI-, Fluoreszenzanregungs- und REMPI-PE-Spektroskopie untersucht worden. Die Wahl fiel auf diese Moleküle, da sie in Lösung eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzen [NLNW06] und deshalb theoretisch gut als Fluorophore für OLED's mit einer Emission im UV geeignet sind. Ziel war es die elektronischen Zustände S_1 und X , die eine Schlüsselrolle in der Funktionsweise von UV-OLED's haben, mit der Methode der REMPI-PES zu spektroskopieren. Mit deren Hilfe konnten neben Ionisierungsenergien, Fragmentierungen zu Geometrieänderungen vom ersten angeregten Singulett-Zustand zum Ionen-Grundzustand, zu Energien der kationischen Schwingungen, auftretender Intermolekularen Energieumverteilung (IVR), Ionisierungswahrscheinlichkeiten und Zuordnungen der Schwingungen im S_1 beantwortet werden. Ferner wurden die Dimere der Moleküle mit der massenselektiven REMPI-Spektroskopie untersucht, um etwaige kollektive Eigenschaften zu finden.

Neben der Spektroskopie der Moleküle wird der Aufbau der spektroskopischen Methoden innerhalb einer Apparatur beschrieben. Dazu zählt die Neukonzipierung einer „magnetischen Flasche“ für Photoelektronenmessungen mit hoher Transmission, die Kalibrierung der REMPI-PES sowie die Implementierung der massenselektiven REMPI- und Fluoreszenzanregungsspektroskopie und die Etablierung der e-REMPI-Spektroskopie als Hilfsmittel für die Justage der REMPI-PE-Spektroskopie.

Trotz struktureller Ähnlichkeit der Moleküle zeigen sich für die Übergänge ins Kation sehr unterschiedliche Effekte.

Bei Fluoren ist der Übergang ins Kation mit einer geringen Geometrieänderung verbunden. Es stellt sich als Musterbeispiel der klassischen PE-Spektroskopie mit wenigen Besonderheiten dar. Bei Carbazol wurde im S_1 ein erstaunlich früh beginnendes IVR festgestellt, wobei herausgestellt werden konnte, dass die Symmetrie der Schwingungen für das IVR eine wichtige Rolle spielt.

Dibenzofuran nimmt überraschenderweise eine Ausnahmestellung ein. Diese drückt sich dadurch aus, dass der $X \leftarrow S_1$ -Übergang, aufgrund seiner unterschiedlichen MO-Konfigurationen elektronisch nicht begünstigt ist und es daher zu gravierenden Geometrieänderungen kommt. Die komplizierten PE-Spektren, die mit zunehmender S_1 Energien mit IVR überlagert werden, werden noch komplexer, sodass die Grenze ihrer Interpretierbarkeit erreicht wird.

Eine auf Basis dieser Arbeit auftretende grundlegende Frage für OLED's ist, ob bei einer Elektronen-Loch-Rekombination im Chromophor, also quasi dem umgekehrten Prozess der Ionisation aus

dem S_1 ins Kation, überhaupt effizient der S_1 -Zustand besetzt werden kann.

In the present thesis the structural very similar tricyclic molecules fluorene, carbazole and dibenzofurane have been investigated with the complementary spectroscopic methods: mass-analysed REMPI-, e-REMPI, fluorescence excitation- and REMPI-PE-spectroscopy. These molecules were chosen because of their high fluorescence quantum yields [NLNW06] in solution and their potential application as fluorophores in OLED's with an emission in the UV. The aim was to study the excited states S_1 and X which play a key role in the functionality of OLEDs with the spectroscopic method of REMPI-PES. Ionization energies were determined. Transition intensities contribute information on geometry changes of the S_1 - and X -state via the FC-factors. Energies of the S_1 -state corresponding cationic vibrations, and internal vibrational redistribution IVR became directly evident as finger prints in PE-spectra. Predominant bond models, ionization probabilities and the assignment of the S_1 -vibrations of the molecules are discussed. Furthermore the dimers of the molecules were investigated by mass-selective REMPI-spectroscopy in hope to observe any possible collective properties.

In addition to the spectroscopy of the molecules, the implementation of the spectroscopic methods within one experimental setup is described. That includes the redesigning of a "magnetic bottle" for high-transmission gas-phase photoelectron measurements, the calibration of the REMPI-PES, implementation of the mass-selective REMPI- and fluorescence excitation spectroscopy and the e-REMPI-spectroscopy as a adjustment tool for REMPI-PE-spectroscopy.

Despite structural similarities of the molecules, the transitions into the cation show considerable different effects. For fluorene, the transition to the cation is associated with small changes in geometry. It is a prime example of classical PE-spectroscopy with few special features.

Carbazole was found to have an astonishingly early IVR in S_1 . It could also be shown that the symmetry of the vibrations plays an important role for the onset of the IVR.

Dibenzofuran occupies an exceptional position. This is expressed by the fact that the $X \leftarrow S_1$ transition is not favored electronically because of different MO-configurations of the two states. This also shows up in severe geometry changes. The complex PE-spectra, which in addition are superimposed by IVR at higher S_1 -energies, are reaching their limit of interpretability.

A fundamental question for OLED's arising from this work is whether in an electron-hole recombination on the chromophore, which is mostly the reverse process of ionization from the S_1 into the cation, the S_1 -state can be efficiently addressed.

Inhaltsverzeichnis

Erklärung	I
Danksagung	III
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Theoretische und methodische Grundlagen	5
2.1 Schwingungen im Molekül	5
2.1.1 Schwingungs-Kopplungen: Internal vibrational redistribution (IVR) und Fermi-Resonanz	8
2.2 Elektronische Anregung	14
2.2.1 Herzberg-Teller-Kopplung	18
2.3 Die Photophysik angeregter neutraler Moleküle	20
2.4 Optische Anregung im Festkörper	23
2.5 Der gepulste Molekularstrahl	31
2.6 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie	39
2.6.1 Die Fluoreszenzanregungsspektroskopie	40
2.6.2 Die Multiphotonenionisation (MPI)	42
2.7 Die Photoelektronenspektroskopie	47
2.8 Die Photoelektronenspektroskopie in einer „magnetischen Flasche“	53
3 Apparativer Aufbau	57
3.1 Die Basis-Apparatur	60
3.2 Das Photoelektronenspektrometer	65
3.3 REMPI mit integralem Elektronennachweis	79
3.4 Massenselektierte Kationen durch REMPI-TOF	82
3.5 Die Bedeutung der Massenspektrometrie für die optische Spektroskopie	83
3.6 Das Fluoreszenzanregungsspektrometer	89
3.7 Die Messelektronik	91

4 Molekulare Systeme	93
5 Ergebnisse und Diskussion	97
5.1 Fluoren	98
5.1.1 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Fluorens	98
5.1.2 Tendenzen einiger relativer FC-Faktoren für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang . . .	104
5.1.3 Spektroskopie des kationischen Grundzustands des Fluorens	108
5.1.4 Betrachtungen zu FC-Faktoren für den $X \leftarrow S_1$ -Übergang	120
5.1.5 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Fluoren-Dimers	121
5.2 Carbazol	132
5.2.1 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Carbazols	132
5.2.2 Tendenzen einiger relativer FC-Faktoren für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang . . .	137
5.2.3 Spektroskopie des kationischen Grundzustands des Carbazols	140
5.2.4 Betrachtungen zu den FC-Faktoren für den $X \leftarrow S_1$ -Übergang	160
5.2.5 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Carbazol-Dimers	161
5.3 Dibenzofuran	166
5.3.1 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Dibenzofurans	166
5.3.2 Tendenzen einiger relativer FC-Faktoren für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang . . .	173
5.3.3 Spektroskopie des kationischen Grundzustands des Dibenzofurans . . .	175
5.3.4 Betrachtungen zu den FC-Faktoren für den $X \leftarrow S_1$ -Übergang	195
5.3.5 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Dibenzofuran-Dimers	196
5.4 Vergleich der Ergebnisse für die Monomerspektroskopie von FLU, CAR und DBF	200
5.5 Vergleich der Ergebnisse für die Dimerspektroskopie von FLU, CAR und DBF	210
6 Zusammenfassung der Ergebnisse	213
7 Ausblick	219
Literaturverzeichnis	226
Abbildungsverzeichnis	234
Tabellenverzeichnis	241

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
a.u.	<i>arbitrary units</i>
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
CAR	Carbazol
CT	<i>charge transfer</i>
DBF	Dibenzofuran
E_{kin}	kinetische Energie
e-REMPI	Elektronen-REMPI
FC-Faktor	Franck-Condon-Faktor
FLU	Fluoren
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
FWHM	Halbwertsbreite
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
IC	Innere Umwandlung (engl.: <i>internal conversion</i>)
ISC	<i>intersystem crossing</i>
IVR	Intermolekulare Energieumverteilung (engl.: <i>internal vibrational redistribution</i>)
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MATI	<i>mass-analysed threshold ionisation</i>
MPI	Multiphotonenionisation
MO	Molekülorbital

OLED	<i>organic light emitting diode</i> , organische Leuchtdiodefull
PAK	polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff
PEEM	Photoemissionelektronenmikroskop
PES	Photoelektronenspektroskopie
PTP	para-Terphenyl
REMPI	Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation
s.o.	siehe oben
sog.	sogenannt
SR	Stoßrelaxation
SRV	Signal-zu-Rausch-Verhältnis
TOF	<i>time of flight</i>
UV	Ultraviolett
v.d.W.	van-der-Waals
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
ZEKE	<i>zero electron kinetic energy</i>

1 Einleitung

Im Bereich der elektronischen Bauteile haben organische Moleküle und Materialien seit Langem die Funktion klassischer anorganischer Halbleitermaterialien in Bauteilen wie z.B organischen Solarzellen oder organischen Leuchtdioden (engl.: *organic light emitting diode*, OLED) übernommen.

Erste Erfolge auf dem Gebiet der organischen Optoelektronik konnten vom Arbeitskreis Pope *et al.* 1963 verzeichnet werden, die an Anthracen durch Anlegen einer externen Gleichspannung Elektrolumineszenz beobachten konnten [PKM63]. Die Grundfunktionen der OLED wurden erfüllt:

Über metallische Kontakte, die die Anode und Kathode bilden, konnten in den Anthracen-Einkristall Ladungsträger (positives Loch und negatives Elektron) an örtlich verschiedenen Stellen injiziert werden, die sich in Folge der angelegten Gleichspannung durch den Kristall fortbewegten und beim Aufeinandertreffen der Ladungen an geeigneter Stelle unter Aussendung von Licht rekombinierten.

1987 wurde vor mehr als 30 Jahren von Tang *et al.* die erste OLED gebaut, die aus mehreren Schichten bestand [TV87]. Das Novum dieser OLED bestand in der jeweiligen Funktionalität, die jede einzelne Schicht übernahm. Die Arbeit von Tang *et al.* war daher wegweisend für die Schichtenabfolge der OLED, so wie sie auch heute noch Bestand hat. Moderne OLED's bestehen demnach, neben der Kathode und Anode, aus einer Schichtabfolge von: Elektronentransport-, Löcherblocker-, Emissions-, Elektronenblocker- und Löchertransportschicht, die die Namen ihrer Funktionalität verdanken.

Der nächste entscheidende Fortschritt war die Einbindung der emittierenden Substanz, also der organischen Chromophore, in leitfähige Polymere, was 1990 erstmals von Burroughes *et al.* realisiert wurde [BBB⁺90]. Der emittierende Polymerfilm war lediglich wenige 100 nm dick. Durch diese Neuerung wurde die Leitfähigkeit der Emissionsschicht und dadurch die Emission selbst erheblich gesteigert.

Seitdem wurde durch vielerlei Fortschritte die Selektion und Verfügbarkeit von geeigneten Chromophoren vorangetrieben, die Quantenausbeute gesteigert und die Produktion selbst optimiert, sodass die OLED-Technik in den Lebensalltag schon lange Einzug gefunden hat.

Heutzutage verfügen viele Endgeräte, die Bildschirme haben (Fernseher, Smartphone's) über die OLED-Technik, dessen Marktanteil in dem vergangenen Jahrzehnt stetig anstieg. Auch in der Automobilbranche wird die OLED-Technik zunehmend, z.B. in Rückleuchten, eingesetzt.

Die hohe Verfügbarkeit und sehr gute technische Umsetzung suggeriert, dass die OLED-Technologie sowohl auf den Ebenen der Herstellung, als auch Materialwissenschaften (Chromophorauswahl, Energielevelanpassung, Schichtabfolgen) und der Photophysik (Zusammenspiel und Involvierung der elektronisch angeregten Zustände) vollends verstanden und durchdrungen wurde.

Insgesamt ist das Forschungsfeld jedoch von einer wesentlich pragmatischeren Vorgehensweise geprägt, wie anhand der oben skizzierten geschichtlichen Eckpfeilern abgeleitet werden kann:

Die anfängliche Strategie sah vor homogene organische Festkörper als Emissionsschicht zu gebrauchen. Dabei wurde jedoch festgestellt, dass sich die Photophysik, aufgrund der vielfältigen kollektiven (z.B. exzitonischen) Wechselwirkungen in homogenen Festkörpern (s. Kapitel 2.4), als sehr kompliziert darstellt. Nicht alle Chromophore, die in der Gasphase eine gute Fluoreszenzquantenausbeute und eine lange S_1 -Lebensdauer τ aufweisen, behalten diese Eigenschaften auch im Festkörper bei. Weiterhin muss der Ladungstransport für Elektron und Loch in gleichem Maße gewährleistet sein.

Daher ist die Strategie entwickelt worden, die Chromophore durch ausladende Seitenketten voneinander auf Abstand zu halten, oder sie durch mehrere Schichten in spezieller Abfolge zu trennen. Dies stellte zum einen den Ladungstransport sicher und zum anderen wurden die exzitonischen Wechselwirkungen unterbunden. Begünstigender Nebeneffekt der Seitenketten war die Beeinflussung der elektronischen Zustände der Moleküle, wodurch Einfluss auf die Farbe des emittierenden Lichts der OLED genommen werden konnte.

Später sind die Chromophore durch Copolymerisation mit fester Stöchiometrie in Polymere eingebaut worden. Dies stellte mehrere Dinge sicher:

- a) Der Ladungstransport ist über das Polymer gewährleistet.
- b) Durch die Rigidität des Polymers bleiben die Chromophore auf Abstand und es können sich keine exzitonischen Wechselwirkungen ausbilden.
- c) Die Stöchiometrie stellt das Verhältnis von Chromophor zu übrigen Molekülen und dadurch die Effizienz der Ladungsausbeute sicher. Bestenfalls trifft jedes injizierte Elektron ein Loch.
- d) Die Präparationstechniken der Polymerchemie, die in Lösung stattfinden, konnten Abläufe innerhalb des Herstellungsprozesses der OLED's handhabbarer machen.

In einer OLED werden Ladungsträger (Elektron und Loch) injiziert, die auf dem Chromophor aufeinandertreffen und unter Rekombination Licht aussenden. Das Aufeinandertreffen der Ladungen geht im Chromophor mit einer Ausbildung eines lokalen S_1 -Zustands einher. Aufgrund

der Rekombinationsstatistik wird in einem Verhältnis von 1:3 ein S_1 - vs. T_1 -Exziton gebildet. Da bei den meisten OLED's die Fluoreszenz zur Lichtaussendung benutzt wird, ist die Effizienz einer solchen OLED auf 25% beschränkt. Im allgemeinen versucht man die Effizienz von OLED's zu steigern, indem als Chromophore Triplett-Emitter zum Einsatz kommen, oder der Prozess der *thermally activated delayed fluorescence* (TADF) ausgenutzt wird.

Einige photophysikalische Effekte sind jedoch nach wie vor ungelöst. Wie finden sich Loch und Elektron? Finden die Rekombination auf der Matrix statt und die Anregung wird auf den energetisch tiefer liegenden S_1 des Chromophors übertragen, oder finden die Rekombination auf dem Chromophor statt?

Für den Fall der S_1 -Exzitenenbildung befindet sich z.B. schon ein Loch auf dem Chromophor und das Elektron wird eingefangen. Aus den vorher getrennten Ladungen ist nun ein elektronisch angeregter Zustand entstanden. Im photophysikalischen Sinne bedeutet dies einen Übergang vom kationischen Grundzustand X in den S_1 . Es muss jedoch nicht sein, dass dieser Mechanismus ungehindert stattfindet.

An dieser entscheidenden Stelle kann diese Arbeit einen Beitrag zum Verständnis und der Validierung der Bedingungen für diesen Mechanismus liefern. Ziel war es grundlegende Fragestellung der photophysikalischen Mechanismen zur Funktion der OLED neu zu beleuchten bzw. einen eventuell entscheidenden Schlüsselpunkt für die Funktion der OLED auf photophysikalischer Ebene aufzuklären.

Dazu wurden in dieser Arbeit die drei strukturell sehr ähnlichen Chromophore Fluoren (FLU), Carbazol (CAR) und Dibenzofuran (DBF) untersucht, die alle drei in Lösung eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzen und deshalb theoretisch gut als Fluorophore für OLED's mit einer Emission im ultravioletten geeignet sind (s. Kapitel 4).

Demzufolge sind die $S_1 \leftarrow S_0$ und $X \leftarrow S_1$ -Übergänge der Moleküle spektroskopiert worden. Diese sind durch die massenselektive Resonanzverstärkte Multiphotonenionisations- (REMPI-), Elektronen-REMPI (e-REMPI-), Fluoreszenzanregungs- und der REMPI-Photoelektronenspektroskopie (REMPI-PES) vermessen worden. Aktueller Trend ist nach wie vor die Vereinzelung der Chromophore, damit deren photophysikalischen Eigenschaften erhalten bleiben. Deshalb sind die Messungen an Monomeren in der Gasphase als Vorstufe der Vereinzelung im Polymer erfolgt, wo die Moleküle keine Wechselwirkungen ausbilden und aufweisen. Durch Kombination der Ergebnisse der Spektroskopiemethoden können Rückschlüsse auf die Energetik der S_1 -Zustands und des Kationen-Grundzustands X gemacht werden. Zusätzlich wurde $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerenspektroskopie an den Molekülen betrieben um eventuell Aussagen zu exzitonischen Aggregat-Effekten an Aggregaten definierter Größe machen zu können.

Die Themengebiete dieser Arbeit sind wie folgt gegliedert:

- Kapitel 2 soll dem Leser einen Überblick über die zu Grunde liegenden Theorien und Konzepte, die zum Verständnis dieser Arbeit dienlich sind, sowie die Methodiken welche verwendet wurden, um die gewünschte Spektroskopie apparativ zu ermöglichen, verschaffen.
- Kapitel 3 stellt die in der Promotionszeit aufgebaute Apparatur mit ihren Prinzipien vor. Es wird auf die Besonderheiten der Apparatur und die technische Umsetzung der genannten Messmethoden selbst eingegangen.
- Kapitel 4 stellt die Molekularen 3-Ring-Systeme des Fluorens, Carbazols und Dibenzofurans, die in dieser Arbeit vermessen wurden, vor.
- Kapitel 5 stellt die Messergebnisse der Moleküle, die durch die in Kapitel 3 thematisierten spektroskopischen Methoden erzielt wurden, molekülweise vor. Die Ergebnisse werden ebenfalls analysiert, diskutiert, miteinander verglichen und gegeneinander gewichtet.
- Kapitel 6 zieht ein Resümee dieser Arbeit.
- Kapitel 7 stellt neue Ideen und Konzepte zum Fortgang der aufgebauten Apparatur vor.

2 Theoretische und methodische Grundlagen

In dieser Arbeit wurde Molekülspektroskopie mit Hilfe der resonanten Multiphotonenionisation und der Photoelektronenspektroskopie durch die Verwendung verschiedener Methoden (vgl. Kapitel 3) betrieben, um zum einen die Energie der Schwingungen des ersten angeregten Singulett-Zustands von Mono- und Dimeren ausgewählter tricyclischer Systeme (vgl. Kapitel 4), als auch die Energien der Schwingungen des kationischen Grundzustands der Monomere zu vermessen. Die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen sollen in diesem Kapitel näher beleuchtet werden. Sowohl der theoretische Hintergrund von Molekülschwingungen und den photophysikalischen Abläufen in Molekülen, als die Methoden die dazu verwendet wurden, um die gewünschte Spektroskopie apparativ zu ermöglichen, werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt.

2.1 Schwingungen im Molekül

Moleküle besitzen verschiedene quantisierte Energiezustände die einerseits thermisch besetzt sein können und andererseits nur mit elektromagnetischer Strahlung angeregt werden können. Elektronische Anregungen liegen im sichtbaren Wellenlängenbereich und im ultravioletten (UV) ($8000 - 48000 \text{ cm}^{-1}$). Schwingungen liegen im infraroten Wellenlängenbereich ($10 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) und Rotationen im Mikrowellenbereich ($0,1 - 50 \text{ cm}^{-1}$). Während Rotationen und niederenergetische Schwingungen im elektronischen Grundzustand thermisch besetzt sind bzw. sein können, können in geschlossenschaligen Molekülen elektronische Zustände nur mit Photonen im sichtbaren oder im UV-Bereich angeregt werden. Da die Rotationsübergänge sehr eng zusammen liegen und in dieser Arbeit nicht aufgelöst werden, wird auf die Beschreibung der Molekülrotation an dieser Stelle nicht weiter eingegangen.

Die einfachste Betrachtung der Schwingung zwischen Atomen lässt sich vom Hooke'schen Gesetz $F = k \cdot \Delta s$ ableiten, das zum Modell des harmonischen Oszillators führt. Dabei ist F als Rückstellkraft, k als Kraftkonstante und Δs als Auslenkung aus der Ruheposition definiert. Die Stärke der chemischen Bindung ist in dieser Betrachtungsweise die Federkonstante. Bei diesem klassischen Ansatz ergibt sich durch den quadratischen Term ein parabelförmiges Potential (vgl. Abb. 2.1(a)):

$$V(R) = \frac{1}{2}k(R - R_{GG})^2 \quad (2.1)$$

$V(R)$: Potentielle Energie in Abhängigkeit der Auslenkung; k : Kraftkonstante; R : Auslenkung;

R_{GG} : Gleichgewichtslage

Die Energie einer Schwingung ist hierbei proportional zur quadratischen Auslenkung R der Atome aus deren Gleichgewichtslage R_{GG} . Bei einem quantenmechanischen Ansatz des harmonischen Oszillators mit Hilfe der Schrödingergleichung ergeben sich gequantelte Energieeigenwerte:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (2.2)$$

E_v : Energieeigenwerte in Abhängigkeit der Schwingungsquantenzahl v ; h : Planck'sches Wirkungsquantum;

ν_0 : Schwingungsfrequenz; v : Schwingungsquantenzahl

in Abhängigkeit der Schwingungsquantenzahl $v = 0, 1, 2, 3, \dots$. Wie anhand von Formel 2.2 ersichtlich wird, liegen die Schwingungsniveaus äquidistant auseinander (vgl. Abb. 2.1(a)).

Bei diesem Modell gilt für eine Anregung mit IR-Photonen die strikte Auswahlregel $\Delta v = \mp 1$ (vgl. Kapitel 2.2).

Bei genauerer Betrachtung dieses harmonischen Modells fällt auf, dass es keine gute Beschreibung einer molekularen Situation darstellen kann, da es hier unabhängig von der Stärke der Auslenkung, also der Schwingungsenergie, nie zu Bindungsbrüchen käme, selbst wenn die Schwingungsenergie unendlich groß wäre. Da es aber wie bekannt sehr wohl in Molekülen zu Dissoziationen kommt, wurde empirisch von P. M. Morse das nun sog. Morsepotential [Mor29] aufgestellt, welches das Potential des anharmonischen Oszillators beschreibt (vgl. Abb. 2.1(b)):

$$V(R) = D_E \left[1 - e^{-\beta(R_{GG}-R)} \right]^2 \quad (2.3)$$

$V(R)$: Potentielle Energie in Abhängigkeit der Auslenkung; D_E : Tiefe des Potentialtopfes;

β : Beschreibt die Krümmung des Potentials; R : Auslenkung; R_{GG} : Gleichgewichtslage

Nun ist berücksichtigt, dass das Molekül bei der Energie D_E dissoziieren kann. Die hieraus resultierenden Energieeigenwerte der Schrödingergleichung ergeben sich zu:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h^2 \nu_0^2}{4D_E} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.4)$$

E_v : Energieeigenwerte in Abhängigkeit der Schwingungsquantenzahl v ; h : Planck'sches Wirkungsquantum;

ν_0 : Schwingungsfrequenz; v : Schwingungsquantenzahl; D_E : Tiefe des Potentialtopfes

Vergleicht man Formel 2.2 mit 2.4 wird deutlich, dass die ersten Terme identisch sind. In Formel 2.4 wird nun aber zusätzlich ein zweiter Term abgezogen, der dazu führt, dass die Schwingungsniveaus mit zunehmender Quantenzahl immer näher zusammen rutschen. Überschreitet die Schwingungsenergie die Dissoziationsschwelle D_E (vgl. Abb. 2.1(b)), kommt es zu einem Bindungsbruch. Die Auswahlregel des harmonischen Oszillators wird beim anharmonischen Oszillator aufgeweicht, und es können neben den Übergängen mit $\Delta v = \mp 1$ auch sog. Obertöne, allerdings mit geringen Intensitäten, mit $\Delta v = \mp 2, \mp 3, \dots$ angeregt werden.

Da es bei der optischen Anregung von elektronischen Zuständen auch zu einer Anregung von Schwingungen mit höheren Quantenzahlen kommen kann, muss die Beschreibung der Schwingungen durch das Modell des anharmonischen Oszillators erfolgen.

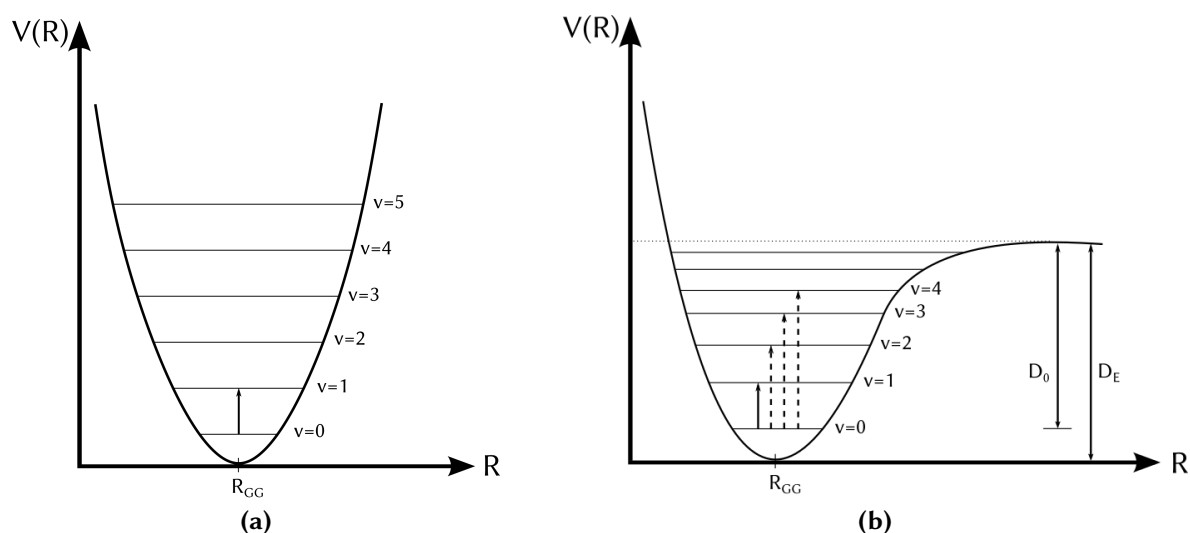


Abbildung 2.1: Darstellung der verschiedenen Schwingungsmodelle.

Teilbild (a) zeigt das Modell des harmonischen Oszillators, in dem die Schwingungsniveaus äquidistant liegen. Teilbild (b) zeigt den anharmonischen Oszillator, bei dem die Schwingungsniveaus bis zur Dissoziationsenergie (gestrichelte Linie) immer näher zusammen rutschen. Senkrechte Pfeile stellen Übergänge aus dem Grundzustand $v = 0$ dar. Die Länge der Pfeile ist proportional zur benötigten Energie um in die angeregten Schwingungsniveaus zu gelangen. $V(r)$: Potentielle Energie; R : Auslenkungscoordinate; R_{GG} : Gleichgewichtslage; v : Schwingungsniveaus; D_0 : Dissoziationsenergie von $v = 0$ aus; D_E : Dissoziationsenergie vom Ort des Minimums des Potentials.

Besitzt ein Molekül mehr als zwei Atome, so gibt es mehrere Schwingungen: Lineare Moleküle mit N Atomen besitzen insgesamt $3N - 5$ Schwingungen und gewinkelte Moleküle bestehend aus N Atomen besitzen $3N - 6$ Schwingungen.

Da die chemischen Bindungen in Molekülen ein Netzwerk von "Federn" bilden, kann eine Schwingung nicht mehr nur mit einer Bewegung zweier Atome beschrieben werden: Andere Atome müssen unweigerlich mitschwingen. Man kann zeigen, dass man Bewegungskordinaten finden kann, die zwar kompliziert sind, da an jeder Bewegungskordinate die Bewegungen mehrerer Atome beteiligt sind, die aber den Vorteil besitzen, dass die verschiedenen Schwingungsbewe-

gungen voneinander unabhängig sind. Diese Schwingungskordinaten nennt man Normalkordinaten.

Im Falle der in dieser Arbeit behandelten Moleküle Fluoren (FLU), Carbazol (CAR) und Dibenzofuran (DBF) kommt man auf eine Anzahl von 63, 60 und 57 Normalschwingungen und somit auch zur gleichen Anzahl an Reaktionskoordinaten. Der niederenergetische Anteil dieser hohen Anzahl an Schwingungen kann potentiell während des Überführens der Moleküle in die Gasphase thermisch besetzt (vgl. Kapitel 2.5) und deren Übergänge spektroskopiert werden. In den Spektren treten die Übergänge der angeregten Schwingungsniveaus des Grundzustands in den elektronisch angeregten ersten Singulett-Zustand S_1 als sog. *hot-bands* auf. Hinzu kommen eine Vielzahl von möglichen Kombinationsbanden und Obertönen der $3N - 6$ Grundschnwingungen im S_1 , die prinzipiell in jedem elektronischen Zustand vorliegen und zu einer hohen Komplexität der erhaltenen Spektren führen können. Um die $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren übersichtlich zu halten ist es nötig die zuerst bei hohen Temperaturen sublimierten Moleküle vor der Spektroskopie zu kühlen. Dies geschieht mit einer gepulsten Koexpansion ins Vakuum mit Edelgas (vgl. Kapitel 2.5).

2.1.1 Schwingungs-Kopplungen: Internal vibrational redistribution (IVR) und Fermi-Resonanz

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt, lässt sich eine Schwingung von zweiatomigen Molekülen in einfacher Analogie als zwei Massen, die über eine Feder gekoppelt sind beschreiben. Die Federstärke wird dabei durch die elektronische Bindung bestimmt. Schwingungen in verschiedenen elektronischen Zuständen (S_0 , S_1 , X) sollten daher verschiedene Federstärken haben.

In mehratomigen Molekülen ist es praktisch unmöglich zwei Atome gegeneinander schwingen zu lassen, ohne dass sich andere Atome mitbewegen. Folglich sind an Molekülschwingungen größerer Moleküle immer mehrere Atome beteiligt. Aus den IR-Spektren folgt, dass aber auch für große Moleküle die Schwingungen nicht ungeordnet ablaufen, sondern dass es offensichtlich diskrete Resonanzen (Schwingungsübergangsenergien) gibt, die auch in höheren Quantenzuständen vorkommen können und die auch mit anderen Schwingungen Kombinationsbanden bilden können. Bei Letzteren zeigt sich, dass sich die Energie der Kombinationsbande in sehr guter Näherung einfach als Summe der beiden Schwingungsenergien der kombinierten Einzel-Banden ergibt. Die im Molekül existierenden Schwingungen sind also voneinander weitgehend unabhängig. In der theoretischen Beschreibung von Schwingungen mit der Quantenmechanik führt die Suche nach unabhängigen Schwingungsbewegungen zu den Normalkordinaten. Durch die Normalkordinatenanalyse werden im Molekül $2N - 5$ (linear) oder $3N - 6$ (nicht-linear) Schwingungsbewegungen (oder auch Schwingungskordinaten) gesucht, die zueinander orthogonal

sind. Kopplungen wie sie bei mechanischen schwingungsfähigen Systemen möglich sind (zwei gekoppelte Pendel), werden per Definitionen so herausgerechnet.

Typischerweise erfolgt die Normalkoordinatenanalyse im Grundzustand S_0 und man geht davon aus, dass diese Normalkoordinaten auch auf angeregte Zustände übertragbar sind. In manchen Fällen können die Geometrie und die Schwingungen in einem angeregten elektronischen Zustand aber so unterschiedlich zum S_0 sein, dass sich die Normalkoordinaten im angeregten Zustand deutlich unterscheiden. Bleibt in beiden Zuständen die Symmetrie erhalten, so betrifft dies offenbar bevorzugt die entarteten Schwingungen mit gleicher Symmetrie. Dieser Effekt heißt Duschinsky-Rotation oder -Mischung [Dus37], [SIL⁺07], [KC86], [OK83]. Dieser Effekt wurde in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert.

Zurück zum Problem in einem elektronischen Zustand. In der Realität bedeutet dies aber, dass streng genommen die Normalkoordinatenanalyse – also die Entkopplung der Schwingungen – nur für alle ersten Quantenzustände der Schwingungen erfolgte. Dies zeigte sich auch im Ramanpektrum des CO_2 in Form einer Kopplung zwischen Quanten von Normalkoordinaten, die von Fermi erstmals beobachtet wurde [Fer31] und deswegen den Namen Fermi-Resonanz trägt.

Allgemein betrachtet kommt es zu einer Fermi-Resonanz, wenn eine Normalmode in etwa die gleiche Energie besitzt, wie der erste Oberton einer anderen Normalschwingung. Die Kopplung des Obertons an die Normalmode bewirkt, dass der Oberton eine unerwartete Intensität bekommt. Damit diese Kopplung stattfindet muss der Oberton und die Normalmode die identische Symmetrie haben. Durch die Kopplung kommt es zusätzlich zu einer Abstoßung, sodass die involvierten Schwingungen nicht an ihren erwarteten Positionen liegen, sondern eine Anharmonizität aufweisen. Durch die Kopplung beinhalten beide Schwingungen den Charakter der jeweils anderen Schwingung, sodass bei der Ionisation über die koppelnden Schwingungen des S_1 PE-Spektren der identischen korrespondierenden kationischen Schwingungen enthalten werden. Da ihr Mischcharakter jedoch nicht immer einheitlich ist (also nicht 50:50), sind die Intensitäten in den PE-Spektren der korrespondierenden kationischen Schwingungen unterschiedlich.

Ergo: In den resultierenden PE-Spektren befinden sich die selben kationischen Schwingungszustände, wobei die Intensitäten der Übergänge differieren.

Im Falle des CO_2 wurde von Fermi die Kopplung des Schwingungszustands 2. Quant (Oberton) asymmetrische Biegeschwingung mit 1. Quant (Normalmode) symmetrischer Streckschwingung gefunden [Fer31].

Kopplungen mit Schwingungsniveaus höherer Quantenzahlen, wie z.B. 4. Quant ν_j mit 2. Quant ν_i , sind gleicher Natur, werden aber, wie oben angesprochen, einfach nur als anharmonische in-

terschwingungs Kopplungen bezeichnet.

Wegen den höheren Quantenzuständen der Normalschwingungen, aber insbesondere den Kombinationsschwingungen, nimmt die Dichte der Schwingungen in einem Energieintervall (zum Beispiel eine Wellenzahl) eines elektronischen Zustands zu. Dies gilt insbesondere bei den hier untersuchten Molekülen mit je etwa 60 Normalschwingungen. In der Nähe des Origins gibt es noch einzelne, auch energetisch wohlgetrennte Schwingungsenergien. Je nach Zahl und Energien der Molekülschwingungen kommt es dann bei höheren Energien auch zu zufälliger Entartung (Energiegleichheit) von Schwingungszuständen. In diesem mittleren Energiebereich steigt die Zustandsdichte der Schwingungszustände nicht monoton mit der Energie, sondern es kann nach Bereichen einer hohen Zustandsdichte auch wieder ein Bereich niedriger Zustandsdichte kommen, wo es wieder keine isoenergetische Zustände gibt. Erst ab hohen Energien gibt es in allen Wellenzahl-Energieintervallen immer mehrere Zustände. Oft ist es so, dass Schwingungszustände mit geeigneter Symmetrie und niedrigen Quantenzuständen in einem $S_1 \leftarrow S_0$ -UV-VIS-Anregungsspektrum anregbar sind, aber die dahinterliegenden isoenergetischen Moden nicht.

Man stellt also insbesondere in großen Molekülen fest, dass die Kopplung der Schwingungszustände bei höheren Energien offensichtlich sehr schwach ist. Sie kann so schwach sein, dass es nicht mehr zu einer Abstoßung der Zustände kommt (siehe oben Fermi-Resonanz) und diese Zustände auch durch die Kopplung keine nennenswerte Übergangsintensität bekommen. Erklärbar ist dies, da in großen Molekülen im Rahmen der Heisenberg Unschärfe isoenergetische Schwingungen möglich sind, die sich sehr in ihren Quantenzahlen und ihren Schwingungsmustern unterscheiden, oder einfach nur an verschiedenen lokalen Bereichen des Moleküls ablaufen. Die schwache Kopplung reicht aber aus, um auf ps-Zeitskalen einen Besetzungstransfer machen zu können. Zum Beispiel, konnte man in zeitaufgelösten Experimenten an einer Schwingung des S_1 -Zustands des Fluorens mit Fluoreszenzanregungs- und mit REMPI mit Photoelektronennachweis Besetzungssoszillationen im S_1 -Zustand zwischen dem optisch angeregten Schwingungszustand und einem Hintergrundzustand nachweisen. Die Oszillationsperiode betrug dabei ca. 100 ps [SLK90]. Bei höheren Energien wird im Falle des Fluorens keine Oszillation mehr beobachtet sondern nur ein exponentielles Abklingen [SLK90]: Es gibt so viele Hintergrundzustände, dass die Wahrscheinlichkeit einer konzertierten erneuten Population des ursprünglich angeregten Zustandes unwahrscheinlich ist. Die Umbesetzung innerhalb von Schwingungszuständen nennt man "intermolekulare Energieumverteilung" (engl.: *internal vibrational redistribution*) (IVR).

Sie beschreibt die Umverteilung der Anregungsenergie zwischen schwach gekoppelten isoenergetischen Schwingungszuständen. Dieser Prozess kann im Prinzip auch in Lösung stattfinden,

ist aber dort zeitlich vergleichbar mit der Stoßrelaxation (SR) und deshalb praktisch nicht nachweisbar. So findet sicher IVR auch nach der Anregung hochenergetischer Schwingungen in der IR-Absorptions-spektroskopie statt. Da der Prozess der Photoabsorption aber dann schon abgeschlossen ist, tritt das IVR nicht direkt in Erscheinung. In der Praxis ist das IVR deshalb nur mit Messmethoden nachweisbar, die ein Signal nach der Anregung nutzen wie z.B. die "dispergierte Fluoreszenz" oder REMPI-PES. Das IVR wird dann nachweisbar, wenn optisch zugängliche Schwingungszustände, bspw. des S_1 -Zustands, in viele isoenergetische, optisch dunkle Hintergrund-Schwingungszustände zerfallen können.

Die mathematische und theoretische Abhandlung des IVR's kann den Quellen [FZ95] und [GB98] entnommen werden. Im Folgenden soll nun eine Zusammenfassung der Effekte des IVR's gegeben werden, die für die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle und spektroskopischen Methoden wichtig sind.

Wie Eingangs erwähnt, beschreibt das IVR die Umverteilung von Energie, die zunächst in einer Schwingung lokalisiert ist, in schwach ankoppelnde isoenergetische, optisch nicht anregbare Hintergrund-Schwingungszustände. IVR kann aber erst ab einer höheren Schwingungsenergie einsetzen, da man mindestens einen weiteren isoenergetischen Schwingungszustand braucht. Die Population kann dann zwischen beiden Zuständen oszillieren. Bei noch höheren Schwingungsenergien zerfällt die Anregung des hellen Zustands in die dort vorhandenen vielen Hintergrundzustände.

Diese Umverteilung in mehrere unterschiedliche Schwingungen ist verständlich, wenn man sich bewusst macht, dass in einem großen Molekül mit mehr als 50 Schwingungen eine willkürliche Schwingungsenergie immer durch eine geeignete Linearkombination von Energieeigenwerten der vielen Schwingungen (u. Kombinationsbanden), also definierten Normalmoden, innerhalb der $3N - 6$ Normalkoordinaten darstellbar ist. Die Anregung in eine optisch aktive Schwingung definierter Energie kann dann in isoenergetische Schwingungszustände zerfallen, die durch unterschiedliche Linearkombinationen der Energieeigenwerte von sowohl optisch aktiven als auch optisch inaktiven Schwingungen gebildet werden können. Man spricht hierbei von einer anharmonischen Ankopplung der dunklen isoenergetischen Hintergrund-Schwingungszustände an den optisch aktiven Schwingungszustand.

Man beachte, dass die Zahl der Schwingungszustände pro cm^{-1} in größeren Molekülen ab 1000 cm^{-1} oberhalb des angeregten Schwingungsgrundzustands sehr hoch ist. Je nach Molekül ist mit Zustandsdichten von ca. $100\text{--}2000\text{ Zuständen}/cm^{-1}$ [NF96] zu rechnen. Diese hohe Anzahl an Hintergrund-Schwingungszuständen führt dazu, dass die Energie der ursprünglich angeregten Schwingung komplett und irreversibel in die im Hintergrund befindlichen Schwingungszustände ab-

fließt.

Mit abnehmender Schwingungsenergie im S_1 , nimmt auch die Anzahl der ankoppelnden Hintergrundzustände ab. Bei nur noch geringer Anzahl der ankoppelnden Hintergrundzustände (≈ 10) hat dies zur Folge, dass die Energie des optisch anregbaren Zustands nun nicht mehr irreversibel abfließt, sondern zwischen der definierten Anzahl der Zustände hin und her oszilliert. Dies konnte z.B. durch den zeit- und wellenlängenaufgelösten Nachweis der Fluoreszenz eines optisch aktiven Zustands durch das sog. *beating* beobachtet werden, welches aufgrund der oszillierenden Energie und damit auch der Population der Zustände entsteht [FZ95],[SLK90].

Bei kleinen Schwingungsenergien ($E_{vib} < 500 \text{ cm}^{-1}$) gibt es noch keine isoenergetischen Schwingungszustände, sodass es das IVR auch nicht gibt. Es kann jedoch bei energetischer Nähe von Zuständen zu anharmonischen Kopplungen kommen. Dieser Effekt wird in dieser Arbeit beobachtet und wird in Kapitel 5.2.3 und 5.3.3 vorgestellt.

Eine zweite Nachweismethode für das IVR ist die resonante Zweiphotonenionisation mit Photoelektronennachweis (diese Arbeit) [SLK90]. Sobald die isoenergetischen bei der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung dunklen Hintergrund-Schwingungszustände (FC-Faktor sehr klein) durch das IVR besetzt wurden, sollten sie auch ionisierbar sein und in geeigneten Fällen mit der Methode der REMPI-PES (vgl. Kapitel 2.7 u. 3.2) sichtbar werden. Abbildung 2.2 soll dies näher verdeutlichen:

Wird, wie in Abbildung 2.2 gezeigt, im ersten Schritt (①) ein Photon von einem Molekül gemäß der Anregungswahrscheinlichkeit des $S_{0,v_i=0}$ absorbiert, gelangt man in einen schwingungsangeregten Zustand $v_i \neq 0$ des S_1 (linker Teil von Abb. 2.2). Im Anschluss (②) kommt es durch das IVR zur Besetzung der ankoppelnden isoenergetischen dunklen Hintergrund-Schwingungszustände (rechter Teil von Abb. 2.2). Die Anzahl der Zustände ist nicht bekannt. Für das Schaubild wurden vereinfachend drei ankoppelnde Zustände angenommen. Die soeben besetzten Zustände weisen nun ebenfalls eine optische Aktivität für die Weiteranregung ins Kation auf. Der ursprünglich aktive Zustand und die neu besetzten aktiven Zustände können durch erneute Absorption eines Photons (③), also durch Ionisation, gemäß den Anregungswahrscheinlichkeiten der Zustände in einen angeregten Schwingungszustand $v_i \neq 0$ des kationischen Grundzustands X übergehen. Es ist davon auszugehen, dass die elektronischen Anregungswahrscheinlichkeiten der durch IVR besetzten Zustände und des ursprünglich optisch angeregten Zustands ins Kation identisch sind. Da die Anregung wie oben thematisiert zwischen den Zuständen oszillieren kann und die Laserpulsdauer viel länger ist als die Oszillationszeit, wird bei gleicher Anregungswahrscheinlichkeit der Besetzungsgrad im zeitlichen Mittel durch die Ionisation abgebildet. Ist ein Zustand länger oder häufiger besetzt als ein anderer, so wird er im PE-Spektrum ein höheres Signal ausbilden, was in Abbildung 2.2 durch die Stärke der senkrechten Pfeile (③) verbildlicht werden soll.

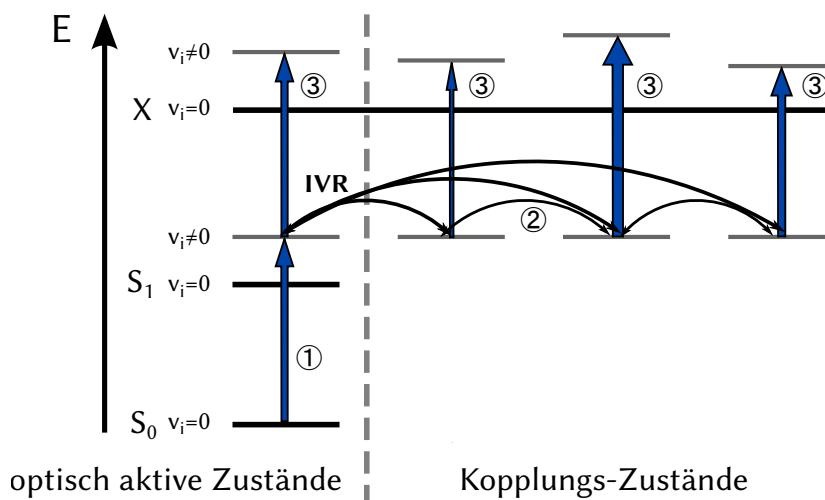


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ionisation von Zuständen die aufgrund des IVR's populiert werden. Die Darstellung ist in Anlehnung/ als Weiterentwicklung des Bildes aus einer Arbeit von F. Lehrer [Leh97] entstanden. Ausgehend vom schwingungslosen Grundzustand $S_{1,v_i=0}$ wird in einen angeregten Schwingungszustand des $S_{1,v_i \neq 0}$ angeregt (①). Aufgrund des IVR's kommt es zu einer Besetzung der isoenergetischen dunklen Hintergrund-Schwingungszustände (②). Nun kann durch erneute Anregung in Schwingungen des kationischen Grundzustands $X_{v_i \neq 0}$ angeregt werden. Die zuvor isoenergetischen Zustände müssen im Kation nicht zwangsläufig isoenergetisch liegen. Stärke der senkrechten Pfeile sollen die resultierende Signalhöhe im PE-Spektrum aufgrund unterschiedlicher Besetzungsgrade darstellen und können daher im X -Zustand unterschiedlich sein (③). Weite Erklärungen siehe Text.

E : Energieachse; S_0 : Singulett-Grundzustand; S_1 : Erster angeregter Singulett-Zustand; X : Kationen-Grundzustand = IE; v_i : Schwingungszustände.

Die im S_1 noch isoenergetischen Schwingungszustände müssen im X -Zustand nicht mehr zwangsläufig isoenergetisch sein. Das Resultat der unterschiedlichen Lagen der korrespondierenden Schwingungszustände im Kation wäre, dass sich die resultierenden Einzel-PE-Spektren, die sich durch die Ionisation der unterschiedlich besetzten angeregten S_1 -Schwingungszustände ergeben, in einem ähnlichen Energiebereich überlagern. Damit würden um den Hauptübergang herum Signale entstehen, welche sich nicht durch die Übergangswahrscheinlichkeiten der FC-Faktoren der optisch angeregten S_1 -Schwingungszustände erklären ließen. Dies kann sogar im PE-Spektrum eine klare Bestimmung der energetischen Lage der kationischen Schwingung erschweren.

Ein weiterer Punkt bzw. Verkomplizierung der PE-Spektren ergäbe sich, wenn die Anregungswahrscheinlichkeiten der durch das IVR populierten Schwingungszustände eventuell höher wären, als die des Zustands, in den initial angeregt wird. Ein durch die Ankopplung im S_1 entstandenes PE-Signal wäre dann das prominenteste im PE-Spektrum (vgl. Kapitel 5.2.3 und 5.3.3).

IVR sollte demnach in den in dieser Arbeit aufgezeichneten PE-Spektren durch eine undefinierte Anzahl von Peaks und sehr diffuse Peakformen, die bei einer vergleichbaren Energie auftreten würden, erkennbar sein.

Eine zu klärende Frage zu den in dieser Arbeit ausgewählten molekularen Systemen wäre, ab welcher internen Schwingungsenergie im S_1 der Prozess des IVR einsetzt und ab welcher Energie die Zahl von Hintergrundzuständen so groß wird, dass die PE-Spektren keine interpretierbaren Übergänge mehr zeigt, sondern nur noch breit sind. In der Gasphase wurde bei höheren Schwingungsenergien im S_1 auch eine Abnahme der Fluoreszenz bzw. der S_1 -Lebensdauer gefunden [AJP86a], was deutlich zeigt, dass IC und vermutlich auch ISC bei höheren internen Schwingungsenergien schneller ablaufen kann.

2.2 Elektronische Anregung

Durch Anregung mit Photonen sichtbaren oder UV Lichts ist es möglich Moleküle vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand zu versetzen. Dabei wird ein Elektron in ein angeregtes Molekülorbital (MO) überführt. Diese elektronischen Übergänge sind für fast alle Farbgebungen in unserer Welt verantwortlich. Dabei kann gemäß der "Ein-Photon-ein-Elektron-Regel" ein absorbiertes Photon immer nur ein Elektron in einen elektronisch angeregten Zustand versetzen. Übergänge, bei denen zwei Elektronen angeregt werden, sind folglich verboten oder nur sehr schwach.

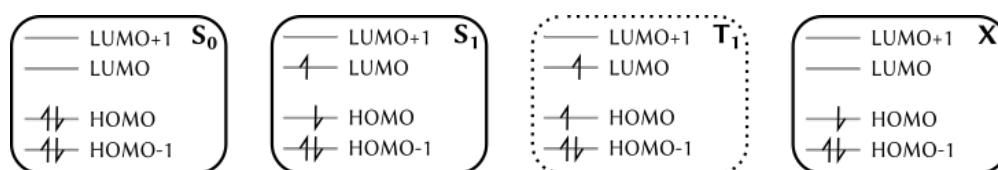


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der typischen MO-Konfigurationen der elektronischen Zustände nach Photoanregung.

S_n : Singulett-Zustände, T_1 : Erster angeregter Triplet-Zustand, X : Kationen-Grundzustand. Weitere Erklärung siehe Text.

Abbildung 2.3 soll die möglichen MO-Konfigurationen zeigen, die nach einer optischen Anregung ausgehend vom Singulett-Grundzustand S_0 erhalten werden: Ein Elektron (aufwärts oder abwärts gerichtete Halbpfeile je nach Spin $+1/2$ oder $-1/2$) wird in ein angeregtes MO gebracht und die Gesamtkonfiguration entscheidet, ob ein Singulett-Zustand S (Spin = 0) oder ein Triplet-Zustand T (Spin = 1) entsteht. Die Nummerierung $S_1, S_2, S_3 \dots S_n$ und $T_1, T_2, T_3 \dots T_n$ entsteht durch die Sortierung nach der energetischen Reihenfolge. Der kationische Grundzustand X kann durch entfernen eines Elektrons aus dem Molekül erreicht werden.

In der MO-Betrachtung der elektronisch angeregten Zustände ändert sich bei Photoanregung die Konfiguration, also die Besetzung, zum Beispiel der *highest occupied molecular orbital* (HOMO)- und *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO)-Orbitale. Da der erste angeregte Triplet-Zustand T_1 nicht direkt durch eine optische Anregung erreicht werden kann, ist dessen Konfiguration in Abbildung 2.3 in einem gestrichelten Kasten dargestellt.

Der genaue Ablauf der photophysikalischen Prozesse innerhalb eines Moleküls und wie die Singulett- und Triplett-Zustände in der Kaskade der Anrege- und Abregeprozesse zueinander in Bezug stehen, wird im Detail in Kapitel 2.3 abgehandelt. Informationen, die aus der MO-Konfiguration der elektronisch angeregten Zustände abgeleitet werden können, werden in Kapitel 2.7 behandelt. An dieser Stelle soll aber auch schon erwähnt werden, dass der S_1 nicht immer einer HOMO-LUMO-Anregung entsprechen muss.

In einem simplifizierten Jabłoński-Anregungsschema wird der Anschein erweckt, dass im Grunde bei einer optischen Anregung in jeden elektronischen Zustand und dort in jede Schwingung hinein angeregt werden kann. In der Praxis können aber auch bei elektronischer Anregung nicht alle Schwingungen, die ein Molekül aufweist, angeregt werden. Ob es zu einer Anregung durch Energiezufuhr ausgehend vom neutralen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand, bzw. elektronisch- und schwingungsangeregten (vibronisch) Zustand innerhalb des Moleküls kommt, ist durch die sog. optischen Auswahlregeln bestimmt. Anhand der Auswahlregeln lässt sich abschätzen, ob ein Übergang erlaubt oder verboten ist. Hier sind die Spinauswahlregel und die Orbitalsymmetrieregeln als Auswahlregeln zu nennen.

Die Spinauswahlregel basiert auf der Erhaltung des Drehimpulses des Spins und verbietet demnach einen Übergang, bei dem sich die Spinmultiplizität (M) ändert. Ergo gilt für einen erlaubten Übergang: $\Delta M = 0$. Somit sind nur Übergänge von S_0 nach S_n und T_1 nach T_n möglich. Dieses Verbot kann jedoch durch den Schweratom-Effekt gelockert werden: Beinhaltet ein Molekül ein Schweratom oder befindet sich ein Molekül in einem Lösemittel, dessen Moleküle ein Schweratom enthalten, kommt es aufgrund des größeren Abstandes der Valenzelektronen zum Kern des Schweratoms verstärkt zur Spin-Bahn-Kopplung, bei der das magnetische Moment des Elektronenspins mit dem magnetischen Moment der Bahnbewegung des Elektrons wechselwirkt. Durch die damit einhergehende stärkere Kopplung der S - und T -Zustände kann es zu einer direkten Anregung der T_n -Zustände aus dem S_0 kommen.

Die Orbitalsymmetrieregeln entstehen aus den Betrachtungen zu Übergangsmomenten. Mit Hilfe der Orbitalsymmetrien kann bereits entschieden werden, ob ein $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang in erster Näherung (ohne Herzberg-Teller-Kopplung) überhaupt möglich ist. Man spricht dann von erlaubten und verbotenen Übergängen. Besitzt ein Molekül als Symmetrieelement ein Inversionszentrum gilt zusätzlich das Laporte-Verbot [LM25], welches besagt, dass es bei einem Übergang immer zu einer Änderung der Parität, von gerade g auf ungerade u oder umgekehrt, kommen muss. Diese Auswahlregel beruht auf einer ersten Näherung gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung: Die genauere Berücksichtigung der Interaktion von Elektronen- und Kernbewegung zeigt, dass diese Auswahlregel gelockert werden kann, wenn es zu einer Verzerrung der Symme-

trie der elektronischen Wellenfunktionen durch asymmetrische Schwingungen kommt. Dieser Sachverhalt wird Herzberg-Teller-Kopplung [HT33] genannt (vgl. Kapitel 2.2.1).

Sind die oben genannten Bedingungen für optische Übergänge erfüllt, kommt zu einem erlaubten elektronischen Übergang von Zustand a nach Zustand b , wenn dem Molekül Energie, beispielsweise in Form eines Photons geeigneter Frequenz, zugeführt wird. Damit die elektromagnetische Welle mit einem Molekül wechselwirkt, muss das Molekül ein Übergangsdipolmoment M_{ba} besitzen das von 0 verschieden ist, mit dem das oszillierende elektromagnetische Feld wechselwirken kann. M_{ba} ergibt sich aus $\hat{\mu}$, ψ_a und ψ_b wie folgt:

$$M_{ba} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_b^* \hat{\mu}_r \psi_a d\tau = \langle \psi_b | \hat{\mu}_r | \psi_a \rangle \neq 0 \quad (2.5)$$

M_{ba} : Übergangsdipolmoment, ψ_a : Gesamtwellenfunktion des Grundzustands, ψ_b^* : Gesamtwellenfunktion des angeregten Zustands, $\hat{\mu}_r$: Dipolmoment-Operator in der entsprechenden Richtungskordinate (x,y, oder z).

Die Intensität und damit die Wahrscheinlichkeit eines elektronischen Übergangs, mit der er stattfindet, ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments M_{ba}^2 .

Kommt es bei einer elektronischen Anregung, z.B. in den S_1 -Zustand zusätzlich zu einer Änderung der Schwingungsquantenzahl v , so beobachtet man eine Verteilung der Signalintensität des elektronischen Zustands über mehrere vibronische Übergänge.

Sind die Kernabstände der Moleküle in den am optischen Übergang beteiligten Potentiale der elektronischen Zustände, ausgehend vom schwingungslosen S_0 , verschoben, so können dann im S_1 auch verschiedene Schwingungen in verschiedenen Quanten angeregt werden.

Diese Anschauung lässt sich aus der Born-Oppenheimer-Näherung ableiten, bei der genähert wird, dass sich die Kerne der Atome während der elektronischen Anregung nicht bewegen. Dies hat zur Folge, dass der Dipolmoment-Operator nur auf die elektronische Wellenfunktion wirkt und nicht auf die Schwingungswellenfunktion:

$$M_{e^b v^b e^a v^a} = \langle \psi_e^{*b} \psi_v^{*b} | \hat{\mu}_r | \psi_e^a \psi_v^a \rangle = \langle \psi_e^{*b} | \hat{\mu}_r | \psi_e^a \rangle \langle \psi_v^{*b} | \psi_v^a \rangle \quad (2.6)$$

$M_{e^b v^b e^a v^a}$: Übergangsdipolmoment mit Schwingungsanteil, ψ_e : Elektronische Wellenfunktion, ψ_v : Schwingungswellenfunktion, Index oben a : Dem Grundzustand zugehörig, Index oben b : Dem angeregten Zustand zugehörig, $\hat{\mu}_r$: Dipolmoment-Operator in der entsprechenden Übergangskordinate (x,y, oder z).

Der beschriebene Sachverhalt wird Franck-Condon-Prinzip genannt. Dieses Prinzip kann mit dem entsprechenden Franck-Condon-Faktor (FC-Faktor), welcher das Quadrat des zweiten Terms in Formel 2.6 ist, sog. Schwingungsprogressionen eines erlaubten Übergangs erklären, bei denen die Intensitäten differieren, was in Abb. 2.4 nochmals verdeutlicht wird. Der FC-Faktor ist ein

direktes Maß dafür, ob und wie stark die Schwingungswellenfunktion des unteren Zustands mit den Schwingungswellenfunktionen des oberen Zustands überlappt, bzw. wie ähnlich sich diese sind.

Erfolgt die Anregung aus dem schwingungslosen S_0 -Zustand so folgt insbesondere aus Symmetriebetrachtungen, dass nur symmetrische Schwingungen im S_1 -Zustand angeregt werden können. Die Einteilung in die Klassen symmetrische und unsymmetrische Schwingungen und deren Eigenschaften und Wechselwirkungen wird uns später noch beschäftigen.

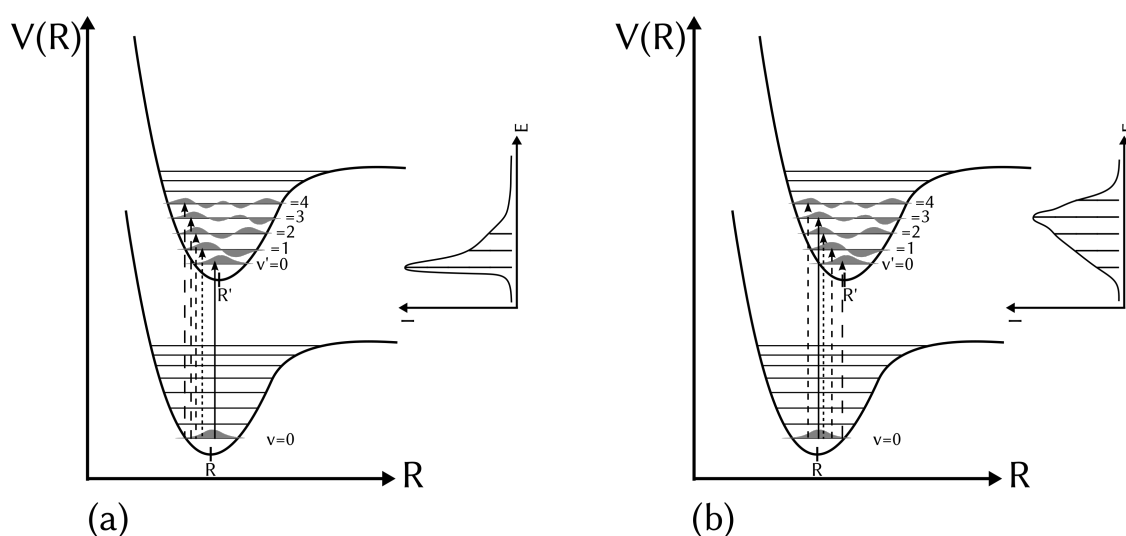


Abbildung 2.4: Eindimensionale schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips bei elektronischen Anregungen in Molekülen.

Hierbei wird auf die Auswirkung der verschiedenen Gleichgewichtsabstände des unteren und oberen Zustandes eingegangen. Teilbild (a) beschreibt den Fall der annähernd gleichen Abstände, Teilbild (b) den Fall der verschobenen. Die unterschiedlichen Pfeilstärken sollen die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten der Übergänge symbolisieren. Verkippt dargestellt sind die daraus resultierenden schematischen Absorptionsspektren. $V(R)$: potentielle Energie; R : Auslenkungscoordinate; v : Schwingungsniveaus; I : Intensität; E : Energie.

Da sich die Kerne während der elektronischen Anregung nicht bewegen, sind solche Schwingungsanregungen prominent, die aus dem unteren Zustand mit der höchsten thermischen Besetzung vertikal in die Schwingung des oberen Zustands erfolgt, bei der das Überlappintegral der Schwingungswellenfunktion maximal ist (vgl. Abb. 2.4). Wird die Geometrie des Moleküls bei der Anregung nicht oder nur wenig verändert, so beobachtet man, dass die Übergänge vom Schwingungs-Grundzustand des S_0 in die untersten Schwingungszustände des angeregten elektronischen Zustands am intensivsten sind, was in Abb. 2.4 (a) der Fall ist. Beobachtet man eine Abweichung von diesem Motiv, so ist dies ein Indiz für eine starke Änderung der Geometrie des Moleküls bei der Anregung (Abb. 2.4 (b)).

Zur Vereinfachung wird in einem solchen Schema zur elektronischen Anregung, wie es Abbildung 2.4 zeigt, fast immer ein Diagramm gewählt, bei der die Auftragung der Energie gegen eine Schwingungskordinate abgebildet wird. Man darf aber nicht außer Acht lassen, dass es bei den in dieser Arbeit verwendeten Molekülen, bpsw. bei FLU, eigentlich 63 Normalschwingungen, also 63 solcher Diagramme und Schemata gibt.

Die in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Methoden und die damit aufgenommenen Spektren können also Aufschluss über FC-Faktoren der $S_1 \leftarrow S_0$, sowie der $X \leftarrow S_1$ Anregung geben und somit indirekt auch über die relativen Geometrien der beteiligten Zustände zueinander.

2.2.1 Herzberg-Teller-Kopplung

Bei der bisherigen Betrachtung des elektronischen Übergangs wurde gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung davon ausgegangen, dass die Kernpositionen der Atome unverändert bleiben und elektronische Übergänge gemäß dem Frack-Condon-Prinzip nur in symmetrische Schwingungszustände des S_1 führen.

In der Praxis werden bei manchen Molekülen jedoch auch Übergänge sichtbar, die nach der obigen Born-Oppenheimer-Näherung keine Intensitäten haben dürften, weil sie elektronisch symmetrieverboten sind.

Diesen Fall beschreibt der Ansatz von Herzberg und Teller [HT33], welcher erklärt, dass auch von elektronisch aus dem S_0 übergangsverbotenen Zuständen Spektren beobachtet werden können. Herzberg und Teller nehmen dabei eine sog. vibronische Kopplung an, bei der die elektronische Wellenfunktion mit der Kernbewegung der Atome koppelt und diese nicht mehr voneinander getrennt sind. Bei der vibronischen Kopplung wird die Geometrie des Moleküls derart durch eine unsymmetrische Schwingung verändert, dass die elektronische Wellenfunktion zusätzlich auch einen Anteil des Symmetriecharakters der Schwingung bekommt und so der Übergang doch erlaubt ist.

In dieser genaueren Beschreibung verlässt man die Born-Oppenheimer-Näherung und das Franck-Condon-Prinzip, bei dem die elektronische Wellenfunktion und die Schwingungswellenfunktion getrennt voneinander betrachtet werden.

Das Übergangsdipolmoment $M_{e^b e^a} = \langle \psi_e^{*b} | \hat{\mu}_r | \psi_e^a \rangle$ wird bei der vibronischen Kopplung nach Herzberg und Teller in einer Taylorreihe um eine Gleichgewichtskoordinate Q_i entwickelt:

$$M_{e^b e^a} = (M_{e^b e^a})_{eq} + \sum_i \left(\frac{\partial M_{e^b e^a}}{\partial Q_i} \right)_{eq} Q_i \quad (2.7)$$

$M_{e^b e^a}$: Elektronisches Übergangsdipolmoment, Index oben a : Dem Grundzustand zugehörig, Index oben b : Dem angeregten Zustand zugehörig, eq : Gleichgewichtskonfiguration des Moleküls,

Q_i : Schwingungskordinate der Schwingung i .

Der zweite Summand der Taylorreihe ist dafür verantwortlich, dass das Übergangsdipolmoment $M_{e^b e^a}$ für bestimmte unsymmetrische Schwingungen durch die Kopplung an die Koordinate Q_i eines erlaubten Übergangs an Intensität gewinnt und somit von 0 verschieden ist.

Erneut helfen die Symmetriebetrachtungen, um zu entscheiden, welche Schwingungen im Spektrum eines eigentlich in erster Näherung verbotenen elektronischen Übergangs eine Herzberg-Teller-Kopplung durchführen können. Dabei müssen nun in Gleichung 2.7 auch die Symmetrien der Schwingungen mit einbezogen werden. Zudem zeigt sich, dass die Intensität auch von dem elektronischen Zustand (z.B.: S_n) abhängt, der energetisch in der Nähe liegt und der die Symmetrie des vibronischen S_1 -Zustands besitzt, der die Herzberg-Teller-Kopplung zeigt. Also gilt:

$$\Gamma(\Psi_{el.S_1}) \times \Gamma(\Psi_{vib.S_1}) \supset \Gamma(\Psi_{S_{n,n \neq 1}}) \quad (2.8)$$

$\Gamma(\Psi_{el.S_1})$: Symmetrieelement der elektronischen Wellenfunktion des S_1 , $\Gamma(\Psi_{vib.S_1})$: Symmetrieelement der Schwingungs-Wellenfunktion des S_1 , $\Gamma(\Psi_{S_{n,n \neq 1}})$: Symmetrieelement der Gesamtwellenfunktion des übergangserlaubten elektronischen Zustand S_n .

Aufgrund der in diesem Kapitel und Kapitel 2.2 aufgeführten Überlegungen könnte der Eindruck erweckt werden, dass erlaubte elektronische Übergänge mit ihren symmetrischen Schwingungen immer sehr viel prominenter in einem Spektrum sind, als unsymmetrische Schwingungen, die eigentlich verboten sind und nur durch Herzberg-Teller-Kopplungen auftreten können. Besagtes stellt jedoch nur den Idealfall dar, bei dem "verboten" und "erlaubt" klar abgestuft sind. Vielmehr kann es sogar auftreten, dass nach den Auswahlregeln erlaubte Übergänge nur schwache Übergangswahrscheinlichkeiten aufweisen, und demnach auch schwach ausgeprägt im Spektrum erscheinen. Kommt zu diesem Fall nun eine große Oszillatorstärke des Zustands hinzu, an den in der Herzberg-Teller-Kopplung gekoppelt wird (z.B. an den S_2), kann die Situation auftreten, dass dieser eigentlich verbotene vibronische Übergang genau so stark ausgeprägt ist, wie der vibronisch erlaubte. Dieser Fall tritt hier für die drei untersuchten Moleküle auf. Es ist aus der Literatur [YAVP06] bekannt, dass die REMPI-Spektren, von den in dieser Arbeit behandelten Molekülen, einige Schwingungsübergänge enthalten, die von Herzberg-Teller-Kopplungen herühren. Eine Unterscheidung zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Schwingungszuständen durch einfaches Vergleichen der Signalstärken ist nicht mehr möglich. An dieser Überlegung wird deutlich, dass sich die Interpretationen der in elektronischen Anregungsspektren erhaltenen Signale sehr viel komplexer darstellen, als es auf den ersten Blick den Anschein hat. Die Symmetriezuordnung kann dann nur noch durch charakteristische Rotationsauswahlregeln bzw. Rotationsspektren in hochauflösenden Messungen getroffen werden [YAVP06].

Da in dieser Arbeit bei der Anwendung REMPI-PES-Methode über die aus der massenselektiven REMPI-Spektroskopie bekannten Übergänge ionisiert wird, ist eine zentrale Frage, ob und in wie weit sich die Mischung der Zustände, die bei der Herzberg-Teller-Kopplung aktiv sind, auch im kationischen Grundzustand wiederfinden.

Ebenfalls interessant wäre aus den Schwingungsmustern des kationischen Grundzustands auf die FC-Faktoren vom S_1 zum kationischen Grundzustand X zu schließen und zu sehen ob auch klar, anhand von Intensitäten und Energiepositionen in den erhaltenen PE-Spektren, unterschieden werden kann, ob aus einer Herzberg-Teller-Bande des S_1 heraus ionisiert wurde, oder aus einem erlaubten Schwingungszustand.

2.3 Die Photophysik angeregter neutraler Moleküle

Wie im vorherigen Kapitel erörtert wurde, können neutrale Moleküle, sofern die Auswahlregeln und Übergangswahrscheinlichkeiten dies zulassen, in einen energetisch höher liegenden elektronischen Zustand angeregt werden, indem ihnen eine passende Anregungsenergie zugeführt wird. Dies kann in Form von Licht geeigneter Frequenz, bei organischen Molekülen durch sichtbares oder UV-Licht, erfolgen. Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, gilt die “Ein-Photon-ein-Elektron-Regel”. Ein absorbiertes Photon kann nur ein Elektron in einen elektronisch angeregten Zustand versetzen. Übergänge, bei denen zwei Elektronen angeregt werden, sind folglich verboten oder nur sehr schwach.

Ein Photon vermag es also das neutrale Molekül aus seinem elektronischen Grundzustand S_0 in einen angeregten Singulett-Zustand S_n mit $n = 1, 2, 3, \dots$ anzuregen. Aus diesem elektronisch angeregten Zustand kann die aufgenommene Energie durch vielerlei photophysikalische Prozesse abgegeben werden. Diese Prozesse sind in einem sog. Jabłoński-Termschema [Jab33] (Abbildung 2.5) eines fiktiven typischen Moleküls dargestellt.

Hierbei wird die Energieachse vertikal aufgetragen, in der Horizontalen wird jedoch keine Achse definiert. Dieses Auftragungsmuster erlaubt es, die elektronischen Zustände vereinfacht als horizontale Linien darzustellen und die optisch anregbaren Singulett-Zustände deutlich getrennt von den optisch nicht oder schlecht anregbaren Triplett-Zuständen zu zeichnen.

Die im anharmonischen Oszillator zu höheren Schwingungsquantenzahlen immer dichteren Schwingungszustände und die daraus durch Kombination der 3N - 6 Normalschwingungen und deren höheren Anregungen resultierenden zahlreicheren Kombinationen, werden durch eine nach oben dichter werdende Schraffur angedeutet.

Gemäß Abbildung 2.5 wird als Gedankenexperiment durch die Absorption eines Photons ausgehend vom Singulett-Grundzustand S_0 in die höheren Schwingungsniveaus des S_2 -Zustands

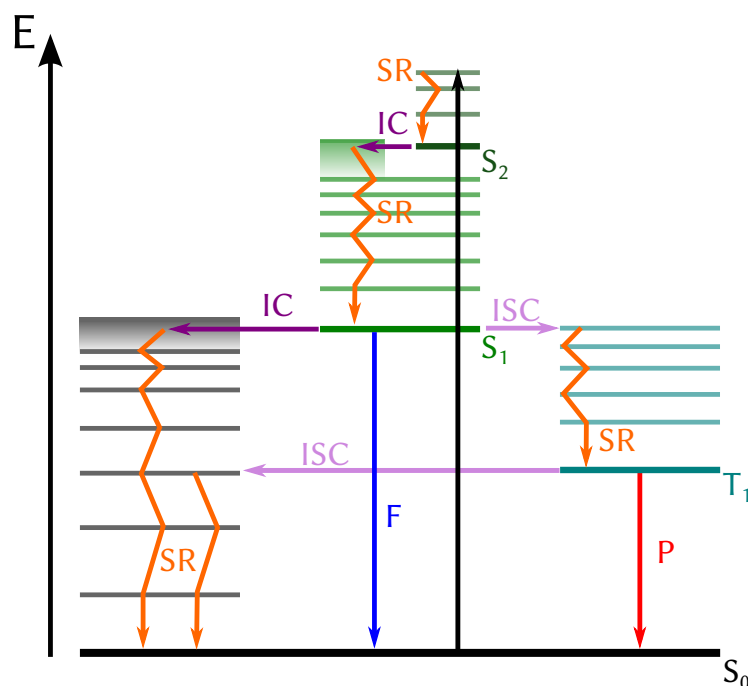


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der photophysikalischen Anrege- und Abregeprozesse nach Jabłoński.

Senkrechte Pfeile sollen Photonen als Vektor darstellen. Dementsprechend ist die Länge mit der Energie der Photonen gleichzusetzen. Waagerechte Pfeile sollen die isoenergetischen strahlungslosen Prozesse darstellen. E : Energieachse; F : Fluoreszenz; IC : innere Umwandlung (engl.: *internal conversion*); ISC : *intersystem crossing*; P : Phosphoreszenz; S_0 : Singulett-Grundzustand; S_1 : Erster angeregter Singulett-Zustand; SR : Stoßrelaxation; T_1 : Erster angeregter Triplett-Zustand.

angeregt (schwarzer Pfeil). Nach der Anregung in die höheren Schwingungsniveaus des S_2 wird die Schwingungsenergie durch Stöße mit der Umgebung, z.B. dem Lösemittel, – genannt Stoßrelaxation (SR) – in einer Zeitskala von 10^{-13} - 10^{-11} s abgegeben. Das Molekül gelangt dadurch in das niedrigste Schwingungsniveau des S_2 -Zustands.

Durch einen strahlungslosen, isoenergetischen Übergang wird die Energie vom S_2 -Zustand in höhere Schwingungsniveaus des S_1 -Grundzustands umgewandelt. Dieser Vorgang wird auch als *internal conversion* (IC) bezeichnet, der je nach Molekül in einer Zeit von 10^{-13} - 10^{-10} s abgeschlossen ist. Dieser Prozess verläuft so schnell, dass hier eine Fluoreszenzemission (F) oder gar ein *intersystem crossing* (ISC) nicht konkurrieren können.

Das Molekül gelangt in Lösung durch Stöße mit dem Lösemittel (Stoßrelaxation (SR)) in das niedrigste Schwingungsniveau des S_1 -Zustands, von dem aus weitere photophysikalischen Prozesse ablaufen. Aus dem Schwingungsgrundniveau des ersten angeregten Singulett-Zustands S_1 kann die zugeführte Energie nun innerhalb von 10^{-9} – 10^{-8} s durch Abgabe eines Photons – genannt Fluoreszenz (F) gemäß der Kasha-Regel [Kas50] – abgegeben werden. Durch diesen Prozess gelangt das Molekül wieder in seinen Singulett-Grundzustand S_0 . Aus dem niedrigsten

Schwingungsniveau des S_1 -Zustands kann nun aber auch über andere strahlungslose Prozesse direkt der S_0 -Grundzustand erreicht werden:

- Erneutes IC vom schwingungslosen S_1 -Zustand in höhere Schwingungsniveaus des S_0 -Zustandes, gefolgt von SR um in den schwingungslosen Grundzustand des S_0 zu gelangen.
- Ausgehend vom S_1 -Zustand kann ebenfalls der erste angeregte Triplett-Zustand T_1 erreicht werden. Der Triplett-Zustand wird durch Spinumkehr eines Elektron,s was man als *inter-system crossing* (ISC) bezeichnet, gebildet. Das ISC verläuft strahlungslos und isoenergetisch in angeregte Schwingungszustände des T_1 und ist je nach Molekül in einer Zeit von 10^{-9} - 10^{-7} s abgeschlossen. Der dominierende Mechanismus des ISC in organischen Molekülen ist die Spin-Bahn-Kopplung, worunter man die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Elektronenspins mit dem magnetischen Moment der Bahnbewegung des Elektrons versteht. Dieser Vorgang wird durch den Schweratomeffekt zunehmend begünstigt. Auch hier wird die Energie aus den angeregten Schwingungszuständen von T_1 durch SR abgeführt. Ausgehend vom Schwingungsgrundzustand des T_1 -Zustandes kann dieser durch die Abgabe eines Photons in einem Zeitraum von 10^{-3} - 10^1 s – genannt Phosphoreszenz (P) – oder durch erneutes ISC in den Grundzustand S_0 übergehen.

Bei einem Jabłoński-Termschema wird die "Normalsituation" der photophysikalischen Prozesse der meisten Moleküle wiedergegeben, welche sich vorwiegend in Lösung abspielt. Fluoreszenz ist nach der Regel von Kasha nur aus dem Schwingungsgrundzustand des angeregten Singulett-Zustands S_1 heraus möglich und eine sehr starke Fluoreszenz ist eher die Ausnahme. Das IC mit anschließender SR überwiegt in vielen Molekülen.

Es gibt jedoch auch Moleküle, deren photophysikalisches Verhalten deutlich von dem des klassischen Jabłoński-Termschemas mit seinen typischen Zeitabläufen abweichen. Dazu zählen speziell optimierte Moleküle, die auf hohe Photostabilität (schnelles IC) und hohe Fluoreszenzquantenausbeute (langsames IC) optimiert sind, sowie Moleküle die nach Anregung des S_1 zu 100 % in den T_1 übergehen. Man kann also feststellen, dass die Art und Weise des Energie-Deaktivierungsprozesses das technische Einsatzgebiet eines Moleküls bestimmt.

In dieser Arbeit wurden die zu untersuchenden Moleküle FLU, DBF und CAR in erster Linie wegen ihrer hohen Fluoreszenzquantenausbeute ausgewählt. Da diese Moleküle in dieser Arbeit in der Gasphase untersucht werden, muss das obige klassische Jabłoński-Termschema entsprechend angepasst werden. Prinzipiell können die Moleküle in der Gasphase, bzw. im Vakuum ohne Strahlungsabgabe keine interne Energie nach außen abgeben. Insbesondere die SR entfällt bei Vakuumexperimenten, da hier stoßfreie Bedingungen vorherrschen, was dazu führt, dass bei hohen internen Schwingungsenergien wie sie nach einem IC auftreten anharmonische Effekte

zwischen den Schwingungen nach sich ziehen und es unweigerlich zum Prozess der Inter-molekularen Energieumverteilung zwischen isoenergetischen Schwingungszuständen (engl.: *internal vibrational redistribution*) (IVR) kommt.

Inwieweit das IVR zu einer Verstärkung der IC- und ISC-Prozessen beiträgt, ist noch völlig unklar. Weiterhin gibt es Prozesse, die im Jabłoński-Diagramm nicht enthalten sind. Zu nennen wären hier konische Schnitte, die Dissoziation oder der Ladungstransfer oder Energietransfer, die an dieser Stelle aber nicht weiter behandelt werden sollen.

Möchte man nun die Situation des homogenen Festkörpers in das Jabłoński-Termschema einarbeiten, so muss beachtet werden, dass die Komplexität des Schemas extrem steigt, da sich durch exzitronische Kopplungen zwischen den gleichen Molekülen eine Bandstruktur bildet. Über diese Exzitonenbänder ist aber nur sehr wenig bekannt (s. Kapitel 2.4). Dies verstärkt den Wunsch nach definierter, variabler Aggregatgröße mit möglichst kleiner interner Temperatur. Kapitel 2.4 soll die Komplexität der in Festkörpern vorherrschenden photophysikalischen Prozesse näher beleuchten.

2.4 Optische Anregung im Festkörper

In der Physikalischen Chemie ist der große Vorteil von Gasphasenexperimenten gegenüber Festkörperexperimenten die Brillanz und Strukturfülle der aus den Experimenten erhaltenen Spektren. Im Idealfall wird nur das Molekül und dessen Charakter selbst, ohne Einfluss von Umgebungs-Wechselwirkungen spektroskopiert wird. Die Erklärung der photochemischen und photophysikalischen Prozesse ist aber selbst in der Gasphase und selbst für relativ einfache Moleküle kompliziert. Wie oben ausgeführt spielt im Einzelmolekül die teils komplexe Interaktion von Singulett-Singulett und Singulett-Triplett-Zuständen eine zentrale Rolle.

Verlässt man die Gasphase und begibt sich in Lösung oder Matrix, so gibt es den Effekt der Solvation, die die Reihenfolge der angeregten elektronischen Zustände vertauschen kann. Als Beispiel sei hier Thioxanthon erwähnt, das in unpolarer Umgebung nicht fluoresziert und in polarer Umgebung eine Fluoreszenz aufweist [VRRC⁺14]. Bei diesem Experiment, das in verschiedenen Lösemitteln stattfindet, wird deutlich, dass die molekulare Umgebung Einfluss auf die Energetik der elektronischen Zustände des Chromophors ausübt und seine Photophysik hauptsächlich bestimmen kann.

Ein weiterer hinreichend bekannter Effekt ist, dass sich die Lösungsmittelmoleküle nach der Anregung des Chromophors in einen elektronisch angeregten Zustand mit verändertem permanentem Dipolmoment erst neu zum Chromophor orientieren müssen. Dieser Vorgang wird als Lösemittelrelaxation bezeichnet. Dies ist der Richtung und Größe des neuen Dipolmoments ge-

schuldet, welches sich oft bei der Anregung vom S_0 in den S_1 verglichen mit dem S_0 verändert. Dies führt zu einer blau verschobenen Absorption. Im Anschluss kommt es zur Umorientierung des Lösemittels und zu einer verspäteten rot verschobenen Emission.

Ist zudem Sauerstoff anwesend, können Stöße zwischen Chromophor und Sauerstoff dazu führen, dass die elektronische Anregung von einem Chromophor auf ein Sauerstoffmolekül übertragen wird [LW73]. Somit werden noch komplexere und unerwartete Antworten der untersuchten Systeme erzeugt.

Des Weiteren können Anregungsenergien übertragen werden, sobald sich Chromophore im Lösemittel oder in einer Matrix sehr nahe kommen. Dieser Effekt wird durch den Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) [Fö48] beschrieben. Dafür werden mindestens zwei gleiche oder unterschiedliche Chromophore benötigt. Die Energie kann bis zu 90 Å [Lak06] bei speziellem Chromophoren übertragen werden.

Ein weiterer Unterschied zwischen Gasphasen-, Flüssig- und Festphasenexperimenten ist die Häufigkeit der Anregung eines Chromophors. Während bei Gasphasenexperimenten die günstige Situation vorliegt, dass ein Chromophor nur bei sehr hohen Energien doppelt oder mehrfach angeregt wird – z.B. bei einer Zweiphotonen-Ionisation – und von Laserschuss zu Laserschuss stetig neues Ausgangsmaterial zur Verfügung steht und dadurch in einem Molekül die photophysikalischen Prozesse selten mehrmals durchlaufen werden, ist dies bei Flüssig-/ Festphasenexperimenten anders. Hier wird zum Teil ein Molekül immer und immer wieder angeregt und durchläuft die Kaskade der photophysikalischen Anrege- und Abregeprozesse mehrfach. Dies ist zumindest misstrauisch zu betrachten, da selbst kleinste Verlustkanäle wie z.B. photoreaktive Kanäle zu Zerfallsprodukten führen können und bei häufiger Bestrahlung in völliger Zerstörung der Probe resultierten. Des Weiteren sind Experimente mit hohen Wiederholraten (5000 Messungen pro Sekunde und mehr) durchgeführt worden, die immer das Risiko beherbergen, dass die photophysikalische Abregung des betrachteten Moleküls noch nicht abgeschlossen ist. Somit würde der nächste Messpunkt eine Situation vorfinden, indem sich das Molekül bspw. in einem langlebigen Triplett-Zustand befindet (z.B. Triplett-Zustand, der im Tryptophan eine Lebensdauer mehreren Sekunden aufweisen kann [PV89], woraus erhebliche Signalverfälschungen auftreten können.

Als man dies erkannt hat wurden Messungen mit Wiederholraten im Bereich von 10 - 1000 Messungen pro Sekunde an umgepumpten Lösungen bzw. in Bewegung versetzten Festkörpern durchgeführt, um eine chemische Zerstörung zu vermeiden. Ein weiteres Problem, dem man weitgehend dadurch Abhilfe verschaffen konnte, war das Vorhandensein von Chromophoren, die sich noch in einem angeregten Zustand befinden. Die weitere Photoanregung eines Moleküls, welches sich z.B. im Triplett-Zustand befindet, bringt im Allgemeinen so viel Energie in das

Molekül ein, dass eine Zerstörung sehr wahrscheinlich ist. Diese Situation muss unbedingt vermieden werden.

Optisch aktive Moleküle sind in der heutigen Zeit von hohem Interesse. In der Industrie werden sie als Farbstoffe und in der Forschung als Fluorophore, bzw. als Chromophore in OLED's und in organischen Solarzellen eingesetzt [LSL⁺18], [ANA⁺11], [CGS⁺15], [KYH⁺06], [ZLW⁺11]. Die Moleküle liegen hier jedoch als Festkörper oder eingebettet in einem Festkörper vor und von ihnen wird auch im Festkörper eine hohe Photostabilität und eine hohe Quantenausbeute für den jeweiligen Prozess der Fluoreszenz oder des Ladungstransfers erwartet. Eine wichtige Frage bei der Auswahl von Chromophoren für eine solche technische Anwendung ist, ob und in wie weit sich die Eigenschaften des Chromophors im Festkörper aus den Eigenschaften des Einzelmoleküls in der Gasphase vorhersagen und übertragen lassen. In OLED's werden die Chromophore in Polymere eingebaut, sodass die Chromophore vereinzelt in einer nicht-photoaktiven Umgebung vorliegen. Die Begründung für eine solche "Dotierung" der Emissionsschicht mit Chromophoren liegt in der Komplexität der Prozesse im homogenen Festkörper, die meist jede Fluoreszenz unterbinden.

Der Übergang vom Einzelmolekül zum homogenen organischen Festkörper ist sehr komplex, insbesondere, wenn man die Effekte für angeregte elektronische Zustände einbeziehen muss. Dabei ist mit "homogener organischer Festkörper" ein Festkörper gemeint, der nur aus Molekülen des gleichen organischen Chromophors aufgebaut ist.

Die folgenden Auflistungen und deren kurze Abhandlungen sollen aufzeigen, welche Eigenarten oder Unterschiede der Photophysik der Experimentator bei homogenen Festkörpern in seine korrekte Interpretation der Messergebnisse einzubeziehen hat. Die Auflistung ist in vier Themengebiete unterteilt worden. Teilgebiet A) behandelt homogene Prozesse, B) heterogene Prozesse, C) erweitert die Überlegungen aus A) und B) um den Aspekt der "Ladung im Festkörper" und Teilgebiet D) soll aufzeigen, dass die Komplexität und Charakteristik der Photophysik sich nochmals anders darstellt, sobald mit Inhomogenitäten innerhalb des Festkörpers zu rechnen ist.

Folgende homogene Prozesse, also Prozesse an denen zwei oder mehr Moleküle in gleicher Weise am Prozess teilhaben, sind möglich:

- A1) Experimente, die sich dem Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) widmen, machen klar, dass es auch im homogenen organischen Festkörper Energieüberträge von Molekül zu Molekül durch FRET über große Strecken (2-9 nm) geben sollte [Lak06]. Unklar ist z.B., inwieweit ein FRET-Mechanismus die Anregung über einige Nanometer direkt in eine metallische Elektrode, welche als ideale Antenne angesehen werden kann, abgeben kann.

- A2) Die Existenz von FRET macht auch klar, dass der Austausch von Anregung bei sehr kleinen Molekülabständen so schnell gehen muss, dass die Anregung delokalisiert ist. Man spricht von Exzitonen. Wie viele Moleküle bei der Delokalisation der Anregung involviert sind, ist bisher unbekannt. Sie ist sicherlich sowohl von der Struktur (amorph, kristallin vgl. D1) - D3)), als auch von der Art des Chromophors und der Relativorientierung der Chromophore zueinander, abhängig. Die Anordnung des Chromophors und damit auch die Ausrichtung des Übergangsdipolmoments innerhalb einer Schicht, oder eines Kristalls ist besonders relevant. Bei den H-Aggregaten (zwei Moleküle mit planarem π -System und in der Ebene liegendem Übergangsmoment liegen übereinander) ist zum Beispiel eine Anregung in das obere Exzitonenniveau erlaubt, welches dann in das untere übergangsverbotene relaxieren könnte. Wegen des schwachen Übergangsmoments zwischen dem eigentlich verbotenen Zustand und dem Grundzustand kommt es zu keiner Fluoreszenz. Würde der identische Festkörper J-Aggregate bilden (die Übergangsmomente liegen nun hintereinander), würde man jedoch Fluoreszenz erwarten. Wie sich ein Festkörper photophysikalisch verhält ist also sehr komplex. Welche Folgen eine eventuelle Dipoländerung zum angeregten Zustand – analog zum Lösungsmittel – hätten, oder was passiert wenn H- und J-Aggregate im Festkörper gemeinsam vorliegen, sind zum jetzigen Zeitpunkt noch ungeklärt.
- A3) Eine örtliche dreidimensionale Exzitonen-Wanderung, die auch zu energetisch tiefer liegenden Zuständen, sog. *traps* führen kann (vgl. D1 Fehlstellen). Für Singulett-Exzitonen gibt es bisher nur für ein molekulares System einen Wert für die Wanderungsgeschwindigkeit von ca. 27 nm/ns [MLWL11]. Die Exzitonenwanderung kann als mögliche Ursache herangezogen werden, dass dünne organische Schichten auf Metall nicht fluoreszieren: Das Exziton wandert und wird an der Metalloberfläche deaktiviert. Denkbar für diesen Prozess wäre ein Oberflächen-*charge transfer*-Zustand (CT-Zustand) Molekül[⊖]-Metall[⊕] mit Rücktransfer in den S_0 oder Ladungsinjektion ins Metall.
- A4) Bei hohen Laserintensitäten muss man sogar mit künstlich erzeugten Effekten, also solche die durch das Experiment selbst erzeugt werden, rechnen. Als solchen Effekt wäre die Triplett-Fusion, also die Vereinigung zweier Triplett-Anregungen zu einem Singulett-Zustand [PSS⁺19], zu nennen. Wegen der langen Lebensdauern von Triplett-Zuständen reichen relativ geringe Dichten von Triplett-Exzitonen in Festkörpern, um den Effekt der Triplett-Triplett-Annihilation zu bekommen. Hierbei wird in manchen Fällen eine Fluoreszenz aus dem S_1 beobachtet, oft kann es aber zu einer Deaktivierung durch *internal conversion* in Wärme, oder zu einer Zerstörung des Moleküls kommen. Bei noch höheren Laserintensitäten kann es auch zu einer sehr hohen Dichte von Singulett-Exzitonen kommen, sodass es zu einer *exciton-exciton-annihilation* kommen kann.

- A5) Singulett-Fission, das in Chromophoren deren Singulett- und Triplett-Energieniveaus geeignet zueinander liegen einen Prozess beschreibt, bei dem die Energie einer Singulett-Anregung in zwei Triplett-angeregte Moleküle aufgeteilt wird. Hierbei muss die Energie des beteiligten Singuletts mindestens der doppelten Energie des jeweiligen Triplets entsprechen [SS68], [WRJ⁺13].

Neben den grade behandelten homogenen Prozessen kann es im homogenen Festkörper auch heterogene Prozesse zwischen benachbarten oder umgebenden Molekülen geben. Heterogener Prozess beschreibt hierbei, dass die Rolle der beteiligten Moleküle nicht identisch ist. Solche Effekte sind z.B.:

- B1) Die Solvation eines angeregten Chromophors durch die umgebenden gleichartigen Moleküle. Nur ein Molekül ist in diesem Fall angeregt und die anderen Moleküle fungieren nur als Dipole, die den angeregten Chromophor versuchen zu stabilisieren, also zu solvatisieren. Da sich das Dipolmoment des Chromophors bei der Anregung ändern kann, kann es nachfolgend innerhalb von Pikosekunden zu lokalen Strukturänderungen um den Chromophor herum kommen, soweit der Festkörper dies zulässt. Dieser Gedanke ist analog dem im Lösemittel, wobei aber wegen der strukturellen Rigidität die "Lösemittelrelaxation" im Festkörper vermutlich nur kleine Bewegungen zulässt. Das ist aber vielleicht gar nicht nötig, da die Wanderung der Anregung, denkbar durch FRET oder *hopping*, schnell zu einem strukturell geeigneteren, also im S_1 energetisch günstigeren, Ort in der Nähe führen kann. Während bei der exzitonischen Delokalisation alle beteiligten Moleküle ähnlich stark und in gleicher Weise an der Anregung beteiligt sind, haben bei der "Festkörper-Solvation" die Umgebungsmoleküle nur eine passive Rolle, da sie nicht angeregt sind. Ob eine exzitonische Delokalisation, im Sinne von H- oder J-Aggregaten, oder eine Solvation erfolgt, hängt vom Chromophor selbst (Dipolmoment, H-Brückenbildung...), von der Anregungsenergie und der lokalen Struktur des Festkörpers ab. Spektroskopisch würde beides jedoch zur selben Beobachtung führen, nämlich einer Rot- respektive Blauverschiebung. Weiterhin ist vorstellbar, dass zunächst eine Exzitonen-Anregung stattfindet, sich die Anregung durch Wanderung aber eine Fehlstelle "sucht", die eine ideale Stabilisierung des angeregten Zustands durch eine gute Solvation an diesem Ort bietet (vgl. D1) Fehlstellen).
- B2) Der spontane Zerfall des S_1 -Exzitons und Bildung eines *charge transfer*-Exzitons durch intermolekulare Ladungstrennung in ein Anion und ein Kation, die auf je benachbarten Molekülen sitzen. Da größere aromatische Chromophore immer eine niedrige Ionisierungsenergie (IE) und eine positive Elektronenaffinität (EA) haben, liegt der intermolekulare CT-Zustand wegen des kurzen Abstandes der Ladungen meist tief, oft sogar unter dem S_1 [SVSW10]. Nach dem ersten Schritt der Ladungstrennung in ein Anion und ein Kation

ist eine jeweilige Delokalisation des Anions und des Kations über zwei oder mehr Moleküle denkbar, bzw. wahrscheinlich (vgl. C1) *charge resonance*-Effekt). Die Geometrie des ladungsgetrennten Zustands auf einem Molekül-Paar ist wegen der Anziehung der Ladungen stark kontrahiert. Eine Wanderung dieses Zustands ist folglich sehr unwahrscheinlich, da sie eine unüblich hohe äußere Energiezufuhr, z.B. in Form von Wärme, benötigte, um sich auszubreiten. Wahrscheinlicher ist, dass der Zustand durch Rücktransfer der Ladung unter Aussendung von CT-Fluoreszenz zerfällt, oder durch ein elektrisches Feld auseinandergezogen wird (Photoleitfähigkeit). CT-Zustände an Schichtgrenzen oder Metalloberflächen sind ebenfalls möglich. Letztere sind sogar sehr wahrscheinlich, da Metalle hohe EA's und niedrige IE's besitzen. Die Metall-Molekül-CT-Zustände spielen in organischen Solarzellen eine Schlüsselrolle beim Schritt der Ladungstrennung zur Elektrode, bzw. Ladungsinjektion in die Elektrode. Die hohe elektronische Zustandsdichte im Metall kann dabei eine wichtige Rolle für die Unidirektionalität des Prozesses spielen.

Die Komplexität der Photophysik in organischen Festkörpern steigt sogar, wenn Ladungen in organische Festkörper injiziert werden, oder dort erzeugt, oder bewegt werden sollen. Das Problem "Ladung im organischen Festkörper" lässt sich wie folgt differenzieren:

- C1) Betrachtet man eine bereits vorhandene Ladung in einer organischen Schicht, z.B. nach der Ionisation des organischen Festkörpers bzw. der Schicht. Gemäß den Arbeiten von Ohashi und Nishi, die in der Gasphase an Benzol durchgeführt wurden, gibt es den *charge resonance*-Effekt [ON92], bei welchem die Ladung über zwei Moleküle delokalisiert wird. Transferiert man diese Idee in den Festkörper, ist es aufgrund der Nähe der Moleküle im Festkörper zueinander auch denkbar, dass hier auch drei oder mehr Moleküle an diesem Effekt partizipieren. Der Energiegewinn zum *charge resonance*-Paar beträgt in der Arbeit von Ohashi und Nishi, ausgehend von einer lokalen Ladung auf einem Molekül und das zweite Molekül solvatisiert diese, etwa 0.5 eV. Wie hoch der Energiegewinn für andere Systeme ist, lässt sich anhand eines Befundes nicht ableiten, nimmt aber vermutlich mit der Größe des π -Systems der beteiligten Moleküle ab. Für negative Ladungen ist der *charge resonance*-Effekt sehr wahrscheinlich, aber nur für sehr kleine Moleküle (O_4^-) [LHG⁺97] bewiesen. Der *charge resonance*-Effekt ist möglicherweise auch mitverantwortlich für tief liegende IE's organischer Schichten. Anzumerken ist ebenfalls, dass Ohashi und Nishi im *charge resonance*-Zustand eine Kontraktion der intermolekularen Abstände herausfanden [ON92]. Vermutlich ist im organischen homogenen Festkörper das Polaron, welches eine ladungsinduzierte Gitterverzerrung im Kristallgefüge eines organischen Festkörpers beschreibt, mit dem *charge resonance*-Effekt gleichzusetzen. Die Wanderung der Ladung ist aufgrund der Verzerrung nur möglich, wenn es zufällig eine weitere Stelle in der unmittelbaren Umgebung gibt, an dem zwei (oder mehr) neutrale Moleküle eine ähnliche Ver-

zerrung, bzw. Kontraktion aufweisen. Dies kann z.B. durch intermolekulare Schwingungen geschehen und ist folglich stark temperaturabhängig. Die Ladung kann in einer solchen Konstellation nur zu isoenergetischen oder energetisch günstigeren Stellen hüpfen. Diese Anschauung wird durch Experimente gestützt, die eine Grenztemperatur für die Ladungsbeweglichkeit in homogenen organischen Kristallen fanden [BTHB16].

- C2) Wird die Ladung durch Photoanregung erzeugt, erfolgt die Anregung zuerst in den S_1 , mit darauffolgendem möglichen Zerfall in den intermolekularen CT. Anschließend erfolgt die Delokalisation durch *charge resonance* für beide Ladungen, womit schon mindestens vier Moleküle beteiligt sind. Danach könnte eine Trennung der *charge resonance*-Zustände der gegensätzlichen Ladungen durch ein externes elektrisches Feld erfolgen. Beide Ladungen können sich durch thermisch induziertes *charge resonance*-Hüpfen bewegen (vgl. C1)).
- C3) Durch geeignetes Anpassen der Elektroden und der Energieniveaus der verschiedenen Schichten in OLED's ist es möglich Ladungen von außen in den organischen Festkörper einzubringen. Typischerweise sind dazu sowohl auf der negativ, als auch auf der positiv beschalteten Seite mehrere Schichten in einer bestimmten Abfolge und ein externes Feld nötig. Diese Anpassung ist essentiell in OLED's (dort für negative und positive Ladungen) um große Ströme zu erreichen. Das ist offensichtlich experimentell gut reproduzierbar, wenn auch noch nicht gut verstanden. Durch die Rekombination der Ladungen kann über die Fluoreszenz des S_1 statistisch nur 25% der Anregungsenergie genutzt werden, was gleichzeitig den limitierenden Faktor darstellt. Aktueller Gegenstand der Forschung ist es auch die Phosphoreszenz, also den T_1 , auszunutzen, um eine höhere Effizienz der OLED's zu erzielen.

Vergleicht man die Abschnitte B) und C), so ist ersichtlich, dass sowohl die Anregung in Form der Exzitonen, als auch Ladungen im organischen homogenen Festkörper wandern können.

Die Komplexität ist sogar noch steigerbar, wenn man sich ins Gedächtnis ruft, dass organische Schichten nicht notwendigerweise geordnet sind. Selbst in Kristallen ist mit einer erheblichen Anzahl von Fehlstellen zu rechnen, die einen direkten Einfluss auf experimentelle Beobachtungen haben können. Die Fehlstellen können ihrerseits wiederum unterschiedlicher Natur sein:

- D1) Wenn man im organischen Kristall von einer Fehlstelle spricht, handelt es sich um einen Einbaufekt innerhalb einer Einheitszelle. Dabei kann ein Molekül schlicht nicht vorhanden sein, was eine Lücke hervorruft, oder falsch eingebaut sein (z.B. falsche Orientierung), oder ein "fremdes" Molekül an einer Stelle sitzen, wo es nicht "hingehört".

Ist die Fehlstelle schlichtweg ein *displacement* eines Moleküls, bei dem beispielsweise nur 3 von 4 Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet wurden, so ist die betroffene Einheitszelle verzerrt. Es sind also alle Moleküle in der Einheitszelle vorhanden, die intermolekulare Bindigkeit ist aber verändert. Bei einem solch nicht richtig in die Einheitszelle eingebundenes Molekül könnte man sich vorstellen, dass es eine eventuell auftretende Ladung oder Anregung besser oder schlechter im angeregten Zustand "solvatisieren" also stabilisieren kann. Dies insbesondere deshalb, da sich das Dipolmoment im angeregten Molekül in Größe und Richtung ändern kann. Klar ist auch, dass eine energetische Absenkung des S_1 an einer Fehlstelle, also an einem falsch eingebundenen Molekül nur im angeregten Zustand eine gravierende Wirkung entfaltet: Die Anregungsenergie wandert im Kristall solange, bis ein energetisch tiefer liegender S_1 -Zustand an einer Fehlstelle erreicht wird. Im Grundzustand des Festkörpers geht der Einbaufekt immer mit einer Imperfektion der Einheitszelle des Kristalls einher und resultiert in einer Energieerhöhung. Nur im angeregten Zustand kann wegen der Dipoländerung im Molekül eine Energiestabilisierung möglich sein.

Der oben beschriebene Fall der besseren oder schlechteren Solvation bleibt für den Experimentator meistens verborgen, da freiwillig ablaufende Prozesse immer mit einer Energieerniedrigung einhergehen. Dieser Sachverhalt würde im photophysikalischen Sinne bedeuten, dass nur eine bessere Solvation der Anregung im angeregten Zustand beobachtbar ist, da sich durch die bessere Solvation eine Potentialmulde ausbildet, deren Energie tiefer liegt, als in ihrer unmittelbaren Umgebung. In der Literatur wird diese lokal auftretende Potentialmulde, die zu einer besseren Stabilisation der Anregungsenergie führt, oftmals als *trap* bezeichnet.

- D2) Unterschiedliche Kristallmodifikationen, im Sinne von α -, β -, γ -Modifikationen etc., die aneinander Stoßen. Dass unterschiedliche Kristallmodifikationen verschiedene IE's haben ist eine bekannte Tatsache. Dementsprechend nehmen die gleichen Energieniveaus unterschiedliche Werte an. Liegen in einem Festkörper unterschiedliche Kristallmodifikationen gleichzeitig vor, kann es vorkommen, dass die spektroskopische Antwort des Festkörpers eine Superposition der einzelnen Kristallmodifikationen darstellt. Dies als Experimentator zu erkennen stellt sich im Allgemeinen als sehr schwierig heraus. An der Stoßstelle kann es natürlich auch zur Ausbildung von *traps* kommen.
- D3) Polykristalline Stoßstellen. Also: Unterschiedliche Wachsrichtungen und/ oder Kristallflächen einer Kristallmodifikation, die an einer bestimmten Stelle zusammenstoßen. Eben an diesen Stoßstellen müssten Moleküle, die den Übergang von einer Kristallinen Einheit in eine andere Einheit darstellen, Einbaurichtungen einnehmen, die keiner, oder einer anderen Kristallmodifikation zuzuschreiben wären.

All diese aufgezählten Punkte zeigen auf, dass die Interpretation “welche Prozesse innerhalb eines organischen Festkörpers ablaufen”, immer mehrere Komponenten, die sich gegeneinander beeinflussen, beinhaltet. Diese Komponenten sind aber in ihrer Wirkung oftmals nicht voneinander unterscheidbar. Hinzu kommt dass die in Teilabschnitt D) aufgeführten Punkte leider immer Messartefakte bilden, die sehr stark von der Art der Probenpräparation und weniger vom Molekül selbst abhängig sind.

Der einzige Ausweg den schwierig interpretierbaren photophysikalischen Abläufen innerhalb des homogenen organischen Festkörpers zu entkommen und dafür auch ein besseres Gespür zu entwickeln, ist eine konzeptionelle Änderung, weg von homogenen Festkörpern, hin zu Komplexen definierter Größe also zur Schnittstelle zwischen Einzelmolekülen und Festkörpern, in ein Milieu, in dem die kollektiven Eigenschaften des Festkörpers noch nicht dominant sind, sich aber eventuell auszubilden beginnen.

Aufgrund dessen, dass in den allermeisten Fällen auch in Festkörpern in einen Singulett- oder kollektiven Singulett-Zustand eines Moleküls bzw. Molekülverbandes angeregt wird, aus dem heraus dann die Photophysik beginnt, fiel die Wahl auf die Spektroskopie der angeregten Singulett-Zustände von Monomeren und als Langzeitziel auch Dimeren organischer Moleküle, die potentielle Chromophore von OLED's sein könnten bzw. schon sind [CGS⁺15], [ANA⁺11], [KYH⁺06], [ZLW⁺11].

2.5 Der gepulste Molekularstrahl

Für alle in dieser Arbeit angewendeten spektroskopischen Methoden ist es notwendig den zu untersuchenden, bei Raumtemperatur nicht flüchtigen Analyten in die Gasphase zu überführen. Dies geschieht, indem der Analyt durch Heizen sublimiert wird. Durch die Energiezufuhr mittels Wärme steigt aber die innere Energie der Probenmoleküle, was auch bedeutet, dass der Besetzungsgrad der Rotationen und Schwingungen steigt. Es werden im S_0 -Zustand also zunehmend Zustände der $3N - 6 = 63$ für FLU, bzw. 60 für CAR und 57 für DBF Grundschrwingungen und deren Kombinationen besetzt. Dabei ist zu beachten, dass in großen Molekülen einerseits die Zahl der Schwingungen zunimmt, es aber andererseits auch zunehmend Schwingungen gibt, die niederfrequent sind und somit stärker besetzt werden können. Bei einer sehr großen Anzahl an niederfrequenten Schwingungen kann dies sogar dazu führen, dass der Grundzustand nicht mal mehr 50% Population besitzt.

Sind zu Beginn der Spektroskopie mehrere Schwingungszustände im S_0 merklich besetzt, so können auch von diesen angeregten Schwingungsniveaus ebenfalls Übergänge stattfinden. Diese

Übergänge werden *hot-bands* genannt, da sie von thermisch besetzten Molekülen herrühren. Sie verkomplizieren für große Moleküle mit vielen und auch niederenergetischen Schwingungen die Spektren erheblich. Man erhält also Spektren von mehreren Grundzustand-“Spezies”: Der $S_0\ 0_0^0$ -Spezies, der $S_1\ v_1^1$ -Spezies usw.. All diese Spektren sieht man dann überlagert in einem Spektrum. Für Experimente in der Gasphase ist es also erstrebenswert kalte Probenmoleküle zu erzeugen und die interne Energieverteilung des neutralen Probenmoleküls nur auf wenige diskrete Energiezustände zu beschränken.

Dies geschieht mit einer seit Langem bekannten Koexpansion mit Edelgasen ins Vakuum. Realisiert wird dies mit Hilfe einer im Arbeitskreis entwickelten gepulsten Düse, deren technischer Fortschritt sich über die Jahre innerhalb des Arbeitskreises evolutionär weiterentwickelt hat. Die Einzelheiten zum Aufbau und Funktionsweise der letzten Evolutionsstufe und von mir verwendeten gepulsten Düse kann den Doktorarbeiten von S. Vosskötter [Vos15] und P. Konieczny [Kon17] entnommen werden. Die wichtigsten Aufgaben der gepulsten Düse werden nun nochmals erläutert:

In der gepulsten Düse, werden die Moleküle durch Heizen in die Gasphase überführt und anschließend mit einem Trägergas – typischerweise Argon – ins Vakuum gepulst koexpandiert. Dies hat mehrere Vorteile:

- a) Die Probenmoleküle werden gekühlt (Rotations- und Schwingungskühlung).
- b) Sie fliegen mit einer engen Geschwindigkeitsverteilung (translatorische Kühlung).
- c) Sie fliegen gerichtet.
- d) Der Gaspuls ist mit dem Experiment nun zeitlich synchronisiert.

Bei einer Expansion eines Gases, mit einem Druck von 1 - 10 bar innerhalb der Düse, durch ein Loch mit einem Durchmesser von $300\ \mu\text{m}$ ins Vakuum ($p < 10^{-5}$ mbar), bildet sich ein sog. Überschallstahl, auch *jet* genannt, aus. Der Name “Überschallstrahl” ist darauf zurück zu führen, dass die Geschwindigkeit des gerichteten expandierenden Gasstrahls im Vakuum etwas schneller ist, als die Schallgeschwindigkeit im Gas selbst, die durch die ungerichtete Bewegung bestimmt ist. Dies macht man sich bei der Koexpansion der Probenmoleküle mit einem Trägergas (Argon) ins Vakuum zu nutze. Es macht Sinn die Düse gepulst zu betreiben, da man so hohe Drücke in der Düse zulassen kann und dennoch beim nächsten Öffnen der Düse innerhalb der Vakuumkammer wieder ein Druck vorherrscht, bei dem Stoßfreiheit gewährleistet ist. Die gepulste Expansion wird realisiert, indem für wenige $100\ \mu\text{s}$ mechanisch eine kleine Öffnung freigegeben wird, die das unter Druck stehende Probenreservoir mit dem Vakuum verbindet. Das Trägergas expandiert ins Vakuum und fliegt mit seiner charakteristischen Geschwindigkeit. Bei dieser

Expansion werden ebenso die Probenmoleküle mitgerissen und gelangen folglich ebenfalls ins Vakuum. Im Überschallstrahl werden die internen Freiheitsgrade der Probenmoleküle vor allem intern durch Stöße mit dem Trägergas gekühlt, also die innere Energie herabgesetzt.

Die Kühlung erfolgt durch sehr viele Stöße zwischen den Probenmolekülen und dem Trägergas, wodurch die Population der angeregten Schwingungszustände im Molekül auf die Translation des Trägergases übertragen wird. Die Stöße zwischen dem Trägergas und Probenmolekülen werden durch den hohen Druck des Trägergases (1 - 10 bar) provoziert. Schon im Kanal der Düse kommt es zu ersten Stößen untereinander. Aus der anfänglich diffusen Bewegung der Gasteilchen wird eine stark gerichtete.

Die Kühlung ist durch entropische Überlegungen zu erklären: Für ein Probenmolekül steht ein Rotations-Schwingungszustand der hohen Zustandsdichte des atomaren Trägergases gegenüber. Die Entropieänderung ist also bei dem Energiefluss aus dem Probenmolekül in das atomare Trägergas positiv. Der Prozess läuft demnach freiwillig ab und es kann bei jedem Stoß zu einem Übertrag kommen. Folglich nimmt die interne Energie ab.

Die gesamte Energie der Schwingungen wird also nicht bei einem einzigen Stoß abgeführt, sondern für Schwingungstemperaturen von nur wenigen Kelvin werden eine Vielzahl von Stößen benötigt. Bei eben diesen Stößen, zwischen Trägergas und Probenmolekül, wird der Analyt durch Impulsübertrag aus dem Probenreservoir hinaus ins Vakuum beschleunigt. Das ist nötig, da die Analytmoleküle typischerweise viel schwerer sind (100 - 200 g/mol), als die Trägergasatome (40 g/mol bei Argon). Im Idealfall wird der Analyt aufgrund häufigen Stoßens auf die Schallgeschwindigkeit des jeweils verwendeten Trägergases beschleunigt. Es wird die maximale Anzahl an Stößen und somit auch der maximale Kühlungsgrad erreicht, wenn nach der Expansion das Probenmolekül die gleiche Geschwindigkeit wie das Trägergas aufweist. Wie unten beschrieben, ist dieser Idealfall wegen der hinter der Düse schnell mit $1/r^2$ abfallenden Teilchendichte aber oft nicht erreichbar.

Während des Kühlvorgangs liegt zu keinem Zeitpunkt eine Gleichbesetzung zwischen den internen Zuständen des Probenmoleküls, also Rotation, Translation und Schwingung, und der Translation des Trägergases vor, da die Effizienz des Kühlens mit Stößen von der Energiedifferenz zwischen dem Quantenzustand und der Stoßenergie abhängt. Da die Stöße niederenergetisch sind, werden Rotationen besser gekühlt als Schwingungen. Vermutlich können hochenergetische Schwingungen im Überschallstrahl auf direktem Wege nur sehr ungenügend gekühlt werden. Sie müssen vermutlich erst durch IVR in eine Superposition niederenergetischer Schwingungen zerfallen, ehe sie dann gut durch den Überschallstrahl gekühlt werden können. Nach heutigem Kenntnisstand, basierend auf obigen Entropieüberlegungen, geht man davon aus, dass der Prozess der Kühlung, also die Energieabnahme des Probenmoleküls, einer sehr starken Unidirektionalität unterliegt. Das bedeutet, dass es nur sehr unwahrscheinlich zu einem erneuten Aufheizen

durch wenige, später stattfindende zusätzliche Stöße zwischen Trägergas und Probenmolekül kommt.

Die effiziente Kühlung muss schon auf den ersten Mikro- bis Millimetern der Flugstrecke der Moleküle erfolgen, da im weiteren Expansionsverlauf der Gasstrahl im 60° Winkel auffächert, die Gasdichte, wie oben erwähnt, mit $1/r^2$ abnimmt und folglich auch kontinuierlich die mittlere freie Weglänge der Gas- und Probenmoleküle zunimmt. Somit nimmt auch die Stoßwahrscheinlichkeit ab. Gelingt die Kühlung in den ersten mm hinter der Düse nicht, bleibt Energie in den Schwingungsniveaus zurück. Dies drückt sich, wie oben beschrieben, in den *hot-bands* aus (vgl. Abb. 2.7) aus.

Da Impulsüberträge masseabhängig sind, ist verständlich, dass die Effizienz der Kühlung steigt, wenn die Masse des Trägergases auf die Masse – indirekt auch auf die Größe – des Probenmoleküls abgestimmt ist. Sind die Massen von Trägergas und Probenmolekül sehr unterschiedlich, so gelingt es nicht das Probenmolekül auf die Geschwindigkeit des Trägergases zu beschleunigen. Es gibt also auch in der Schlussphase der Expansion noch eine Differenzgeschwindigkeit zwischen beiden, sodass möglicherweise, wegen der noch relativ hohen Dichte, Energiezufuhr und Energieabfuhr ähnlich wahrscheinlich sind. Argon hat sich als einatomiges Gas mit der Masse von ca. 40 g/mol auch für die hier untersuchten Moleküle der Masse von ca. 170 g/mol als Trägergas der Wahl herausgestellt. Dies bedeutet, dass es, sobald sich der Überschallstrahl ausbildet und die Moleküle im Vakuum propagieren, zu einer gewissen räumlichen Auftrennung zwischen den leichten und den schweren Massen kommt. Dieser Vorgang wird auch *velocity slip* genannt, dessen Effekt in Abb. 2.6 anhand von Massenspektren verdeutlicht werden soll. Der Effekt des *velocity slips* wurde erstmals durch Experimente von S. Sengteller systematisch untersucht [Sen93].

Der *velocity slip* kann während eines Experimentes, wie von S. Sengteller [Sen93] gefunden, sichtbar gemacht werden, indem die Zeit zwischen dem Öffnungspuls der Überschalldüse und dem zeitlichen Zugriff des Ionisationslasers ca. 30 cm hinter der Düsenöffnung auf den sich fortbewegenden Molekularstrahl variiert. Man kann so mit dem Ionisationslaser die Zusammensetzung des Gaspulses in Zeitschritten abtasten und dadurch einen “*scan*” der Massenzusammensetzung des Überschallstrahls realisieren.

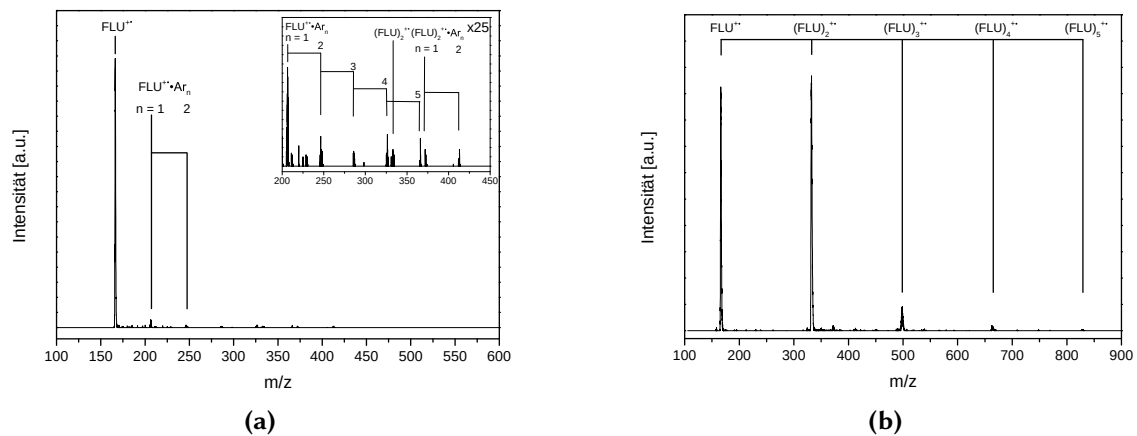


Abbildung 2.6: Verdeutlichung des *velocity slips* anhand von Massenspektren des Fluorens mit Fluorenkomplexen. Es wurde die Zeit, zwischen Öffnungspuls der Überschalldüse und dem Zugriff des Ionisationslasers, als einziger Parameter zwischen den Experimenten variiert und das daraus resultierende Massensignal aufgezeichnet. In Teilbild (a) wurde ein früherer Zugriffszeitpunkt des Ionisationslasers gewählt, in Teilbild (b) ein späterer. Man erkennt bei späterer Ionisationszeit einen deutlichen Signalzuwachs bei höheren Massen, also Komplexen. Die Zuordnung der Massen kann Kapitel 3.5 entnommen werden.

Befinden sich nun innerhalb des Molekularstrahls Spezies unterschiedlicher Massen, wie z.B. Cluster, so kommt es aufgrund der oben beschriebenen Zusammenhänge zu einem Geschwindigkeitsunterschied. Große Massen fliegen langsamer und kommen später an den Ort, an dem der Ionisationslaser auf den Überschallstrahl zugreift, als kleine Massen. Dies wird in Abb. 2.6 verdeutlicht: Massenspektrum (a) wurde bei sehr kurzen Zeitdifferenzen aufgezeichnet, Massenspektrum (b) bei späteren Zeitdifferenzen. Der direkte Vergleich zeigt deutlich, dass die Zusammensetzung des Überschallstrahls bei späten Zeitdifferenzen deutlich mehr Clusteranteile aufweist, und diese sogar die höchste Signalintensität aufweisen können. Der Fall des *velocity slips* zeigt, dass die Zusammensetzung innerhalb des *jets* stark variiert. Um also sicherstellen zu wollen, ob und in welchem Maß die gewünschte Spezies vorliegt, ist die Massenspektrometrie ein hilfreiches Instrument. Auf die Möglichkeiten, die dem Experimentator zur Verfügung stehen, um Einfluss auf die Zusammensetzung des Molekularstrahls zu nehmen, wird gesondert in Kapitel 3.5 eingegangen.

Der Überschallstrahl wird, sofern gewisse Parameter keinen Schwankungen unterliegen, im Mittel immer in Gleicher Art und Weise sowie Güte ausgebildet. Parameter die eine Auswirkung auf die Güte des Überschallstrahls haben sind:

- Druck der Gaszufuhr und der Düse.
- Sublimationsrate der Probe soll konstant bleiben. Sie hat Auswirkungen auf die Anzahl der Probenmoleküle im *jet*. Die Sublimationsrate k_{Sub} ist natürlich von der Temperatur, aber

auch u.a. von der Größe der Oberfläche der Probe abhängig. Bei Voranschreiten des Experimentes wird zwangsläufig Probe aus dem Reservoir entnommen, sodass k_{Sub} abnimmt. Befinden sich zu viele Probenmoleküle in der Expansion, so kann es zur Komplexbildung kommen und bei viel hohen Anteilen an Probenmolekülen innerhalb des *jets* wird er sogar zerstört. Wegen den Proben-zu-Trägergas Geschwindigkeiten wird eine homogene Trägergasgeschwindigkeit verhindert.

- Temperatur der Magnetspule. Wenn sie nicht konstant ist, ändert sich der Widerstand der Spule, also auch deren Induktion und Selbstinduktion und somit die Öffnungscharakteristik sowie der Öffnungszeitpunkt der Überschalldüse. Da der Zeitpunkt der Ionisation fest ist, bedeutet dies, dass ein anderer Zeitbereich des Überschallpulses abgetastet wird.
- Spannung und somit Strom des Pulses, welcher die Magnetspule durchfließt. Ist die Spannung nicht konstant wird die Öffnung der Düse mit einer anderen Kraft geöffnet. Dadurch wird ebenfalls die Öffnungscharakteristik sowie der Öffnungszeitpunkt beeinflusst. Des Weiteren ändert sich dadurch die Temperatur der Magnetspule, dessen Auswirkung im vorherigen Aufzählungspunkt behandelt wurde.
- Probenabscheidungen im Düsenkanal und Verkleben der Dichtfläche. Letzteres führt zu einem unerwünscht späteren Öffnen der Düse, wobei der Zeitpunkt des Öffnens zusätzlich stark variieren kann. Dies ist immer eine Gefahr, wenn zu nah an der Sublimationstemperatur gearbeitet wird. Zudem kann bei Ablagerungen im Düsenkanal der *jet* abgelenkt oder vollständig zerstört werden.

In der Abbildung 2.7 werden die unterschiedlichen Kühlungseigenschaften von Edelgasen beispielhaft an Fluoren aufgezeigt.

Wie in Abb. 2.7 verdeutlicht wird, gibt es einen erheblichen Unterschied bei der Schwingungskühlung der Probenmoleküle, abhängig von der Wahl des zur Koexpansion verwendeten Edelgases. Alle drei gezeigten REMPI-Spektren wurden bei identischen Messbedingungen (gleiche Sublimationstemperatur und einem Gasdruck von 3 bar) aufgenommen. Während im REMPI-Spektrum des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergangs von Fluoren in Abb. 2.7 (a), bei dessen Messung Argon als Trägergas verwendet wurde, eine klare Nulllinie sowie der scharfe 0_0^0 -Übergang erkennbar ist,

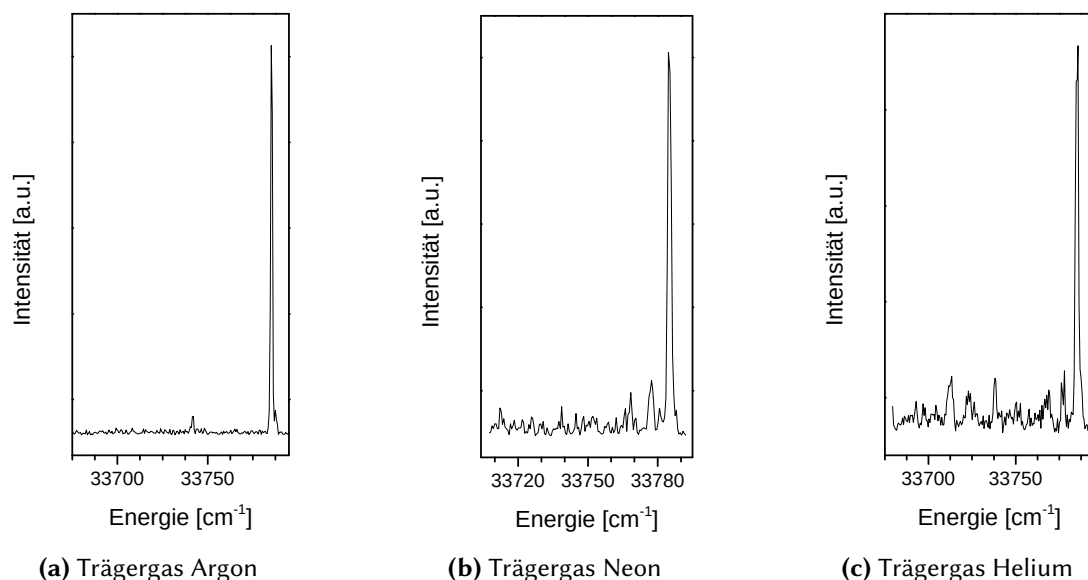


Abbildung 2.7: Dargestellt sind die unterschiedlichen Kühlungsseigenschaften der Edelgase im Überschallstrahl am Beispiel der massenselektiven (1+1)-REMPI-Spektren des 0_0^0 -Übergangs des Fluorens. Alle Spektren wurden bei einem Edelgasdruck von 3 bar aufgenommen. Es ist die deutliche Tendenz von Teilbild (a) nach (c) zu sehen, dass sich mit abnehmender Masse der Edelgase die *hot-band*-Aktivität auf der Nulllinie vor dem Origin-Übergang drastisch verschlechtert, *hot-bands* auftauchen und eine Peakverbreiterung auftritt. Weitere Erklärung siehe folgender Text.

zeigen die in den Teilbildern (b) und (c) gezeigten Spektren zunehmend, mit abnehmender Masse der Edelgase, eine Aktivität vor dem Origin-Übergang auf, die auf Übergänge aus den schwingungsangeregten Molekülen stammen.

Das Auftreten dieser heißen Banden ist ein eindeutiges Indiz für die schlechtere Kühlung. Bei der Verwendung von Argon als Trärgas, funktioniert die Kühlung hingegen sehr gut. Es taucht sogar ein schwaches Signal eines Fluoren•Ar-Clusters links vom 0_0^0 -Übergang auf. Dieses Experiment zeigt den Kompromiss, den man eingehen muss. Entweder man wählt ein Trärgas welches sehr gute Kühleigenschaften hat – also eine große Masse, aber auch viele Elektronen besitzt, die eine große van-der-Waals-Bindungsenergie verursachen – was zur Folge hat, dass effizient Edelgas-Molekül-Cluster gebildet werden (vgl. Kapitel 3.5). Als Alternative kann man ein Trärgas wählen welches keine Cluster bildet, was jedoch sehr zu Lasten der Kühleigenschaften geht.

Als zusätzliches Indiz der schlechteren Kühlung ist die Verbreiterung der Hauptpeaks in den Teilbildern (b) und (c) zu nennen. An der Breite der Peaks kann man die breitere Rotationsenergieverteilung des Fluorens im Grundzustand ablesen. Besagtes wird in Abbildung 2.8 nochmals aufgezeigt.

Die schmalere Peakbreite des Spektrums, welches mit Argon als Trärgas gemessen wurde (roter durchgezogener Graph), lässt den Schluss zu, dass es hier sogar zu einer guten Rotati-

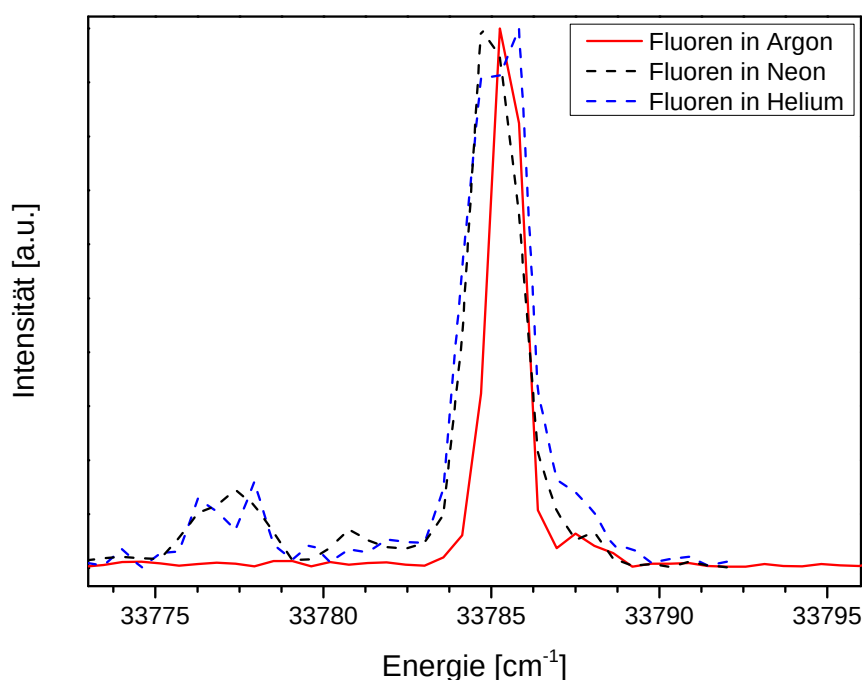


Abbildung 2.8: Darstellung der Peakbreite des 0_0^0 -Übergangs des Fluorens bedingt durch unterschiedliche Trägergase. Rot durchgezogen: Trägergas Argon, Schwarz gestrichelt: Trägergas Neon, Blau gestrichelt: Trägergas Helium.

onskühlung des 0_0^0 -Übergangs gekommen ist, also die Differenzgeschwindigkeit zwischen Argon und Fluoren (roter durchgezogener Graph) am Ende des Stoßbereichs als sehr klein einzuschätzen ist.

Eine zentrale Überlegung in diesem Zusammenhang ist, dass sich die Geschwindigkeit des Trägergases und des Probenmoleküls zueinander – also der Energiebeitrag der bei einem Impuls freiwerden kann – während der Propagation ins Vakuum, dem Auskühlen der jeweiligen Freiheitsgrade anpasst. Am Anfang ist die Geschwindigkeitsdifferenz und damit auch die Energie des Impulses sehr groß, sodass bevorzugt hochenergetische Freiheitsgrade, also Schwingungen, ausgefroren werden können. Da wie oben behandelt durch einen Impulsübertrag auch die Geschwindigkeit des Probenmoleküls steigt, werden die Energiebeiträge, die durch einen Stoß abgeführt werden können, fortlaufend geringer.

Dieser Zusammenhang ist sogar förderlich, da es nun nicht zu einem erneuten Aufheizen der Probenmoleküle kommen kann, sondern im Gegenteil niederenergetischere Schwingungen gekühlt werden können. Diese Kaskade an immer kleiner werdenden Energiebeiträgen, durch fortlaufende Angleichung der Geschwindigkeiten zwischen Trägergas und Probenmolekül, ermöglicht es letzten Endes, dass das Ausfrieren nächst niederenergetischerer Freiheitsgrade – die Rotation –

beginnen kann. Sind die Geschwindigkeiten zwischen Trägergas und Probenmolekül identisch, ist der Prozess der Kühlung, wie oben bereits erwähnt, abgeschlossen.

Diese Überlegung macht auch verständlich, dass nur große Impuls- und Energieüberträge, wie sie durch schwere Trägergase verursacht werden, in der Lage sind Schwingungen gut zu kühlen.

Fazit:

Die hier untersuchten Moleküle sind in mehreren Aspekten eine Herausforderung. Einmal da sie sehr viele Schwingungen (≈ 60) und darunter auch niederenergetische thermisch besetzbare Schwingungen besitzen. Sie stellen also eine Herausforderung für die Kühleffizienz des Überschallstrahls dar. Zum anderen besitzen sie eine große Oberfläche, sodass die Anhaftungswahrscheinlichkeit von Trägergasatomen dramatisch groß ist. Eine Überschallexpansion bedeutet für diese Moleküle also immer eine Gratwanderung zwischen guter Kühlung und starker Komplexbildung mit den Trägergasatomen (vgl. auch Kapitel 3.5). Die Komplexbildung kann nur durch die Verwendung eines Trägergases reduziert werden, das eine sehr geringe Bindungsenergie zum Probenmolekül besitzt (Neon, Helium).

2.6 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie

Da sich die Probenmoleküle nach der Kühlung mehrheitlich im Grundzustand befinden erhält man in den $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregungsspektren praktisch nur Informationen aus dem S_1 -Zustand. Man spricht deshalb oft auch von der "Spektroskopie des S_1 -Zustands".

Für die Spektroskopie des S_1 -Zustands, der in dieser Arbeit verwendeten Moleküle, sind zwei unterschiedliche Methoden benutzt worden, die sich in Ihrer Art des Nachweises unterscheiden. Es wurde die Fluoreszenzanregungs- und REMPI-Spektroskopie betrieben, die in den folgenden Unterkapiteln 2.6.1 und 2.6.2 näher behandelt werden.

An dieser Stelle soll aber bereits darauf verwiesen werden, dass aufgrund der unterschiedlichen verwendeten Spektroskopiemethoden auch unterschiedliche photophysikalische Mechanismen innerhalb der Moleküle benutzt werden.

Obwohl beide Methoden den S_1 und dessen Schwingungen spektroskopieren, können die unterschiedlichen photophysikalischen Mechanismen zur Folge haben, dass Signalunterschiede bzgl. den Intensitäten bei den jeweiligen S_1 -Spektren auftauchen.

Bei der Fluoreszenzanregungsspektroskopie wird nach und nach resonant in die Schwingungszustände des S_1 angeregt und die gesamte Fluoreszenz detektiert. Für die Fluoreszenzemission aus dem S_1 stehen prinzipiell alle Schwingungen des S_0 zur Verfügung, sodass die Summe der FC-Faktoren für diesen Schritt 1 ist. Hierdurch wird ersichtlich, dass das Signal theoretisch nicht

verfälscht wird und die Signalintensitäten des $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrums nur von den FC-Faktoren des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs abhängen.

Eine Einschränkung dieser Methode findet jedoch durch die Verwendung von Filtern statt, die die typische Anregungs-, also die Laserwellenlänge, blockieren. Hierdurch wird die Fluoreszenz in bestimmte Schwingungszustände des S_0 in der Detektion diskriminiert, wodurch für den Experimentator formal die Summe der FC-Faktoren geringfügig kleiner als 1 resultiert.

Bei der REMPI-Spektroskopie wird (mindestens) ein 2 Photonenschritt durchgeführt, bei dem ein Photon ebenfalls die $S_1 \leftarrow S_0$ Anregung vollzieht und das zweite Photon aus dem S_1 ionisiert. Streng genommen stellt die Ionisation eine Anregung in den kationischen Grundzustand dar, bei dem $X \leftarrow S_1$ -Übergänge ausgenutzt werden. Hierbei bestimmt die Energie des Photons in wie viele kationische Schwingungszustände angeregt und der Übergang ins Kation (also die Ionisation) vollzogen wird. Es wird somit wegen der geringen Photonenenergie nie in alle Schwingungszustände des kationischen Grundzustands gleichzeitig angeregt, wodurch eine Summe der FC-Faktoren kleiner als 1 resultiert. Hinzu kommt, dass durch das Scannen der Wellenlänge, was die REMPI-Spektroskopie inhärent mit sich bringt, die Überschussenergie ins Kation permanent variiert wird. Dadurch sind immer mehr Schwingungszustände des Kations erreichbar und somit unterliegt auch die Summe der FC-Faktoren dieser Variation.

Die Signalintensität des $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrums hängt demnach also auch von den FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs ab. Gemäß dem Falle, dass der $X \leftarrow S_1$ -Übergang schlecht funktioniert, ist der Experimentator geneigt die Laserintensität zu erhöhen, wodurch es aber zu unerwünschten Sättigungseffekten kommen könnte. Weiterhin kann es dazu kommen, dass aufgrund einer unterschiedlichen MO-Konfiguration des S_1 - und des X -Zustands (vgl. Kapitel 5.3.3 u. 5.4) der X -Zustand aus dem S_1 -Zustand nur sehr schwer erreicht werden kann. Dies erschwert die Ionisation und könnte auch zu Abweichungen der Intensität führen.

2.6.1 Die Fluoreszenzanregungsspektroskopie

Bei der Fluoreszenzanregungsspektroskopie handelt es sich um eine Methode, bei der resonant in die Schwingungszustände des S_1 -Zustands angeregt wird, jedoch das gesamte emittierte Fluoreszenzlicht der Moleküle als Nachweis dient. Bei der Fluoreszenzanregungsspektroskopie wird die Anregungswellenlänge mit einem durchstimmbaren Laser verfahren und das emittierte Fluoreszenzlicht integral aufgezeichnet. Es kommt nur zur Emission, also zu einem Fluoreszenzsignal, wenn die Resonanzbedingung für die Anregung der Schwingungszustände des S_1 erfüllt ist.

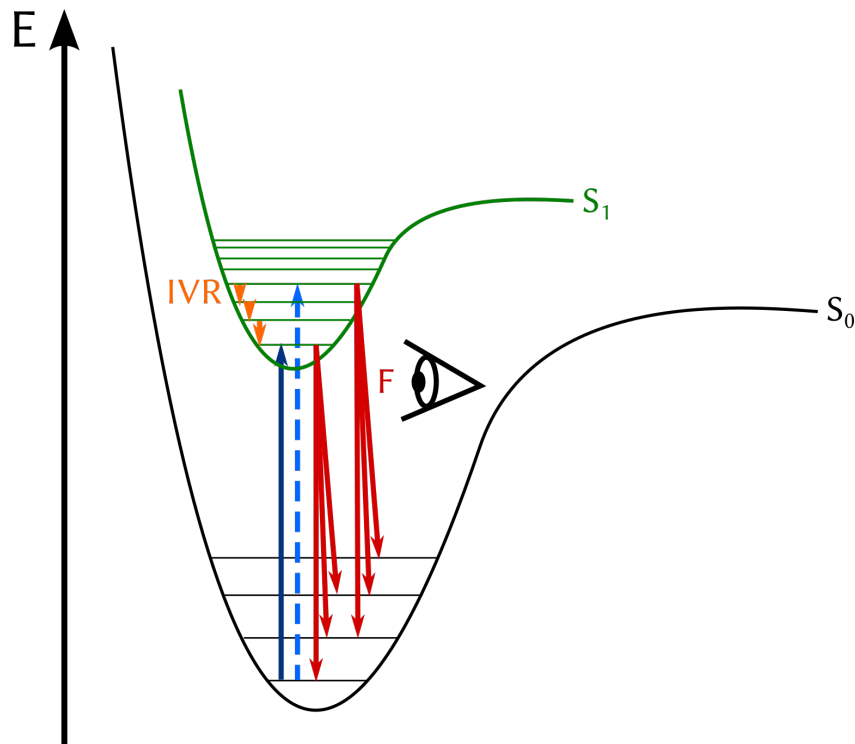


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Fluoreszenzanregungsspektroskopie in der Gasphase.

Senkrechte Pfeile sollen Photonen darstellen. Dementsprechend ist die Länge mit der Energie der Photonen und die Strichstärke mit der Übergangswahrscheinlichkeit gleichzusetzen und entspricht folglich den FC-Faktoren in den S_1 . E : Energieachse; S_0 : Singulett-Grundzustand; S_1 : Erster angeregter Singulett-Zustand; F : Fluoreszenz; IVR : Intermolekulare Energieumverteilung (engl.: *internal vibrational redistribution*).

Abbildung 2.9 zeigt die klassische Anregungskaskade des S_1 Singulett-Zustands. Ausgehend vom schwingungslosen Singulett-Grundzustand S_0 wird mittels Durchstimmen des Lasers (unterschiedlich farbige aufwärtsgerichtete Pfeile) die Photonenenergie erhöht. Immer wenn ein Photon resonant absorbiert wird, kommt es nach und nach zur Anregung von Schwingungszuständen des ersten angeregten Singulett-Zustands S_1 . Da die Absorption gemäß den in Kapitel 2.1 und 2.2 beschriebenen Auswahlregeln abläuft, resultieren daraus unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeiten (Strichelung).

Das *intersystem crossing* (ISC) in den Triplett-Zustand und dessen Photophysik ist in diesem Schaubild bewusst nicht dargestellt, da es für dieses Experiment keine Bewandtnis hat und bei der Fluoreszenzanregungsspektroskopie als Messgröße nicht nachgewiesen werden kann.

Das Fluoreszenzanregungsexperiment wurde, obwohl es bis auf die fehlende Massenselektion fast die gleiche Information wie die REMPI-Spektroskopie enthält, durchgeführt, um eine Verifikation der Messergebnisse zu bekommen und die Qualität des Überschallstrahls zu überprüfen, z.B. bezüglich der Stoßfreiheit nach der Expansion. Der entscheidende Vorteil der Fluoreszenz-

anregungsspektroskopie gegenüber der Methode der massenselektiven REMPI- und e-REMPI-Spektroskopie ist, dass sie direkt hinter der Überschalldüse durchgeführt werden kann (vgl. Kapitel 3.6). Die dafür nötige mittlere freie Weglänge muss nur 1 cm betragen. Wegen der Nähe zur Düse und der resultierenden höheren Teilchendichte hat man, trotz des Verlustes durch einen eingeschränkten Nachweis-Raumwinkel für die Photonen, ein viel intensiveres Signal, als es bei der massenselektiven REMPI- und e-REMPI-Spektroskopie die ca. 30 cm hinter der Düse hinter einem Skimmer durchgeführt werden. Die Begründung liegt am druckempfindlichen Teilchendetektor. Man kann deshalb den Laser stark abschwächen und so Lochbrenneffekte, also merkliche Depopulation des Grundzustandes, vermeiden. Lochbrenneffekte führen zur Sättigung: Die Intensität eines Übergangs ist durch die Teilchenzahl im Laserstrahl limitiert. Die Übergänge bekommen ähnliche oder sogar gleiche Intensität.

2.6.2 Die Multiphotonenionisation (MPI)

Die „Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation“ (REMPI) (*resonance enhanced multiphoton ionisation*) ist, wie der Name andeutet, eine Art der MPI, bei der mehr als ein Photon gleicher oder unterschiedlicher Frequenz von einem Molekül absorbiert wird. Der verstärkende Effekt kommt dadurch zustande, dass über einen angeregten Schwingungszustand z.B. des S_1 -Zustands als Zwischenstufe ionisiert wird. Es wird also eine S_1 -Besetzung aufgebaut, von der aus mit einem zweiten Photon ionisiert werden kann. Die Energiedifferenz zum S_1 -Niveau muss dafür exakt Deckungsgleich zur eingestrahlten Energie des ersten Photons sein. Ist die Photonendichte hoch genug und die Photonenenergie ausreichend, so kann weiter ins Ionisationskontinuum angeregt werden. Es steigt die Wahrscheinlichkeit der Ionisation wenn das erste Photon resonant ist verglichen zur nicht-resonanten MPI, bei der über einen virtuellen Zwischenzustand ionisiert wird. Die Bedingung, dass von einem Molekül mehrere Photonen absorbiert werden, setzt eine S_1 -Lebensdauer von einigen Nanosekunden eben dieses Zwischenzustands, sowie eine ausreichende Laserintensität voraus. Die Resonanzverstärkung und die günstige S_1 -Lebensdauer unterscheidet REMPI ganz wesentlich von der viel viel unwahrscheinlicheren nicht-resonanten MPI.

Für die REMPI können Photonen gleicher oder unterschiedlicher Frequenzen zum Einsatz kommen. Werden beispielsweise 2 Photonen gleicher Frequenz absorbiert, um über die Ionisationsschwelle hinaus zu kommen, spricht man vom *one color two photon* (1c2p)-REMPI oder auch vom (1+1)-REMPI. Hierbei wird ein Photon benötigt, um ein Elektron in den resonanten Zwischenzustand anzuheben und ein weiteres gleicher Frequenz, um es ins Kontinuum anzuregen. Analog dazu wird der Prozess *two color two photon* (2c2p)-REMPI bzw. (1+1')-REMPI genannt, wenn 2 Photonen unterschiedlicher Frequenzen absorbiert werden.

In vielen Molekülen gilt, dass $2 \cdot E_{S_1} > IE$, sodass eine (1+1)-REMPI möglich ist. In manchen Molekülen ist jedoch $2 \cdot E_{S_1} = IE$ oder $2 \cdot E_{S_1} < IE$, sodass das zweite Photon hochenergetischer sein muss als das erste (wie im Falle des Carbazols, vgl. Kapitel 5.2.3). Oft wird auch die Photonenenergie des zweiten Photons kleiner gewählt, als die des ersten Photons, um für die PE-Messungen die kinetische Energie des bei der Ionisation entfernten Elektrons zu reduzieren. In dieser Arbeit wird vorwiegend mit der (1+1')-REMPI Methode gearbeitet.

Aus Gründen der Vollständigkeit soll weiter erwähnt werden, dass auch Prozesse denkbar sind, bei denen mehr als zwei Photonen einer oder unterschiedlicher Wellenlänge benötigt werden, um REMPI zu machen. In analoger Weise wird hierbei von (1c3p)-REMPI bzw. (2c3p)-REMPI gesprochen.

Die oben genannten Zusammenhänge sind in Abb. 2.10 nochmals schematisch dargestellt.

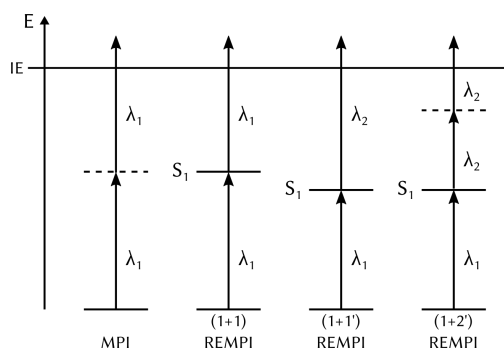


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Multiphotonenionisation.

Senkrechte Pfeile sollen Photonen als Vektor darstellen. Dementsprechend ist die Länge mit der Energie der Photonen gleichzusetzen. Waagerechte durchgehende Striche stellen den resonanten Zwischenzustand dar, gestrichelte Striche stellen einen virtuellen Zwischenzustand dar. E : Energieachse; IE : Ionisationsschwelle.

Die REMPI als Methode wird in dieser Arbeit verwendet, um die angeregten Schwingungszustände des S_1 -Zustands bei ausgewählten Dreiring-Systemen und deren Dimeren zu spektroskopieren. Hierfür wird ein abstimmbarer Laser mit einer spektralen Breite unterhalb einer Wellenzahl benötigt, damit die Resonanzbedingung gut erfüllt wird. Als Nachweis dieses Prozesses können sowohl die freigesetzten Photoelektronen dienen, als auch die Molekül-Kationen.

Der Nachweis aller freigesetzten Elektronen ist technisch sehr einfach (vgl. Kapitel 3.3). Der Nachweis der Kationen hat den Vorteil, dass er mit einer Massanalyse kombiniert werden kann (vgl. Kapitel 3.4 u. 3.5). Aus diesem Grund wurde auch die Methode der REMPI-Spektroskopie neben der Fluoreszenzanregungsspektroskopie aufgebaut, obwohl sie formal ähnliche, ja möglicherweise identische Ergebnisse liefern sollten. Während bei der Fluoreszenzanregungsspektroskopie die Teilchenzahl sehr hoch ist kann der Nachweis der Fluoreszenz nur aus einem geringen Raumwinkel detektiert werden. Ist jedoch die Neutralteilchendichte sehr klein, wie es bei

der REMPI-Spektroskopie der Fall ist, können mit Hilfe eines elektrischen Beschleunigungsfeldes alle bei der Ionisation erzeugten Ionen detektiert werden. Ferner kann durch den Nachweis der Kationen in der Massenanalyse mit einigen Einschränkungen (vgl. Kapitel 3.5) die detektierte Spezies bestimmt werden, was ein großer Vorteil im Fall der massenselektiven REMPI-Spektroskopie (vgl. Kapitel 3.4 u. 3.5) darstellt.

Da bei elektronischen Übergängen im Gegensatz zur IR-Spektroskopie auch eine Schwingungsanregung mit $\Delta v > 1$ möglich und beobachtbar ist, legt man für die REMPI-Spektroskopie den anharmonischen Oszillator als Modell zugrunde. Die Schwingungsniveaus, über welche ionisiert wird, liegen bei kleiner Schwingungsquantenzahl v erst weiter auseinander und bei steigender Schwingungsquantenzahl dichter beisammen. In den erhaltenen Spektren aus der REMPI-Spektroskopie sollte diese Anharmonizität zu beobachten sein. Erstaunlicherweise finde ich für die niederfrequenteste Schwingung im S_1 -Zustand mit der Quantenzahl 1 und 2 keine messbare Anharmonizität.

Als Information aus den REMPI-Spektren bekommt man, wie bereits erwähnt, die energetische Lage der möglichen vibronischen Übergänge und zum anderen über die Peak-Intensität eine Information über die Wahrscheinlichkeit des Überganges, also über den FC-Faktor. Dies wird in dem in Abb. 2.11 dargestellten Anregungsschema verdeutlicht.

Wie in Abbildung 2.11 dargestellt wird aus dem schwingungslosen Singulett-Grundzustand S_0 durch Durchstimmen des Lasers (unterschiedlich farbige Pfeile) in die verschiedenen Schwingungszustände des ersten elektronisch angeregten Singulett S_1 resonant angeregt. Aufgrund der relativ langen Lebensdauer des angeregten Zwischenzustands, kann er nun ein zweites Photon absorbieren (durchgezogene Pfeile). Dadurch wird das Elektron ins Kontinuum angeregt (schraffierte Fläche). Die Absorption des ersten Photons (gestrichelte Pfeile) ist den optischen Auswahlregeln (vgl. Kapitel 2.1 und 2.2) unterworfen. Man erhält also qualitativ mit den Intensitäten der Übergänge als Information die Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand in die Schwingungen des angeregten Zustands.

“Qualitativ” deshalb, da die Anregungswahrscheinlichkeit P_{SX} von S_0 zum kationischen Grundzustand X , also zum Ion welches nachgewiesen wird, als Produkt aus $P_{S_1 \leftarrow S_0} \cdot P_{X \leftarrow S_1}$ entsteht. Wie Abb. 2.11 zeigt, hat man für den Ionisationsschritt ins Kation für jeden vibronischen Übergang eine andere Überschussenergie. Je höher die Überschussenergie bei der Ionisation ist, desto mehr Schwingungszustände sind im X -Zustand theoretisch erreichbar, wodurch im Laserfokus mit steigender Photonenenergie die Anzahl an herausgelösten Elektronen stufenartig steigen müsste. Ob diese zusätzlichen Anregungsmöglichkeiten vom Molekül genutzt werden, entscheiden die FC-Faktoren vom S_1 - zum Kationen-Grundzustand X . Sind die FC-Faktoren nahezu diagonal, so werden durch den Ionisationsschritt die Übergangsintensitäten $S_1 \leftarrow S_0$ nicht verfälscht,

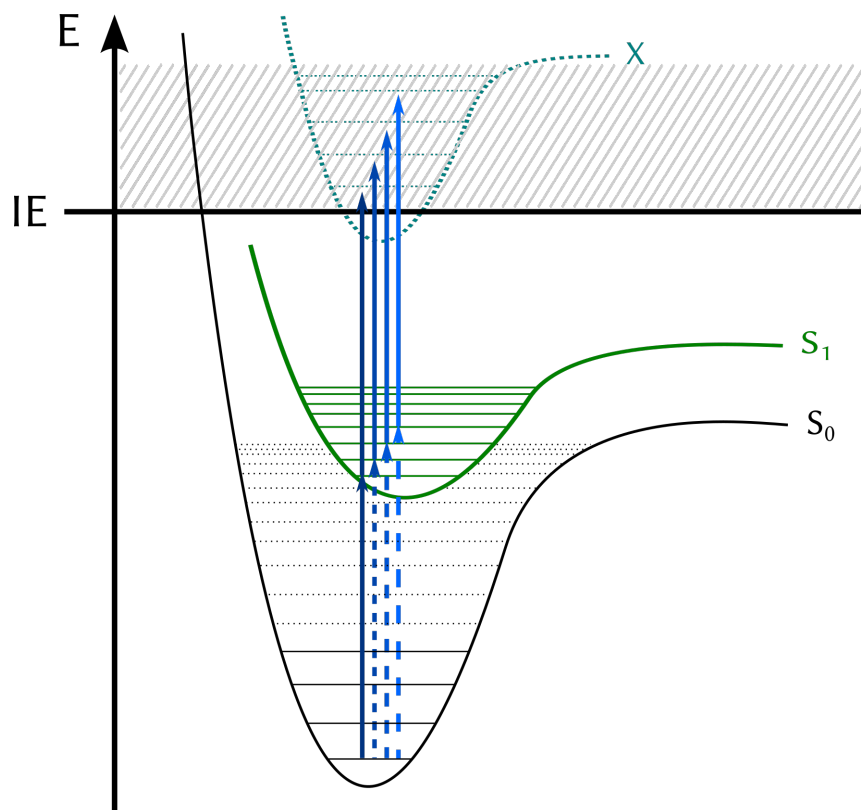


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Anregungskaskade der REMPI-Spektroskopie. Senkrechte Pfeile sollen Photonen als Vektor darstellen. Dementsprechend ist die Länge mit der Energie der Photonen gleichzusetzen. Gleichfarbige Pfeile sollen die kausale Zugehörigkeit der ablaufenden Prozesse herstellen. Die Strichstärke bzw. die Strichzahl ist der erwarteten Übergangswahrscheinlichkeit gleichzusetzen und entspricht folglich den fiktiven FC-Faktoren vom S_0 in den S_1 .
 E : Energieachse; IE : Ionisationsschwelle; S_0 : Singulett-Grundzustand; S_1 : Erster angeregter Singulett-Zustand; X : Kationischer Grundzustand.

da nur in den erreichbaren zum S_1 korrespondierenden Schwingungszustand in X angeregt wird, ungeachtet der energetisch darunter befindlichen Zustände. Wenn vom S_1 -Zustand aus mit den FC-Faktoren aber mehrere Schwingungen im Ionengrundzustand erreicht werden, so würde die limitierte Überschussenergie eine Beschränkung der Intensität verursachen.

Als Grundvoraussetzung für die REMPI-Spektroskopie muss der zu untersuchende Analyt schwingungsgekühlt vorliegen. Sobald die Schwingungsniveaus des Grundzustands thermisch besetzt werden, kann es nicht nur zu den unerwünschten *hot-bands* ($1 \leftarrow 0$) kommen (vgl. Kapitel 2.5), sondern es können auch sog. Sequenzbanden $\Delta v_i = 0$ ($1 \leftarrow 1$) auftreten. Bei den Sequenzbanden erfolgt der Übergang von der besetzten Schwingung des Grundzustands gemäß den FC-Faktoren in die Schwingen des angeregten elektronischen Zustands, bspw. den S_1 .

Da die Energien für die Sequenzbanden-Übergänge sehr nah an der Energie des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergangs liegen, kommt es im resultierenden Spektrum zur Überlagerung und/ oder Verbreiterung des 0_0^0 -Übergangs durch die Sequenzbanden-Übergänge. Diese sind typischerweise etwas

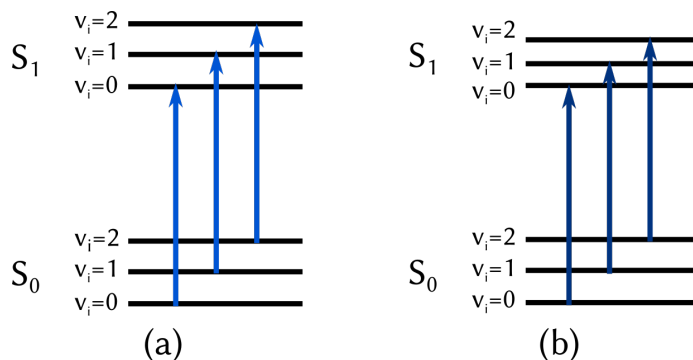


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Sequenzbandenanregung. Gemäß den FC-Faktoren kann aus den besetzten Niveaus des Grundzustandes in die Schwingungen des elektronisch angeregten Zustands angeregt werden. In Teilbild (a) liegen die Sequenzbandenübergänge in der Nähe des 0_0^0 -Übergangs, während in Teilbild (b) die Sequenzbanden rotverschoben zum 0_0^0 -Übergang liegen. Senkrechte Pfeile sollen Photonen als Vektor darstellen. Dementsprechend ist die Länge mit der Energie der Photonen gleichzusetzen. Man beachte, dass die Sequenzbanden aus $v_i=1$ und $v_i=2$ energetisch ganz in der Nähe des Übergangs $v_i=0$ liegen. S_n : Singulett-Zustände; v_i : Eine Schwingung der 3N-6 möglichen Schwingungen.

($0-10\text{ cm}^{-1}$) rot verschoben, je nach Differenzenergie der Schwingungen zwischen S_0 und S_1 . Dies kann insbesondere deshalb passieren, da die hier untersuchten Moleküle ca. 60 Schwingungen besitzen.

Auf Grund dessen, dass der S_1 -Zustand bei der REMPI-Spektroskopie immer involviert ist, ist dessen Lebensdauer von maßgeblicher Bedeutung für den Erfolg (Intensität) dieser spektroskopischen Methode. Als kritisch haben sich Moleküle herausgestellt, deren S_1 -Lebensdauer (τ) $\tau \leq 1\text{ ns}$ sind.

Zerfällt der S_1 , beispielsweise sehr schnell durch Fluoreszenz wie z.B. bei para-Terphenyl (PTP) ($\tau \approx 1\text{ ns}$), also schneller als die Laserpulsdauer, könnte als mögliche Folge eine in-situ Erzeugung von angeregten Schwingungszuständen des Grundzustands S_0 , also sog. heißen Molekülen, sein. Dieser Sachverhalt soll in Abb. 2.13 veranschaulicht werden.

Das in Abb. 2.13 gezeigte schnelle Fluoreszieren wird immer dann problematisch, wenn der verwendete Laserpuls um einiges länger ist als τ und τ nur durch die Fluoreszenz bestimmt wird. Es ergibt sich dann während eines Laserpulses bei gleicher Wellenlänge die Möglichkeit, das gleiche Molekül – nun aber mit breiterer Besetzungsverteilung im Grundzustand – anzuregen. Die höheren Schwingungszustände des Grundzustands S_0 wurden zuvor durch die Fluoreszenz des S_1 besetzt. Als Resultat erhält man eine schlechte oder sogar keine Interpretierbarkeit, weil a) Verbreiterungen der Spektren durch das „Aufheizen“ auftreten und/ oder b) neue Peaks, die nicht im Spektrum sein sollten, auftreten.

Normalerweise wählt man die Laserintensität so, dass der Zweiphotonenschritt effizient abläuft. Tritt jedoch der ungünstige Fall ein dass für die Anregungswahrscheinlichkeiten $P_{S_1 \leftarrow S_0} \gg P_{X \leftarrow S_1}$

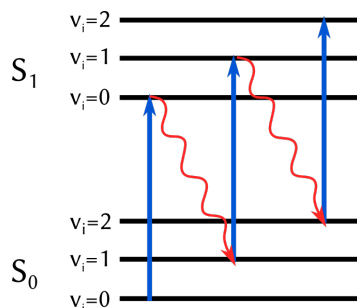


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Sonderfalls der Anregungskaskade der in-situ Erzeugung heißer Moleküle im Falle des PTP. Nach erfolgter Anregung, strahlt der S_1 -Schwingungszustand (bspw. durch Emission eines Photons) in die angeregten Schwingungszustände des Grundzustands, von wo aus eine erneute Anregung von Sequenzübergängen erfolgen kann. Dieser Prozess wird so lange durchlaufen, wie es der Laserpuls, also die Anregungsperiode, zulässt. Weitere Erklärung siehe Text.

Senkrechte Pfeile sollen Photonen als Vektor darstellen. Dementsprechend ist die Länge mit der Energie der Photonen gleichzusetzen. Rote wellige Pfeile entsprechen der Fluoreszenz. S_n : Singulett-Zustände; v_i : Eine Schwingung der 3N-6 möglichen Schwingungen.

gilt, so ist man geneigt die Laserintensität zu erhöhen und es kann zu unerwünschten Mehrfachanregungen kommen.

Diesem Sachverhalt versucht man in dieser Arbeit durch die Wahl von Molekülen mit τ von ca. 10 - 20 ns zu entgehen.

Der apparative Aufbau und die Einzelheiten des Experimentes kann den Kapiteln 3.3 und 3.4 entnommen werden.

2.7 Die Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) nutzt den photoelektrischen Effekt, um aus der zu vermessenden Probe Elektronen diskreter Energien herauszulösen. Die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen wird durch Gleichung 2.9 beschrieben.

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_{el}v^2 = h\nu - \Phi \quad (2.9)$$

E_{kin} : Kinetische Energie, m_{el} : Masse eines Elektrons, v : Geschwindigkeit,

h : Plank'sches Wirkungsquantum, ν : Frequenz, Φ : *work function*

Hierbei ist Φ die Auslösearbeit, auch *work function* genannt, welche in der Gasphase mit dem Ionisierungspotential gleich zu setzen ist und eine substanzspezifische Größe darstellt. Dabei ist zu beachten, dass der Ionengrundzustand auch Schwingungen (und Rotationen) besitzt, die ihrerseits jeweils ein eigenes "Ionisierungspotential" ausbilden.

Durch das Entfernen des Elektrons aus einem Molekül, wird dessen elektronische Konfiguration verändert, was sich in einer Änderung der atomaren Abstände und der interatomaren Kräfte widerspiegelt. Dies äußert sich in FC-Faktoren die nicht-diagonal sind, also Spektren denen mehrere Übergänge auch zu höheren Quantenzahlen zu beobachten sind.

In den Anfängen der PES bediente man sich der He(I)-Linie ($h\nu = 21,4 \text{ eV}$) [KKA⁺81] zur Einphotonenionisation von kleinen Molekülen um die Lage der Molekülorbitale der Moleküle zu bestimmen. Nach dem Koopmans-Theorem entspricht die Ionisationsenergie IE_i in guter Näherung der Energie des Molekül-Orbitals i (MO_i), aus dem das Elektron entfernt wurde.

$$IE_i = E(MO_i) \quad (2.10)$$

Die in den He(I) Spektren erhaltenen Schwingungs-Intensitäten einer elektronischen Anregung ins Radikalkation liefern qualitativ die FC-Faktoren und damit die Aussage, ob ein bindendes, nicht-bindendes oder anti-bindendes Elektron aus dem Molekül entfernt wurde. Diese experimentell bestimmten Daten waren ein wichtiges Vergleichsmaterial für das sich entwickelnde Forschungsfeld der „Theoretischen Chemie“.

Für eine lange Periode bestimmte die He(I)-PES die Domäne der PES, bis alle kleineren und zunehmend größeren Moleküle und dann auch rigide schwer flüchtige π -Systeme erfolgreich untersucht worden waren. Ein negativer Aspekt, der die Anwendung der He(I)-PES bremste, waren die zum Teil sehr breiten unaufgelösten Spektren, die man für große schwer flüchtige Moleküle erhielt. Die Ursache für die Breite der Strukturen kam a) von einer hohen thermischen Besetzung der thermisch bei hohen Temperaturen verdampften Moleküle, bzw. b) von der hohen Dichte der MO's, also der elektronischen Zustände. Während man an letzterem Punkt nichts ändern konnte, konnte die thermische Besetzung inzwischen durch eine Überschallkühlung ausgeräumt werden. Man beachte, dass viele große Moleküle erst bei Temperaturen von 400-500 K in die Gasphase überführt werden konnten. Wegen der vielen auch niederenergetischen Schwingungszustände können viele *hot-band*-Übergänge zur Struktur der Spektren beitragen. Mit der Kommerzialisierung effizienter und über große Bereiche des sichtbaren Lichts abstimmbarer Farbstofflaser, sowie der Verfügbarkeit von optischen Verdopplerkristallen ins UV, wurde es möglich angeregte elektronische Zustände des neutralen Moleküls als Zwischenzustände (z.B. S_1) für die Ionisation zu nutzen. Hierdurch wurde die He(I)-PES durch Lasersysteme und damit verbunden durch die Multiphotonenionisation-PES (REMPI-PES) und die *zero electron kinetic energy* (ZEKE)-PES abgelöst [PBN95], [MDS91], [E.W98].

Bei der ZEKE-PES nutzt man zum Nachweis langlebige Rydbergzustände knapp unter dem Ionenzustand aus, die durch Verfahren der Laserwellenlänge des zweiten Lasers angeregt werden. Aus den langlebigen Rydbergzuständen werden Elektronen mit einer geringen Zeitverzögerung

durch eine gepulste Feldionisation aus den Molekülen herausgelöst und anschließend detektiert. Dadurch dass bei dieser Methode keine freien Elektronen entstehen, sondern gepulste elektrische Felder benötigt werden, wird die Methode auch als *pulsed field ionisation* (PFI) bezeichnet. Durch das Verfahren der Wellenlänge wird die Auflösung und Absolutgenauigkeit der Methode fast auf die spektrale Breite des Lasers reduziert. Dadurch erhält man eine sehr gute Trennung der vibronischen Übergänge im Kation.

Während der Promotion hat man sich doch aufgrund zweier Faktoren gegen diese Methode entschieden worden: a) Es ist ungeklärt in wie weit die ZEKE-Spektroskopie auftretendes IVR (stark fluktuierende Kernbewegung) intensitätsstreu abbilden kann [TD97].

b) Es ist nicht geklärt inwieweit die zunehmend bei höheren Energien entstehenden Ionen die Rydbergzustände stören. Da man mit abstimmbaren Laser nicht mit einfachen Mitteln sehr hochenergetische Photonen erzeugen kann, sondern 200 nm eine Grenze nach unten ist, kann man typischerweise mit einer $(1+1)$ - oder einer $(1+1')$ -Ionisation nur den Kationen-Grundzustand erreichen.

Neben dieser Eigenschaft unterscheidet sich die REMPI-PES von He(I)-PES auch dadurch, dass die Ionisation aus dem S_1 -Zustand erfolgt, also das schon angeregte Elektron bei der zweiten Photoanregung entnommen wird. In dieser Arbeit wird gezeigt (vgl. Kapitel 5.3.3), dass dieses simplifizierte Bild in manchen Molekülen zu kurz greift [BZSS99].

Demnach fiel die Wahl auf die REMPI-PE-Spektroskopie.

Durch die Nutzung der elektronischen Zwischenzustände für die Ionisation bei der REMPI-PES (vgl. Kapitel 2.6.2), müssen die MO's der involvierten Zustände genauer betrachtet werden (Abbildung 2.14).

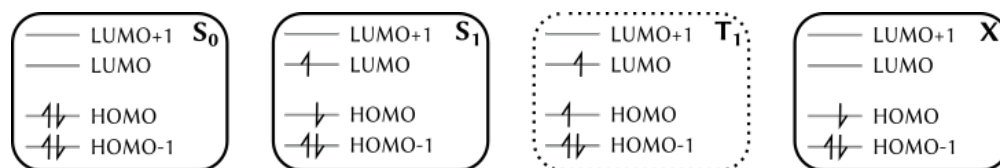


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der MO-Konfigurationen der bei der REMPI-PES involvierten elektronischen Zustände.

S_n : Singulett-Zustände, T_1 : Erster angeregter Triplett-Zustand, X : Kationen-Grundzustand. Weitere Erklärung siehe Text.

In der folgenden Abhandlung der Elektronenkonfigurationen der MO's wird HOMO nochmals mit H und LUMO mit L abgekürzt.

Ausgehend vom S_0 , der die Elektronenkonfiguration H^2L^0 aufweist, wird durch optische Anregung in vielen Molekülen ein Elektron in den angeregten elektrischen Zustand S_1 mit der Konfiguration H^1L^1 versetzt, und damit in das LUMO angehoben. Es wurde also die Besetzung von

zwei Orbitalen verändert. Ruft man sich ins Gedächtnis, dass bei der Besetzung der Elektronen innerhalb der MO's zuerst die bindenden Orbitale aufgefüllt werden und danach erst die antibindenden MO's, so kommt es bei einer elektronischen Anregung eines Moleküls immer zu der Situation, dass ein Elektron von einem bindenden MO, in dem es sich vor der Anregung befindet, in ein antibindendes MO angeregt wird.

Dies hat wesentliche Änderungen innerhalb des Moleküls zur Folge, da eine klare Schwächung der Bindungen des Moleküls erfolgt. Einhergehend heißt dies, dass durch die Schwächung der Bindung auch die Bindungslänge und somit ebenfalls die Geometrie des Moleküls geändert wird. Die Potentialflächen der S_0 - und S_1 -Zustände sind demnach gegeneinander verschoben. In welchem Maße die Verschiebung ausgeprägt ist, hängt dabei vom jeweilig betrachteten Molekül ab und kann nicht pauschalisiert werden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Schwingungen vom S_0 in den S_1 geben jedoch Aufschluss über die gegeneinander verschobenen Potentialflächen der elektronischen Zustände.

Bei erneuter Anregung des S_1 ins Kation wird folglich ein Elektron aus dem LUMO entfernt und es resultiert die Elektronenkonfiguration H^1L^0 für den kationischen Grundzustand X . Das Elektron wurde aus dem antibindenden MO entfernt, was eine Änderung der Elektronenkonfiguration von nur einem MO entspricht. Das Molekül ist nun zwar positiv geladen, dessen Anziehungskraft aber partiell auf die Vielzahl der im Molekül verbleibenden Elektronen aufgeteilt wird. Die Geometrie des X -Zustands ist also wahrscheinlich gegenüber dem S_1 kontrahiert und die Kraftkonstanten sind erhöht. Dies hat zur Folge, dass die Schwingungszustände des Kations weiter voneinander entfernt liegen sollten, und somit höherenergetischer als im S_1 -Zustand sind. Die Geometrieänderung durch Entfernen des Elektrons vom S_1 - zum X -Zustand sollte aber geringere Ausmaße haben, als die Geometrieänderung durch Anregung des S_0 - in den S_1 -Zustand. Die Potentialflächen sollten demnach nur wenig gegeneinander verschoben sein.

Ähnliches gilt ebenfalls für den Vergleich der Elektronenkonfigurationen vom Grundzustand S_0 und dem kationischen Grundzustand X . Hier ist ebenfalls nur die Elektronenkonfiguration eines MO's verändert, was aufgrund der oben angeführten Überlegung ebenfalls dazu führen sollte, dass sich die Geometrien des X - und des S_0 -Zustands ähnlicher sind, als die Geometrien des S_0 - und des S_1 -Zustands, womit die Potentialflächen zueinander nur wenig verschoben sein dürften.

Bei der Einphotonen-Ionisation zum Ionengrundzustand (erstes IE) wird durch Entfernen eines Elektrons ein Loch im HOMO erzeugt (MO-Konfiguration des Kationen-Grundzustands: $H^{-1}L^0$). Die Ionisation aus dem S_1 -Zustand ist dagegen möglicherweise komplizierter. Hat der S_1 die Konfiguration H^1L^1 , so kann durch entfernen des Elektrons aus dem LUMO der Katio-

nengrundzustand erreicht werden. Hat der S_1 aber bspw. die Konfiguration $H-1^1H^2L^1$, so kann der Ionengrundzustand eigentlich nach dem ein-Photon-ein-Elektron-Prinzip nicht erreicht werden. Auf jeden Fall erwartet man, dass im π -System der S_1 -Zustand dann auch weniger gebunden ist, als der Kationen-Grundzustand. Man erwartet für fast alle Koordinaten die Verschiebung, wie sie in Abb. 2.15 dargestellt ist.

Es kann durch diese Betrachtung also geschlussfolgert werden, dass die Geometrie des Kations zwischen den Geometrien des S_0 - und S_1 -Zustands liegen sollte. Dies wurde versucht in Abb. 2.15 zu berücksichtigen.

Aus Gründen der Vollständigkeit wurde die Konfiguration des Triplett-Zustands T_1 auch aufgeführt, da prinzipiell mit geeigneter Wellenlänge auch aus Triplett-Zuständen heraus ionisiert werden kann. Da in dieser Arbeit aber nicht über diesen Zwischenzustand ionisiert wurde, ist er in Abb. 2.14 nur gestrichelt dargestellt. Für diesen Zustand sollten jedoch ähnliche Überlegungen wie für den S_1 gelten.

Die Resonanzverstärkte Multiphotonenionisations (REMPI)-PES ist eine Methode um die Schwingungen des elektronischen Grundzustands von Molekülkationen zu untersuchen. Dabei wird das neutrale Molekül (S_0) durch Absorption eines ersten Photons (blaue durchgehende Pfeile) in die angeregten Schwingungszustände eines elektronisch angeregten Zustands versetzt (S_1), damit durch die Absorption eines zweiten Photons die Ionisation aus dem angeregten Zustand erfolgt. Die E_{kin} des herausgelösten Elektrons trägt dabei die Schwingungssignaturen des kationischen Grundzustands (X) und nimmt demzufolge diskrete Energien an (gestrichelte Pfeile). Dies ist in dem in Abb. 2.15 gezeigten Anregungsschema verdeutlicht.

Durch die Verwendung eines zweiten eigenen Lasers zur Ionisation, kann die Überschussenergie der Elektronen frei gewählt werden, sodass deren Energie in einem Bereich 20-1000 meV liegt, der ideal für eine Bestimmung der Elektronenenergie aus der Messung der Flugzeit (engl.: *time of flight* (TOF)) ist.

Diese Methode wurde innerhalb der Promotion aufgebaut (vgl. Kapitel 3.2) und auf drei molekulare Systeme (vgl. Kapitel 4) angewandt. Mithilfe dieser Methode sind eine Reihe von Informationen über das spektroskopierte Molekül zugänglich:

- Das adiabatische Ionisierungspotential ist mit einer Genauigkeit von ∓ 10 meV bestimmbar.

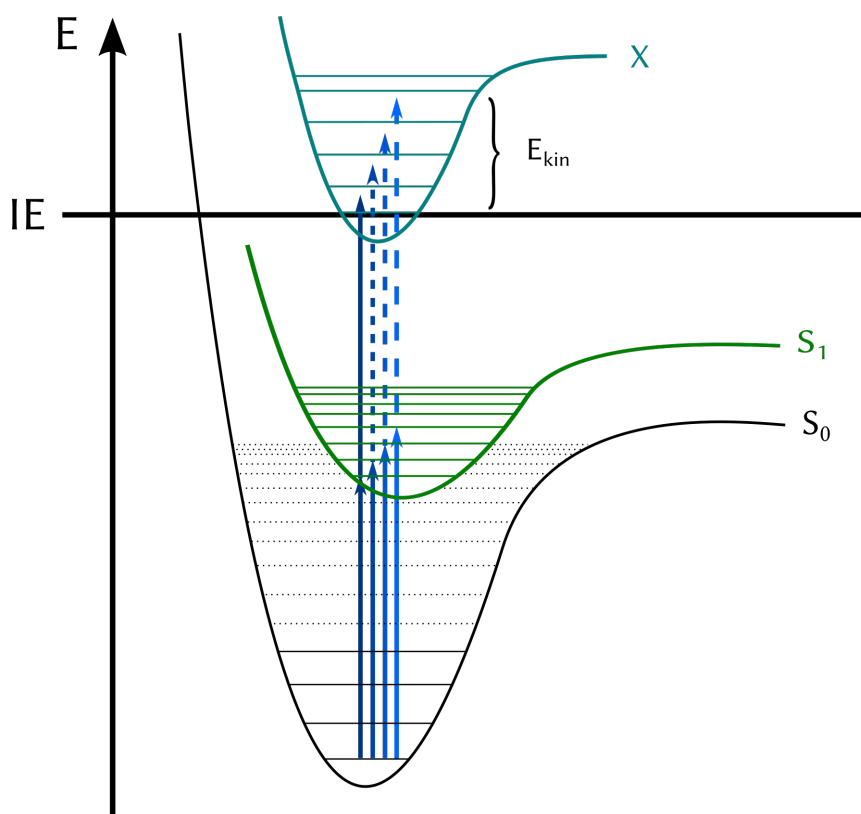


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Anregungskaskade der (1+1) REMPI-PES.

Senkrechte Pfeile sollen Photonen als Vektor darstellen. Dementsprechend ist die Länge mit der Energie der Photonen gleichzusetzen. Gleichfarbige Pfeile sollen die kausale Zugehörigkeit der ablaufenden Prozesse herstellen. Gestrichelte Pfeile stellen den Übergang in angeregte Schwingungszustände des Kationen-Grundzustands inkl. fiktiver Übergangswahrscheinlichkeiten dar.

E : Energieachse; IE : Ionisationsschwelle; S_0 : Singulett-Grundzustand; S_1 : Erster angeregter Singulett-Zustand; X : Kationischer Grundzustand.

- Die energetische Lage der Schwingungszustände des kationischen Grundzustands samt der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs.
- Im Vergleich mit REMPI-Spektroskopie sind in der PES Geometrieveränderungen von $S_1 \leftarrow S_0$ und $X \leftarrow S_1$ sichtbar. Zusätzlich lassen sich in einigen Fällen aus dem Kationen PE-Spektrum Obertöne und Kombinationsbande des S_1 zuordnen.

Eine interessante Frage ist, ob sich die Gleichgewichtsgeometrien von S_0 und X oder die von S_1 und X ähnlicher sind, wie nach der MO-Überlegung erwartet. Der Gleichgewichtszustand des X sollte auf jeden Fall zwischen dem des S_0 und des S_1 liegen.

2.8 Die Photoelektronenspektroskopie in einer „magnetischen Flasche“

Bei der Messung der Energie der Elektronen wird die TOF-Methode angewandt, bei der wegen der hohen Elektronengeschwindigkeit und der limitierten Zeitauflösung (Laserpulsbreite ca. 10 ns) ein langes Flugrohr von maßgeblicher Bedeutung ist. Die Energie der Elektronen kann demnach über deren Flugzeit und den Bezug $E_{kin} = \frac{1}{2}m_{el}v^2$ (vgl. Formel 3.1) und mit $v = \frac{L}{t}$ zu $E_{kin} = \frac{1}{2}m_{el}\frac{L^2}{t^2}$ errechnet werden (vgl. Kapitel 3.2).

In feldfreien Flugzeit-Photoelektronen-Spektrometern wird jedoch nur dann eine gute Energieauflösung erreicht, wenn die zeitlichen und örtlichen Startbedingungen der Elektronen perfekt sind. Hier setzen die Größe des Laser-Fokus (Δx), wie auch die Laserpulsdauer (Δt) Grenzen. Der Einfluss beider Größen auf die Elektronenenergie ist umso geringer, je größer die Flugstrecke L gegenüber Δx ist und somit – bei geeignet niedriger Elektronenenergie – auch die Flugzeit t gegenüber der Laserpulsdauer Δt sehr groß ist. Einer langen Flugstrecke im feldfreien TOF-PES steht aber die Tatsache entgegen, dass bei der klassischen Art der TOF-Methode lediglich ein sehr kleiner Teil der entstehenden Elektronen detektiert wird.

Hinzu kommt, dass mit zunehmender Länge der Flugstrecke auch die Kontrolle der elektrischen und magnetischen Störfelder im Spektrometer zunehmend schwieriger wird. Der Grund hierfür ist das vom Entstehungsort kugelförmige Auseinanderdriften der Elektronen, bei dem nur ein kleiner Teil des Kugelsegmentes in Richtung des Flugrohres und damit dem Detektionsort weist. Ein noch wesentlich geringerer Teil ist durch Überlegungen die auf dem Strahlensatz basieren überhaupt in der Lage, den aktiven Teil eines Detektors, z.B. einen Multikanalplattendetektor, zu treffen und dort ein elektrisches Signal auszulösen.

Gemäß diesen Überlegungen sind typische Werte für die Transmissionen von Flugzeit-PE-Messungen im Bereich von 10^{-3} . Dies bedeutet das von 1000 gebildeten Elektronen lediglich Eines zum Signal eines Experimentes beiträgt. Aufgrund dessen sind in der Vergangenheit hohe Teilchendichten und sehr lange Messzeiten nötig gewesen, die nicht selten mehrere Stunden für eine Messung überspannten. Dabei dürfen die Teilchendichten nicht zu hoch sein, um Raumladungseffekte zu vermeiden. Sind zudem noch Messungen nötig, die dazu dienen den Untergrund abzuziehen und das SRV zu verbessern, gelangt man schnell zu Messdauern, die in der Region von Tagen liegen.

Der Hauptaugenmerk muss also auf der Erhöhung der Transmission des TOF-PE-Spektrometers liegen. Eine Maßnahme, die für diese Dissertationszeit gewählt wurde, um die Transmission für Photoelektronen drastisch zu erhöhen, ist das Konzept der „magnetischen Flasche“, bei der eine

geschickte Anordnung von Magneten der Schlüssel zur Transmissionserhöhung ist.

Die „magnetische Flasche“ bekam ihren Namen aufgrund der Ähnlichkeit der Konturen der Magnetfeldlinien mit einer Flasche und ist wahrscheinlich auf die Arbeit von Beamson et al. [BPT80] zurückzuführen. Diese Form impliziert, dass die Magnetfeldstärke rotationssymmetrisch ist, an einem Ort sehr hoch ist und mit zunehmender Entfernung abnimmt.

Die genaue mathematische und theoretische Abhandlung des Prinzips der „magnetischen Flasche“ würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen und kann den wissenschaftlichen Arbeiten von Kruit et al. [KR83] und Beamson et al. [BPT80, BPT81] entnommen werden. Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten, die dieses Prinzip für die Photoelektronenspektroskopie anwenden, gehen auf O. Cheshnovsky et al. zurück [CYP⁺87, PYC⁺88, TPC⁺88]. Im Folgenden soll das Grundprinzip jedoch kurz erläutert werden:

Das Zusammenspiel eines starken und eines schwachen Magnetfeldes ist der Schlüssel zum Konzept der magnetischen Flasche. Das Magnetfeld bündelt die Elektronen. Der Grund liegt im Verlauf der Magnetfeldlinien und damit verknüpft, wie die Lorentzkraft auf die Elektronen wirkt. Eine Anschauung liefert Abb. 2.16.

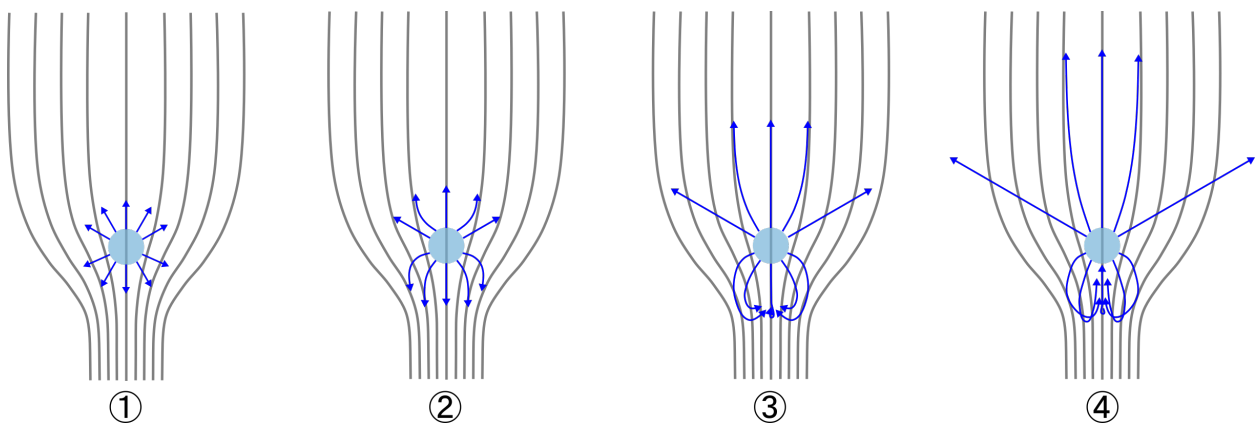


Abbildung 2.16: Stark vereinfachte Darstellung des Verlaufs der Magnetfeldlinien und der zeitlichen Ausbreitung der Elektronen.

Grau: Verlauf der Magnetfeldlinien; *Hellblau:* Entstehungsort der Elektronen; *Blaue Pfeile:* Flugbahn der Elektronen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der zum Teil aus der Papierebene heraustretende spiralförmige Flugbahn verzichtet.

Zeitpunkt ①: Elektronen entstehen und entfernen sich kugelsymmetrisch vom Entstehungsort. Zeitpunkt ②: Elektronen fangen an entlang den Magnetfeldlinien zu fliegen. Zeitpunkt ③: Während die Elektronen im schwachen Magnetfeld weitestgehend geradlinig fliegen, erfahren die Elektronen im starken Magnetfeld eine größere Ablenkung und werden ins Zentrum geleitet. Das schwache Magnetfeld ist nicht in der Lage alle Elektronen zu beeinflussen. Zeitpunkt ④: Die Elektronen im starken Magnetfeld werden reflektiert und fliegen nun mit kurzer Verzögerung durch das Umdrehen der Flugrichtung gerichtet in Richtung des schwachen Magnetfeldes.

Die Lorentzkraft wirkt stets senkrecht zu der Geschwindigkeit des Elektrons und den Magnetfeldlinien, was dazu führt, dass die Elektronen eine Schraubenbewegung um die Magnetfeldachse vollziehen (in Abb. 2.16 stark vereinfacht, da nur 2-Dimensional dargestellt). Wenn Elektronen knapp oberhalb des stärksten Magnetfeldes entstehen, muss für die Betrachtung von Flugzeit und Transmission vereinfachend unterschieden werden, ob die Startrichtung eines Elektrons in Richtung des schwachen oder des starken Magnetfeldes zeigt.

Startet ein Elektron in Richtung des schwachen Magnetfeldes, verlaufen die Magnetfeldlinien in Näherung fast parallel zur Ausbreitungsrichtung. Die Elektronen fliegen gerichtet in Richtung des abnehmenden Magnetfeldes, je nach Abweichung der Richtung des Geschwindigkeitsvektors zum Magnetfeldvektor mehr oder weniger spiralisierend. Nicht alle Elektronen werden vom schwachen Magnetfeld fokussiert. Für hochenergetische Elektronen sind die Bahnradien groß, sodass manche Elektronen nicht den Detektor treffen.

Startet ein Elektron jedoch in Richtung des stärkeren Magnetfeldes, krümmt sich der Verlauf der Magnetfeldlinien. Die Krümmung bewirkt zum Einen einen größeren Akzeptanzwinkel des Richtungsvektors der Elektronen – das Magnetfeld sammelt die Elektronen ein –, zum Anderen wirkt die Lorentzkraft nicht mehr senkrecht zur anfänglichen Ausbreitungsrichtung der Elektronen (vgl. Abb. 2.16 Zeitpunkt ② und ③). Dadurch bekommt das Elektron einen Richtungsanteil, der der Ausbreitungsrichtung entgegengesetzt ist. Die Folge ist, dass das Elektron in Vorwärtsrichtung gebremst wird und eine Ablenkung der ursprünglichen Trajektorie in Richtung des Zentrums des Magnetfeldes erfährt, in dem es noch stärker gebremst wird und schlussendlich durch eine stetig wachsende Komponente, die der Ausbreitungsrichtung entgegengesetzt ist, in den Bereich des schwachen Magnetfeldes reflektiert wird (vgl. Abb. 2.16 Zeitpunkt ④).

Da bei diesem Prozess nur eine Umwandlung von einer Geschwindigkeitskomponente in eine andere vollzogen wird, bleibt die Gesamtgeschwindigkeit und damit die Energie des Elektrons immer erhalten. Der Akzeptanzwinkel der Richtungsvektoren der Elektronen ist einzig von der Stärke des Magnetfeldes abhängig. Es kommt zu einem Sammeleffekt, der die Transmission des Flugzeit-Photoelektronenspektrometers drastisch erhöht.

Dieses Grundprinzip ist von enormer Wichtigkeit für das Durchführen der Methoden der REMPI-PES und des e-REMPI. Die elektronensammelnde Eigenschaft der „magnetischen Flasche“ lässt es zu, dass man nun die Teilchendichte der Neutralmoleküle gering wählen kann, da nur wenige Elektronen nötig sind, um trotz einer Flugstrecke von 61,6 cm nach etwa 10 Minuten Messzeit ein signifikantes Signal auszubilden. Dies ist darin begründet, dass die „magnetische Flasche“ für niederenergetische Elektronen eine hohe Transmission aufweist und so fast alle aus den Molekülen herausgelösten Elektronen für den Experimentator sichtbar sind. Des Weiteren sind selbst geringe Elektronenenergien von 20 meV detektierbar, da die Energie durch das Magnetfeld nicht

beeinflusst wird. Zusätzlich wird durch das angelegte hohe magnetische Feld das Magnetfeld der Erde überkompensiert, welches auch Einfluss auf die Elektronenflugbahn hätte und zu einer Abweichung der Energien führen würde. Während für Anionen die Ionengeschwindigkeit einen Fehler bei der PES verursacht, ist für neutrale Moleküle, wegen der vergleichsweise geringen Driftgeschwindigkeit der Neutralteilchen, die daraus resultierende Quergeschwindigkeitskomponente der Elektronen vernachlässigbar und es kommt zu keiner unerwünschten (künstlichen) Energieverbreiterung. Ein weiterer Vorteil der „magnetischen Flasche“ ist, dass innerhalb der Apparatur keine komplizierte Blendenanordnung für den Elektronenabzug nötig ist, welche Störfelder und -potentiale (vgl. Kapitel 3.2) zur Folge haben könnten.

Einzelheiten zur Realisierung des Prinzips der „magnetischen Flasche“ sind ebenfalls in Kapitel 3.2 dargestellt.

3 Apparativer Aufbau

In diesem Kapitel wird der apparative Aufbau der Messmethoden die in dieser Arbeit verwendet wurden beschrieben und erklärt.

Innerhalb der Promotion ist es mir gelungen mehrere Messmethoden in einem experimentellen Aufbau zu vereinen. Dazu zählt die Fluoreszenzanregungsspektroskopie, die REMPI-Spektroskopie mit integrelem Ionen- oder Elektronennachweis und die Resonanzverstärkte Multiphotonenionisations-Photoelektronenspektroskopie. Zwischen den Messmethoden kann durch lediglich einige wenige Handgriffe, bzw. durch minimale Umbauten gewechselt werden.

Im Folgenden wird auf die Besonderheiten der Basis-Apparatur eingegangen und welche Zusatz-Module nötig sind, um die jeweilige Messmethode der Wahl zu erhalten.

Darauf folgend wird auf die apparativen Besonderheiten und die technische Umsetzung der genannten Messmethoden selbst eingegangen.

Da die Messmethoden iterativ in die eigentliche Apparatur integriert wurden, soll an dieser Stelle für den interessierten Leser die Chronologie der einzelnen Methoden, welche innerhalb der Promotion aufgebaut wurden, abgehandelt werden:

In der Apparatur wurden ursprünglich die Photoelektronenenergien aus organischen homogenen Festkörpern und die Lebensdauern der Singulett- und Triplett-Zustände vermessen. Aufgrund der in Kapitel 2.4 behandelten Thematik ist innerhalb der Promotion der Entschluss gefasst worden, das Gebiet der Photophysik von Festkörpern zu verlassen und stattdessen Monomeren- und Dimerenspektroskopie an organischen Substanzen in der Gasphase durchzuführen.

Zu diesem Zweck ist die Apparatur dahingehend geändert worden, dass die Gasphase durch die Implementierung einer gepulsten Düse erschlossen werden konnte. Dadurch musste auch das Konzept der „magnetischen Flasche“ auf den geänderten apparativen Aufbau angepasst, bzw. genau genommen, neu aufgebaut werden, um weiterhin Photoelektronenspektroskopie betreiben zu können. Eine geringfügige Modifikation (elektrische Isolation) der Halterung der Magneten, die für die „magnetischen Flasche“ notwendig sind, erlaubte es innerhalb der stetig weiter optimierten Apparatur, die Methode der e-REMPI-Spektroskopie zu etablieren. Durch diese zusätzliche Spektroskopiemethode ergab sich ein thematischer Überlapp innerhalb der Arbeitsgruppe:

Aufgrund der Anionen-Photoelektronen-Messungen zum para-Terphenyl (PTP), die im Rahmen der Doktorarbeit von P. Konieczny [Kon17] angefertigt wurden, und den theoretischen Rech-

nungen zu den angeregten Zuständen des PTP's aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. C. Marian, die zwei Konformere des PTP's im S_0 -Zustand vorhersagten, fiel für die ersten Experimente mit der neu aufgebauten Apparatur die Wahl auf dieses Molekül. Aus den Spektren von P. Konieczny konnten die energetischen Lagen von T_1 , T_2 und S_1 in Bezug zum S_0 entnommen werden. Die Strukturen im S_1 -Zustand wurden in den Messungen, resultierend aus der Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie, scharf, was in qualitativer Übereinstimmung mit der S_1 -Lebensdauer von 1 ns liegt. Im Vergleich zu einem $S_1 \leftarrow S_0$ -Fluoreszenzanregungsspektrum von Ito *et al.* [MOI82] gab es Unstimmigkeiten zur exakten Lage des S_1 -Ursprungs, der folglich noch geklärt werden sollte. Da die e-REMPI-Spektroskopie Aufschluss über eben diese Energie des S_1 -Ursprungs sowie der Konformerenergie geben kann, war es naheliegend diese spektroskopische Methode auf PTP anzuwenden.

Hinzu kam, dass innerhalb des wissenschaftlichen Artikels von Ito *et al.*, in dem Fluoreszenzanregungsspektroskopie an PTP betrieben wurde, weiterhin Indizien vorlagen, die für eine Überlagerung unterschiedlicher Konformeren sprechen, ohne dass der Autor selbst darauf hinwies. Dies bestärkte zusätzlich das Vorhaben PTP mit der neuen e-REMPI Methode unter den neu aufgetretenen Aspekten zu vermessen.

Es ist allerdings nicht gelungen das schwingungsaufgelöste $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Ito *et al.* zu reproduzieren. Der Verdacht fiel schnell auf die ungünstige Situation, dass bei der Verwendung von e-REMPI die Masse der detektierten Spezies durch den alleinigen Elektronennachweis nicht exakt festgelegt wurde. Durch die fehlende massenspektrometrische Überprüfung der vorhandenen Spezies hätten auch Komplexe mit dem Trägergas Argon oder Dimere entstehen und die Spektren verfälschen können: Alle Spezies, bei denen es zur Ionisation kommt, tragen in gleichem Maße zum Signal des e-REMPI-Spektrums bei. Deshalb ist die Wahl auf die konventionelle Ionen-REMPI-Spektroskopie gefallen, bei der die gebildeten Kationen nach Masse getrennt detektiert werden. Demzufolge kann mit Hilfe des Massennachweises das gewünschte Molekül zur Detektion herausgepickt und so Spezies und Spektrum eindeutig korreliert werden. Dazu ist eine Moduleinheit für die Ionendetektion konzipiert worden, die auf das bestehende PES- und e-REMPI-Modul aufgesetzt werden konnte (vgl. Kapitel 3.1). Somit ist die REMPI-Messung massenselektiv wiederholt worden.

Es konnte allerdings erneut kein strukturiertes $S_1 \leftarrow S_0$ -REMPI-Spektrum des PTP's aufgezeichnet werden. Aus diesem Grund wurden innerhalb eines größeren Zeitraumes und zahlreicher Test-Experimente eine Vielzahl von Verbesserungen an der Apparatur durchgeführt, um alle möglichen Ursachen für ein unstrukturiertes Spektrum auszuschließen. Die Verbesserungen sollen im Folgenden stichpunktartig aufgezählt werden:

-
- a) Um die Stoßfreiheit der Neutralteilchen zu gewährleisten, wurden im Bereich von Kammer I (vgl. Kapitel 3.1) zusätzliche Turbomolekularpumpen angebaut, um den Hintergrunddruck soweit wie möglich zu reduzieren.
 - b) Um einem “Einbrechen” des Überschallstrahls (vgl. Kapitel 3.1) entgegen zu wirken, wurde der Abstand der Überschalldüse zum Skimmer mehrfach variiert.
 - c) Durch das Verwenden der im Arbeitskreis entwickelten neuen Überschalldüse (vgl. Kapitel 2.5) wurde die Öffnungsqualität und -charakteristik der Überschalldüse verbessert.
 - d) Die Qualität des im Arbeitskreis selbst gebauten Überschalldüsen-Pulsers wurde in diesem Zusammenhang verbessert: Die interne Verkabelung wurde überprüft und alle stromführenden Kabel mit maximalem Leitungsquerschnitt versehen. Des Weiteren wurde ein neuer schnellerer Hochleistungstransistor verbaut, der hohe Ströme noch zeitgenauer schalten kann.
 - e) Die Art des Expansionsgases, welche Auswirkung auf die Kühlung des Probenmoleküls (vgl. Kapitel 2.5) und Zusammensetzung des Überschallstrahls (vgl. Kapitel 3.5) haben, wurde variiert.
 - f) Damit die an der Ionenoptik angelegten Spannungen (vgl. Kapitel 3.1) während den Experimenten modulierbar sind, wurde eine Widerstandsschaltung ähnlich der Wheatstone’schen Brückenschaltung aufgebaut, die durch Potentiometer veränderbar ist.
 - g) Die Sublimationstemperatur des PTP’s und damit die Teilchendichte des PTP’s im Trägergas wurde durch Variation der Düsentemperatur beeinflusst, um so Einfluss auf die Kühlung und Komplexbildung innerhalb des Überschallstrahls zu nehmen.
 - h) Auf den Reinheitsgrad des PTP’s wurde höchster Wert gelegt, indem mehrfach neue Proben mit höheren Reinheitsgraden gekauft wurden und diese zusätzlich durch eine im Rahmen der Bachelorarbeit von A. Rehage [Reh16] und mir selbst gebauten Gradientensublime gesteigert wurde.
 - i) Die Wellenlänge und die Bandbreite des Lasers wurde mittels Wavemeter und das Verfahren der Wellenlänge mittels Fabry-Pérot-Interferometer, welches ein sich periodisch änderndes Interferenzmuster bildet, überprüft.
 - j) Die UV-Tauglichkeit aller optischen Komponenten wurde kontrolliert, indem alle Komponenten, wie z.B. Fenster an der Apparatur, in einem UV/Vis-Spektrometer vermessen und bei Bedarf gegen Quarz-Fenster ausgewechselt wurden.

- k) Die Flugbahn der Neutralteilchen wurde überprüft, indem in Flucht der Düse und Skimmer an der gegenüber liegenden Seite der Apparatur ein Fenster eingebaut wurde, um mit Hilfe einer Kamera per Fotografie zu überprüfen, ob das Düsenloch perfekt mittig zum Skimmer ausgerichtet ist, sodass insbesondere Stöße der Probe mit der Innenwand des Skimmers ausgeschlossen werden konnten.

Obwohl eine Vielzahl von Verbesserungen getätigt wurden, stellte sich erneut kein Erfolg ein.

Als letzte Maßnahme wurde das Fluoreszenz-Experiment von Ito *et al.* kopiert und in unmittelbarer Nähe der Düsenöffnung durchgeführt, um so alle weiteren möglichen Stör-Parameter auszublenden. Des Weiteren wurde nicht mehr mit der REMPI-Methode gemessen sondern stattdessen, wie bei Ito *et al.*, eine 1 Photonenanregung des S_1 -Zustands und einen integralen Fluoreszenznachweis, also eine Fluoreszenzanregungsspektroskopie, benutzt. Auch dieses Experiment kam zu keiner Übereinstimmung mit den Messergebnissen des Artikels von Ito *et al.* .

Da es uns innerhalb eines langen Zeitraumes und unzähligen Einzelexperimenten nicht möglich war, das publizierte Ergebnis von Ito *et al.* nachzuempfinden, bestehen nicht unbegründete Zweifel, ob in dem Artikel wirklich PTP oder nicht unbeabsichtigt eine Verunreinigung des PTP's vermessen wurde,

Trotz des Misserfolges PTP nicht vermessen zu können, ist so dennoch eine sehr hilfreiche Apparatur entstanden, die mehrere spektroskopische Methoden vereint und zwischen denen mit wenigen Handgriffen umgeschaltet werden kann. Die Einzelheiten der Basis-Apparatur sowie der einzelnen Spektroskopiemethoden selbst werden in den folgenden Unterkapiteln behandelt.

3.1 Die Basis-Apparatur

Die Basis-Apparatur ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Sie setzt sich aus zwei Vakuumkammern zusammen, die bei Bedarf durch ein Schiebeventil voneinander abgeschottet werden können. Kammer I stellt den Probeneinlass dar, in den die Probenmoleküle mittels Überschallstrahl in die Gasphase gebracht werden. In ihr wird auch die Fluoreszenzanregungsspektroskopie betrieben. In Kammer II werden die Moleküle durch einen durchstimmbaren Laser ionisiert und je nachdem welche Messmethode verwendet wird, entweder Elektronen (integral oder energieaufgelöst) oder massenselektiv Kationen durch die TOF-Methode detektiert (vgl. Kapitel 2.8 u. 3.2). Dies erfolgt mittels einer selbst konzipierten angepassten elektronischen Beschaltung des Detektors, die es zulässt sowohl eine positive, als auch negative Spannung an den Detektor anzulegen, was es ermöglicht Elektronen (positive Spannung) als auch Kationen (negative Spannung) zu detektieren. Die Flugstrecke der zu detektierenden Spezies beträgt 61,6 cm.

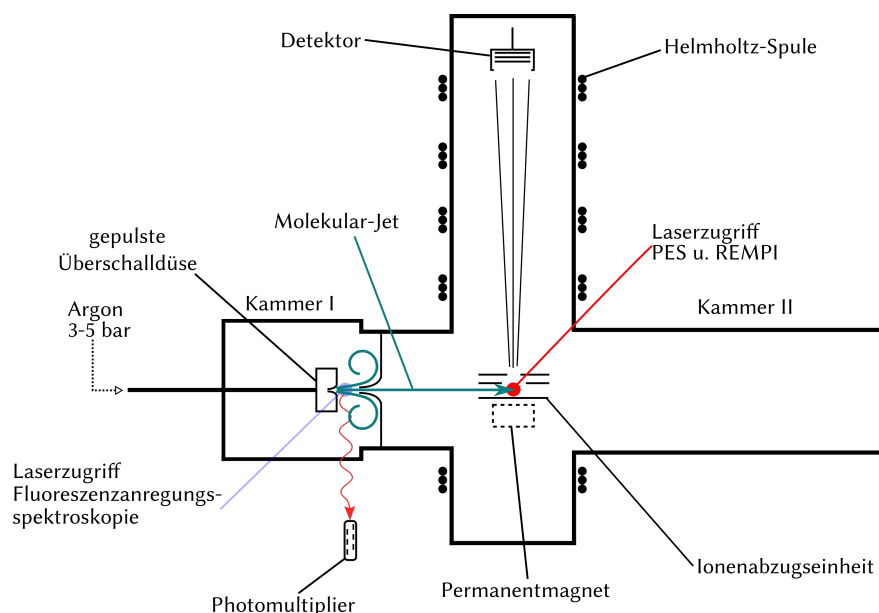


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Apparatur.

Kammer I: Probeneinlass und Bildung des Überschallstrahls. Teilchen im äußeren Bereich der Expansion werden durch einen Skimmer abgeschält. Anregung der Moleküle mittels Laser. Das emittierte Licht (roter welliger Pfeil) trifft außerhalb von Kammer I auf einen Photomultiplier. Kammer II: Ionisierung der Moleküle mittels Laser. Wahlweise werden Elektronenenergien in einer „magnetischen Flasche“ gemessen, oder Kationen durch eine Ionenabzugseinheit Richtung Detektor beschleunigt und die Masse über eine Flugzeitmessung bestimmt.

Bei dem sowohl zur Ionisation, als auch zur Fluoreszenzanregung verwendeten Laser handelt es sich um einen Farbstofflaser des Typs Hyperdye 500 der Firma Lumonics, der von der Firma Sirah nachträglich modifiziert wurde. Die Absolutgenauigkeit der ausgekoppelten Wellenlänge beträgt über den gesamten Wellenlängenbereich $\mp 0,02 \text{ cm}^{-1}$.

Probeneinlass

Je nach verwendeter Messmethode werden Fluoreszenzphotonen, Elektronen oder die kationische Spezies der Probenmoleküle detektiert. Für die genannten Methoden ist zwingend erforderlich, dass während der Experimente für die Probenmoleküle Stoßfreiheit herrscht. Für die Fluoreszenzanregungsspektroskopie bedeutet das, dass die Probenmoleküle in einem Zeitintervall von ca. 100 ns, also während der Laseranregung selbst bis zum Abklingen der Fluoreszenz, stoßfrei fliegen müssen. Diese Bedingung lässt sich leicht in Kammer I einige Millimeter hinter der Düsenöffnung realisieren. Dort sollte die Expansion weitgehend abgeschlossen sein, so dass die Probenmoleküle und Trägergasatome fast mit gleicher Geschwindigkeit fliegen (vgl. Kapitel 2.5). Für die Methode der REMPI- und der REMPI-PES-Spektroskopie, muss man über eine Strecke von ca. 1 m stoßfreie Bedingungen aufrecht erhalten. Dies bedarf einen Restgasdruck besser als $1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$. Die Experimente werden deshalb in Kammer II durchgeführt, welche

nur über eine kleine Öffnung im Skimmer mit Kammer I verbunden ist, weshalb Arbeitsdrücke in Kammer II von ca. 1×10^{-7} mbar aufrecht erhalten werden können.

Um übersichtliche Spektren zu erhalten ist es zwingend erforderlich eine Erzeugung von kalten Molekülen zu gewährleisten, damit die interne Energieverteilung des neutralen Moleküls nur auf wenige diskrete Energiezustände beschränkt ist (vgl. Kapitel 2.5). Dies geschieht mit Hilfe der im Arbeitskreis entwickelten Überschalldüse, auf deren genaue Funktionsweise in Kapitel 2.5 schon näher eingegangen wurde. In der Überschalldüse, werden die Moleküle durch Heizen in die Gasphase überführt und anschließend mit einem Trägergas – meistens Argon – ins Vakuum gepulst bei 3 - 5 bar koexpandiert.

Der sich so ausgebildete *jet*, dessen räumliche Ausdehnung sich etwa im 60° Winkel vom Düsenloch weg vollzieht, fliegt nun gerichtet mit einer Geschwindigkeit von ca. 500 m/s auf einen Skimmer ($\varnothing$ 3 mm) zu, der zum einen die Aufgabe hat nur die kältesten Moleküle vom Rest des *jets* zu separieren und zum anderen eine Druckreduzierstufe zu Kammer II darstellt. Typische Drücke für den Probeneinlassbereich (Kammer I) liegen im Bereich zwischen 1×10^{-5} mbar und 1×10^{-4} mbar.

Die Ausbildung des *jets* ist von enormer Wichtigkeit, um kalte Moleküle im Schwingungsgrundzustand zu erhalten. Deshalb muss nach der Kühlung im Überschallstrahl die Bedingung der Stoßfreiheit auch für die neutralen Moleküle immer erfüllt sein. Ein direktes Maß für die Stoßfreiheit der Moleküle in Kammer I ist der dort vorherrschende Druck. Im Fall eines mit 10 Hz gepulsten Überschallstrahls ist es für den ersten Teil des neuen Gaspulses relativ leicht eine stoßfreie Bedingung bereitzustellen. Nach dem vorhergehenden Gaspuls hatten die Turbopumpen 100 ms Zeit die eingebrachten Probenmoleküle und Argonatome zu entfernen. Wird der Druck in Kammer I während des Einlasses schlecht, so spricht man vom sog. "Einbrechen" des *jets*, was bedeutet, dass er wegen der Rückstreuung von Teilchen zusammenbricht. Daher ist der Abstand zwischen Überschalldüse und Skimmer eine wichtige, nicht außer Acht zu lassende Größe. Der Idealfall ist, dass die vom Skimmer und Kammerwand reflektierten Gas- und Probenmoleküle erst dann in den Bereich des *jets* wieder eindringen, nachdem die zu untersuchenden Probenmoleküle den Skimmer passiert haben und sich bereits in Kammer II aufhalten.

Um den Druck in den oben genannten Grenzen, die empirisch ermittelt wurden, zu halten, wird die Düse mit einer Wiederholrate von 10 Hz für typischerweise 300 μ s geöffnet.

Das Trägermodul in der Hauptkammer

In der Hauptkammer sollen aus den Probenmolekülen im Gaspuls des Überschallstrahls mittels REMPI Ionen und freie Elektronen erzeugt werden. Sowohl die Methode der PES, der e-REMPI als auch die massenselektive REMPI-Spektroskopie soll mit geringen apparativen Änderungen

möglich sein. Dazu wurde ein Trägermodul gebaut, dass es zulässt durch wenige Handgriffe zwischen den Messmethoden zu wechseln. Eine Variante der Moduleinheit mit Magnet ist dafür verantwortlich Photoelektronen detektieren zu können, die andere mit Beschleunigungsblenden ist für den Nachweis der kationischen Spezies des Probenmoleküls konzipiert worden. Beide Varianten lenken die zu detektierenden Teilchen durch das Flugrohr in Richtung des Detektors. Die Moduleinheit, sowie die einzelnen Varianten sind elektrisch isolierend zueinander und zur Apparatur aufgebaut, um variable Spannungen an die Moduleinheit anlegen zu können. Die Moduleinheit ist mittig in der Apparatur und zum Detektor verbaut und höhenverstellbar, damit bei allem Messungen die Achsen des Lasers und des Überschallstrahls immer fest gehalten werden können.

Die Variante der Moduleinheit, die zur Detektion von Photoelektronen verwendet wird, ist in Abb. 3.2 dargestellt. Sie trägt Permanentmagneten und erzeugt den Flaschenhals der “magnetischen Flasche” (vgl. Kapitel 2.8).

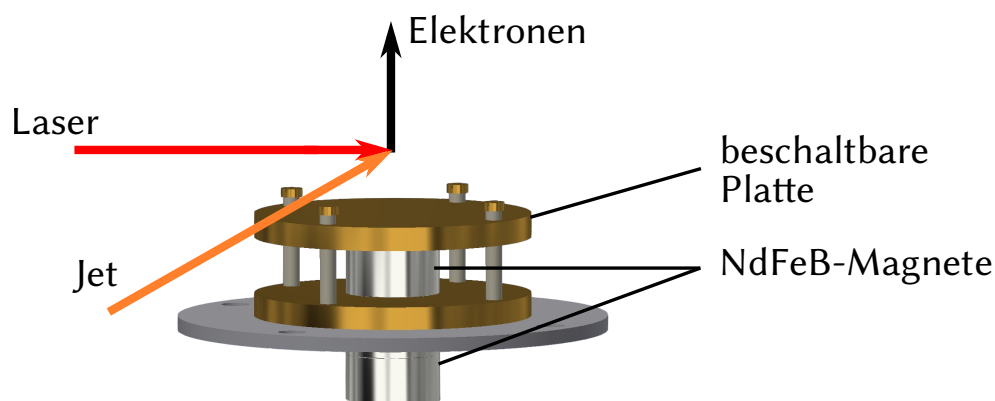


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Moduls für Photoelektronendetektion.

Insgesamt drei Permanentmagneten werden durch Messingscheiben elektrisch isolierend zur Basis-Apparatur gehalten. Weitere Erklärung siehe Text.

Sie besteht aus zwei Messingscheiben, die in einem Abstand von etwa 1,2 cm voneinander gehalten werden. Die untere Scheibe hat eine passgenaue Senkung zur Aufnahme der verwendeten Permanentmagneten, um einem Verrutschen dieser entgegen zu wirken. Es wurde Messing gewählt, da es nicht magnetisierbar ist. Die Permanentmagneten bestehen aus einer Neodym-Eisen-Bor Legierung, sind je 1 cm hoch, haben einen Durchmesser von 2 cm und weisen eine magnetische Flussdichte von ca. 1 Tesla (T) auf. Es werden insgesamt drei identische Magneten verwendet, die aufeinander gestapelt sind. Dies a) erhöht etwas das Magnetfeld über dem ersten Magneten und b) streckt die Magnetfeldlinien etwas, was eine Einkopplung der Elektronen in die Helmholtz-Spulen begünstigt. Da diese Einheit gegenüber der Apparatur elektrisch isoliert ist, kann sie auf ein beliebiges Potential gelegt werden. Dies wird für die REMPI-TOF Methode mit Elektronennachweis ausgenutzt, bei der die Magnethalterung auf eine negative Spannung gelegt

wird, um alle entstehenden Elektronen in Richtung des Detektors zu beschleunigen. Damit die Elektronen keinen Störpotentialen ausgesetzt werden, die durch die Verwendung unterschiedlicher Materialien herrührt, wurde das komplette Modul graphitiert.

Diese Moduleinheit, wird nochmals in Kapitel 3.2 und 3.3 aufgegriffen.

Um Ionen nachweisen zu können, wird die Magnethalterung durch eine Ionenoptik erweitert, die aufsteckbar ist. Dies stellt die zweite Variante der Moduleinheit dar. Der Aufbau der Ionenoptik wird in Abb. 3.3 gezeigt.

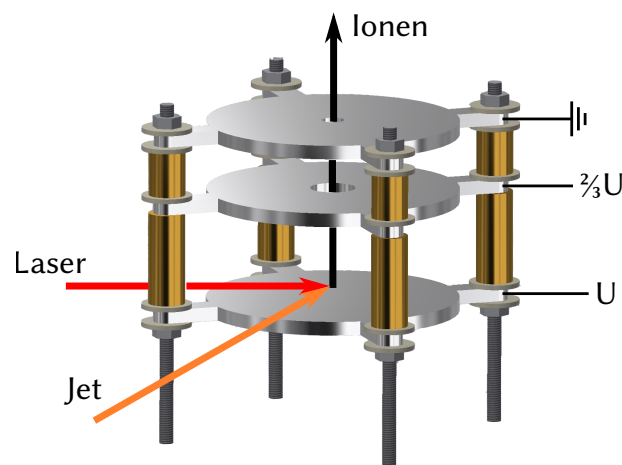


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Moduls für Ionendetektion.

Zu sehen sind drei Blenden die in unterschiedlichen Abständen zueinander über Messingtonnen und Keramikunterlegscheiben gehalten sind. Weitere Erklärung siehe Text.

Sie besteht aus drei Blenden, die durch Keramikunterlegscheiben elektrisch isolierend gehalten sind. Dies ist notwendig, da jeder Blende eine eigene Spannung zugeführt werden muss, um so als Ionenoptik fungieren zu können. Wird an Blende -3- eine positive konstante Spannung U angelegt, so hat es sich als praktisch erwiesen an Blende 2 eine Spannung von nur $\frac{2}{3} U$ an zu legen und Blende -1- auf Masse zu legen. Dieses Beschaltungsmuster hat zur Folge, dass die in ca. 10 ns gepulst entstehenden Ionen in Richtung der Masseblende also Blende -1- beschleunigt werden und so zum Detektor gelenkt werden. Die Polarität der Spannungen ist dabei immer gleich der Ladung, der zu detektierenden Ionen. In der Praxis liegt die hier verwendete Spannung U typischerweise bei 540 V. Der Abstand zwischen Blende -3- und -2- beträgt 2 cm und zwischen Blende -2- und -1- 1 cm, welcher durch tonnenartige Messingabstandshalter entsprechender Länge eingestellt ist. Der Innendurchmesser des Loches in Blende -2- beträgt 1 cm und bei Blende -1- 0,5 cm.

Diese Moduleinheit, wird nochmals in Kapitel 3.4 aufgegriffen.

3.2 Das Photoelektronenspektrometer

Während der Promotion ist die Apparatur immer wieder neu konzipiert worden und hat im Zuge dessen verschiedene Entwicklungsstufen durchlaufen. Wie bei jeder Apparatur, die neu aufgebaut wird, musste man auch diese Apparatur testen und justieren und eine Vielzahl von Stell-schrauben bedienen, damit die Apparatur den Status erlangte, der den Ist-Zustand beschreibt und mit dem die Messungen dieser Doktorarbeit durchführt wurden. Die Hauptanforderung an die Apparatur war, dass sie in der Lage sein sollte, sehr niederenergetische Elektronen im Energiebereich von 50 - 500 meV mit relativ hoher Auflösung detektieren zu können.

Um diesen Anspruch zu erfüllen, wurden sukzessive und iterativ mehrere Verbesserungen an der Apparatur vorgenommen, die verhindern sollten, dass unerwünschte magnetische- und elektrische Felder (schlechte Abschirmung von spannungsführenden Kabeln; Potentialdifferenzen aufgrund unterschiedlicher Materialien/ Molekülen) Störungen verursachen, die die Energiemessung der Elektronen beeinträchtigt:

- Die Innenwände der gesamten Apparatur wurden graphitiert um ein homogenes Oberflächenpotential zu gewährleisten und alle Störpotentiale von metallischen Kontaktstellen und Molekülbelegungen zu eliminieren.
- Ein doppelter faradayscher Käfig wurde im Bereich der spannungsführenden Kabel des Detektors angebracht.
- Ein dreifaches, graphitiertes Kupfer-Abschirmgitter wurde vor den Multikanalplatten angebracht, um Felddurchgriffe von der Vorderseite der ersten Multikanalplatte zu vermeiden.
- Aufbau einer „magnetischen Flasche“ mit dem Ziel eine möglichst große Transmission für die Photoelektronen zu erhalten. Neben der hohen Transmission hat das Führen der Elektronen mit dem künstlich erzeugten Magnetfeld den Vorteil, dass keine magnetische Abschirmung durch μ -Metall erforderlich ist.
- Die Turbomolekularpumpen, die durch ihre Elektromotoren das homogene Magnetfeld stören, wurden auf den größtmöglichen Abstand gebracht.
- Implementierung des Überschallstrahls und Aufteilung der Apparatur in zwei Kammern mit Druckreduzierung über einen Skimmer.
- Anbringung von Heizbändern, die es ermöglichen eingelassene, auf den Oberflächen adsorbierte, unerwünschte Probenmoleküle durch regelmäßiges, mehrere Tage anhaltendes Ausheizen der Apparatur zu entfernen.

An dieser Stelle sollen nun PE-Spektren mit einer (1+1)-Photoionisation über den $6b_0^1$ -Übergang des S_1 des Chlorbenzols, mit dem die Apparatur kalibriert wurde (vgl. Abschnitt “Kalibration des Photoelektronenspektrometers”), gezeigt werden. Sie visualisieren die schrittweisen Verbesserungen der Apparatur und protokollieren den chronologischen Werdegang.

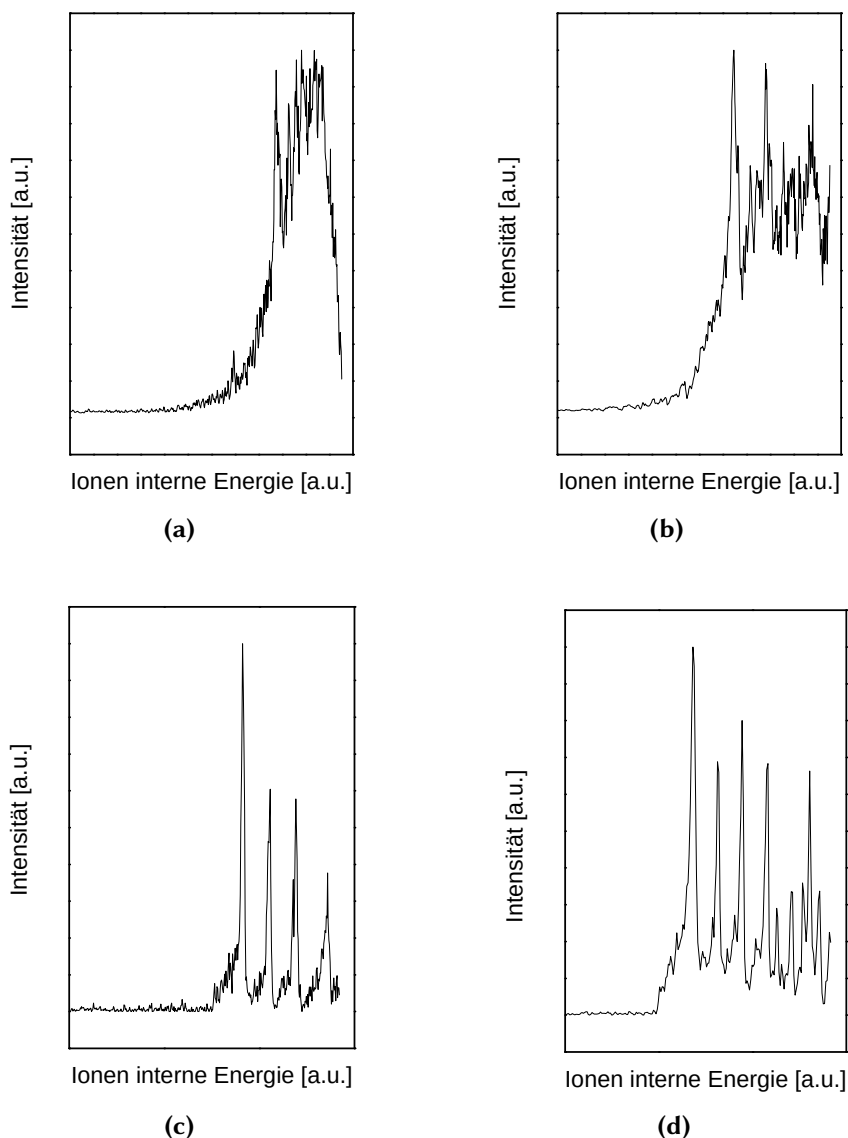


Abbildung 3.4: Visualisierung der schrittweisen Verbesserung des Photoelektronenspektrometers durch ausgewählte PE-Spektren des selben REMPI $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs des Chlorbenzols.

Während zunächst in Teilbild (a) nur eine breite Einhüllende mit einzelnen Strukturen zu erkennen ist, sind diese Strukturen in einer späteren Messung der Übergänge (Teilbild (b)) schon wesentlich besser zu erkennen und in Teilbild (c) stark ausgeprägt. Die Verbesserung von Teilbild (c) auf (d) liegt im zusätzlichen Auftreten von niederenergetischeren Elektronen auf der rechten Seite des Energiebereiches, sowie der korrekten energetischen Lage der Übergänge. Die Energiebereiche der Teilbilder wurden identisch gewählt.

Der Hauptaugenmerk der aufgelisteten Verbesserungen ist die Feldfreiheit der Flugstrecke der Elektronen. Dies ist eine sehr essentielle Bedingung, da es ansonsten zu einer Beeinträchtigung der Flugbahn der Elektronen, die eine sehr geringe Energie besitzen, käme. Die Maßeinheit der Elektronenenergie ist das Elektronenvolt [eV]. Allein anhand der Einheit wird ersichtlich, dass elektrische Felder und Potentialdifferenzen direkten Einfluss auf die Energie der Elektronen haben, da sie von ihnen entweder gebremst oder beschleunigt werden und so nicht mehr die exakte Energie aus dem elektronischen Zustand aus dem sie stammen widerspiegelt wird. Magnetische Felder hingegen haben lediglich eine indirekte Wirkung, da sie die Energie der Elektronen nicht beeinflussen können. Sehr wohl können sie aber die Flugbahn derart ändern, dass die Elektronen nie oder viel zu spät am Detektor ankommen. Eine längere Flugzeit wird jedoch in eine kleinere Elektronenenergie umgerechnet, die jedoch im Falle der Flugbahnverlängerung durch ein Magnetfeld dann falsch ist.

Die Beeinträchtigung des Flugs der Elektronen durch Störfelder ist aufgrund der Verbesserungen der Apparatur am Ende der Optimierung als sehr gering einzuschätzen.

Eine weitere Anforderung bestand darin, auch einzelne Elektronen mit hoher Transmission nachweisen zu können. Aus diesem Grund ist das Konzept der „magnetischen Flasche“ verfolgt worden, welches in Kapitel 2.8 nachzulesen ist.

Durch den Effekt der „magnetischen Flasche“ ist es möglich, Elektronen, die knapp oberhalb des Ortes mit dem stärksten Magnetfeld entstehen und in alle Richtungen kugelsymmetrisch wegfliegen, aus einem großen Raumwinkel nachzuweisen. Der genaue Raumwinkel ist unbekannt, jedoch ist die Transmission so hoch, dass unter bestimmten Voraussetzungen (Übergangswahrscheinlichkeit des betrachteten Zustands muss hoch sein), ein PE-Spektrum schon nach 10 Minuten Messzeit erkennbar ist.

Die „magnetische Flasche“ ist durch ein aufeinander abgestimmtes System aus Permanent- und Elektromagneten realisiert worden. Auf den Permanentmagneten wurde schon in Kapitel 3.1 eingegangen. Als Elektromagneten fungieren hierbei fünf selbstgewickelte Helmholtz-Spulen, mit einem Radius R von 15 cm, die über eine Strecke von ca. 60 cm ein weitgehendes homogenes Magnetfeld ausbilden. Die Spulen 2 bis 5 haben eine Flussdichte von ca. $100 \mu\text{T}$, Spule 1 ca. $150 \mu\text{T}$.

Für die Messmethode der Photoelektronenenergien mittels der Flugzeitanalyse kommt die Modulvariante aus Abb. 3.2 zum Einsatz. Mit Hilfe dieses Setups und den aufgelisteten Veränderungen ist es gelungen Photoelektronen-Spektren zu messen, deren Peaks eine Halbwertsbreite (FWHM) (*full width at half maximum*) von nur 2,8 meV aufweisen (vgl. Abb. 3.5).

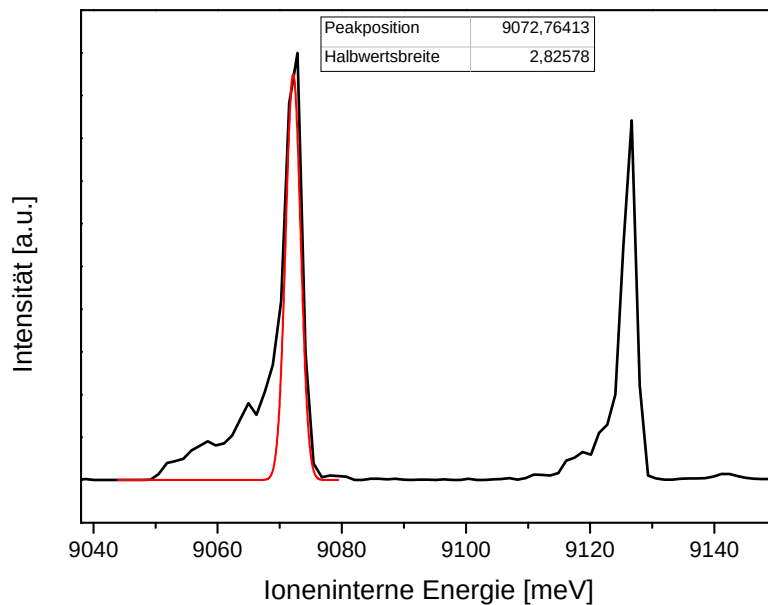


Abbildung 3.5: Darstellung der Auflösung des Photoelektronenspektrometers gemessen am 0_0^0 -Übergangs des Chlorbenzols. Die Halbwertsbreite (rote Kurve) beträgt 2,8 meV. Die asymmetrische Peakform, insbesondere der Fuß auf der linken Seite der Peaks ist ein unvermeidbarer Messartefakt. Auf die asymmetrische Peakform wird in Abschnitt: “Vermeidung von Messartefakten” gesondert eingegangen. Weitere Erklärung siehe Text.

Die Ionisation der Probenmoleküle erfolgt über eine $(1+1)$ - oder $(1+1')$ -Ionisation, um die Energie der freigesetzten Elektronen wählen zu können und somit immer die beste Auflösung zu erhalten (vgl. Abschnitt “Vermeidung von Messartefakten”).

Die Messung der Elektronenenergien erfolgt über die Computer gestützte Aufzeichnung der Flugzeit mit anschließender Umrechnung in Elektronenenergien gemäß Formel 3.1.

Kalibration des Photoelektronenspektrometers

Die Energie der Elektronen ist durch ihre Flugzeit (engl.: time of flight (TOF)) bestimmt und kann gemäß

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

E_{kin} : kinetische Energie, m_{el} : Masse eines Elektrons, v : Geschwindigkeit, L : Flugstrecke, t : Flugzeit

berechnet werden. Die einzige relevante Messgröße stellt die Zeit dar. Verschiedene Faktoren, wie z.B. der Zeitpunkt der Entstehung der Elektronen und die genaue Länge der Flugstrecke, beherbergen jedoch eine restliche nicht verifizierbare Ungenauigkeit, die sich auf die Flugzeit

der Elektronen auswirkt. Ebenfalls wirken sich Störfelder, wie erwähnt, innerhalb des Flugrohres auf die Flugzeit der Elektronen in unbestimmbarer Art aus. Das Maß in dem sich Elektronen von äußeren Störfeldern beeinflussen lassen, ist zudem von ihrer eigenen Energie abhängig, wodurch auch hier eine Prognose, in welchem Maß sich die Störung auf die Flugzeit auswirkt, nicht zu treffen ist. Aufgrund der aufgeführten Punkte, ist es unabdingbar, trotz des Versuchs völlige elektrische Feldfreiheit zu erzeugen, das neu aufgebaute Spektrometer zu kalibrieren.

Zur Bestimmung der Absolutgenauigkeit des Photoelektronenspektrometers wurde Chlorbenzol zur Kalibration herangezogen. Die Wahl fiel auf diese Substanz, da sie mittels einer 2-Photonen-ionisation zugänglich ist, die Ionisierungsenergie und die Schwingungen im Kation mit hoher Genauigkeit bekannt sind [KKK02], [WSB91] und Elektronen auch bei einer (1+1)-Ionisation im für dieses Spektrometer günstigen Energiebereich von 25 - 400 meV emittiert werden.

Dies ist in Abb. 3.6 beispielhaft anhand des $18a_0^1$ -Übergangs gezeigt. Das Spektrum wird erhalten, indem man die Differenz zwischen der Energie des Lasers und der Energie der Elektronen, also aus der Flugzeit ermittelten Energien, bildet.

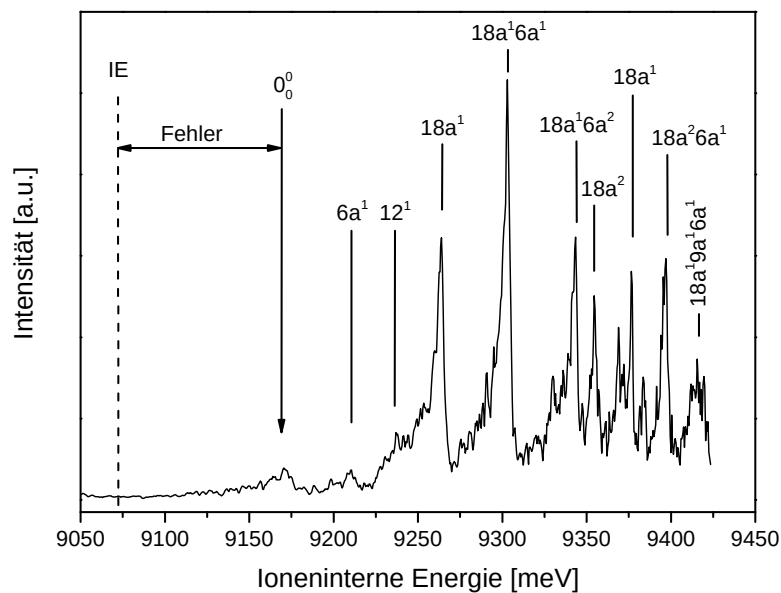


Abbildung 3.6: Darstellung des verschobenen (1+1)-REMPI-PE-Spektrums über den $18a_0^1$ -Übergang des S_1 -Zustands ins Kation des Chlorbenzols. Eingezeichnet sind auch die Positionen und Zuordnungen des Origins und der kationischen Schwingungen gemäß den Literaturdaten aus den Quellen: [KKK02], [WSB91].

Der erste Peak ist als der Origin identifizierbar, der in dieser Abbildung bei 9171 meV liegt, gefolgt von weiteren Übergängen des Chlorbenzols. Bei der Darstellung wurde vorerst bewusst auf die Korrektur der gemessenen Energien verzichtet, damit die Abweichung vom Literaturwert (9072,8 meV [KKK02]) direkt ersichtlich ist. Wie in Abb. 3.6 ablesbar ist, ist das gemessene

Ionisierungspotential um ca. 100 meV verschoben. Da die fehlerhafte Verschiebung der gemessenen Elektronenenergie von ihrer Energie selbst abhängig ist, ist es nicht möglich, das gezeigte Spektrum als gesamtes um den Fehlerbetrag zu verschieben: Die Verschiebung hat ja gerade, abhängig von den jeweiligen Energiebereichen, andere Werte.

Kalibriert wurde, indem ein *mass-analysed threshold ionisation* (MATI)-Spektrum zur exakten energetischen Lage der Übergänge herangezogen wurde [KKK02], um so punktweise die Abweichung der aufgenommenen Elektronenenergien zu berechnen. Im Detail wurden dazu die Elektronenenergien, resultierend aus den Schwingungen der ersten 4 Prominenten Übergänge des Chlorbenzols, miteinander verglichen und die Abweichung gegeneinander aufgetragen. Die Messwerte und die daraus errechnete Ausgleichsgerade sind in Abb. 3.7 dargestellt:

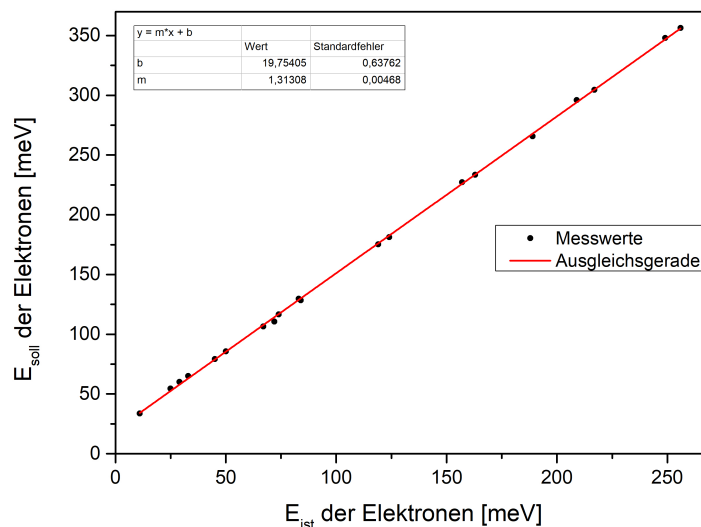


Abbildung 3.7: Darstellung der Kalibriergerade des Photoelektronenspektrometers.

Aufgetragen ist die Soll-Energie der Elektronen [KKK02] gegen die hier gemessenen Energien der Elektronen. Schwarz: Messwerte, Rot: Ausgleichsgerade.

Aufgrund des perfekt linearen Verhaltens der Abweichung, die der Gleichung $y(x) = 1,313 \cdot x + 19,754$ folgt, können alle gemessenen Elektronenenergien umgerechnet werden, um so nach erneutem Gegenrechnen die korrekten internen Energien des zurückgebliebenen Kations zu bekommen. Nach angewandter Korrektur wird das in Abbildung 3.8 gezeigte Spektrum erhalten.

Zu erwähnen sei hier nochmals, dass sich durch die Korrektur der Origin um 100 meV verschoben hat. Achtet man jedoch auf die anderen Peaks, ist eine erhebliche Nichtlinearität zu erkennen. Noch deutlicher wird diese, wenn man die x-Achsenabschnitte von Abb. 3.6 und Abb. 3.8 vergleicht.

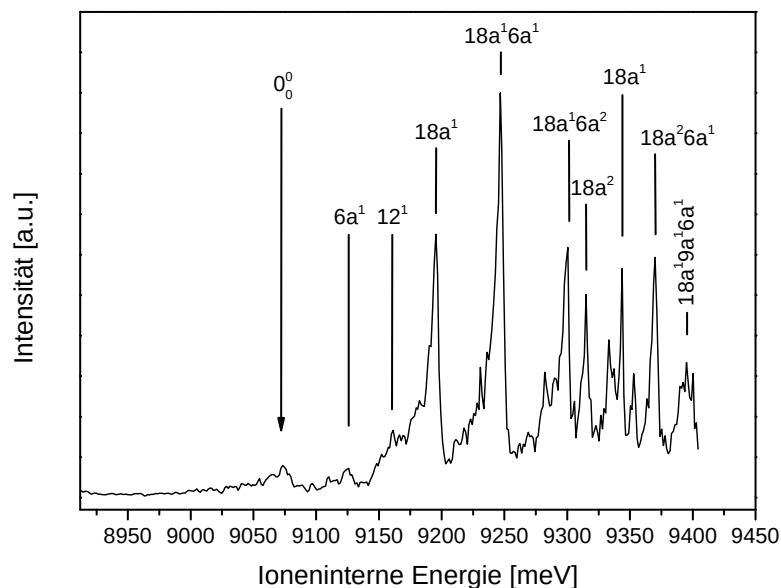


Abbildung 3.8: Darstellung des korrigierten (1+1)-REMPI-PE-Spektrums über den $18a_0^1$ -Übergang des S_1 -Zustands ins Kation des Chlorbenzols. Eingezeichnet sind auch die Positionen und Zuordnungen des Origins und der kationischen Schwingungen gemäß den Literaturdaten aus den Quellen: [KKK02], [WSB91].

Die Frage woher die 100 meV Verschiebung zu niedrigeren Elektronenenergien (= höheren Ionenenergien) stammt, wo doch die Auflösung (Peakbreite) ca. 2,8 meV beträgt, ist unbeantwortet. Es könnte sich um lokale Potentialverschiebungen im PE-Spektrometer handeln, die z.B. von den eingelassenen Probenmolekülen, welche sich auf Oberflächen absetzen, während der Messung aufgebaut werden.

Die gemessenen Photoelektronenenergien der Übergänge stehen, nach durchgeführter Korrektur, auch in gutem Bezug zu einer PES-Arbeit der Arbeitsgruppe von Boesl *et al.* [WSB91]. Durch Veröffentlichungen von Zhang [ZPNK97] und Grebner [GSN97] zeigte sich an späteren Messungen, dass die mit Hilfe der Kalibration ermittelten Elektronenenergien nochmals um den Faktor 0,92 korrigiert werden mussten, damit sie mit den Daten der genannten Quellen übereinstimmen. Durch die oben angeführte, während der Messung nicht zu verhindernde Oberflächenbelegung, wird die Absolutgenauigkeit der Methode trotz Kalibration auf ± 10 meV beziffert. Diese Genauigkeit ist für diese Arbeit als zufriedenstellend zu erachten, da der geringe auftretende Fehler in der Absolutgenauigkeit für die Interpretation der PE-Spektren und die daraus entstehenden Fragestellungen (vgl. Kapitel 5) keine Bewandnis hat. Es sind vielmehr die Relativenergien der Übergänge zueinander wichtig.

Vermeidung von Messartefakten

Natürlich tauchte auch die Frage auf, wie leistungsfähig die TOF-PE-Messung in der magnetischen Flasche ist. Deshalb wurden Experimente durchgeführt, die das Verständnis zur Funktion der Apparatur vertieften und beitrugen Messartefakte zu erkennen und zu eliminieren.

Verbreiterungen am Fuß der Peaks

Auffallend bei den Photoelektronenspektren in der magnetischen Flasche ist z.B., dass alle Peaks einen Fuß vor dem eigentlichen Hauptpeak haben, der zusätzlich, je nach absolut Energie des Peaks (vgl. Abb. 3.5) anders ausgeprägt ist. Dieser Vorpeak ist der Tatsache geschuldet, dass ein Teil der Elektronen den direkten Weg zum Detektor nehmen (vorwärts gerichtet) und andere erst in den Flaschenhals der magnetischen Flasche hineinfliegen, umkehren und dann später auf den Detektor treffen (rückwärts gerichtet). Verwunderlich ist hierbei, dass der eigentliche hohe und scharfe Peak im wesentlichen nur aus umkehrenden Elektronen besteht.

Dies wurde in einem separaten Experiment überprüft, bei dem ein in Richtung der z-Achse verfahrbarer Manipulator, auf dem ein Magnetstapel aus ebenfalls 3 Magneten gehalten ist, eingebaut wurde. Durch Bedienen des Manipulators wurde der Abstand des Magneten zum Ionisationsort und somit die Magnetfeldstärke geändert. So konnte zwischen den einzelnen Messungen des Experiments der Abstand zwischen dem Magneten und dem Ionisationsort verändert werden. In erster Linie wird dadurch der Punkt an dem die Elektronen gebündelt und reflektiert werden durch Verfahren des Magneten entlang der z-Achse geändert. Zwischen den einzelnen Messungen wurde der Punkt immer näher zum Ionisationsort geschoben. Der Wegunterschied der umkehrenden Elektronen wird somit geringer. Folglich wurden verschiedene Chlorbenzolspektren in Abhängigkeit der Entfernung des Magneten zum Ionisationsort gemessen. Die dadurch resultierende Änderung der Flugstrecke der Elektronen wurde bei der Umrechnung in ihre Energie berücksichtigt. Die Messung ist in Abb. 3.9 zusammengefasst:

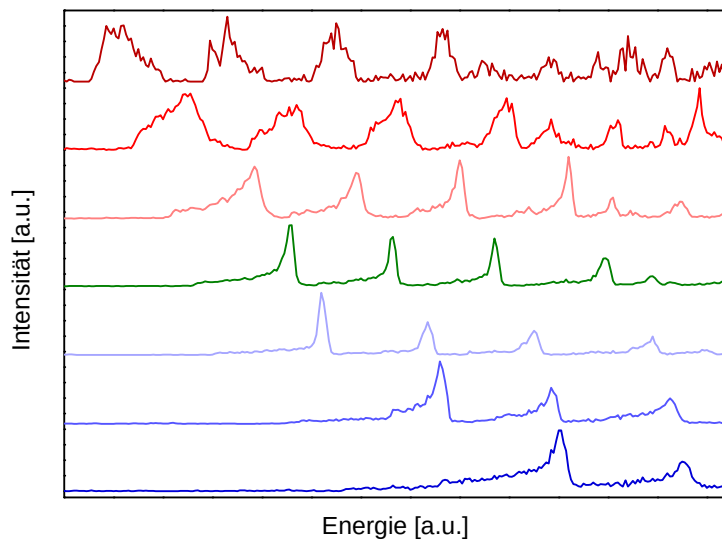


Abbildung 3.9: Variation des Magnetfeldes und des Umkehrpunktes der Elektronen gemessen am $6b_0^1$ -Übergang des S_1 -Übergangs ins Kation des Chlorbenzols. Der Abstand zwischen Magnet und Ionisationsort verringert sich stetig vom untersten zum obersten Graphen. *Blaue Graphen:* Zu großer Abstand; *Grüner Graph:* Idealer Abstand; *Rote Graphen:* Zu kurzer Abstand. Weitere Erklärungen siehe Text.

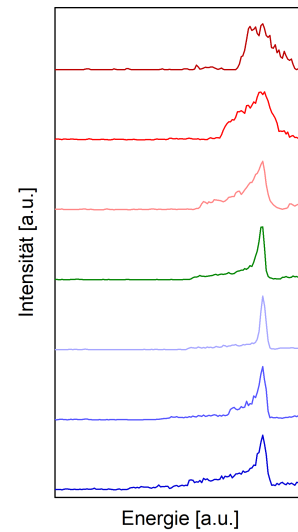


Abbildung 3.10: Identische Messreihe und Auftragung zu Abb. 3.9. Für diese Darstellung wurden die ersten Peaks jedes Graphen auf den identischen x-Wert gesetzt um eine bessere Vergleichbarkeit der Peakform zu bekommen. Bedeutung der Farben: s. Abb. 3.9. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abbildung 3.9 ist das Ergebnis der Messung der Variation des Abstandes des Magnetfeldes zum Ionisationsort dargestellt. Alle einzelnen Graphen sind auf 1 genormt, da weniger auf die Signalhöhe der Graphen zueinander sondern vielmehr auf die Signalgüte und die Verschiebung Wert gelegt werden soll.

Alle Graphen der Abbildung sind im identischen Energieintervall aufgenommen und dargestellt. Allgemein hat es den Anschein, dass mit kleiner werdendem Abstand immer mehr Schwingungsniveaus des Kations sichtbar werden. Dies ist in sofern richtig, da lediglich ein festes Zeit- und somit Energieintervall betrachtet wurde. Aufgrund der langen Wegdifferenz zwischen Umkehrpunkt und Ionisationsort beim dunkelblauen Graphen fliegen die wirklich niederenergetischen Elektronen sehr lange und fallen nicht mehr in den während der Messung aufgezeichneten Energiebereich.

Da die längere Flugzeit der Elektronen, durch den veränderten Abstand des Magneten zum Ionisationsort, in der Energieberechnung der Elektronen berücksichtigt wurde, stellt sich die Frage, wieso die Graphen derart gegeneinander verschoben sind.

Die wahrscheinlichste Ursache ist ein elektrisches Störfeld, verursacht durch ein unterschiedliches Oberflächenpotential, welches die Elektronen bei zunehmender Verkürzung des Abstandes

des Magneten zum Ionisationsort beschleunigt. Dies ist nicht abwegig, da eine Oberfläche (der Magnet und dessen Halterung) in dieser Messreihe immer näher in Richtung des Ionisationsortes verschoben wird. Ist diese Oberfläche kontaminiert, z.B. durch Wasser, Lösemittel oder mit Probenmolekülen selbst, die sich während der Messung auf der Oberfläche abgeschieden haben, so stellt dies ein unterschiedliches Oberflächenpotential zu der komplett graphitierten Apparatur mit einheitlichem Oberflächenpotential dar, wodurch die Beschleunigung der Elektronen resultieren kann. Zusätzlich kann die Nähe der Magneten und deren Halterung zum Ionisationsort auch dazu führen, dass ein vermehrter Elektronenbeschuss auftritt, was auch eine stetig höher werdende Aufladung mit Verringerung des Abstandes zum Ionisationsort zur Folge hätte.

Betrachtet man Abbildung 3.9 und legt das Augenmerk allein auf die Peakform und -höhe der Graphen, so fällt auf, dass sich diese kontinuierlich mit Verringerung des Abstandes des Magneten zum Ionisationsort ändert. Lediglich bei dem grünen Graph ist die Peakform, -höhe und Anzahl der sichtbaren Schwingungen im festgelegten Energiebereich ideal, und somit auch der Abstand des Umkehrortes zum Ionisationsort selbst.

Diese sich kontinuierlich ändernde Peakform ist das Indiz, dass sie von unterschiedlichen Elektronen herrührt, nämlich denen, die den direkten Weg zum Detektor nehmen und andere, die erst durch das Magnetfeld umgedreht werden müssen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Peakform wurden die Energien der ersten Peaks auf einen identischen Wert gesetzt und nochmals separat in Abbildung 3.10 aufgetragen. Maßgeblich wird der Umkehrort der Elektronen geändert die rückwärts gerichtet (vgl. obige Notation) starten. Der unterste blaue Graph entspricht der Situation, in der der Umkehrpunkt der Elektronen am weitesten entfernt zum Ionisationsort ist. Die in Rückwärts-Richtung startenden Elektronen müssen erst eine längere Distanz fliegen, bevor das Magnetfeld sie umlenkt. Die zum Detektor startenden Elektronen sind vom Umkehren nicht betroffen. Jedoch ist der Magnet bei dieser Messung zu weit vom Ionisationsort entfernt, sodass die „magnetische Flasche“ ihre sammelnden Eigenschaften für die vorwärts startenden Elektronen verliert, was sich in einem langen ausgewaschenen Fuß vor dem eigentlichen Hauptpeak ausdrückt. Für die umkehrenden Elektronen stellt sich dies genau gegenteilig dar. In dem sie zuerst in Richtung des stärkeren Magnetfeldes fliegen, werden sie durch die „magnetische Flasche“ gebündelt, und kommen alle zu ähnlichen Ankunftszeiten am Detektor an, was den eigentlichen Hauptpeak darstellt.

An dem Verhältnis von Fuß zu Hauptpeak fällt auf, dass die Transmission an dieser Messkonfiguration (großer Abstand zwischen Magnet und Ionisationsort) leidet.

Durch die stetige Verkürzung des Abstandes zwischen den Magneten und dem Ionisationsort, wird diese Situation zunehmend verbessert. Der Fuß wird kleiner, weil die Transmission für die

umkehrenden Elektronen größer wird. Es wird ein zunehmend größerer Akzeptanzwinkel der rückwärts startenden Elektronen durch das stärker werdende Magnetfeld am Ionisationsort erzeugt, bis die ideale Peakform des grünen Graphen erreicht wird (Abb. 3.9 und 3.10).

Bei dem hellroten und roten Graphen ist nun die Situation hergestellt worden, dass die Transmission der zu Beginn vorwärts gerichteten Elektronen weiter steigt. Das Magnetfeld ist aufgrund der unmittelbaren Nähe zum Ionisationsort nun auch in der Lage, auf die vorwärts startenden Elektronen Einfluss zu nehmen.

Der oberste dunkelrote Graph entspricht der Situation mit der kürzesten Entfernung des Magneten zum Ionisationsort. Hier werden alle in die falsche Richtung fliegenden Elektronen instantan umgelenkt. Es kommt auch zu einem direkten Anstieg des Signals. Die Transmission für die vorwärts gerichteten Elektronen ist offensichtlich nun maximal geworden. Die Peakform hat sich dadurch zwischen dem untersten dunkelblauen Graphen und dem obersten dunkelroten Graphen umgekehrt. Dies ist ein unumstößliches Argument dafür, dass der Hauptpeak des bestmöglichen Signals, also des grünen Graphen, ausschließlich von den umkehrenden Elektronen gebildet wird.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass die Wahl des Umkehrpunktes der Elektronen essentiell für eine gute Auflösung der REMPI-PES ist.

Transmissionsverlust

Eine neue Dimensionalität, die bisher nicht angesprochen wurde, ist die Tatsache, dass Elektronen mit der Hilfe der „magnetischen Flasche“ ein Mikroskop bilden können, in dem ein Abbild des Entstehungsortes der Elektronen eine Vergrößerung durch das Aufdriften der Magnetfeldlinien erfährt [BPT80], [BPT81], [KR83]. Dieses Prinzip wird bei magnetischen Photoemissionselektronenmikroskopen (PEEM) angewandt. Die Gesetzmäßigkeit der Vergrößerung dieses Mikroskops ist über

$$\sqrt{\frac{B_{\text{Entstehungsort}}}{B_{\text{Detektor}}}} \quad (3.2)$$

B : Magnetfeldstärke.

definiert, wobei B die Magnetfeldstärke darstellt. Beschriebener Sachverhalt stellt genau die Ausgangslage dieser verwendeten Spektroskopiemethode dar, was automatisch heißt, dass aufgrund der Vergrößerung prinzipiell nur ein bestimmtes Volumen der entstehenden Elektronen auf dem Multikanalplattendetektor, dessen aktive Fläche einen Durchmesser von etwa 42 mm hat, detektierbar ist. Elektronen die sich außerhalb dieses Volumens befinden, werden somit nicht zur

Kenntnis genommen. Es ist also nicht förderlich den Magneten so nah an den Ionisationsort wie möglich zu platzieren, da hierdurch die Vergrößerung steigt bzw. das Detektionsvolumen kleiner wird und dies eine Beschränkung der Methode darstellt. Mit dem durch die Vergrößerung vorgegebene maximale Detektionsvolumen gehen erhebliche Transmissionsverluste einher, weil in einem kleinen Volumen logischerweise nur wenige neutrale Moleküle und deshalb nur wenige Elektronen vorliegen. Es muss also ein Kompromiss getroffen werden, der es erlaubt die Eigenschaften der „magnetischen Flasche“ voll ausnutzen zu können und von ihrer hohen Transmission zu profitieren, ohne dabei das Magnetfeld am Ionisationsort zu stark zu wählen und das Detektionsvolumen einzuschränken, was bezüglich der Transmission kontraproduktiv wäre.

Dieser Zusammenhang konnte ebenfalls mit der Messung, in der der Abstand des Magneten zum Ionisationsort geändert wurde, überprüft werden.

Abstimmung des Magnetfeldes der Helmholtz-Spulen

Wie sich die Magnetfeldstärke des Permanentmagneten am Ionisationsort auf die Auflösung und das Aussehen der PE-Spektren niederschlägt ist im obigen Punkt thematisiert worden. Ebenso kann aber auch das Magnetfeld, welches von den Helmholtz-Spulen ausgeht, einen negativen Effekt auf das Erscheinungsbild der PE-Spektren haben:

Dies ist bei Messungen aufgefallen, bei der die Magnetfeldstärke der separaten Helmholtz-Spulen 2-5 und 1 variiert wurde. Das Ergebnis der Messungen war, dass man je nach Stärke des Magnetfeldes die Peaks in bestimmten Energiebereichen der Elektronen schärfer stellen konnte. Der negative Aspekt ist jedoch, dass auch immer ein anderer Bereich unschärfer wird. Der Grund hierfür ist folgender:

Während die hochenergetischen Elektronen am Startpunkt ein hohes Magnetfeld brauchen, damit sie gesammelt werden und die Peakform schmal wird, da die Flugwegunterschiede klein sind, werden andererseits die niederenergetischen Elektronen nur nach vorne „geschubst“ und haben Flugzeitunterschiede, weil sie auch den Magnetfeldlinien folgen, die nicht im Zentrum des Flugrohres liegen. Ergo: Bei hohen Magnetfeldern resultieren große Zeitbereiche für niederenergetische Elektronen, da es anteilig mehr Magnetfeldlinien gibt, die niederenergetische Elektronen negativ beeinflussen. Dies führt zu einer hohen Flugwegdiversität und Verbreiterung der Peaks, während die Peaks der höherenergetischen Elektronen die bestmögliche Auflösung haben.

Damit die niederenergetischen Elektronen, auf denen der Fokus dieser Arbeit liegt, auch scharfe Peaks ausbilden, bedarf es einer magnetischen Flasche, die auf niederenergetische Elektronen zugeschnitten ist. Das heißt, dass sie auch eine Eindringtiefe in das inhomogene Magnetfeld be-

nötigen, um den vollen Effekt der magnetischen Flasche zu erfahren, und nicht einfach nur nach vorne weg „geschubst“ werden dürfen. Dies wird mit tendenziell niedrigen Magnetfeldern bewirkt. Die Kehrseite ist jedoch, dass für die hochenergetischen Elektronen droht, dass die Peakform auswäscht, weil nunmehr die bündelnden Eigenschaften der „magnetischen Flasche“ unwirksam für sie werden und dadurch hohe Flugwegdiversitäten auftreten.

Ein Teil der Lösung dieses Problems ist, die Magnetfelder so wählen, dass für eine bestimmte Flugzeit der Elektronen, bzw. Energiebreite, die perfekte „magnetische Flasche“ bereitgestellt wird. Ein weiterer Teil ist die Variation der Überschussenergie der Elektronen durch eine $(1+1')$ -Ionisation, damit die Elektronen immer in den Energiebereich fallen, in der die „magnetische Flasche“ bestmöglich operiert.

Zu geringe Überschussenergie der Elektronen

Ein kurioser Zufall bei der Aufzeichnung eines PE-Spektrums, bei dem über eine S_1 -Schwingung des Carbazols ionisiert wurde, erlaubte es ein Messartefakt zu beobachten, welches auftritt, wenn die Elektronen zu wenig Überschussenergie besitzen. Bei dieser Messung wurde den Elektronen eher zufällig nur wenig Überschussenergie gegeben, sodass sie eine sehr niedrige Energie besaßen und deswegen ein „pendeln“ der Elektronen innerhalb des Flugrohres auftrat. Des Weiteren konnte durch den auftretenden Effekt der Mehrfachreflexion niederenergetischer Elektronen der potentielle Zuwachs des Auflösungsvermögens durch eine Flugstreckenverlängerung abgeschätzt werden.

Die Erklärung hierfür ist, dass die Elektronen so niederenergetisch waren, dass sie offensichtlich an einem elektrischen Streufeld im Bereich des Detektors reflektiert werden und sich erneut auf den Weg zum Punkt des stärksten Magnetfeldes machen. Am Punkt des stärksten Magnetfeldes werden sie durch den Effekt der „magnetischen Flasche“ erneut in Richtung des Detektors umgelenkt, sodass die Elektronen nun die dreifache Flugstrecke (ca. 1,83 m) zurückgelegt haben. Das Flugzeitspektrum dieses Experimentes ist in Abbildung 3.11 dargestellt.

Dem Flugzeitspektrum in Abbildung 3.11 ist auch zu entnehmen, dass es ebenfalls Elektronen gibt, die das 5- (3,08 m) oder 7-fache (4,31 m) der ursprünglichen Flugstrecke von 0,616 m fliegen. Wird diese Flugstreckenverlängerung beim Umrechnen der Flugzeiten in die Ioneninterne Energie zu Grunde gelegt, erhält man die Spektren in Abbildung 3.12.

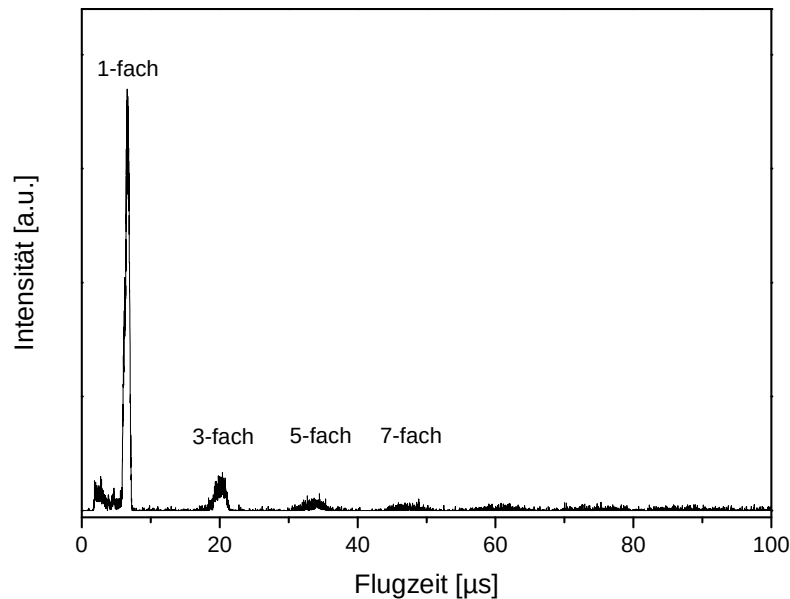


Abbildung 3.11: Darstellung eines Flugzeit-Elektronenspektrums durch Ionisation einer S_1 -Schwingung des Carbazols. Die herausgelösten Elektronen haben eine so geringe Energie, dass sie durch ein elektrisches Feld am Detektor reflektiert werden. Es gibt jedoch offensichtlich ein Leck zum Detektor. So kommt es dazu das Elektronen identischer Energie die 1-fache bis 7-fache Flugstrecke zurücklegen, bevor sie detektiert werden.

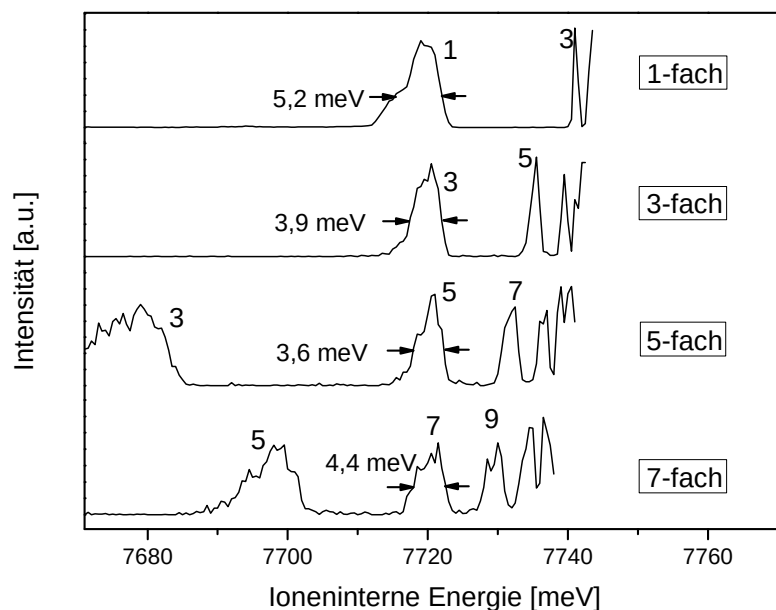


Abbildung 3.12: Umrechnung des Elektronen-Flugzeitspektrums aus Abb. 3.11 in Ioneninterne Energien unter Annahme der längeren Flugstrecke.

Dass die Vervielfachung der ausgemessenen Flugstrecke von 0,616 m zu den identischen Ioneninterne Energien führt bedeutet, dass das reflektierende Feld am Ende der Flugstrecke sein muss und wahrscheinlich der Detektor selbst ist, welcher ein inhomogenes elektrisches Feld aufbaut. Dass dieses elektrische Feld an dieser Stelle inhomogen sein muss, zeigt sich durch die Tatsache, dass bei jedem Pendeln auch Elektronen den Detektor erreichen und wiederum andere reflek-

tiert werden.

Anhand der Spektren aus Abbildung 3.12 wird der Auflösungsgewinn durch die Flugstreckenverlängerung sichtbar. Ausgehend von einem Spektrum mit einer FWHM von 5,2 meV bei einfacher Flugstrecke, verbessert sich die FWHM auf 3,6 meV bei 5-facher Flugstrecke. Die FWHM verschlechtert sich dann aber in diesem Experiment bei 7-facher Flugstrecke wieder auf 4,4 meV, was wahrscheinlich dem inhomogenen elektrischen Streufeld geschuldet ist.

Das Experiment zeigt auch den energetischen *cutoff* der Elektronen, die prinzipiell in der Lage sind den Detektor zu erreichen. Er konnte auf ca. 20 meV beziffert werden.

3.3 REMPI mit integralem Elektronennachweis

Der Nachteil der Aufzeichnung von REMPI-Spektren mit integralem Elektronennachweis ist, dass keine Massenselektivität vorhanden ist.

Ein großer Vorteil der e-REMPI Methode ist, dass im Anschluss ohne Belüften mit einem Handgriff zum PES Betrieb gewechselt werden kann. Man kann den Laser exakt auf den gewünschten S_1 -Schwingungszustand stellen und dann PE-Spektren messen. So einfach dies auch klingt, ist dies ein zentraler nicht außer Acht zu lassender Aspekt, der im Folgenden näher beleuchtet werden soll:

Der direkte Betrieb von e-REMPI und PES, nur durch das Ändern einer Spannung, erspart das Umbauen der Apparatur von der Nachweismethode der Kationen auf Elektronen, also den Wechsel der in Kapitel 3.2 vorgestellten Moduleinheit.

Die Möglichkeit die Apparatur kurz vor der Aufnahme der PE-Spektren mit Hilfe des e-REMPI-Signals justieren zu können scheint für Außenstehende unnötig zu sein. In der Praxis gibt es jedoch an der Apparatur viele Verstellmöglichkeiten, die die Signalhöhe und die Qualität der Spektren beeinflussen. Zum Beispiel muss die Temperatur zur Sublimation der Probe richtig sein, es muss noch ausreichend Probe in der Düse vorhanden sein, das *delay* zwischen Düsenöffnung und Laserzugriff muss stimmen (Stichwort: *velocity slip* (vgl. Kapitel 2.5 u. 3.5)) um gutes Signal zu bekommen aber gleichzeitig nicht zu viel Clusteranteile. Zudem muss die Laserintensität, die Linsenposition und die Relativorientierung des Überschallstrahls zum Magnetfeld passen. Bei der Verwendung von zwei Lasern ist das Hauptproblem der Überlapp der beiden Laser in einem Volumen von $100 \mu\text{m}^3$. Eine unmittelbare Überprüfung vor der REMPI-PES mittels der massenselektiven REMPI-Spektroskopie scheidet aus den nachfolgenden Gründen aus:

Da Umbauten immer mit Belüften des Vakuums und Öffnen der Apparatur für mehrere Stunden verbunden ist, hat dies zur Folge, dass alle in der Apparatur befindlichen Komponenten und

vor allem die schwammartigen Graphitoberflächen erneut einige Wasserlagen adsorbieren und sich damit einhergehend deren elektrische Oberflächenpotentiale ändern. Durch nun vermehrt auftretende Störpotentiale wird a) die Energie der Elektronen stark beeinflusst und b) die Kalibrierung der Elektronenenergien ist ebenfalls verfälscht. Da die Photoelektronenenergien aber im Anschluss gemessen werden sollen, ist dies in höchstem Maße unbefriedigend.

Um nun die bekannten Messbedingungen wieder herzustellen, muss die Apparatur erst mehrere Tage evakuiert und ausgeheizt werden, bis der Arbeitsdruck (10^{-8} mbar) der Apparatur wieder erreicht ist und die Wasserlagen entfernt wurden. Nach dieser Periode haben sich eine Vielzahl von Parameter geändert und es ist sehr wohlwollend davon auszugehen, dass die massenselektive REMPI-Messung, die Tage zurückliegt und bei der PES zugrunde gelegt wird, deckungsgleich ist.

Für die Messmethode von REMPI mit Elektronen als Nachweis, wird ebenfalls die Modulvariante benutzt, die in Abb. 3.2 gezeigt wird. Für diese Methode wird eine maximale Signalthöhe angestrebt. Dafür ist es ebenfalls wichtig alle Elektronen detektieren zu können, zusätzlich müssen sie aber in einen möglichst schmalen Zeitbereich fallen. Hierbei kommt der elektrisch isolierte Aufbau des Moduls zugute, welcher es erlaubt das gesamte Modul auf eine Spannung zu legen. Dadurch ist es möglich, die entstehenden Elektronen in Richtung des Detektors zu beschleunigen und so die Elektronen, die vorher im Vergleich zur Messmethode der Photoelektronenenergien, bei der viele Elektronen über einen langen Zeitbereich von mehreren μ s auftreffen, in einer wesentlich kürzeren Zeit durch das Flugrohr fliegen zu lassen. Vermutlich werden dann alle Elektronen nachgewiesen. Als Folge steigt das Signal in dem jeweiligen kurzen Zeitbereich stark an. Aufgrund dessen, dass die Elektronen die Energie annehmen, mit der sie beschleunigt werden, haben alle Elektronen nun eine fast identische Flugzeit. Dadurch können sehr schmale Flugzeitbreiten und hohe Signalstärken von mehreren Volt erreicht werden, die leicht mit einem *gegateten* Integrator aufgezeichnet werden können (vgl. Kapitel 3.7).

Die Spannung die dafür nötig ist wurde empirisch durch eine Messreihe ermittelt, bei der die Beschleunigungsspannung versus Ankunftszeit der Elektronen und Signalthöhe ermittelt wurde. In dieser Messreihe wurde ein Übergang bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen gemessen und das Elektronensignal für jeweils die selbe Dauer aufgezeichnet. Das Resultat der Messreihe ist in Abbildung 3.13 dargestellt.

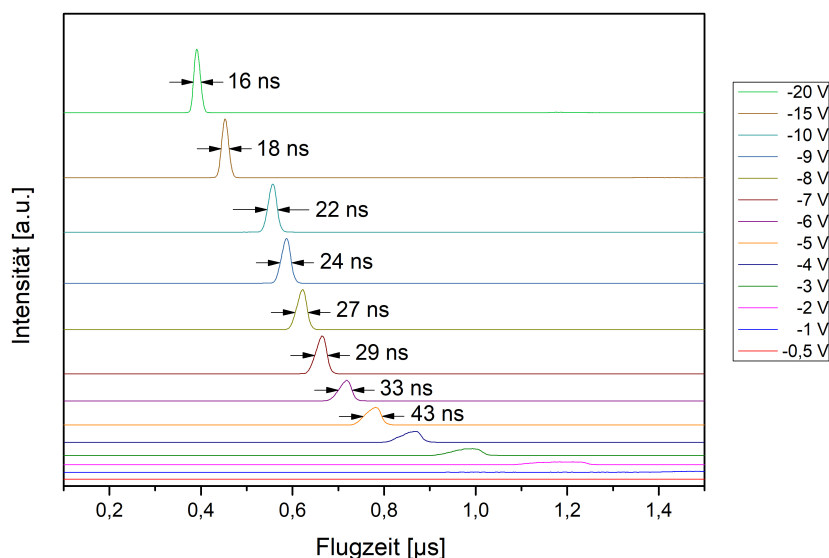


Abbildung 3.13: Messreihe zur Ermittlung der idealen Beschleunigungsspannung des Elektronen-REMPI's.

Die Beschleunigungsspannung nimmt von unten nach oben zu. Es ist ein deutlicher Signalzuwachs sowie Verkleinerung der FWHM zu beobachten.

Es hat sich als praktisch erwiesen das Magnet-Modul auf -15 V zu legen, da diese Spannung eine exzellente Signalhöhe liefert und die FWHM mit 18 ns noch breit genug ist, dass die Messelektronik (vgl. Kapitel 3.7) das Signal aufzeichnen kann.

Um den Messaufbau zu testen wurde ein (1+1)-REMPI Spektrum von Chlorbenzol aufgenommen, welches in Abbildung 3.14 dargestellt ist.

Das so erhaltene Spektrum hat eine gute Übereinstimmung zu einem massenselektiven REMPI Chlorbenzol Spektrum von Z. Altuğ [Alt05], welches zu Vergleichszwecken herangezogen wurde. Die Methode steht also der REMPI-Spektroskopie mit Kationen, bezüglich des SRV in nichts nach.

Ein Nachteil der Methode ist jedoch, dass bei einem eventuell unaufgelösten Spektrum die Elektronen keine Rückschlüsse zulassen, von welcher Spezies sie herrühren. Man bekommt Elektronen von allen Spezies, die sich mit der eingestrahlichten Wellenlänge ionisieren lassen. Also auch von Verunreinigungen, Clustern, Multimeren, Multimerenclustern etc. .

Somit ist der Wunsch entstanden, die ionisierten Spezies unterscheiden zu können, welches durch die Massenspektrometrie mit den Kationen als zu detektierende Spezies möglich ist. Mit der massenselektiven Methode wird das Aufzeichnen eines korrekten REMPI-Spektrums wahrscheinlicher, was jedoch eines erheblichen Umbaus bedarf.

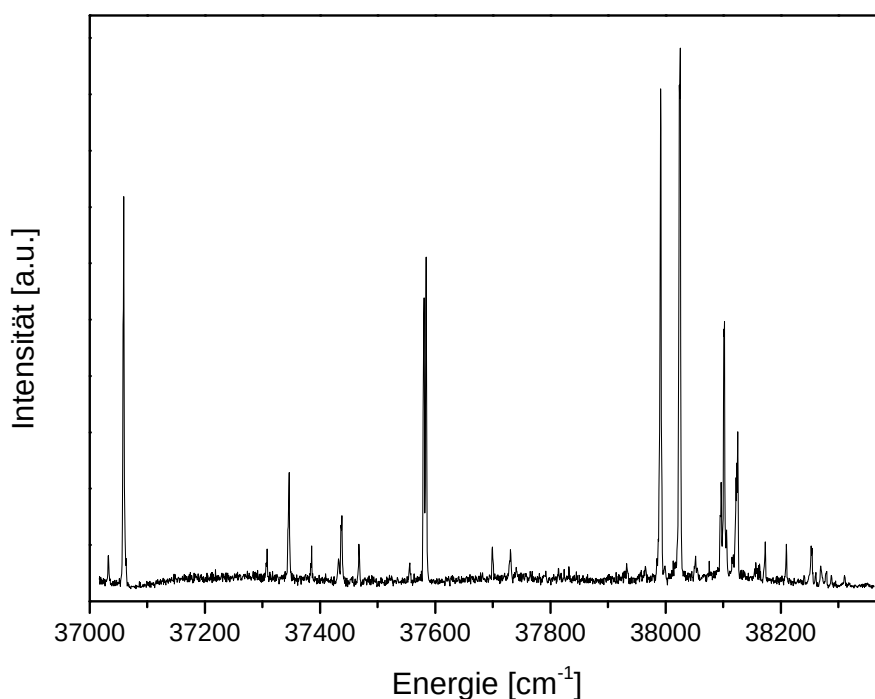


Abbildung 3.14: (1+1)-REMPI Spektrum von Chlorbenzol mittels Elektronennachweis im Wellenzahlbereich von 37020 bis 38360 cm^{-1} .

Die massenselektive REMPI-Spektroskopie hat die Aufgabe das REMPI-Spektrum der gewünschten Substanz eindeutig zuzuordnen und für die Methode der e-REMPI zu “kartographieren”. Das Signal des e-REMPI’s wird mit der in Kapitel 3.7 behandelten Messelektronik aufgezeichnet.

3.4 Massenselektierte Kationen durch REMPI-TOF

Der Vorteil der REMPI-Messmethode mit Ionen besteht im massenspektrometrischen Nachweis der Ionen. Auf diese Weise ist es theoretisch möglich, nur die Ionen zu detektieren, die der Masse des mit dem Laser resonant ionisierten Probenmoleküls entsprechen. Alle Störmoleküle wie Cluster, Multimere, Fremdmoleküle oder Verunreinigungen sollten als Signal nicht beitragen, weil nur das Signal aufgezeichnet wird, welches im Massenspektrometer dem Probenmolekül entspricht. Voraussetzung ist allerdings, dass die Komplexe nach der Ionisation nicht zerfallen. Das so erhaltene elektrische Signal wird mit der in Kapitel 3.7 behandelten Messelektronik aufgezeichnet.

Für die Messmethode von REMPI mit Kationen als Nachweis, wird die Modulvariante benutzt, die in Abb. 3.3 gezeigt wird. Um den Messbetrieb im kationischen Modus aufzunehmen, wird die Modulvariante für die Ionendetektion mit vier Schrauben auf die Modulvariante für die Pho-

toelektronendetektion (vgl. Abb. 3.2) geschraubt. Da der Aufbau nun höher geworden ist, die Achse Molekular-*jet* $\longleftrightarrow$ Laser jedoch fest bleibt, muss das gesamte Modul 3 cm heruntergesetzt werden. Dies erfolgt durch einen festgesetzten zweiten Anschlagpunkt auf der Halterung der Module.

Die elektronische Beschaltung, die sich als ideal für die Aufnahme der Spektren erwiesen hat, kann Kapitel 3.1 entnommen werden.

Die massenselektive REMPI-Spektroskopie hat das Potential das REMPI-Spektrum der gewünschten Substanz eindeutig zuzuordnen und für die Methode der e-REMPI zu "kartographieren".

Man muss aber wissen, dass die Tatsache dass man ein Massenspektrometer benutzt nicht immer heißt, dass es nicht zu Fehlern kommen kann. Es ist wohlbekannt, dass beim Ionisationsprozess so viel Überschussenergie in einem Molekül•Ar-Komplex zurückbleiben kann, sodass dieser zerfällt. In der Massenanalyse würde man also nur das Probenmolekül finden, obgleich es vorher als Komplex ionisiert wurde. Die in der massenselektiven REMPI-Spektroskopie gewünschte Beziehung von Spezies (Masse) zum optischen Spektrum wird also aufgeweicht. In diesem Fall müsste man durch eine $(1+1')$ -Ionisation durch zwei Laser unterschiedlicher Wellenlänge mit sehr wenig Überschussenergie sicherstellen, dass der Zerfall des Kationenkomplexes sehr unwahrscheinlich wird und man deshalb das Signal bei der richtigen Masse des Komplexes findet. Diese Bedingung gilt aber nur für den Origin-Übergang. Bei höheren S_1 -internen Energien kann dieses Vorgehen jedoch dazu führen, dass die kleinen FC-Faktoren zum Origin des Kations das S_1 -Spektrum abbrechen lassen.

3.5 Die Bedeutung der Massenspektrometrie für die optische Spektroskopie

Schon Kapitel 2.5 verdeutlicht, dass es essenziell ist zu wissen, welche Spezies innerhalb des *jets* gebildet werden und welche Parameter dem Experimentator zur Verfügung stehen, um Einfluss auf das Auftreten einer gewünschten oder nicht gewünschten Spezies zu nehmen.

Der massenspektrometrische Nachweis der Ionen ist ein sehr hilfreiches Werkzeug für die Überprüfung wie die Zusammensetzung des Überschallstrahls ist. Naiv würde man glauben, dass dies kein Problem darstellen kann, da ausschließlich eine Substanz eingelassen wird. Durch die starke Kühlung im Überschallstrahl kann es aber zur effizienten Komplexbildung der Proben mit sich selbst oder zur Multimerenbildung mit Wasser oder mit dem Trägergas kommen. Die gute Kühlung und die vielen Stöße provozieren geradezu die Bildung von auch sehr schwach

gebundenen Komplexen mit dem Edelgas Argon. Durch verschiedene Variationsmöglichkeiten des Überschallstrahls wie: a) Art des Trägergases, b) Temperatur innerhalb der Überschalldüse, c) Ausnutzen des *velocity slips* und deren Kombination kann die Zusammensetzung des Teils des Überschallstrahls den man gerade abfragt beeinflusst und das selektive Vorkommen der gewünschten Spezies begünstigt werden. Die wichtigste Bedingung für das Aufzeichnen von Massenspektren ist die Stoßfreiheit der erzeugten Ionen bei ihrem Flug zum Detektor.

In Kapitel 2.5 ist aufgezeigt worden, dass die Art des Trägergases erhebliche Auswirkungen auf die Kühleigenschaften des Überschallstrahls hat. Zum einen wurde gezeigt, dass mit Argon als Trägergas auftretende *hot-bands* eliminiert werden können und dass es sogar zu einer nachweisbar besseren Kühlung der Rotationen kommt (vgl. Abbildung 2.7 und 2.8). Die Frage die sich nun stellt ist, welche Auswirkungen die bessere Kühlung auf die Zusammensetzung des Molekularstrahls hat. Dazu wurden die Massenspektren, die in Abb. 3.15 bis 3.17 dargestellt sind, beispielhaft mit Fluoren aufgezeichnet.

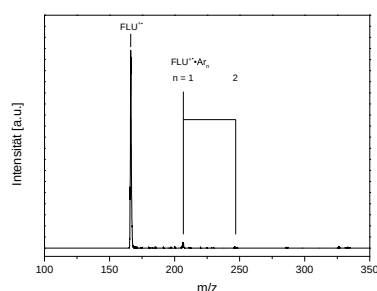


Abbildung 3.15: Erhaltenes Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas Argon. Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2; Fluoren + Ar: 206,2; Fluoren + 2 Ar: 246,2.

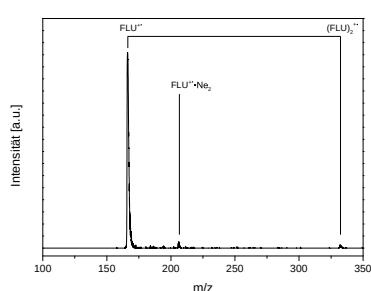


Abbildung 3.16: Erhaltenes Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas Neon. Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2; Fluoren + 2 Ne: 206,2; Fluoren-Dimer: 332,4.

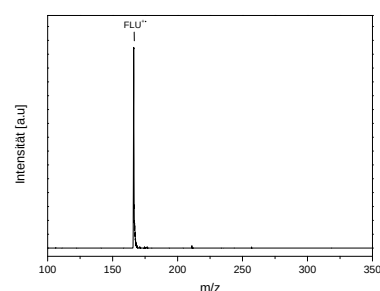


Abbildung 3.17: Erhaltenes Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas Helium. Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2.

Obschon es bei der falschen Wahl des Trägergases zur schlechter ausgeprägten Kühlung des Überschallstrahls kommt, ist anhand den Abbildungen 3.15 bis 3.17 eine deutliche Abnahme der Edelgas-Cluster zu erkennen. Man beachte, dass zur Aufnahme des Massenspektrums in Abbildung 3.15 der Laser auf eine Resonanz des Fluoren-Monomers gestellt wurde. Da die Übergänge der Ar-Cluster typischerweise rot-verschoben sind, bedeutet dies, dass die Laseranregung die Fluoren•Ar_n-Cluster benachteiligt und folglich in der Realität viel mehr Ar-Cluster vorhanden sind, als im Massenspektrum beobachtet. Dies ist in sofern nützlich und hilfreich, da es eine Identifikation der von Edelgas-Clustern herrührenden REMPI-Übergängen als solche zulässt und

auch eine Differenzierung zwischen Edelgas-Cluster und Probenmolekül-Cluster durch einfache Mittel möglich ist. Dies stellt eine korrekte Korrelation zwischen Spezies und REMPI-Spektren sicher.

Noch viel deutlicher wird dieser Optimierungseffekt bei Gegenüberstellung von Massenspektren des Fluoren-Dimers in den Abbildungen 3.18 und 3.19. Hier ist sogar durch eine geeignete Wahl des Trärgases eine völlige Unterdrückung der Edelgas-Cluster möglich.

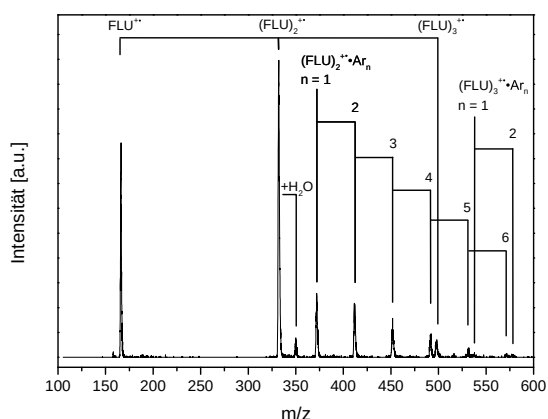


Abbildung 3.18: Erhaltenes Massenspektrum durch $(1+1')$ -Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Fluorens. Trärgas Argon.

Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2; Fluoren-Dimer: 332,4; Fluoren-Dimer + H_2O : 350,4; Fluoren-Dimer + Ar: 372,4; Fluoren-Dimer + 2 Ar: 412,4; Fluoren-Dimer + 3 Ar: 452,4; Fluoren-Dimer + 4 Ar: 492,4; Fluoren-Trimer: 498,6; Fluoren-Dimer + 5 Ar: 532,4; Fluoren-Trimer + Ar: 538,6; Fluoren-Dimer + 6 Ar: 572,4; Fluoren-Trimer + 2 Ar: 576,6.

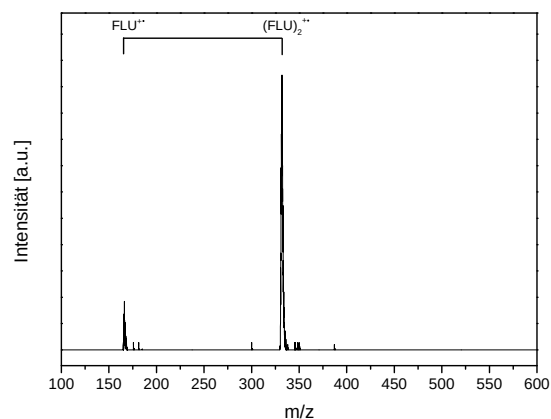


Abbildung 3.19: Erhaltenes Massenspektrum durch $(1+1')$ -Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Fluorens. Trärgas Neon. Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2; Fluoren + 2 Ne: 206,2; Fluoren-Dimer: 332,4.

Der Schlüssel der Hetero-Clusterbildung von Fluoren mit Argon scheint zu sein, a) wie gut die Kühleigenschaften des Edelgases sind (vgl. Kapitel 2.5), und b) wie groß die Bindungsenergie zwischen dem Edelgas und dem Probenmolekül ist. Bei den guten Kühleigenschaften des Argons wird zwar der beste Kühlungsgrad im Fluoren-Monomer erreicht, es treten jedoch vermehrt Edelgas-Cluster auf, da die Bindungsenergie von Argon zum Fluoren höher ist, als die zwischen Fluoren und Neon. Die Fülle der Edelgas-Cluster im Vergleich zu Neon als Trärgas ist exorbitant. Das auftreten der Argon-Cluster ist also auch Indiz für die gute Kühlung, wobei die Cluster gleichzeitig auch unerwünschte unvermeidbare Nebenprodukte sind.

Welche Ausgangssituation im Überschallstrahl bzw. im Gesamtexperiment die günstigere ist, ist abhängig vom jeweiligen Experiment und muss individuell beurteilt werden. Wichtig ist, dass es

dem Experimentator möglich ist, sich die jeweiligen idealen Bedingung auszuwählen.

Der zweite Parameter, der für die Aufnahme der Massenspektren variiert werden kann, ist die Temperatur, die in der Düse vorherrscht. Liegt in der Düse eine zu hohe Temperatur vor, legt dies auch eine höhere interne Energie der Probenmoleküle zugrunde, von der herunter gekühlt werden muss. Dies könnte bei theoretischer Betrachtung auch zu einer Reduktion von Clustern mit dem Trägergas führen, weil mehr Schwingungsenergie im Molekül vorhanden ist, da höher besetzte Schwingungen erst später auskühlen. Diese erhöhte Bewegungsenergie könnte dazu führen, dass zwei sich näher kommende Moleküle auch stärker gegeneinander schwingen, was immer eine Dissoziation begünstigen würde und somit die Clusterbildung reduziert. Theoretisch gäbe es also eine interne Probenmolekültemperatur bei der die Kühlung gerade noch ideal verläuft, die Clusterbildung aber unterdrückt wird.

Demgegenüber steht, dass durch eine Temperaturerhöhung nicht nur die Besetzungsgrade durch höhere interne Energie steigen, sondern auch die Konzentration der Probenmoleküle im Probenreservoir, also innerhalb der Überschalldüse und damit auch innerhalb des Überschallstrahls, steigt. Durch die Konzentrationserhöhung wird direkt die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass zwei Probenmoleküle aufeinandertreffen und während des Vorgangs des Kühlens im Überschallstrahl somit Cluster gebildet werden. Dieser Zusammenhang soll in den Abbildungen 3.20 und 3.21 aufgeklärt werden.

Würde man die Probenkonzentration im Trägergas Argon noch höher wählen, so würde der Überschallstrahl gestört werden und der Kühleffekt stark leiden.

Anhand der Dimerenbildung von Abbildung 3.20 und 3.21 ist ganz klar ersichtlich, dass der Effekt der Konzentrationserhöhung bei Temperaturerhöhung dominiert. Deshalb ist es immer ratsam bei der Spektroskopie des Monomers bei so niedrigen Temperaturen wie möglich zu operieren und sich als Experimentator an die ideale Temperatur (im Falle des Fluorens ca. 80 °C) durch Vorexperimente anzunähern. Nur so wird gewährleistet, dass a) die Kühleigenschaften des Überschallstrahls ideal sind und b) wenige unerwünschte Spezies auftreten. Obwohl die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Edelgas-Clustern durch eine erhöhte Probenmolekülkonzentration, also einer höheren Temperatur, nicht in direktem Maße erhöht werden sollte, ist dies in Abbildung 3.20 sehr wohl erkennbar. Der Prozess der Monomer-Edelgas-Clusterbildung sollte nur von den molekularen Wechselwirkungen zwischen Probenmolekül und Edelgas und der Kühlungseffizienz des Überschallstrahls abhängen. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung könnte ein bei der Datenaufnahme unbemerkter Sättigungseffekt des Massensignals des Fluoren-Monomers in Abbildung 3.20 sein. Dies hätte zur Folge, dass dieses Signal kleiner wäre

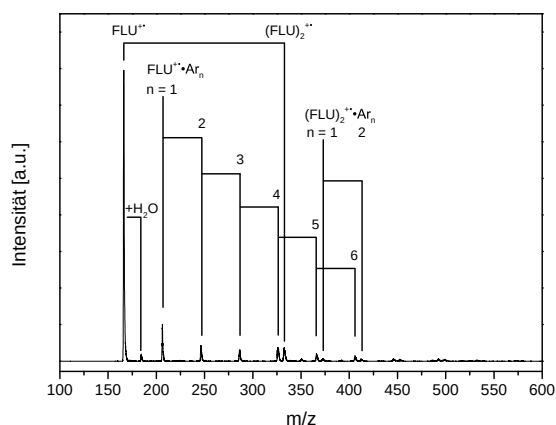


Abbildung 3.20: Erhaltenes Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas Argon. Düsentemperatur: 100 °C.

Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2; Fluoren + H_2O : 184,4; Fluoren + Ar: 206,2; Fluoren + 2 Ar: 246,2; Fluoren + 3 Ar: 286,2; Fluoren + 4 Ar: 326,2; Fluoren-Dimer: 332,4; Fluoren + 5 Ar: 366,2; Fluoren-Dimer + Ar: 372,4; Fluoren + 6 Ar: 406,2; Fluoren-Dimer + 2 Ar: 412,4.

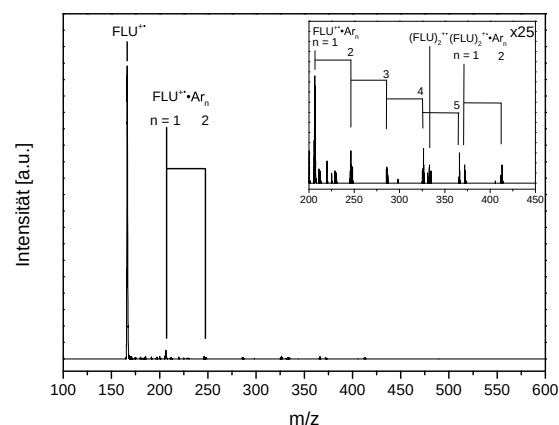


Abbildung 3.21: Erhaltenes Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas Argon. Die Düsentemperatur wurde auf 80 °C gesenkt. Erst bei 25-facher Vergrößerung (*inset*) werden größere Edelgas-Cluster sichtbar.

Zuordnung der Massen: siehe Abbildung 3.20.

als es eigentlich sein müsste. Somit stimmten die Relativverhältnisse zu den übrigen Massensignalen im Massenspektrum nicht, welche dann künstlich größer erschienen.

Der letzte schon angesprochene (indirekte) Parameter ist der *velocity slip*, also ein Zeitparameter, der zudem die Möglichkeit offen lässt in einem gewissen Maße Spezies ein und aus zu blenden. Prinzipiell wird aber deutlich, dass man immer im zeitlich vorderen Teil des Überschallstrahls arbeiten sollte, da von den Überlegungen aus Kapitel 2.5 klar ist, dass die Moleküle, die als erstes am Ionisationsort angelangt sind, und damit im vordersten Teilchen des Molekularstrahls enthalten sind, offensichtlich auf die volle Trägergasgeschwindigkeit gebracht wurden, somit am meisten Stöße abbekamen und daher am kältesten sein sollten.

Es zeigt sich, dass sich die Zusammensetzung des hinteren Bereichs des Überschallstrahls durch den *velocity slip* zu größeren Massen verschiebt (vgl. Abb. 3.23.). Dies ist als Option zu sehen, wenn man Multimere bevorzugt spektroskopieren möchte. In beiden Fällen des frühen und späten Zeitpunktes des Laserzugriffes sind jedoch immer auch unerwünschte Spezies zugegen.

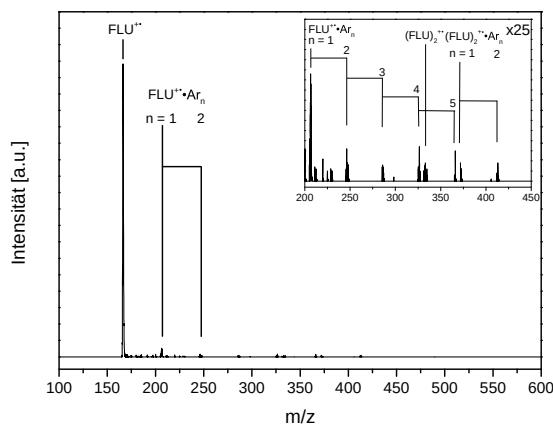


Abbildung 3.22: Erhaltenes Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas Argon. Erst bei 25-facher Vergrößerung (inset) werden größere Edelgas-Cluster sichtbar.
Zuordnung der Massen: siehe Abbildung 3.20

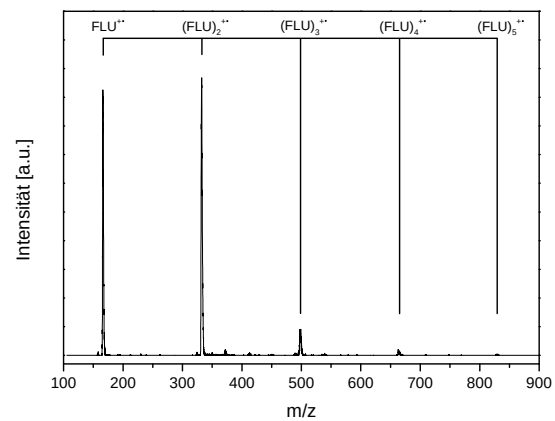


Abbildung 3.23: Erhaltenes Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Die Anregung des Origins erfolgte mit größerem Delay zwischen Jet und Laser. Trägergas Argon.
Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2; Fluoren-Dimer: 332,4; Fluoren-Trimer: 498,4; Fluoren-Tetramer: 664,8; Fluoren-Pentamer: 831.

Als Fazit kann man zusammenfassen:

- Sollen keine Edelgas-Cluster gebildet werden, so kann dies durch Änderung des Gases oder Änderung der Düsentemperatur geschehen. Die Änderung des Trägergases wirkt sich grade bei der Bildung von Hetero-Multimeren aus.
- Homo-Multimere von Probenmolekülen werden gut durch Änderung der Düsentemperatur unterdrückt, oder begünstigt.
- Das bewusste Ausnutzen des *velocity slips* blendet Hetero-Cluster wie Molekül-Edelgas-Cluster aus und übervorteilt Homo-Multimere überproportional.

So hat man durch die Variation der oben erwähnten experimentellen Parameter die Möglichkeit ideale Bedingungen für den Nachweis einer Spezies einzustellen. Vor der Aufnahme des eigentlichen REMPI-Spektrums kann, bei geeigneter Wellenlänge des Lasers das Massensignal derart optimiert werden, dass für deren Aufnahme die bestmögliche Ausgangssituation sichergestellt ist. Ferner ist auch die Stabilität des Massensignals eine wichtige Größe, um die Güte und Reproduzierbarkeit des Überschallstrahls überprüfen und abschätzen zu können.

Es sei zur Vollständigkeit erwähnt, dass das Massensignal eines Komplexes bzw. auch der Probenmoleküle eigentlich nur auftreten sollte, wenn der Ionisationslaser auf der richtigen Wellenlänge für eine (1+1)-REMPI dieser Spezies steht. Es tragen so nur Spezies zum Massenspektrum bei, die

bei gegebener Wellenlänge ionisierbar sind, also resonant angeregt werden können. Dies impliziert auch, dass bei einer spezifischen Wellenlänge nicht die komplette Zusammensetzung des Überschallstrahls widerspiegelt wird, sondern eine selektive Aufnahme bei dieser Wellenlänge darstellt. Man erhält also streng genommen zu jeder Wellenlänge ein eigenes Massenspektrum. Bei der massenselektiven REMPI-Spektroskopie ist dies sogar erwünscht, da das sich ändernde Ionensignal, also das Massensignal einer bestimmten Spezies, Indiz dafür ist, dass ein resonanter Anregungsschritt mit anschließender Ionisation (vgl. Kapitel 2.6.2) stattgefunden hat.

Dieser Sachverhalt kann jedoch auch problematisch werden, da in der Praxis Cluster- und Dimerspektren breit sind, oder viele dicht liegende $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge besitzen, sodass die Speziesselektivität der Anregungswellenlänge versagt.

Dies ist offensichtlich in Abbildung 3.23 der Fall. Obwohl der Monomer $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergang des Fluorens angeregt wurde, treten auch Fluoren-Dimere im Massenspektrum auf.

Insgesamt erschwert die Spezies-Selektivität, die durch die Wahl der Wellenlänge vorhanden ist, aber auch die Fragmentierung der Komplexe nach der Ionisation die Analyse welche Spezies sich tatsächlich im Überschallstrahl befinden erheblich. Nur durch eine sorgfältige Analyse der Peaks in den REMPI-Spektren und eine Beobachtung des Massenspektrums bei jedem REMPI-Signal gibt eine ungefähre Vorstellung von der Zusammensetzung des Überschallstrahls. Das Auftreten der Gesamtheit aller Spezies im Massenspektrum ist somit durch das Verfahren des Ionisationslasers nicht möglich, weshalb es eine verbleibende Unsicherheit gibt, ob eine Spezies tatsächlich nicht gebildet wird, oder sie durch den zusätzlichen Parameter der Wellenlänge nur nicht spektroskopiert werden kann. Dies gilt insbesondere für die Dimere z.B. in einer He-Expansion.

3.6 Das Fluoreszenzanregungsspektrometer

Aus der Notwendigkeit heraus, die REMPI-Spektroskopie verifizieren und überprüfen zu wollen (– und umgekehrt –), sind in Kammer I, auf der Höhe der Düse, eine Quarzlinse und ein Quarzfenster, in einem Winkel von 90° zueinander, eingebaut worden. Das Quarzfenster hatte den Zweck den schon in Kapitel 3.1 erwähnten Laser senkrecht zum Molekularstrahl in die Apparatur einkoppeln zu können.

Der Zugriffsort des Laser knapp hinter der Düsenöffnung (ca. 5 mm) hat folgenden Hintergrund: Wie in Kapitel 2.5 erwähnt, fächert während der Expansion der Überschallstrahl in einem Winkel von etwa 60° auf, was dazu führt, dass die Probenmolekülkonzentration schon wenige Zentimeter hinter der Düsenöffnung abnimmt und bezogen auf ein beliebiges “Normvolumen” die Anzahl der Probenmoleküle im *jet* schnell immer geringer wird ($1/r^2$). Dies umgeht man, indem

der Laser unmittelbar hinter Düse zugreift und dort die Anregung vollzogen wird. Hierdurch erreicht man die komfortable Situation, eine höhere Probenmolekülkonzentration vorzufinden. Probleme, die die Stoßfreiheit betreffen, müssen bei der Fluoreszenzanregungsspektroskopie nur für 10 ns auf dem ersten Zentimeter nach der Düsenöffnung erfüllt sein. Dies ist eine erhebliche Abweichung zu den apparativen Bedingungen der Methoden der massenselektiven REMPI-, e-REMPI- und REMPI-PES-Spektroskopie innerhalb dieser Arbeit, bei denen bei einer Entfernung von knapp 40 cm hinter der Düse gearbeitet wird und so viel höhere Anforderungen bezüglich der Qualität des *jets*, Stoßfreiheit, Jet-zu-Laser-Justage in Kammer I, aber auch Arbeitsdruck, Störfelder, Zeitabfolge und Signalstärke (Beeinträchtigung der Detektion) in Kammer II eingehalten werden müssen.

In der Praxis stellt sich heraus, dass direkt hinter der Düse eine derart hohe Teilchendichte vorherrscht, dass diese ohne merkliche Signaleinbußen herabgesetzt werden kann. Das heißt, dass die Temperatur der Düse und damit die Sublimationsrate der Probe bis zur niedrigsten noch tolerierbaren Temperatur heruntergesetzt wird. Als Resultat kommt es zu weniger Störungen der Argonexpansion und als Folge zu einer besseren Kühlung, sodass die Energie der sublimierten Probe, nämlich die thermische Besetzung der 3N - 6 Normalschwingungen der Probenmoleküle und deren Kombinationen, besser abgeführt werden kann. Ein zusätzlicher Vorteil der geringeren Probenmolekülkonzentration ist, dass die Bildung von Dimeren unwahrscheinlicher wird (vgl. Kapitel 3.5). Somit verringert man die Möglichkeit eines verfälschten Signals durch unerwünschte Spezies.

Ein weiterer Aspekt der Laseranregung unmittelbar hinter der Düse ist, dass durch die Linse soviel Fluoreszenzlicht eingesammelt werden soll, wie möglich ist. Dem kommt wie oben schon erwähnt eine vergleichsweise hohe Teilchendichte auf geringem Volumen entgegen.

Zusätzlich erreicht man aufgrund der hohen Teilchendichte eine Situation, bei der die Laserintensitäten nicht hoch sein müssen. Folglich sollten die Intensitäten der $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren, erzielt durch die Fluoreszenzanregungsspektroskopie, die tatsächlichen Übergangswahrscheinlichkeiten am besten darstellen. Bei höheren Intensitäten, wie sie für die massenselektive REMPI- oder e-REMPI-Spektroskopie benötigt werden, kann es zu einer unerwünschten Sättigung kommen, die im Grenzfall dazu führt, dass alle Übergänge gleich hoch sind. Es wird bei REMPI und e-REMPI also die Situation provoziert, dass fast nur die Population den S_1 -Zustands über die Intensität im Spektrum entscheidet.

Der Laserstrahl wurde parallel zur Stirnseite des Düsenkopfes mit einem Versatz von 0,5 cm in Flucht des Düsenloches geführt. Mit Hilfe der Quarzlinse, mit der Brennweite von $f \approx 10$ cm, konnte ein Teil der emittierten Fluoreszenz gesammelt und auf den Photomultiplier des Typs R3823 der Firma Hamamatsu gerichtet werden. Die Wellenlänge des Lasers wird mit geeigneten Filtern unterdrückt, sodass es am Photomultiplier zu keinen Untergrund- oder Störsignalen

durch den Laser kommt. Das so erhaltene elektrische Signal wurde mit der in Kapitel 3.7 behandelten Messelektronik in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge aufgezeichnet.

3.7 Die Messelektronik

Für die Methoden der REMPI-, e-REMPI- und Fluoreszenzanregungsspektroskopie wird jeweils die gleiche Mess- und Steuerelektronik benutzt. Sie ist in die zwei Teile Signalauswertung und Experimentsteuerung auftrennbar.

Der erste Teil zur Experimentsteuerung ist für den zeitlich korrekten Ablauf der Experimente verantwortlich. Dies wird im Detail von einem Delaygenerator des Typs „Model DG535, Four Channel Digital Delay/ Pulse Generator“ der Firma Stanford Research System Inc. bewerkstelligt. Dieser ist für die zeitlich korrekte Ansteuerung von a) der Blitzlampe und Pockelszelle des Nd:YAG Pumplasers SpitLight 600 der Firma Innolas, b) des Öffnungspulses der Überschalldüse und c) des Integrators, verantwortlich.

Der zweite Teil zur Signalauswertung ist ein System aus zwei Mess-Rechnern und Integratoren des Typs „Model SR250/ SRS Gated Integrator & Boxcar Averager“ der Firma Stanford Research Systems Inc. . Die Messrechner sind für die korrekte Ansteuerung und Wellenlängenüberwachung des Farbstofflasers vom Typ Hyperdye 500 der Firma Lumonics, der von der Firma Sirah modifiziert wurde, sowie für die Datenaufzeichnung verantwortlich.

Als Pumplaser der Farbstofflaser Hyperdye 500 der Firma Lumonics dient der erwähnte Nd:YAG-Laser des Typs SpitLight 600 der Firma Innolas. Die Farbstofflaser werden mit der 2. bzw. 3. harmonischen des Nd:YAG's gepumpt (je nach verwendetem Farbstoff und gewünschter Wellenlänge). Die Wellenlängen der Farbstofflaser wird softwaregestützt von Messrechner 1 durchgestimmt und danach nochmals verdoppelt. Die Kalibration der Wellenlängen wurde mit einem Wavemeter des Typs LSA-L der Firma HighFinesse durchgeführt und die korrekte softwareseitige Ansteuerung der Wellenlänge überprüft. Die Wellenlängen wurden keiner Vakuumkorrektur unterzogen. Die Verdopplung wird durch ein von Dirk Nolting entwickeltem Programm des zweiten Messrechners überwacht. Dieser liest eine Quadrantendiode aus und stellt den Winkel des Verdopplerkristalls nach, sobald Messrechner 1 eine neue Wellenlänge durch verkippen des Gitters im Farbstofflaser ansteuert.

Kommt es durch den Farbstofflaser bei der REMPI- und e-REMPI-Spektroskopie zu einer Ionisation der Probenmoleküle, wird dies vom Detektor erfasst, dessen Signal in die Integratoren eingekoppelt wird. Bei der Fluoreszenzanregungsspektroskopie wird sinngemäß das elektrische Signal des Photomultipliers des Typs R3823 der Firma Hamamatsu, erzeugt durch Fluoreszenzlicht, in die Integratoren eingekoppelt.

Die Integratoren stellen das Herzstück der Signalverarbeitung dar, da sie es ermöglichen kurzfristig anliegende elektronische Signale zu integrieren und diese dann verstärkt als analoge Gleichspannung auszugeben. Die Raffinesse ist, dass die Signalaufzeichnung *gated* erfolgt, d.h. dass sowohl die Position des Zeitabschnittes, als auch die Breite in der ein Signal zur Kenntnis genommen werden soll, frei wählbar ist. Dies ist sehr von Vorteil, da man sich auch aus einer Fülle von Signalen nur die herauspicken kann, die für die gewählte Methode wirkliche Relevanz haben. Alle anderen Signale werden ignoriert. Dies ermöglicht es z.B. bei der REMPI-Spektroskopie nur das Massensignal auszuwerten, welches der Muttermasse oder dem Dimer entspricht.

Das zeitlich selektierte aufintegrierte Signal wird von Messrechner 1 für die jeweilige Wellenlänge ausgelesen, am Bildschirm dargestellt und ausgewertet.

4 Molekulare Systeme

Eine aus der OLED-Technologie bekannte Strategie ist es, die Chromophore vereinzelt in Polymere einzubauen und mit anderen Untereinheiten zu copolymerisieren. So wird das Hindernis umgangen, dass viele Fluorophore zwar sehr effizient als Einzelmolekül in Lösung fluoreszieren, aber in einem organischen homogenen Festkörper, der nur aus Einheiten des Chromophors besteht, keine Fluoreszenz mehr aufweisen.

Um den Effekten, die im Festkörper vorherrschen zunächst zu entkommen, wurde der Fokus innerhalb der Arbeit auf die Spektroskopie von Mono- und Dimeren mittels der „Resonanzverstärkten Multiphotonen-Photoelektronenspektroskopie“ in der Gasphase gelegt.

Als molekulare Systeme wurden das tricyclische aromatische System des Fluorens ($C_{13}H_{10}$, 166,22 g/mol) und die heterocyclischen tricyclischen aromatischen Systeme des Carbazols ($C_{13}H_9N$, 167,21 g/mol) und Dibenzofurans ($C_{13}H_8O$, 168,19 g/mol) untersucht, welche isoelektronisch sind. Zusätzlich bietet die strukturelle Ähnlichkeit der Moleküle und der Vergleich der Spektren die Möglichkeit auch ohne theoretische Rechnungen klare Unterschiede und/ oder Tendenzen zu erkennen.

Die photophysikalischen und physikalischen Eigenschaften der Moleküle, schienen dabei vielversprechend zu sein:

Fluoren (FLU), Carbazol (CAR) und Dibenzofuran (DBF) weisen in dieser Reihenfolge eine Fluoreszenzquantenausbeute von 0,89; 0,64 und 0,67 [NLNW06] sowie einen Dampfdruck von $1,24 \cdot 10^{-5}$ bar [MM23]; $2,25 \cdot 10^{-7}$ bar [SN23] bzw. $7,40 \cdot 10^{-7}$ bar [MM23]; und $2,84 \cdot 10^{-6}$ bar [LSKN02] bei Raumtemperatur auf.

Damit sind sie thermisch leicht in die Gasphase zu überführen und für die Methode der Fluoreszenzanregungsspektroskopie aufgrund ihrer Quantenausbeute gut geeignet. Ferner müssen aufgrund der in meiner Arbeit verwendeten Lasersystemen die Lebensdauern τ der involvierten S_1 -Zustände (vgl. Kapitel 2.6.2) mindestens im Bereich von 10 - 20 ns liegen, was etwa der Pulsbreite des Lasers entspricht. Die Lebensdauern liegen, unter Beachtung der oben eingeführten Reihenfolge, bei $\tau = 15,6$ ns; 29,4 ns und 14,8 ns [AJP86a, AJP86b]. Dies bot eine hervorragende Ausgangslage für die „Resonanzverstärkte Multiphotonen-Photoelektronenspektroskopie“ sowie auch für die spektroskopischen Methoden der massenselektiven REMPI- und e-REMPI-Spektroskopie. Mit den literaturbekannten Ionisierungsenergien (vgl. Tabelle 4.1) war auch bekannt, dass die Ionisation mit den in dieser Arbeit verwendeten Lasersystemen durch eine 2-Photonenabsorption erfolgreich durchgeführt werden kann.

Die Strukturen der tricyclischen Systeme lassen sich von Biphenyl ableiten, indem eine zusätzliche, je nach Molekül unterschiedliche, Verbrückung der Benzolringe eingebaut wird und so ein mittlerer Ring neu entsteht. Diese Brücke kann man auch als Störstelle des ansonsten durchkonjugierten tricyclischen Systems sehen.

Im einfachsten Falle des Fluorens, ist die zusätzliche Verbrückung des Biphenyls eine Methylen (CH_2)-Gruppe und bildet so den mittleren Cyclopentadienring des tricyclischen Systems aus. Fluoren gehört daher zu der Gruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Die Namensgebung des Fluorens geht auf seine starken fluoreszierenden Eigenschaften zurück. Ersetzt man die CH_2 -Gruppe des mittleren Rings im Fluoren durch eine Amino (NH)-Gruppe, so erhält man das Carbazol, mit Pyrrol als mittleren Ring. Wird die CH_2 -Gruppe durch ein O-Atom ersetzt, resultiert daraus das Dibenzofuran, bei dem, wie es der Name schon andeutet, Furan den mittleren Ring bildet.

Die Strukturformeln der Moleküle sind in Abbildung 4.1 aufgezeigt.

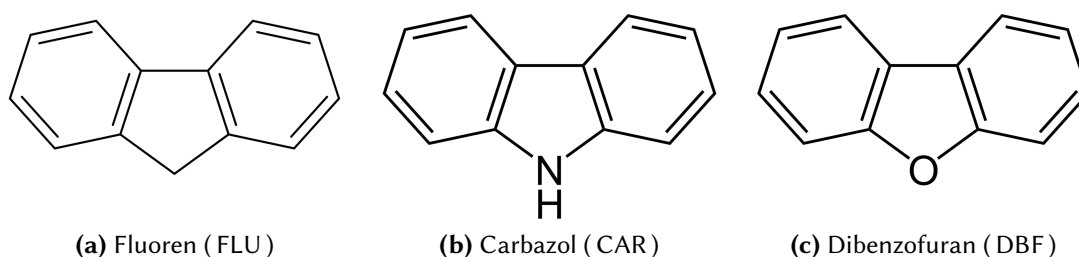


Abbildung 4.1: Darstellung der Strukturformeln des Fluorens, Carbazols und Dibenzofurans.

Das Motiv der Störstelle wird auch in einer wissenschaftlichen Veröffentlichung von Yi *et al.* [YAVP06] aufgegriffen. Durch eine rotationsaufgelöste Fluoreszenzanregungsspektroskopie konnten die Autoren eine unterschiedliche Richtung des Übergangsdipols im S_1 -Zustand des Carbazols und Dibenzofurans im Vergleich zu Fluoren identifizieren.

Während bei Fluoren das Übergangsmoment in Richtung der langen Molekülachse zeigt und von Yi *et al.* als L_b -Zustand identifiziert wird, zeigt das Übergangsmoment bei Carbazol und Dibenzofuran in Richtung der kurzen Molekülachse und wird als L_a -Zustand identifiziert.

Die Erklärung die von Yi *et al.* [YAVP06] geliefert wird, ist die unterschiedliche Auswirkung der freien Elektronenpaare der NH -Gruppe und des O-Atoms auf die Elektronendichte innerhalb des Moleküls. Hinzu kommt jedoch, dass die Wirkung der freien Elektronenpaare unterschiedlich für das Carbazol und das Dibenzofuran zu sein scheint. Während der $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergang des Carbazols ca. 3000 cm^{-1} rot-verschoben ist im Vergleich zum 0_0^0 -Übergang des Fluorens, ist der 0_0^0 -Übergang des Dibenzofurans nur um ca. 130 cm^{-1} rot-verschoben [YAVP06].

Eine interessante Fragestellung für diese Arbeit war es also, ob der Einfluss der freien Elektronenpaare der Heteroatome im kationischen Grundzustand X stärker oder geringer als im jeweiligen neutralen Molekül ist.

Diesbezüglich nimmt für die untersuchten Moleküle die niederenergetischste symmetrische Schwingung im S_1 und die dazu korrespondierende Schwingung im Kation eine zentrale Rolle ein. Dabei handelt es sich um eine *in-plane bending* Schwingung [YAVP06] welche schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Bei der Schwingung bewegen sich beide Benzolringe einheitlich auf die 9-Position der Moleküle zu.

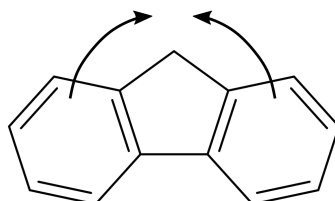


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der in-plane bending Schwingung am Beispiel des Fluorens.

Die Besonderheit dieser Schwingung ist, dass die Heteroatome in direktem Maße in diese Schwingung involviert ist. Dadurch sollten sich etwaige Einflüsse der Heteroatome, auf z.B. die Geometrie der Moleküle, in den jeweiligen elektronischen Zuständen erkennen lassen.

Aufgrund der hohen Anzahl der Schwingungen samt Obertönen und Kombinationsbanden der Moleküle im S_1 war nicht absehbar, ob die erhaltenen PE-Spektren scharfe Strukturen aufweisen und ob nicht sogar im S_1 das IVR (vgl. Kapitel 2.1.1) schon in einem Energiebereich einsetzt, der eine Auswertung der PE-Spektren unmöglich macht. Im Falle des Carbazols ist als untere Grenze für das eintretende IVR zumindest ein Wert von 900 cm^{-1} oberhalb des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergangs bekannt [AJP86a].

Alle in diesem Abschnitt genannten physikalischen, photophysikalischen Eigenschaften und spektroskopischen Parameter der drei ausgesuchten Moleküle sind nochmals in Tabelle 4.1 zusammengefasst:

Tabelle 4.1: Darstellung der in der Literatur bekannten Eigenschaften des Fluorens und dessen heteroatomaren Analogen.

Molekül	Übergangsmoment	Lebensdauer [ns]	Quantenausbeute	IE [eV]	Dampfdruck [bar]	IVR [cm^{-1}]
Fluoren	$L_b^{b,c,d}$	$15.6^{b,c}, 16.6^e, 23^h$	0.89 ^l	$7.91^a, 7.90^i$	$1,24 \cdot 10^{-5(f)}$	—
Carbazol	$L_a^{b,c,d}$	$29.4^{b,c}, 14.5^e$	0.64 ^l	7.60 ^a	$7,40 \cdot 10^{-7(f)}, 2,25 \cdot 10^{-7(g)}$	ab 900 ^b
Dibenzofuran	$L_a^{c,d}$	$14.8^{b,c,j}, 7.6^e$	0.67 ^l	$8.09^a, 8.11^k$	$2,84 \cdot 10^{-6(h)}$	—

a:[RKKG78], b:[AJP86a], c:[AJP86b], d:[YAVP06], e:[AVYP09], f:[MM23], g:[SN23], h:[LSKN02], i:[ZPNK97], j:[AJP84], k:[GSN97], l:[NLNW06].

Für die in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse wurde Fluoren der Firma abcr GmbH mit einer Reinheit von 98%, Carbazol von Sigma Aldrich mit der Reinheit: *analytical standard* und Dibenzofuran von TCI Chemicals mit einer Reinheit von >98% verwendet.

5 Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Promotion war es mit Hilfe der „Resonanzverstärkten Multiphotonen-Photoelektronenspektroskopie“ und den weiteren spektroskopischen Methoden Spektren der drei Moleküle FLU, CAR und DBF aufzunehmen. Mögliche Fragestellungen an diesen Molekülen sind z.B.:

- Sind Geometrieänderung durch die Anregung von $S_1 \leftarrow S_0$ und $X \leftarrow S_1$ über die jeweiligen FC-Faktoren im S_1 - und X -Zustand zu erkennen?
- Wie ist die Schwingungsenergie im Kation und was ergibt der Vergleich der Energien der Schwingungspendants im S_1 mit den Schwingungen im Kationen-Grundzustand bzgl. den MO-Überlegungen aus Kapitel 2.7?
- Ob die Zuordnungen der S_1 -Schwingungen rückwirkend durch den Vergleich der PE-Spektren bekannter Symmetrie bestätigbar oder neu bestimmbar sind?
- Gibt es aufgrund der hohen Schwingungsanzahl der Moleküle eine IVR-Ankopplungen an Hintergrundzustände, die nachweisbar ist?
- Wie wirkt sich die Änderung der 9-Position auf die Energetik und die FC-Faktoren der Moleküle aus?
- Kann durch Zusammenführen der Aussagen der einzelnen Spektroskopiemethoden möglichst viel über den S_1 - und X -Zustand gelernt werden? Dies kann zum Verständnis des Prozesses der Ausbildung des exzitonischen S_1 -Zustands in einer OLED zugute kommen, da diese elektronischen Zustände direkt involviert sind und der $X \leftarrow S_1$ -Übergang als umgekehrter Prozess der Exzitonbildung verstanden werden kann.

Dazu werden in diesem Kapitel die Messergebnisse zu den Molekülen: Fluoren, Carbazol und Dibenzofuran, die durch die in Kapitel 3 thematisierten spektroskopischen Methoden erzielt wurden, molekülweise vorgestellt, analysiert und diskutiert.

Jedes Molekülunterkapitel ist so gegliedert, dass zuerst die Ergebnisse aus der Monomerspektroskopie und im Anschluss die Ergebnisse der Dimerspektroskopie dargestellt werden.

Weiterhin möchte ich darauf hinweisen, dass alle in diesem Kapitel genannten Wellenlängen keiner Vakuumkorrektur unterzogen wurden und demnach die dadurch resultierenden Energien ebenfalls nicht.

5.1 Fluoren

5.1.1 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Fluorens

An dieser Stelle möchte ich die Ergebnisse für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Fluorens vorstellen, die durch die Methoden der Fluoreszenzanregungs- und der massenselektiven REMPI-Spektroskopie erhalten wurden. Beide Messmethoden sollten formal identische Information beinhalten. Sie wurden jedoch an unterschiedlichen Positionen des Überschallstahls mit unterschiedlichen photophysikalischen Nachweismechanismen des Moleküls durchgeführt. Die Methode des REMPI's beruhen auf einer 2 Photonen-Ionisation, während die Fluoreszenzanregung einen Einphotonen-anregungsschritt mit anschließender Abregung des Moleküls unter Aussendung eines Photons ist. Die unterschiedlichen Mechanismen könnten hilfreich sein, falls der Nachweis über die Ionisation weniger empfindlich auf eine Verkürzung der S_1 Lebensdauer bei höheren Schwingungsenergien reagiert. Für die Aufnahme der REMPI-Spektren wurde der Anregungslaser, der auch der Ionisationslaser ist, im Wellenlängenbereich von 288,5 bis 297 nm mit einer Schrittweite von 0,01 nm verfahren. Die so erhaltenen Fluoreszenzanregungs- und REMPI-Spektren, die in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 dargestellt sind, stehen in gutem Einklang zueinander und zu einem Spektrum von Amirav *et al.* [AEJ82], welches mit der Methode der Fluoreszenzanregungsspektroskopie erhalten wurde.

Bei direktem Vergleich der Spektren in Abb. 5.1 und Abb. 5.2 treten aber dennoch einige signifikante Unterschiede auf:

Zuerst fällt in Abb. 5.1 die unterschiedliche Signalstärke von Schwingungen linksseitig des 0_0^0 -Übergangs in den Spektren der beiden Spektroskopiemethoden sehr deutlich auf. Beim S_1 -Schwingungsspektrum aufgezeichnet durch die Fluoreszenzanregungsspektroskopie, bei der alle Spezies zu einem elektronischen Signal am Photomultiplier beitragen, die potentiell angeregt werden können und es zu keiner Selektion der Spezies kommt, fällt dies besonders ins Gewicht. Zu sehen ist dies anhand der Intensität des Peaks des 0_0^0 -Schwingungsüberganges des Fluoren•Ar-Clusters bei -44 cm^{-1} (vgl. Zuordnung Tab. 5.1) überproportional hoch ausgeprägt ist.

Ein weiterer Unterschied ist der wellenförmige Verlauf der Basislinie des S_1 -Schwingungsspektrums aufgezeichnet in Abb. 5.1 verglichen mit Abb. 5.2. Als Grund ist erneut das mangelnde Unterscheidungsvermögen gegenüber unerwünschten Spezies die anregbar sind zu benennen. Vermutlich tragen hier Komplexe zum Spektrum bei.

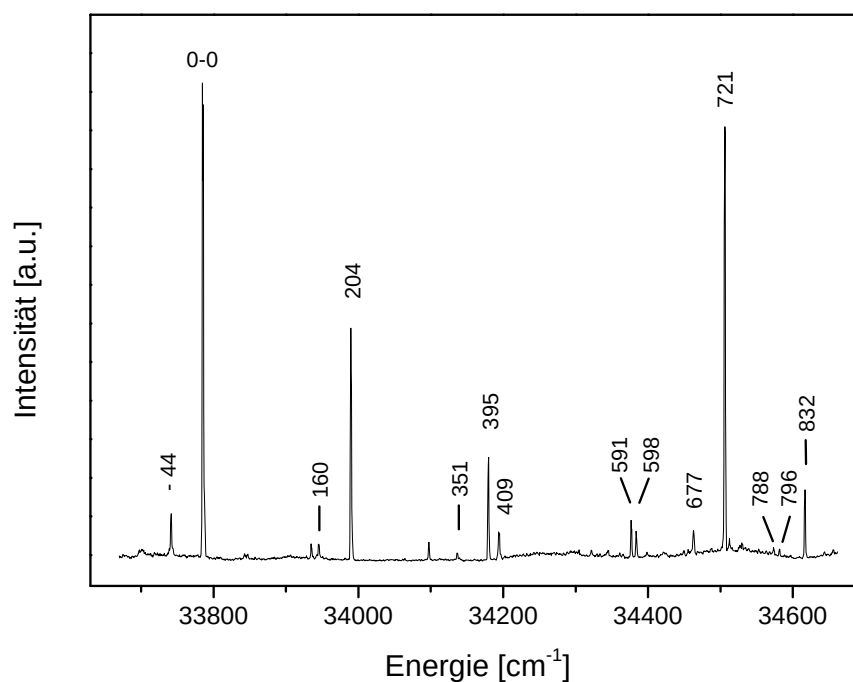


Abbildung 5.1: $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Fluoren im Energiebereich von 33670 bis 34660 cm^{-1} aufgenommen mit der Methode der Fluoreszenzanregungsspektroskopie. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: $\approx 85^\circ\text{C}$. Die Energie der S_1 -Schwingungen wird als Differenzwert zum 0_0^0 -Übergang in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Es sind nur die Schwingungen mit Energiewerten (in $[\text{cm}^{-1}]$) gekennzeichnet, die eine Übereinstimmung mit Abb. 5.2 aufweisen.

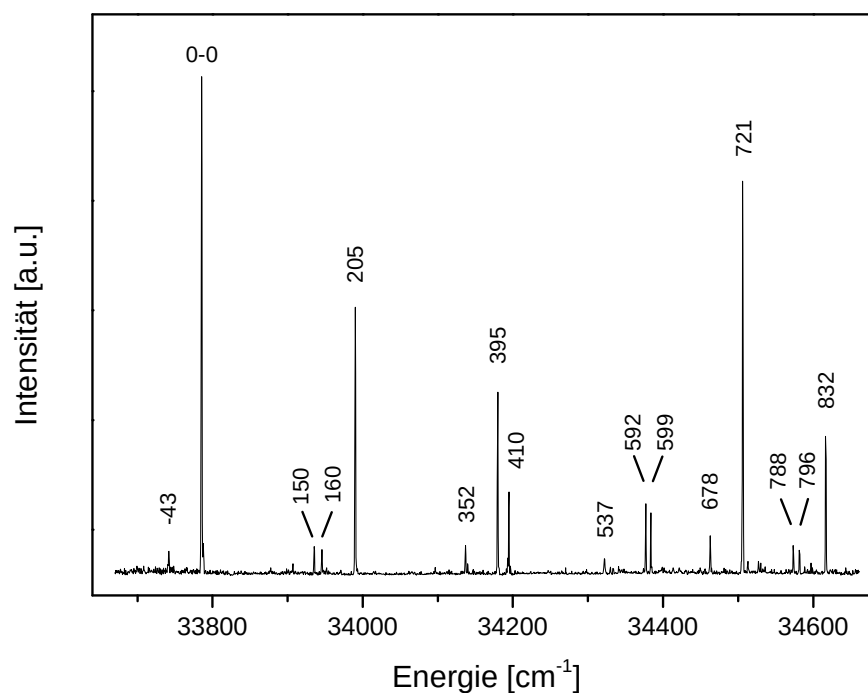


Abbildung 5.2: $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Fluoren im Energiebereich von 33670 bis 34660 cm^{-1} aufgenommen mit der Methode der massenselektiven REMPI-Spektroskopie. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 80°C . Die Energie der S_1 -Schwingungen wird als Differenzwert zum 0_0^0 -Übergang in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Die Zuordnung erfolgt in Tab. 5.1.

Es fällt ebenfalls auf, dass in den gezeigten Spektren im Bereich bis 350 cm^{-1} hinter dem 0_0^0 -Übergang unterschiedliche Schwingungen auftreten, die keine Übereinstimmung zueinander aufweisen. Dies ist eine Stärke der Verwendung der unterschiedlichen Spektroskopiemethoden, die eine gegenseitige Verifizierung der erhaltenen Signale ermöglicht. Der so zur Verfügung stehende Vergleich lässt den Schluss zu, dass diese Signale nicht von Fluoren stammen und folglich keine molekulare Eigenschaft des Fluorens sind.

Es lässt sich aber festhalten, dass bei den meisten Übergängen die Signalintensitäten der Methoden der Fluoreszenzanregungs- und REMPI-Spektroskopie miteinander weitgehend übereinstimmen. Die Erwartung wäre jedoch, dass sich die Methode der REMPI-Spektroskopie von der Fluoreszenzanregungsspektroskopie unterscheiden (vgl. Kapitel 2.6), da hier die Art des Prozesses (2 Photonenanregung vs. 1 Photonenanregung inkl. unterschiedlicher FC-Faktoren der Prozesse) ein anderer ist und für die 2 Photonenanregung die Laserintensität mit der Beziehung I^2 eingeht, also höhere Laserintensitäten zur Ionisation nötig sind. Dies könnte Unterschiede, wie in Kapitel 2.6 thematisiert wurde, in den Signalstärken verursachen, welche jedoch nicht so extrem wie befürchtet ausfallen.

In Puncto Signalintensitäten fällt auf, dass die Schwingungen bei 788 und 796 cm^{-1} im Spektrum in Abb. 5.1 ein verschwindend geringes Signal besitzen während sie in Abb. 5.2 deutlich besser herausgearbeitet sind. Eine mögliche Erklärung wäre hier, dass wegen der höheren Laserintensität bei der Anwendung von REMPI schwache Übergänge besser nachgewiesen werden können.

Obschon sich die Spektren der verschiedenen Methoden stark ähneln ist anhand des Vergleiches der Vorteil der massenselektiven REMPI-Spektroskopie nochmals klar ersichtlich.

Da die Methode der REMPI-Spektroskopie mit massenselektivem Nachweis die einzige ist, mit der die ionisierten Spezies überprüft werden können und mit Hilfe der in Kapitel 3.7 vorgestellten Integratoren nur das Ionensignal zur Signalaufzeichnung ausgewählt werden kann, welches dem Fluoren entspricht, stellt dies in diesem Fall die zuverlässigste Spektroskopiemethode der $S_1 \leftarrow S_0$ Schwingungsübergänge dar. Deshalb erfolgt die Zuordnung der erhaltenen Schwingungen anhand dieser Methode (Abb. 5.2). Was die Intensitäten betrifft, würde man sich lieber auf die Fluoreszenzanregungsspektroskopie verlassen. Bei der REMPI-Methode mit Massennachweis muss man wegen der höheren Laserintensität mit Sättigungseffekten rechnen. Dadurch vergrößert sich das Verhältnis von schwachen zu starken Übergängen.

Die Bedingungen für die Überschallexpansion und damit die Zusammensetzung des Überschallstrahls wurden durch die in Kapitel 3.5 vorgestellten Variationsmöglichkeiten bestmöglich für den Nachweis des Monomers eingestellt. Das zugehörige Massenspektrum ist in Abbildung 5.3

dargestellt. Das Massenspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von 295,99 nm aufgezeichnet. Das Zeitfenster (vgl. Kapitel 3.7) zur Aufzeichnung des massenselektiven REMPI-Spektrums wurde über das Ionensignal des Fluorens ($166,2\text{ m/z}$) gelegt.

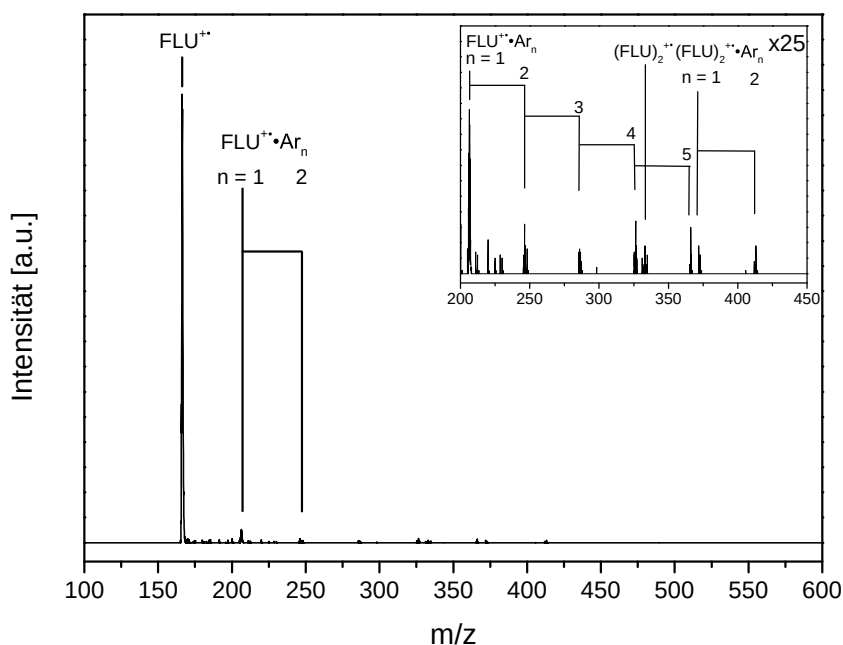


Abbildung 5.3: Massenspektrum erhalten durch $(1+1)$ -Ionisation über den S_1 -Origin des Fluorens. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 80 °C. Anregungswellenlänge: 295,99 nm. Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2; Fluoren + Ar: 206,2; Fluoren + 2 Ar: 246,2. Erst bei 25-facher Vergrößerung (*inset*) werden größere Fluoren•Ar-Cluster sichtbar: Fluoren + 3 Ar: 286,2; Fluoren + 4 Ar: 326,2; Fluoren-Dimer: 332,4; Fluoren + 5 Ar: 366,2; Fluoren-Dimer + Ar: 372,4; Fluoren-Dimer + 2 Ar: 412,4.

Die Zuordnung der durch die massenselektive REMPI-Spektroskopie erhaltenen S_1 -Schwingungen kann Tabelle 5.1 entnommen werden. Die Tabelle ist folgendermaßen aufgeteilt:

- Spalte 1 beinhaltet die auftretenden Schwingungsenergien, deren Energie als Differenz zum $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergang des Fluorens in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben ist.
- Spalte 2 beinhaltet die Zuordnung bzw. Symmetrien der Schwingungen, welche aus Vergleichsdaten der Quellen: [AEJ82] [AJP86a] [LEJ83] [BZ69] [ZPNK97] erfolgte.
- Spalte 3 beinhaltet die literaturbekannten (s.o.) Schwingungen, deren Energie ebenfalls als Differenzwert dargestellt ist.
- Spalte 4 beinhalten die Zuordnung der Symmetrien der Schwingungen, die in den gekennzeichneten Quellen erfolgte.

Tabelle 5.1: Zuordnung der Schwingungen des S_1 des Fluorens und Vergleich mit Literaturdaten.

Übergang Experimentell $\Delta v = v - v_{0-0}[cm^{-1}]$	Zuordnung dieser Arbeit	Literatur $\Delta v = v - v_{0-0}[cm^{-1}]$	Symmetrie
-43	FLU•Ar	c,e	—
0	Origin	—	—
150	?	—	—
160	FLU•Ar	c	—
205	a_1	$208^{a,c}, 209^b, 210^d$	$a_1^{a,b,c,d}$
352	FLU•Ar	—	—
395	a_1	$398^b, 399^d, 408^{a,c}$	$a_1^{a,b,c,d}$
410	$2 \times 205, a_1$	$2 \times 208^{a,c}, 2 \times 209^b, 2 \times 210^d$	—
537	?	—	—
592	b_2	$602^{a,c}, 601^d$	$b_2^{a,c,d}$
599	$205 + 395, a_1$	$598^b, 210 + 399^d, 208 + 408^{a,c}$	$—^{a,c,d}, b_2^b$
678	FLU•Ar	c	—
721	a_1	$725^{b,d}, 728^{a,c}$	$a_1^{a,b,c,d}$
788	$2 \times 395, a_1$	—	—
796	$592 + 205, b_2$	—	—
832	a_1	$834^d, 837^b$	$a_1^{b,d}$

a:[AEJ82], b:[AJP86a], c:[LEJ83], d:[BZ69], e:[ZPNK97]

Der $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Schwingungsübergang des REMPI-Spektrums von Fluoren (Abb. 5.2) liegt bei 33785 cm^{-1} welcher mit dem Literaturwert von 33784 cm^{-1} [AJP86a], [AEJ82] hervorragend übereinstimmt. Umgerechnet in Elektronenvolt entspricht dies einer Energie von 4189 meV, welches die Lage des S_1 in der Gasphase beschreibt. Dies steht auch in einem zufriedenstellenden Verhältnis zu den Messungen der Bachelorarbeit von D. Wilms, der die S_1 -Energie des Fluorens mit einem Gasphasen-UV/Vis-Spektrometer mit einer Schlitzbreite von 1 nm ($\mp 14\text{ meV}$ im gemessenen Energiebereich) auf 4175 meV beziffert hat [Wil16].

Die Normalschwingungen mit a_1 -Symmetrie liegen $205, 395, 721$ und 832 cm^{-1} hinter dem 0_0^0 -Übergang. Dies steht ebenfalls in gutem Einklang mit der Zuordnung der in Tabelle 5.1 genannten Quellen.

Die im Spektrum auftretenden Übergänge bei 410 cm^{-1} und 788 cm^{-1} über dem S_1 -Origin lassen sich den Obertönen der Normalschwingungen mit der Energie von 205 cm^{-1} und 395 cm^{-1} zuordnen.

Im Wellenzahlbereich von $590 - 600\text{ cm}^{-1}$ liegen nun zwei Übergänge sehr dicht beieinander, die zusätzlich nahezu identische Signalstärken aufweisen. Die von mir gewählte Zuordnung weist der Schwingung mit der Energie von 592 cm^{-1} eine Normalschwingung mit b_2 -Symmetrie und

der Übergang bei 599 cm^{-1} eine Kombinationsbande aus den Normalschwingungen von $205 + 395\text{ cm}^{-1}$ zu.

Damit schließe ich mich der Zuordnung der Übergänge von Amirav *et al.* [AEJ82] an, die als erste zwei getrennte Schwingungen im Wellenzahlbereich von $590 - 600\text{ cm}^{-1}$ gefunden haben. Deren Zuordnung weist ebenfalls der zum Origin näher liegenden Schwingung eine Normalschwingung mit b_2 -Symmetrie zu, gefolgt von einer Kombinationsbande mit a_1 -Symmetrie.

Ferner ist die Kombinationsbande $205 + 395\text{ cm}^{-1}$ lediglich 1 cm^{-1} von der Schwingung bei 599 cm^{-1} entfernt, was zu einer hervorragenden Übereinstimmung führt. Die Schwingungsbande bei 592 cm^{-1} kann so einer Normalschwingung mit b_2 -Symmetrie zugeordnet werden, welche in der Literatur [AJP86a, AJP86b] als Folge einer Herzberg-Teller-Kopplung charakterisiert wird.

Eine weitere Kombinationsbande stellt die Schwingung bei 796 cm^{-1} dar, welche die Kombination der Normalschwingungen $205 + 592\text{ cm}^{-1}$ darstellt. Die Abweichung liegt hier ebenfalls bei nur 1 cm^{-1} .

Die Übergänge bei $-43, 160, 352$ und 678 cm^{-1} können aufgrund der Systematik, dass sie in etwa 43 cm^{-1} vor der darauf folgenden Grundschwingung mit a_1 -Symmetrie liegen, Fluoren•Ar-Clustern zugeordnet werden. Trotz der sehr kleinen Ionensignalen der auftretenden Fluoren•Argon-Cluster im Massenspektrum (vgl. Abb. 5.3) und der Massenselektion, treten Schwingungen dieser Spezies im massenselektiven REMPI-Spektrum des Fluorens erneut auf (vgl. Tab. 5.1). Das ist irritierend da seitens der Messelektronik das *gate* über dem Massen-/ Flugzeitbereich von Fluoren liegt. Sie rühren daher, dass die Fluoren•Ar-Cluster nach der Ionisation zerfallen und das entstehende Fragment (Fluoren) die korrekte Flugzeit aufweist, um als Fluoren erfasst zu werden. Ein 3 Photonenschritt ist hier als wahrscheinlich zu erachten, da er genug Energie hätte, um Argon von den Fluoren•Ar-Clustern abdissoziieren zu lassen. Die Dissoziationsenergie des Argon im S_1 des Fluoren•Ar-Clusters liegt im Bereich zwischen 410 und 593 cm^{-1} [ZPNK97]. Dies hätte vermieden werden können, wenn a) die Laserintensität reduziert worden wäre oder b) die Anregung mit zwei Photonen unterschiedlicher Frequenz – mit der Nebenbedingung $E_{h\nu_1} < E_{h\nu_2}$ – durchgeführt worden wäre. Durch einen geringeren Energieeintrag in die Fluoren•Ar-Cluster bei der Ionisation käme es zu keinem Zerfall der Cluster und die den Clustern zugeordneten Signale würden ausbleiben. Dies würde aber bedeuten, dass beide Laser so gescannt werden müssten, dass die Summe ihrer Energien zu jedem Zeitpunkt konstant sind. Das würde aber starke Konsequenzen für die Intensitäten der $S_1 \leftarrow S_0$ -REMPI-Spektren bedeuten, da man im Kation die im S_1 -Zustand als Resonanz benutzten Schwingungen gar nicht erreichen könnte. Dieses Konzept wurde auch verworfen, weil die FC-Faktoren der Fluoren•Ar-Cluster dieses Vorgehen vermutlich erschwe-

ren. Da nicht bekannt ist, in welche S_1 -Schwingung des Fluoren•Ar-Clusters resonant angeregt wird, kann nicht abgeschätzt werden, wie viel weniger Energie nötig wäre, um den Zerfall des Clusters zu unterbinden. Des Weiteren muss die Energie der zwei Photonen für Fluoren selbst immer die Bedingung erfüllen oberhalb des Ionisierungspotentials zu sein. Auch um diesem Fehler vorzubeugen, wurde auf ein Experiment mit Photonen unterschiedlicher Frequenz, also auf eine $(1+1')$ -Anregung (vgl. Abb. 2.10) an dieser Stelle verzichtet.

Die Schwingungsübergänge mit der Energie von 150 und 537 cm^{-1} ließen sich keiner bekannten Schwingung zuordnen und wurden deshalb in Tabelle 5.1 mit einem Fragezeichen: “?” versehen. Da keine theoretischen Rechnungen über die Schwingungen des Fluorens bekannt sind, wären etwaige Vorschläge höchst spekulativ und werden deshalb nicht unterbreitet.

5.1.2 Tendenzen einiger relativer FC-Faktoren für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang

Obwohl nicht alle höheren Quanten der beobachteten Normalschwingungen in dem REMPI-Spektrum vermessen wurden und auch nicht alle Normalschwingung des Fluorens im Bereich bis 850 cm^{-1} hinter dem Origin auftauchen, können aus den beobachteten Normalschwingungen und deren Obertönen innerhalb des gemessenen Energiebereiches des REMPI-Spektrums (vgl. Abb. 5.2) wenigstens für einige Schwingungen die relativen FC-Faktoren abgeschätzt werden, oder zumindest eine Tendenz angegeben werden.

Jede Normalschwingung benötigt im Franck-Condon-Schema ihr eigenes Übergangsdiagramm (vgl. Kapitel 2.2) mit ihrer eigenen Normalkoordinate. Die FC-Faktoren gelten demnach immer nur für die betrachtete Koordinate, also für die jeweils spezifische Normalschwingung. Da nur für die ersten vier Normalschwingungen im S_1 mit a_1 -Symmetrie des Fluorens mehrere Quantenzustände gefunden wurden, werden somit lediglich vier Schwingungen der $3N - 6 = 63$ Schwingungen behandelt.

Die Auftragung geschieht, indem die Signalstärken der einzelnen Normalschwingungen mit a_1 -Symmetrie und deren Oberton (falls vermessen) relativ zum 0_0^0 -Übergang aufgetragen werden. In den Säulendiagrammen ist auf der x-Achse die Anzahl der enthaltenen Schwingungsquanten gekennzeichnet. Bei $v = 0$ ist immer der 0_0^0 -Übergang als Relation aufgetragen, bei $v = 1$ enthält die betrachtete Normalschwingung einen Quant und bei $v = 2$ wird der erste Oberton der Normalschwingung besetzt, womit die betrachte Normalschwingung mit zwei Quanten besetzt ist. Anhand dieser Auftragung lässt sich keine Aussage über die Diagonalität des FC-Faktors treffen, da in diesem Fall die Anregung immer aus dem schwingungsgeköhlten Grundzustand heraus stattfand und somit keine Schwingungen des Grundzustands für die Analyse der FC-Faktoren zur Verfügung standen. Dementsprechend sind die unten aufgeführten Werte als Übergangs-

wahrscheinlichkeiten aus dem S_0 -Grundzustand zu verstehen.

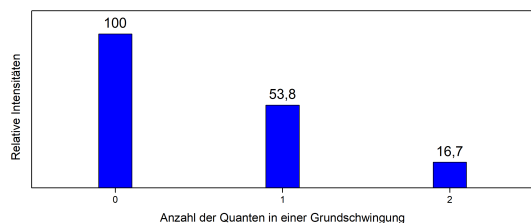


Abbildung 5.4: Intensitäten der ersten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 205 cm^{-1} und deren Obertönen. Weitere Erklärung siehe Text.

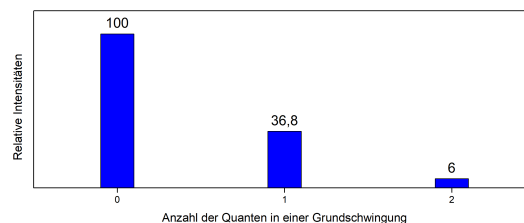


Abbildung 5.5: Intensitäten der zweiten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 395 cm^{-1} und deren Oberton. Weitere Erklärung siehe Text.

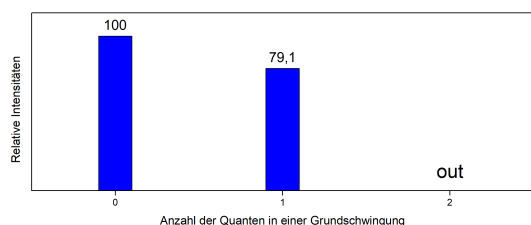


Abbildung 5.6: Intensitäten der dritten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 721 cm^{-1} . Weitere Erklärung siehe Text.

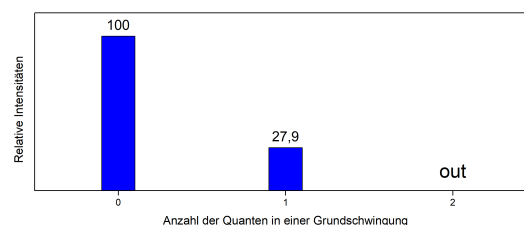


Abbildung 5.7: Intensitäten der vierten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 832 cm^{-1} . Weitere Erklärung siehe Text.

Normalschwingung bei 205 cm^{-1}

Die Schwingung mit der Relativenergie von 205 cm^{-1} ist gemäß der Zuordnung aus Kapitel 5.1.1 die Normalschwingung mit der niedrigsten Schwingungsfrequenz mit a_1 -Symmetrie. Ihr Oberton bei 410 cm^{-1} konnte ebenfalls spektroskopiert werden. Die relative Signalstärke zu den Quantenzahlen $v=0,1,2$ ist in Abbildung 5.4 in einem Säulendiagramm dargestellt. Die relative Intensität des Übergangs zu $v=1$ beträgt $\approx 54\%$ zum dargestellten 0_0^0 -Übergang. Vergleicht man mit diesem Wert die Intensität des ersten Obertons, so ist dieser nicht nochmals um die Hälfte kleiner als die Normalschwingung, sondern weist lediglich eine Signalstärke von knapp unter einem Drittel relativ zur Normalschwingung auf. Dieser Trend weist auf eine moderate Abnahme der FC-Faktoren hin. Die These wird dadurch gestützt, dass der zweite Oberton ($v=3$) im REMPI-Spektrum nicht sichtbar war, obwohl er im gemessenen Energiebereich läge.

Normalschwingung bei 395 cm^{-1}

Die Intensitäten der zweiten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (Relativenergie: 395 cm^{-1}) und deren erster Oberton sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 5.4 fällt auf, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten schneller kleiner werden. Während die Intensität der Normalschwingung relativ zum 0_0^0 -Übergang mit $\approx 36\%$ knapp oberhalb eines Drittels liegt, hat der erste Oberton lediglich eine Intensität von einem Sechstel relativ zur Normalschwingung und die Abnahme ist somit deutlich nichtlinear. Der hier betrachteten Schwingung hat Yi *et al.* einer *in-plane breathing* Mode zugeordnet [YAVP06]. Diese Interpretation würde dafür sprechen, dass die Geometrien des S_0 - und S_1 -Zustands in dieser Schwingung in gewissem Maße unterschiedlich sind und das Ergebnis der abnehmenden Übergangswahrscheinlichkeiten stützen.

Normalschwingung bei 721 cm^{-1}

In Abbildung 5.6 ist die Intensität der dritten a_1 -Normalschwingung aufgetragen. Da der erste Oberton dieser Schwingung außerhalb des spektroskopierten Energiebereiches liegt, war dessen Messung nicht möglich. Deshalb wurde die Intensität des Obertons auf "out" (für *out of range*) gesetzt. Eine Prognose ist demnach für diese Schwingung nur in begrenztem Maße gegeben. Was jedoch deutlich auffällt ist, dass diese Schwingung ($\nu=1$) eine sehr hohe Signalstärke von 80 % relativ zum 0_0^0 -Übergang aufweist und somit die höchste überhaupt verglichen mit den anderen hier aufgeführten Schwingungen darstellt. Obwohl kein Oberton als Referenz vorhanden ist, ist dies ein deutlich abweichendes Muster der bisherigen Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Prognose wäre, dass selbst bei einem ähnlich starken Abfall der Intensitäten, wie beim ersten Oberton der Schwingung bei 395 cm^{-1} von einem Sechstel, der erste Oberton der 721 cm^{-1} Schwingungen immer noch eine relative Intensität von rund 13 % aufweist.

Normalschwingung bei 832 cm^{-1}

Auch bei der vierten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie liegt aufgrund des spektroskopierten Energiebereiches der Oberton außerhalb. Wie Abbildung 5.7 zu entnehmen ist, hat diese Normalschwingung mit grob einem Viertel Intensität relativ zum 0_0^0 -Übergang die geringste Übergangswahrscheinlichkeit der spektroskopierten a_1 -Normalschwingungen. Für diese Schwingung liegt leider keine Zuordnung vor; das Verhalten der Übergangswahrscheinlichkeit ähnelt aber am ehesten dem der Schwingung von 395 cm^{-1} . Deshalb wäre auch hier eine kleine Geometrieänderung naheliegend.

Der direkte Vergleich der Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigt nochmals deutlich dass die Überlegungen aus Kapitel 2.7 bzgl. der MO's deutlich komplexer ist, als dort dargestellt. In der Betrachtung der

MO's wurde die Elektronenkonfiguration der elektronisch angeregten Zustände und deren grobe Auswirkung auf die Bindigkeit des Moleküls und seinen Geometrien beleuchtet. Dies war jedoch eine sehr allgemeine Betrachtung für die elektronisch angeregten Zustände die nicht erklärt, wie sie sich die Anregung auf die Energie spezieller Schwingungen auswirkt. Wie in Kapitel 2.1 hingewiesen, gibt es im Falle des Fluorens in jedem elektronischen Zustand 63 Schwingungen und Kernkoordinaten die alle unterschiedliche Auswirkungen auf die Geometrie des Fluorens nehmen. Da die elektronischen Wellenfunktionen lokale Dichteschwankungen besitzen, werden manche Bindungen verstärkt und andere geschwächt. Gute Aussagen kann man nur treffen, wenn man die FC-Faktoren von allen oder vielen Normalschwingungen messen kann.

Jede Schwingung und Reaktionskoordinate hat somit ihren eigenen FC-Faktor. Die Schwächung und Verstärkung von Bindungen (vgl. Kapitel 2.7) betrifft jede Schwingungsbewegung anders und ist von Normalkoordinate zu Normalkoordinate verschieden.

5.1.3 Spektroskopie des kationischen Grundzustands des Fluorens

In diesem Abschnitt möchte ich die Ergebnisse vorstellen, die mit Hilfe der REMPI-PES für das Fluoren aufgenommen wurden. Für diese Art der Spektroskopie wurde, wie bereits in Kap. 3.3 erwähnt, über die jeweiligen in der massenselektiven REMPI-Spektroskopie relevanten S_1 -Schwingungen resonant ionisiert. Dazu wurde zuerst mit der Methode des e-REMPI's die jeweiligen Schwingungen des ersten angeregten Singulett-Zustands S_1 nochmals um die Region des erwarteten Übergangs – in der Regel 20 cm^{-1} vor und hinter dem Übergang – vermessen. Dieses Vorgehen dient zur Verifizierung der exakten Lage der Übergänge und zur Optimierung der anderen Parameter für die REMPI-PES. Sobald dieser Vorgang abgeschlossen ist, ist durch die Wegnahme der Spannung für die e-REMPI-Methode und anschließender Erdung des Moduls für Photoelektronen (vgl. Abb. 3.2) sofort der Betriebszustand für die REMPI-PES hergestellt. Die Bedingungen (Trärgas, Druck, Düsentemperatur) für die Aufnahme der REMPI-PE-Spektren sind somit perfekt identisch zu den Bedingungen der massenselektiven REMPI-Spektroskopie. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass auch die Zusammensetzung des geproben Bereichs des Überschallstrahls, der durch die jeweiligen Massenspektren die vor jeder REMPI Messung verifiziert werden, identisch ist.

Die PE-Spektren von Fluoren wurden vermessen, indem zwei Photonen unterschiedlicher Wellenlänge für die Ionisation benutzt wurden. Der Ionisationslaser (Laser 2) wurde festfrequent mit einer Wellenlänge von 324,6205 nm eingestrahlt, während der Anregungslaser auf die Wellenlänge des vorher durch e-REMPI ermittelnden S_1 -Schwingungsübergangs gestellt wurde. Mit Abschwächen geeigneter optischer Dichte wurde der Anregungslaser in dem Maße abgeschwächt, dass er zum aufgezeichneten Signal keinen Beitrag liefert, sondern nur der Ionisationslaser Elektronen aus Fluoren herauslöst. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurde durch dieses Vorgehen die Überschussenergie der Elektronen so gewählt, dass sie mit der „magnetische Flasche“ am besten abgestimmt waren und in dem Zeitbereich mit der besten Auflösung detektiert werden können.

Die Fragestellung für diese Messungen ist, ob die im S_1 spektroskopierten Schwingungen auch im kationischen Grundzustand wiederzufinden sind, ob sich die Frequenzen stark verändern und wie die Geometrieveränderung die FC-Faktoren beeinflussen.

Folgend werden die Spektren, die über die Ionisation der jeweiligen Schwingungen erhalten wurden, vorgestellt und miteinander in Bezug gesetzt.

An dieser Stelle möchte ich nochmals ausdrücklich an die ungewöhnliche Peakform erinnern, dessen Ursprung in Kapitel 3.2 abgehandelt wird.

Ionisation über den 0_0^0 -Übergang und die S_1 -Schwingungen bei 205 und 410 cm^{-1}

Im folgenden wird das $X \leftarrow S_1$ Übergangsspektrum dargestellt, welches erhalten wird, wenn über den schwingungslosen S_1 -Zustand des Fluorens ionisiert wird.

Es war eine der Fragestellungen für diese Messungen, ob die PE-Spektren über die Mitglieder der Progression der symmetrischen niederfrequenten Atemmode, bei der Ionisation vom S_1 -Zustand aus, im kationischen Grundzustand mit der gleichen Quantenzahl der intensivste Übergang ist. Das Spektrum in Abbildung 5.8 zeigt, dass der schwingungslose Grundzustand des Kations sehr stark angeregt wird und wenig Population in höhere Schwingungen hinein geht.

In Abbildung 5.9 ist über die erste S_1 a_1 -Normalschwingung des Fluorens (205 cm^{-1}) ins Kation angeregt worden, und in Abbildung 5.10 ist das PE-Spektrum dargestellt, welches erhalten wird, sobald über den ersten Oberton der S_1 -Normalschwingung ionisiert wird.

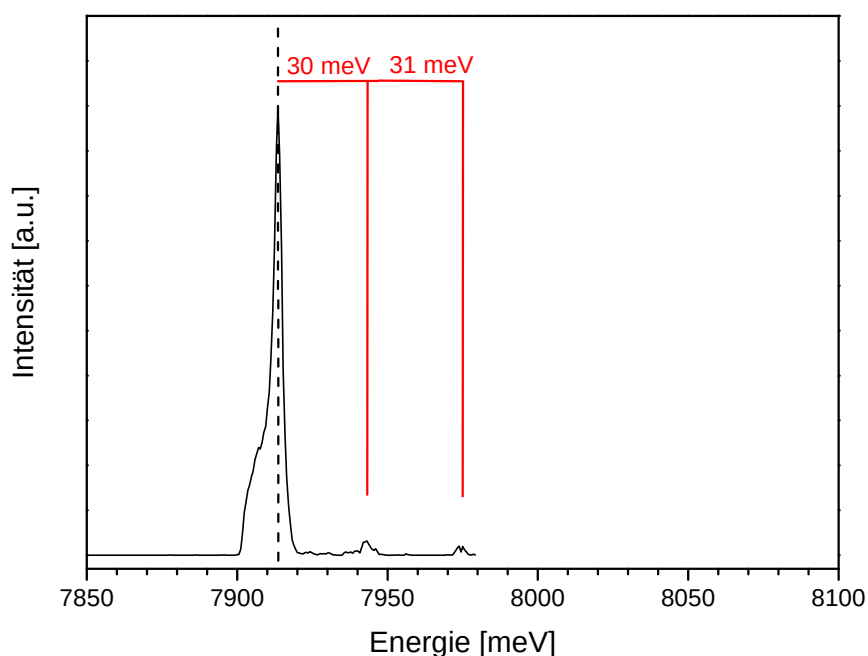


Abbildung 5.8: PE-Spektrum ionisiert über den 0_0^0 -Übergang des S_1 von Fluoren. Peakpositionen: 7913; 7943; 7974 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an.

In Abb. 5.8 kann das IP direkt anhand des im PE-Spektrum auftretenden ersten Peaks identifiziert werden, welcher dem schwingungslosen kationischen Grundzustand X zuzuweisen ist. Das IP steht mit einer Absolutenergie von 7913 meV, mit einer Messungenauigkeit von ± 10 meV (vgl. Kapitel 2.7), in guter Übereinstimmung zu einem Literaturwert von 7,91 eV [RKKG78] und liegt mit einem weiteren Literaturwert von 7903 meV [ZPNK97], unter Berücksichtigung der erwähnten Messungenauigkeit, noch in gutem Einklang. Zu höheren Energien zeichnet sich eine schwache Progression mit Differenzenergien von 30 und 31 meV (rote Markierung) ab, deren Signale eine Energie von 7943 respektive 7974 meV aufweisen.

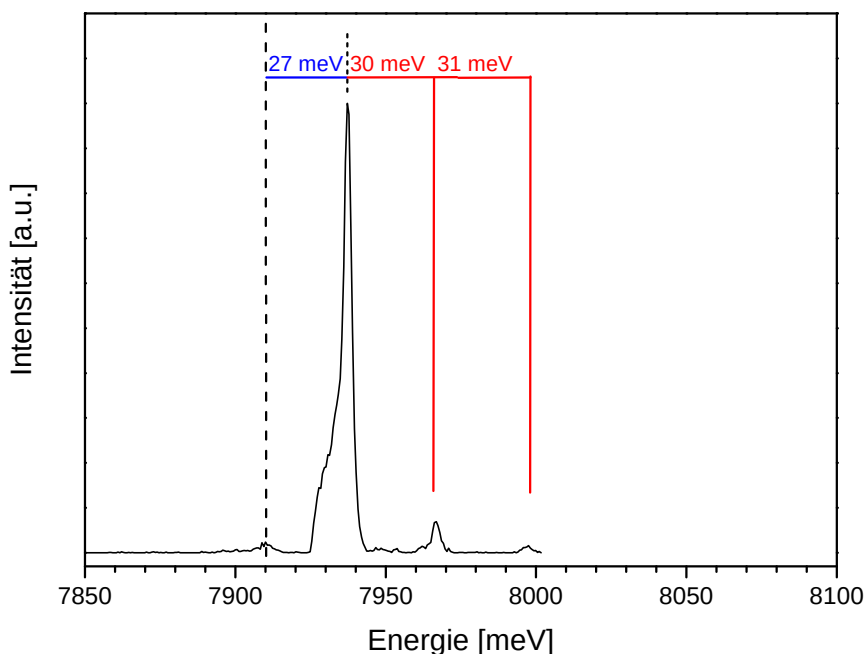


Abbildung 5.9: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 205 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7910; 7937; 7967; 7998 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Wird über die S_1 -Schwingung mit der Energie von 205 cm^{-1} in den kationischen Grundzustand angeregt, erhält man das in Abb. 5.9 gezeigte PE-Spektrum. Der kationische schwingungslose Grundzustand (also das IP), wird in dem PE-Spektrum durch eine vertikale schwarz gestrichelte Linie angedeutet und nimmt exakt den Literaturwert von 7910 meV an. Die prominenteste Schwingung in diesem Spektrum hat eine Absolutenergie von 7937 meV und liegt demzufolge 27 meV oberhalb des kationischen 0_0^0 -Übergangs. Rot markiert ist das auftretende sich fortsetzende Muster der Schwingungsprogression des Origins (vgl. Abb. 5.8) welche nahezu identische Werte von 30 und 31 meV annimmt.

In Abb. 5.10 ist das IP ebenfalls durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 7910 meV eingezeichnet. Da hier das PE-Spektrum beginnt an Intensität zu gewinnen und sich von der Nulllinie abzuheben, wäre das IP an diese Stelle zu setzen nicht abwegig, da es zusätzlich dem Literaturwert entspräche. Die erste auftretende Schwingung, weist eine Energie von 7937 meV auf und kann so der Normalschwingung von 27 meV des kationischen Grundzustands zugeordnet werden (vgl. Abb. 5.9). Somit stellt der Hauptpeak mit einer Absolutenergie von 7964 meV, womit er 54 meV oberhalb des IP's liegt, den ersten Oberton der kationischen Normalschwingung mit 27 meV dar. Dieses Muster ist durch die blauen Markierungen innerhalb des Spektrums ange-

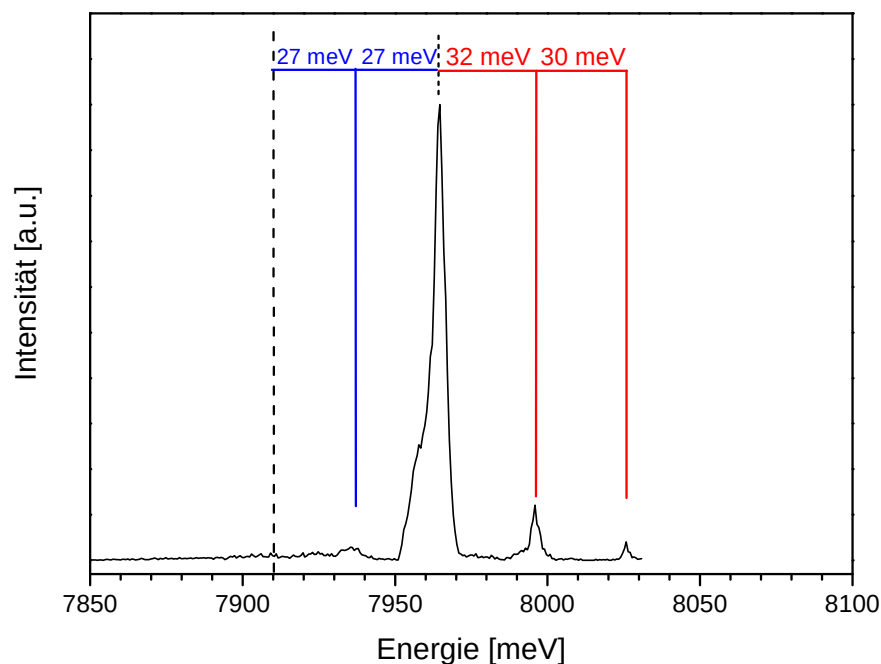


Abbildung 5.10: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 410 cm^{-1} . Peakpositionen: 7937, 7964, 7996, 8026 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

deutet und eine Fortführung der Schwingungsprogression des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs. Durch hereinlegen der Schwingungsprogression des Origins (rote Markierung) kann die Fortsetzung dieser Progression den Signalen der Energie 7996 und 8026 meV zugeordnet werden, da sie erneut in einem Abstand von ca. $31 \pm 1\text{ meV}$ zueinander liegen.

Die hier zu Grunde gelegte Progression mit der Differenzenergie von ca. 27 meV entspricht einer Energie von 218 cm^{-1} , welche erstaunliche Ähnlichkeit mit der Energie der S_1 -Schwingungsprogression aufweist. Dies entspricht den Erwartungen der MO-Überlegungen, aus Kapitel 2.7, bei der vom S_1 - zum X -Zustand eine Verschiebung der Schwingungsenergien zu höheren Werten prognostiziert wurde. Bei allen Spektren (Abb. 5.8 – 5.10) fällt auf, dass die FC-Faktoren fast vollständig diagonal sind.

Ionisation über die S_1 -Schwingungen bei 395 und 788 cm^{-1}

Für die Aufnahme der PE-Spektren, die in Abbildung 5.11 und 5.12 gezeigt sind, wurde über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie 395 cm^{-1} mit a_1 -Symmetrie und dessen Oberton bei 788 cm^{-1} ionisiert.

Das Ionisierungspotential, also der Origin des kationischen Grundzustands, der in diesem Spektrum bei 7909 meV liegt, ist in Abb. 5.11 mit einer vertikalen schwarz gestrichelten Linie gekennzeichnet. Die darauf folgende auftretende Schwingung hat eine Absolutenergie von 7960 meV

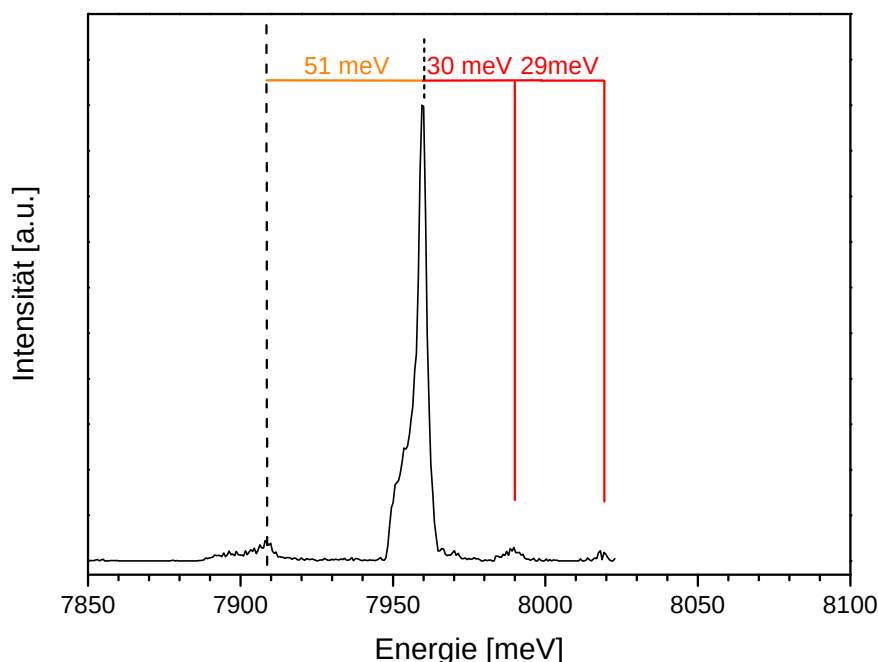


Abbildung 5.11: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 395 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7909, 7960, 7990, 8019 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

und liegt somit 51 meV oberhalb des Origins. Da keine weiteren Obertöne dieser Schwingung in dem Spektrum auftauchen, legt dies nahe, dass es sich bei der hier auftretenden Schwingung des Kations ebenfalls um die gleiche Normalschwingung handelt, wie bei der Anregung in den S_1 und sich das Muster der S_0 - S_1 -Anregung auch hier fortführt. Rot Markiert wurden hier die erneut auftretende Schwingungsprogression des Origins, die hier eine Energie von 30 und 29 meV aufweisen.

In Abb. 5.12 wird über den ersten Oberton der S_1 -Schwingung mit der S_1 -internen Energie von 395 cm^{-1} ionisiert (also 790 cm^{-1} über S_1). Das IP ist durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 7010 meV eingezeichnet. Dort liegt auch der Anstieg des PE-Spektrums, sodass dieses Vorgehen plausibel zu ist. Als erstes auftretendes Signal, welches durch die Änderung der Steigung maßgeblich auffällt, weist eine Energie von 7961 meV auf und kann so der bereits bekannten Normalschwingung von 51 meV des kationischen Grundzustands zugeordnet werden (vgl. Abb. 5.11). Somit stellt der Hauptpeak mit einer Absolutenergie von 8012 meV, womit er 102 meV oberhalb des IP's liegt, vermutlich den ersten Oberton der kationischen Normalschwingung mit 51 meV dar. Dieses Muster ist die exakte Fortführung der Schwingungsprogression, die bei der Ionisation über den $S_1 \leftarrow S_0$ -Origin-Überganges beobachtet wurde. Durch hereinlegen der Schwingungsprogression des Origins (rote Markierung) kann die Fortsetzung dieser Progressi-

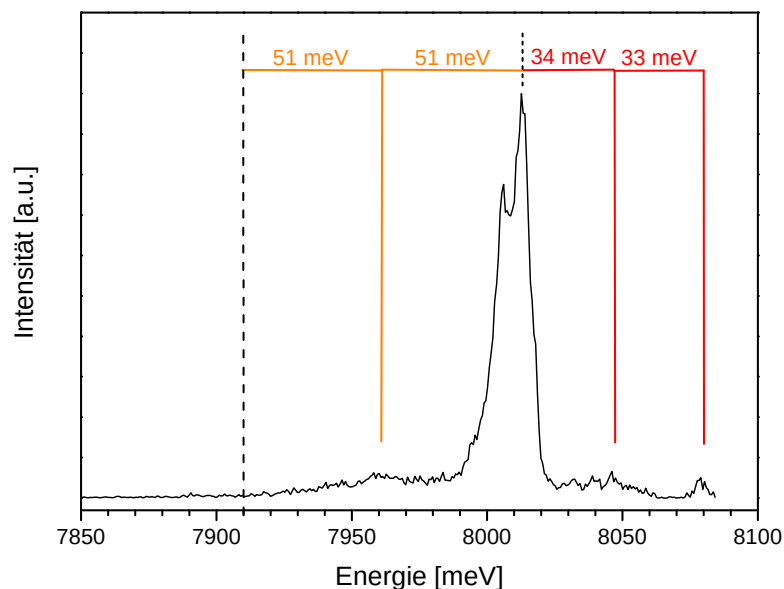


Abbildung 5.12: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 788 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7961, 8012, 8046, 8079. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

on den Signalen mit der Energie von 8046 und 8079 meV zugeordnet werden, da sie erneut in einem Abstand von $\text{ca. } 32 \pm 1\text{ meV}$ zueinander liegen.

Auffällig ist außerdem, dass der Hauptpeak eine deutliche Doppelstruktur aufweist, welches ein sicheres Indiz für eine auftretende Schwingungskopplung oder IVR im S_1 ist. Der Effekt des IVR auf das Aussehen der PE-Spektren wird aufgrund seiner größeren Prominenz und Eindeutigkeit in den PE-Spektren des Carbazols ausführlich in Kapitel 5.2.3 diskutiert.

Bildet man den Mittelwert der auftretenden Progression im Kation, so hat er die Energie von exakt 51 meV, was 411 cm^{-1} entspricht und ähnlich zur S_1 -Progression von 395 cm^{-1} ist. Auch hier ist die im Kation auftretende Schwingung erwartungsgemäß höherenergetischer als im S_1 .

Ionisation über die S_1 -Schwingungen bei 721 und 832 cm^{-1}

Im Folgenden werden die PE-Spektren dargestellt, die aufgenommen werden, wenn man über die zwei verbleibenden Normalschwingungen mit a_1 -Symmetrie (721 und 832 cm^{-1}) des S_1 des Fluorens ionisiert.

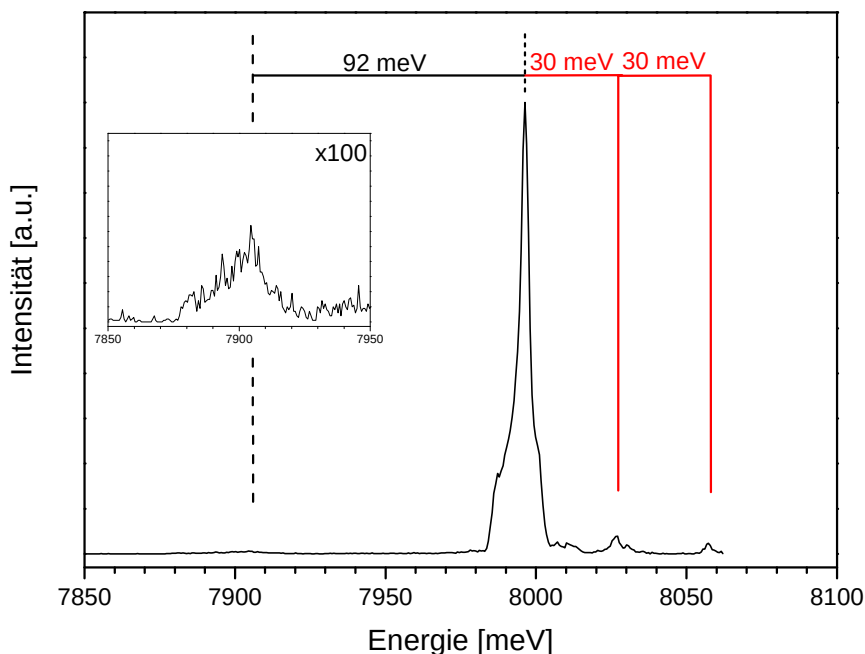


Abbildung 5.13: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 721 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7904 , 7996 , 8026 , 8056 [meV] . Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Das IP ist in Abb. 5.13 bei 100-facher Vergrößerung (*inset*) mit 7904 meV ablesbar und unterliegt der oben genannten Messungenauigkeit. Die kationische Schwingung, in die angeregt wird und die größte Signalstärke aufweist, liegt bei 7996 meV und ist damit 92 meV oberhalb des IP's. Bei einer Absolutenergie von 8026 und 8056 meV sind die bekannten Schwingungsmuster der niederenergetischen Atemmode (rote Markierung) zu erkennen, die von dem PE-Spektrum über den 0_0^0 ins Kation bekannt sind. Anregungen in niederenergetischere Grundschnwingungen des Kations sind nicht erkennbar, was für eine hohe Diagonalität der FC-Faktoren spricht (vgl. 5.1.4). Die erwähnten 92 meV entsprechen einer Energie von 742 cm^{-1} , was dafür spricht, dass das kationische Schwingungspendant zur S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 721 cm^{-1} höherenergetischer ist, was im Trend wieder den Erwartungen entspricht.

Abbildung 5.14 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit Energie von 832 cm^{-1} ionisiert wurde.

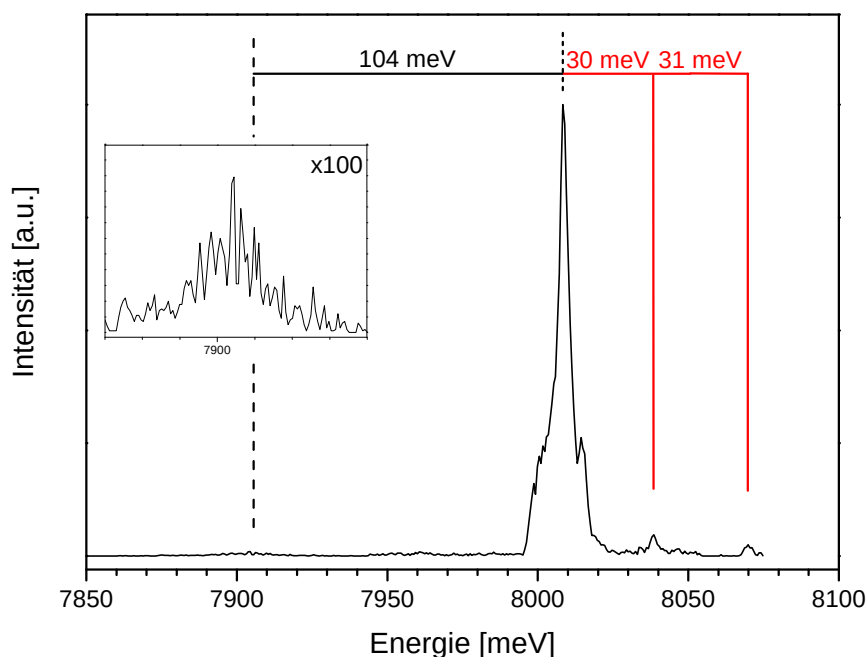


Abbildung 5.14: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 832 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7904, 8008, 8038, 8069 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Bei 100-facher Vergrößerung um den Bereich des Origins ist dieser auch hier zu erkennen, obwohl die Schwingung im Kation energetisch schon deutlich oberhalb des kationischen Grundzustands X liegt. Das IP lässt sich erneut bei einer Energie von 7904 meV ablesen. Die Schwingung in die angeregt wird mit der größten Signalstärke liegt bei einer Energie von 8008 meV und befindet sich damit 104 meV oberhalb des IP's. Da sonst keine weiteren Schwingungen mit auffallenden Intensitäten auftreten, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei erneut um eine Normalschwingung des X -Zustands handelt. Bei einer Absolutenergie von 8038 und 8069 meV sind erneut die Intensitäts- und Energiemuster der Atemmode des 0_0^0 ins Kation (rote Markierung) wieder zu erkennen. Andere Grundschwingungen lassen sich nicht erkennen, was für eine deutliche Diagonalität der FC-Faktoren spricht (vgl. 5.1.4).

Die Schwingungsenergie der Normalschwingung bezieht sich auf 104 meV (838 cm^{-1}) und liegt wieder etwas oberhalb der korrespondierenden S_1 -Schwingung (832 cm^{-1}), was erneut den qualitativen Erwartungen aus den MO-Überlegungen entspricht.

Ionisation über die S_1 -Schwingung bei 592 cm^{-1}

Das in Abb. 5.15 gezeigte PE-Spektrum wurde durch Ionisation über die Normalschwingung mit b_2 -Symmetrie des S_1 erhalten.

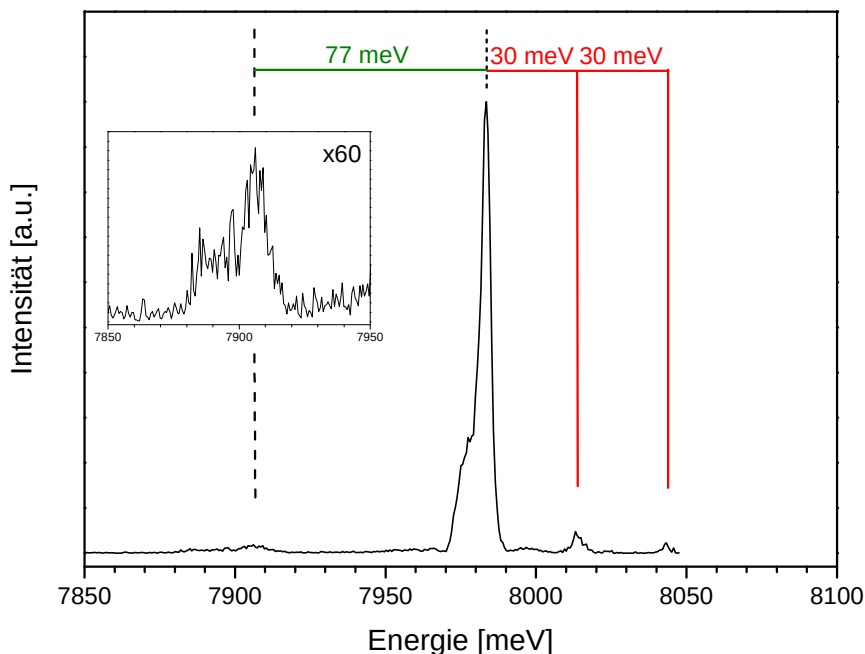


Abbildung 5.15: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 592 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7906, 7983, 8013, 8043 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Der Origin des X -Zustands ist in Abb. 5.15 nur schwach erkennbar und wurde deshalb im *inset* 60-fach vergrößert, um einen klar ausgeprägten Peak bei 7906 meV zu erkennen. Demnach wurde das IP bei 7906 eingezeichnet, was eine geringe Abweichung darstellt aber immer noch innerhalb des schon bezifferten Messfehlers liegt. Der darauffolgende größte Peak und somit die Schwingung in die hier hauptsächlich ins Kation angeregt wird, liegt bei einer Energie von 7983 meV, welcher somit 77 meV über dem IP liegt. Hinter dieser Schwingung sind Progressionen mit einer Energie von 8013 und 8043 meV zu erkennen, die wieder die Energieabstände der „Atemschwingungsprogression“ des Kations (rote Markierung) aufweisen.

Die Schwingungsenergie der Normalschwingung mit der Energie von 77 meV (621 cm^{-1}) liegt ebenfalls oberhalb des S_1 -Schwingungspendants (592 cm^{-1}), was grob den Erwartungen aus den MO-Überlegungen entspricht.

Obwohl die S_1 -Schwingung aus der ionisiert wurde in der Literatur als Herzberg-Teller-Kopplungs-Übergang charakterisiert wird, resultiert dies im kationischen Grundzustand, im Vergleich zu den anderen gezeigten PE-Spektren ionisiert über a_1 -symmetrische Schwingungen, nicht in einem ungewöhnlichen Schwingungsmuster, welches man als charakteristisches Merkmal einer S_1 -Herzberg-Teller-Schwingung deuten könnte.

Ionisation über die S_1 -Kombinationsbanden bei 599 und 796 cm^{-1}

Das in Abb. 5.16 gezeigte PE-Spektrum wurde durch Ionisation über die S_1 -Schwingung mit der relativen Energie von 599 cm^{-1} aufgezeichnet. Die S_1 -Schwingung, über die ionisiert wurde, ist eine Kombinationsbande aus den gleichen Normalschwingungen des S_1 mit den Energien von 205 und 395 cm^{-1} .

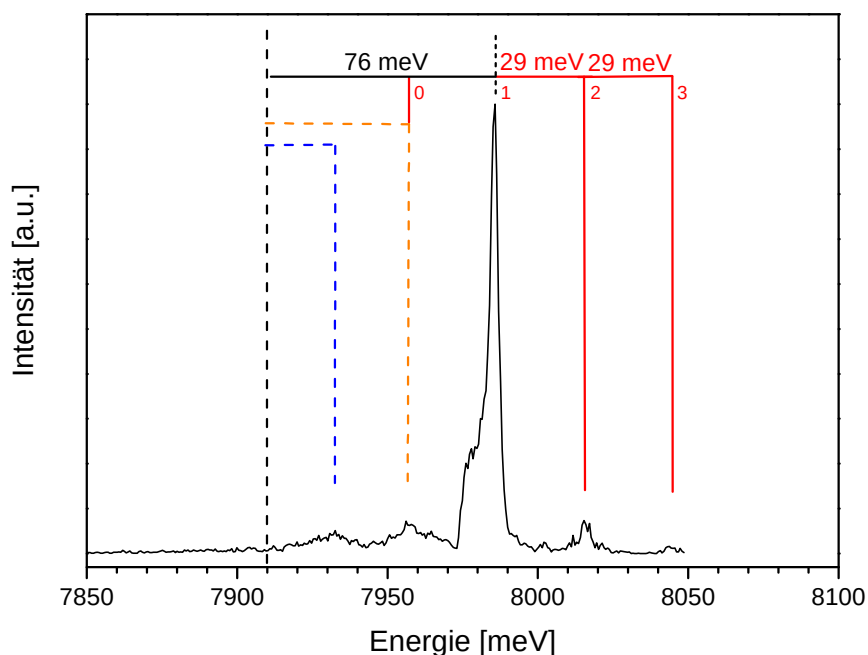


Abbildung 5.16: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 599 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7932, 7956, 7986, 8015, 8044 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Das IP ist im PE-Spektrum erneut durch eine vertikale schwarz gestrichelte Linie bei 7910 meV eingezeichnet, die den Anstieg des Spektrums trifft. Die erste auftretende schwache Schwingung hat eine Energie von 7932 meV. Mit einem Abstand zum IP von 22 meV erinnert das Signal an die erste kationischen Normalschwingung (vgl. Abb. 5.9), ist hier aber deutlich niederenergetischer, weswegen sie als Vorschlag mit einer blau gestrichelten Markierung eingezeichnet wurde. Das zweite ebenfalls schwache Signal mit der Energie von 7956 meV, welches einen Abstand zum IP von 46 meV hat, spräche für die zweite kationische Normalschwingung (vgl. Abb. 5.11), was das einzeichnen der Progression unterstützt, die auf rund 51 meV beziffert wurde (s.o.). Aufgrund der Abweichung ist sie auch hier als Vorschlag zu sehen und lediglich gestrichelt eingezeichnet. Die größte Signalintensität weist die Schwingung bei 7986 meV auf, die somit 76 meV oberhalb des Ursprungs kationischen Grundzustands liegt. Dies entspricht fast der Summe der Energien der kationischen Normalschwingungen mit den Energien von 27 meV + 51 meV = 78 meV. Dies legt

nahe, dass es sich bei der hier spektroskopierten Schwingung des kationischen Grundzustands ebenfalls, – analog zum $S_1 \leftarrow S_0$ -Schwingungsübergang – um eine Kombinationsbande handelt. Die roten Markierungen signalisieren das erneute Auftreten des schon bekannten Schwingungsmusters der Atemmode.

Die Schwingungsenergie der Kombinationsbande, welche einen Wert von 76 meV (613 cm^{-1}) hat, liegt relativ zur Kombinationsbande des S_1 (599 cm^{-1}) erneut erwartungsgemäß oberhalb.

Das in Abb. 5.17 gezeigte PE-Spektrum wurde durch Ionisation über die S_1 -Schwingung mit der relativen Energie von 796 cm^{-1} aufgezeichnet. Die S_1 -Schwingung, über die ionisiert wurde, ist eine Kombinationsbande aus den Normalschwingungen des S_1 mit den Energien von 205 und 592 cm^{-1} .

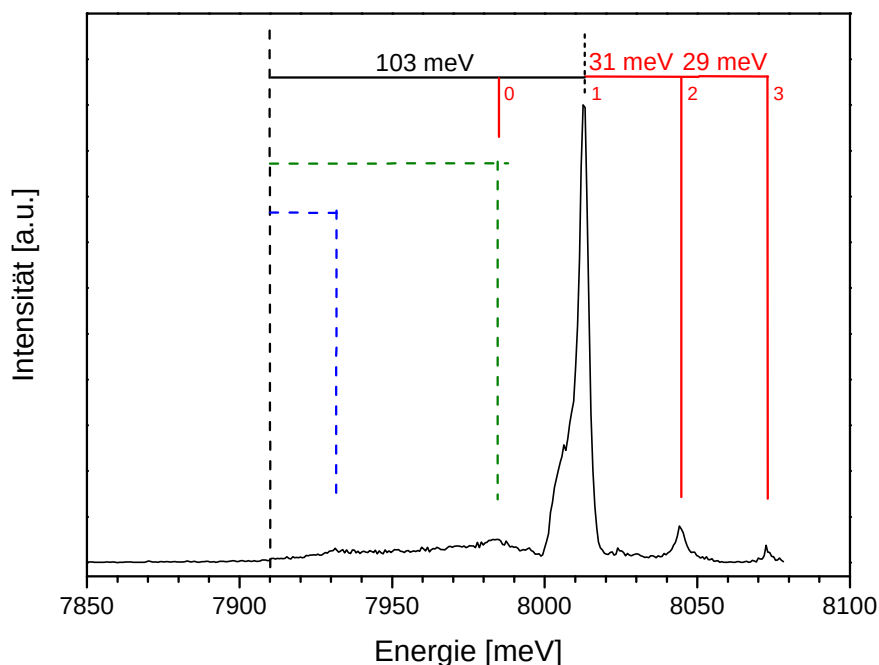


Abbildung 5.17: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 796 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7932, 7984, 8013, 8044, 8073 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Das IP ist bei 7910 meV eingezeichnet, was erneut mit dem Anstieg des Spektrums zusammenfällt. Das erste auftretende Signal, an dem sich die Steigung des PE-Spektrums ändert, liegt erneut bei 7932 meV (s.o.). Dies wäre deckungsgleich zur oben behandelten kationischen Kombinationsbande, in der ebenfalls die erste kationische Normalschwingung enthalten ist. Somit ist diese Schwingung ebenfalls als Vorschlag zu sehen und mit einer blau gestrichelter Markierung im PE-Spektrum eingezeichnet (vgl. Abb. 5.9). Das zweite Signal hat eine relative Energie von 74 meV. Dies erinnert an die Schwingung des Spektrums in Abbildung 5.15, fällt hier jedoch erneut niederenergetischer aus, weshalb sie auch hier nur orange gestrichelt eingezeichnet wurde, da auch hier eine Abweichung der Relativenergie auftritt und bei dieser Schwingung eigentlich

keine klare Peakform erkennbar ist. Der Hauptpeak liegt bei einer Energie von 8013 meV und somit 103 meV oberhalb des IP's, welcher erneuter die Progression der Atemmode (rote Markierung) zeigt. Bildet man die Summe der Energien der kationischen Schwingungen von 27 meV + 77 meV gelangt man auf eine Gesamtenergie von 104 meV, was unter Berücksichtigung des Messfehlers des Schluss zulässt, dass die Schwingung der Energie von 103 meV wahrscheinlich auch eine Kombinationsbande darstellt.

Die Schwingungsenergie der Kombinationsbande, welche einen Wert von 103 meV (831 cm^{-1}) hat, liegt relativ zur Kombinationsbande des S_1 (796 cm^{-1}) erneut den Erwartungen entsprechend oberhalb.

Als Fazit der Messungen kann man ziehen, dass es zu jeder S_1 -Schwingung des Fluorens über die ionisiert wurde, auch ein Schwingungspendant im kationischen Grundzustand gibt und dieses im PE-Spektrum deutlich das höchste Signal aufweist. Die Kationen-Schwingungsenergien sind jedoch zu höheren Werten verschoben. Dies soll folgende Tabelle nochmals verdeutlichen:

Tabelle 5.2: Vergleich der Schwingungsenergien des angeregten Singulett-Zustands S_1 und des kationischen Grundzustands X des Fluorens.

Energie S_1 -Schwingung [cm^{-1}]	Energie Schwingung Kation [cm^{-1}]	Verhältnis [%]
205	218	106
395	411	104
592	621	105
599	613	102
721	742	103
796	831	104
832	838	101

In Spalte 1 von Tabelle 5.2 sind die Energien der S_1 -Schwingungen erhalten durch die masselektive REMPI-Spektroskopie nochmals aufgetragen und werden den Energien des kationischen Grundzustands in Spalte 2, die durch die REMPI-PES erhalten werden, gegenübergestellt. In Spalte 3 wird das Verhältnis der Energien der Schwingungen des Kations in Bezug zur S_1 -Schwingung dargestellt. Anhand dieser Gegenüberstellung wird klar ersichtlich, dass alle Schwingungen des Kations in Relation höherenergetischer sind, als die des S_1 -Zustands. Die Werte, um die die Schwingungsenergien prozentual höher liegen, liegen alle in einem ähnlichen Bereich und sind somit ähnlich stark betroffen, was für eine geänderte Geometrie des Kations spricht, die alle Schwingungen in einem ähnlichen Maß beeinflusst.

Somit setzen sich die Schwingungen und ihre Progressionen und Kombinationen, die im REMPI-Spektrum erkennbar waren, auch im Kation fort, jedoch mit anderen Übergangswahrscheinlichkeiten, auf die im nächsten Unterkapitel näher eingegangen wird.

5.1.4 Betrachtungen zu FC-Faktoren für den $X \leftarrow S_1$ -Übergang

Für den $X \leftarrow S_1$ -Übergang des Fluorens konnten die FC-Faktoren der niederenergetischen Normalschwingungen, die im Bereich bis 400 cm^{-1} auftreten, abgeschätzt werden, indem die Signalintensität der PE-Spektren, resultierend aus der Ionisation der bekannten S_1 -Normalschwingungen, gegeneinander aufgetragen wurden. Da über die jeweiligen Obertöne der S_1 -Normalschwingungen auch PE-Spektren aufgezeichnet wurden, konnte die Auftragung zu einer kleinen Matrix erweitert werden.

Die Matrizen sind Abb. 5.18 und 5.19 abgebildet.

Die erste Spalte jeder Matrix stellt dar, aus welchem Quant der jeweiligen Grundschiwingung des S_1 die Ionisation ins Kation erfolgte und Zeile 1 stellt die Schwingungsquanten dar, die im kationischen Grundzustand durch Anregung ins Kation besetzt wurden. Die Intensitäten die sich daraus ergeben sind durch Kreise dargestellt, wobei die Fläche des Kreises proportional zu den in der REMPI-PES gemessenen Signalstärken ist.

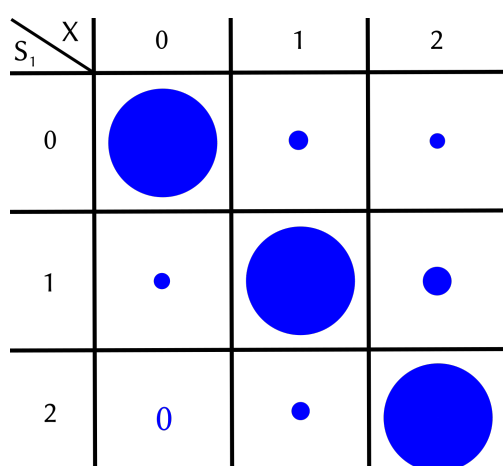


Abbildung 5.18: Abschätzung der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs für die ersten Quanten der niederenergetischen ersten beobachteten S_1 -Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (205 cm^{-1}) und der entsprechenden Schwingung im kationischen Grundzustand mit der Energie von 233 cm^{-1} .

Weitere Erklärung siehe Text.

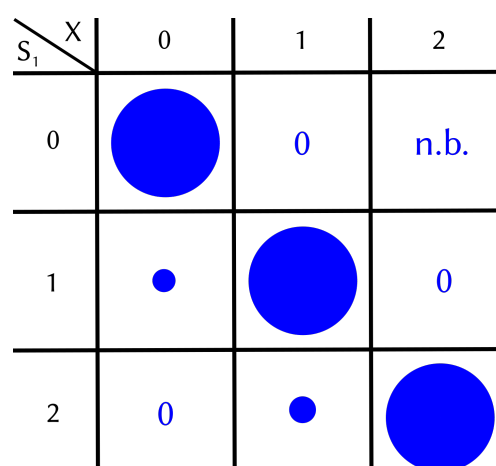


Abbildung 5.19: Abschätzung der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs für die ersten Quanten der zweiten beobachteten S_1 -Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (395 cm^{-1}) und der entsprechenden Schwingung im kationischen Grundzustand (419 cm^{-1}).

n.b.: Schwingungsquant war nicht beobachtbar. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.18 sind die Intensitäten der PE-Spektren für die Ionisation des schwingungslosen S_1 -Grundzustands (S_1 -Quant = 0), der S_1 -Schwingung mit der Energie von 205 cm^{-1} (S_1 -Quant = 1) und des Obertons (410 cm^{-1}) (S_1 -Quant = 2) aufgetragen. In Abb. 5.19 sind die Intensitäten der PE-Spektren für die Ionisation des schwingungslosen S_1 -Grundzustands (S_1 -Quant = 0), der

S_1 -Schwingung mit der Energie von 395 cm^{-1} (S_1 -Quant = 1) und des Obertons (788 cm^{-1}) (S_1 -Quant = 2) aufgetragen.

Wie den einzelnen Abbildungen entnommen werden kann, ist eine präferentielle Diagonalität der FC-Faktoren in beiden Auftragungen zu erkennen ($\nu_{S_1} \rightarrow \nu_X$). Wir halten fest: Diagonale FC-Faktoren sprechen für eine ähnliche Geometrie und einer geringen Abweichung der Kraftkonstanten der beteiligten elektronischen Zustände zueinander.

Die Diagonalität der Übergangswahrscheinlichkeiten setzt sich für höhere Quantenzustände fort: Jedes Quant einer Schwingung das im S_1 angeregt wurde weist im kationischen Grundzustand immer die maximale Signalstärke auf.

Leider waren im S_1 keine höheren Schwingungsquanten als 2 der niederfrequenten Normal-schwingungen im REMPI-Spektrum des Fluorens zugänglich. Die Aussagen gelten auch nur eingeschränkt, da für einige Schwingungen keine Obertöne beobachten wurden und manche Schwingungen des S_1 gar nicht erreicht wurden.

5.1.5 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Fluoren-Dimers

Aufgrund der in Abb. 5.3 vorhandenen Anzeichen von gebildeten Fluoren-Dimeren wurde nun durch geeignete Geräteeinstellung die Bildung von Dimeren provoziert und der Nachweis auf sie optimiert, um diese Spezies ebenfalls mit der Methode der massenselektiven REMPI-Spektroskopie zu vermessen. Um die Dimerbildung zu begünstigen, wurde innerhalb des Probenreservoirs durch Erhöhung der Temperatur der Düse auf 90°C eine höhere Fluoren-Teilchendichte im Trägergas erreicht. Sowohl das Trägergas (Argon) als auch der Gasdruck wurden dabei nicht verändert. Bei diesem Experiment wurde der *velocity slip* im *jet* ausgenutzt und der Zugriffszeitpunkt des Lasers in den hinteren Bereich des gepulsten Überschallstrahls gestellt. Bei diesen Bedingungen wurde dann wieder die Zusammensetzung des Überschallstrahls durch Massenspektren bei verschiedenen Wellenlängen getestet. Das Massenspektrum wurde dann mit der Anregungswellenlänge von $297,92\text{ nm}$, die sich als optimal für die Erzeugung von Dimeren herausstellte, aufgezeichnet. Das so erhaltene Massenspektrum und die Zuordnung der Massen ist in Abbildung 5.20 gezeigt.

Wie Abb. 5.20 zu entnehmen ist, konnte unter den oben genannten Bedingungen das Fluoren-Dimer ($(\text{FLU})_2^{+\bullet}$) als Spezies mit dem höchsten Ionensignal im Spektrum gebildet werden. Zusätzlich kann dem Massenspektrum entnommen werden, dass auch eine Vielzahl von $(\text{FLU})_2^{+\bullet} \cdot \text{Ar}_n$ -Clustern (mit $n = 1 - 6$) gebildet wurden. Die $\text{FLU}^{+\bullet} \cdot \text{Ar}_n$ -Cluster wurden durch die Ausnutzung des *velocity slips* ausgeblendet. Das Massensignal des Fluorens sollte dadurch eigentlich auch unterdrückt werden. Wahrscheinlich taucht es jedoch als Zerfallsprodukt der Multimeren und deren Ar-Clustern, bedingt durch eine 3 Photonenanregung, auf.

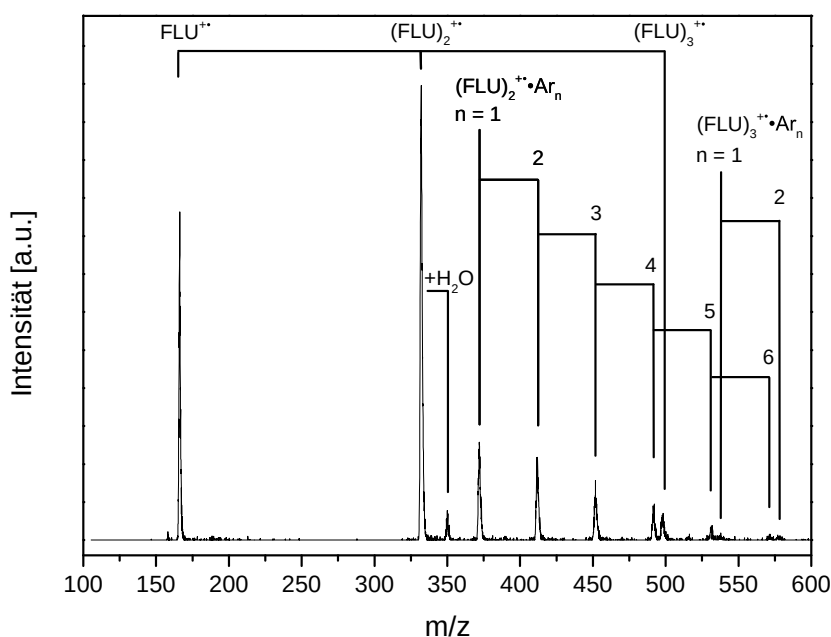


Abbildung 5.20: Massenspektrum wie es durch eine $(1+1')$ -Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Fluorens erzeugt wird. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 90 °C. Anregungswellenlänge: 297,22 nm.

Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2; Fluoren-Dimer: 332,4; Fluoren-Dimer + H₂O: 350,4; Fluoren-Dimer + Ar: 372,4; Fluoren-Dimer + 2 Ar: 412,4; Fluoren-Dimer + 3 Ar: 452,4; Fluoren-Dimer + 4 Ar: 492,4; Fluoren-Trimer: 498,6; Fluoren-Dimer + 5 Ar: 532,4; Fluoren-Trimer + Ar: 538,6; Fluoren-Dimer + 6 Ar: 572,4; Fluoren-Trimer + 2 Ar: 576,6.

Für die REMPI-Messung wurde das *gate* zur Signalaufzeichnung natürlich über das Ionensignal des Fluoren-Dimers ($332,4 \text{ m/z}$) gelegt.

Für die Aufzeichnung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerspektrums wurde ein $(1+1')$ -REMPI gefahren. Die zwei Laser unterschiedlicher Wellenlänge wurden benutzt, um der Dissoziation der Fluoren-Dimere und deren Ar-Clustern nach der Ionisation vorzubeugen. Der Ionisationslaser wurde festfrequent mit einer Wellenlänge von 323,3702 nm eingestrahlt und der Anregungslaser im Bereich von 295,93 - 299,62 nm mit einer Schrittweite von 0,01 nm gescannt.

Das so erhaltene Spektrum ist in Abb. 5.21 dargestellt.

Zunächst zeigt sich, dass das Spektrum rot verschoben im Verhältnis zum Fluoren-Monomer 0_0^0 -Übergang liegt. Der Bezugspunkt der Energien der Schwingung wurde daher auf den S_1 -Ursprung des Monomers bei einer Energie von 33785 cm^{-1} gelegt, sodass sich die Relativenergien negativ darstellen.

Mit einem Stern wurde der besagte Ursprung des Fluoren-Monomers eingezeichnet, dessen Signal hier in einen negativen Signalbereich driftet und daher in diesem Spektrum abgeschnitten wurde. Da für die Aufzeichnung des Spektrums das *gate* nicht auf dem Monomer sondern dem

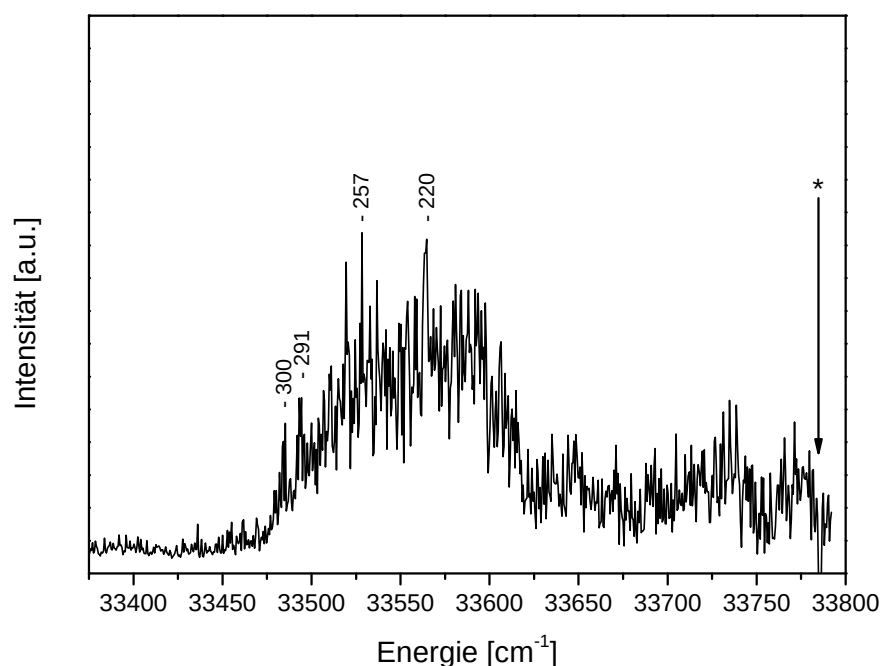


Abbildung 5.21: REMPI- S_1 -Spektrum des Fluoren-Dimers im Energiebereich von 33375 bis 33800 cm^{-1} . Die Anregung des Dimers erfolgte durch zwei Photonen unterschiedlicher Wellenlänge (siehe Text). Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 90 °C.

Stern: Position des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergangs des Fluoren-Monomers. Angedeutete Peaks: -220, -257, -291, -300 [cm^{-1}]. Weitere Erklärung siehe Text.

später ankommenden Dimer liegt, bedarf dies einer Erklärung: Wird an der Stelle des Monomer 0_0^0 -Übergangs ein sehr hohes Signal bei der Flugzeit des Monomers erzeugt, so wird die Nulllinie des nachfolgenden elektrischen Signals am *gate* für das Dimer derart stark von einem Messartefakt gestört, dass für das Dimersignal ein negatives Signal bei der Integration resultiert.

Dimerschwingungen deuten sich in diesem Spektrum bei den Energien von -220, -257, -291 und -300 cm^{-1} an, lassen jedoch aufgrund der insgesamt breiten Struktur keine Interpretation zu.

Das breite, unaufgelöste und sehr verrauschte Spektrum kommt vermutlich dadurch zustande, dass eine Vielzahl an unterschiedlichen Clustern des Dimers mit Ar-Atomen über den gesamten Energiebereich des Spektrums angeregt werden können und diese im Anschluss zerfallen und so zum Signal des Dimerspektrums beitragen, obwohl durch die $(1+1')$ -Ionisation eigentlich einem Zerfall der Fluoren-Dimere und deren Argon-Cluster vorgebeugt werden sollte. Diese Interpretation wird durch die vielen $(\text{FLU})_2^+\bullet\text{Ar}_n$ -Cluster im Massenspektrum in Abb. 5.20 unterstützt. Man beachte, dass hier nur die Ionen mit der richtigen Masse erscheinen, die nicht zerfallen sind. In diesem Falle wird durch den Zerfall der $(\text{FLU})_2^+\bullet\text{Ar}_n$ -Cluster der Massennachweis des $(\text{FLU})_2^+\bullet$ verfälscht. Dies hat seine Ursache in der starken Absenkung der Ionisationsenergie des Dimers gegenüber der Ionisationsenergie des Monomers und der Kontraktion des Dimers im Kation gegenüber dem Dimer als ein neutraler Komplex. Die bei der Ionisation des Dimer-Kerns eines

$(\text{FLU})_2^{+\bullet} \cdot \text{Ar}_n$ -Clusters eingebrachte Energie kann zum abdissoziieren von Ar-Atomen verwendet werden.

Die Ursache der starken Absenkung der Ionisationsenergie im Dimer liegt wahrscheinlich in dem in Kapitel 2.4 angesprochenen *charge resonance*-Effekt [ON92], bei dem sich die zurückbleibende positive Ladung von beiden Fluoreneinheiten geteilt wird. Der *charge resonance* (CR)-Effekt soll aufgrund seiner Relevanz für die Clusterfragmentierung nun hier nochmals behandelt werden:

Schon sehr früh wurde in Lösung [MNHHF78] und dann später auch in der Gasphase festgestellt, dass sich zwei gleiche Moleküle eine positive Ladung teilen können, in dem diese auf beide Monomereinheiten des Dimers delokalisiert wird. Die meisten Ergebnisse, die auf einen CR-Effekt hindeuten, wurden mit aromatischen Molekülen erzielt, weil diese leicht zu ionisieren sind.

Eindeutige experimentelle Befunde für einen CR-Effekt sind:

- a) Eine deutliche Absenkung der Ionisationsenergie des Dimers gegenüber dem Monomer um etwa 0,5 eV [ON92].
- b) Ein neuer Übergang im nahen IR (1200 – 900 nm) zwischen dem bindenden CR-Zustand und dem dissoziativen antibindenden CR-Zustand des CR-Dimers.
- c) Dem Nachweis der Delokalisation des Elektrons mit Hilfe Elektronenspinresonanz (ESR) [KRM00] oder neuestens dem Nachweis der Ladungs-Delokalisation durch charakteristische ladungssensitive Verschiebungen von Übergängen in funktionellen Gruppen in IR-Spektren [CMD18].

Die Existenz des CR-Effekts in positiv geladenen Dimeren gleicher Moleküle ist also außer Zweifel.

Für negative Moleküle ist bekannt, dass O_4^- diesen Effekt zeigt [LHG⁺97]. Für anionische aromatische Dimere ist der Befund des CR-Effektes noch nicht abschließend geklärt. Für größere aromatische Anionen glauben manche Autoren den CR-Effekt auch gefunden zu haben [TFM12]. Es gibt jedoch auch Autoren, die keine Indizien für einen CR-Effekt in anionischen Dimeren sehen.

Wie bereits erwähnt kann sich im Kationen-Dimer ein Elektron so schnell zwischen den positiven Ladungen der Molekül-Ionen bewegen, dass man dies nur als eine Delokalisation der positiven Ladung über beide Untereinheiten beobachten kann. Dabei bewegt sich nicht das positive Loch, sondern ein im HOMO befindliches Elektron zwischen den Molekülen. Ähnlich wie im H_2^+ kommt es, wenn sich das Elektron zwischen den Molekülen befindet, zu einer Barrierenabsenkung zwischen den einzelnen Potentialtöpfen, wodurch sich das Elektron nun auf beiden Untereinheiten delokalisieren kann und ein neuer größerer Potentialtopf entsteht. Aus dieser

Tatsache heraus sieht man, dass die Barrierenabsenkung in Radikal-Anionen von Dimeren unmöglich ist. CR in Kationen und Anionen sollten also andere CR-Mechanismen besitzen.

Im Falle der Delokalisation der Ladung, also der Erweiterung des Potentialtopfes, ist im Modell des „Teilchen im Kasten“ der „Kasten“ dann doppelt so groß und es kommt gemäß der Quantenmechanik zu einer Absenkung der Energie. Diese Absenkung liegt bei relativ kleinen aromatischen Molekülen wie Benzol [ON92] oder Naphthalin [IOMN95] bei etwa 0,5 eV.

Aus dieser einfachen Modellanschauung wird sofort ableitbar, dass der CR-Effekt mit der Größe des π -Systems des Monomers abnehmen sollte. Ist der „Kasten“ bereits groß, gewinnt man nicht mehr viel Energie durch eine weitere Delokalisation. Mit der gleichen Argumentation versteht man, dass sich in aromatischen Trimeren die Ladung nicht weiter delokalisiert, sondern auf dem Dimer bleibt [ON92]. Offensichtlich kommen sich im CR-Zustand die Moleküle auch sehr nahe, wie breite Ionisationsspektren aus dem neutralen Dimer in den Grundzustand des Dimers zeigen [BSS88]. Es scheint wegen dieser für den CR nötigen Nähe auch eine abstoßende Wirkung zwischen den Elektronen zu geben, die in den geschlossenen Schalen der beiden Moleküle sitzen. Die Nähe der Moleküle, die für ein gutes CR offensichtlich notwendig ist, kann nur dann realisiert werden, wenn der Energiegewinn des CR's die Abstoßung stark überwiegt.

Sind beide Moleküle nicht gleich, sondern besitzen ähnliche aber nicht gleiche Ionisationsenergien, so scheint dieser Effekt graduell aufzutreten: Die Ladung befindet sich bevorzugt auf dem Molekül mit dem tieferen IE, hat aber auch einen Zugang zum Molekül mit der höheren IE [MION97]. Es gilt: Je ähnlicher sich die Moleküle sind, um so besser.

Wegen der starken Kontraktion des CR-Dimers im Kation und des daraus resultierenden schlechten FC-Faktors aus dem neutralen Komplex werden bei der Ionisation bevorzugt hohe Schwingungszustände des Dimers angeregt. Beim Freiwerden der CR-Energie bei der Ionisation der vorher neutralen Dimere, können mit diesem Energieüberschuss nun Ar-Atome von den auftretenden $(\text{FLU})_2^{+\bullet}$ -Clustern nach der Ionisation abdampfen. Die resultierenden Dimere sind wegen CR stabil und fallen so in das Massenfenster des Dimers hinein, über welches das *gate* gelegt wurde.

Dieser Effekt ist offensichtlich so stark, dass das erhaltene REMPI-Spektrum mit dem stark clusternden Ar als Trägergas auf der Dimermasse völlig breit, unaufgelöst und sehr verrauscht ist.

Nur die Unterdrückung der Clusterbildung durch das Verwenden von Ne als Trägergas führte dann zu scharfen Dimer-REMPI- S_1 -Spektren.

In dieser Arbeit würde man den CR-Effekt durch die Absenkung der IE des Dimers im PE-Spektrum erkennen. Die Hoffnung war diesen Effekt auch mit der Methode der REMPI-PES zu beobachten. Leider ist es für das Photoelektronen-Experiment nicht gelungen Dimere in ausreichender Menge zu erzeugen. Dennoch glauben wir, dass der CR-Effekt in dieser Arbeit an

dieser Stelle zum Tragen kommt, wo es uns zwar gelang Fluoren-Dimere als Ionen massenselektiv nachzuweisen, aber kein scharfes REMPI-Spektrum erzielt werden konnte.

Fluoren-Dimerbildung mit Neon als Trägergas

Um die hohe Anzahl der unerwünschten $(\text{FLU})_2^+\bullet\text{Ar}_n$ -Cluster zu vermeiden, wurde ein Trägergaswechsel vollzogen und Neon als Expansionsgas verwendet, dessen Druck auf 5 bar erhöht wurde, um eine ausreichende Kühlung zu gewährleisten (vgl. Kapitel 2.5).

Neon besitzt weniger Elektronen als Argon und deshalb eine geringere Polarisierbarkeit. Gleichzeitig resultiert eine geringere intermolekulare Elektronenkorrelation. Demzufolge sollte die Bindungsenergie zwischen Neon und dem Fluoren-Dimer wesentlich kleiner und deshalb die Komplexbildung weniger stark sein.

Das durch die Änderung des Trägergases resultierende Massenspektrum, welches mit einer Anregungswellenlänge von 297,94 nm aufgezeichnet wurde, ist in Abbildung 5.22 dargestellt.

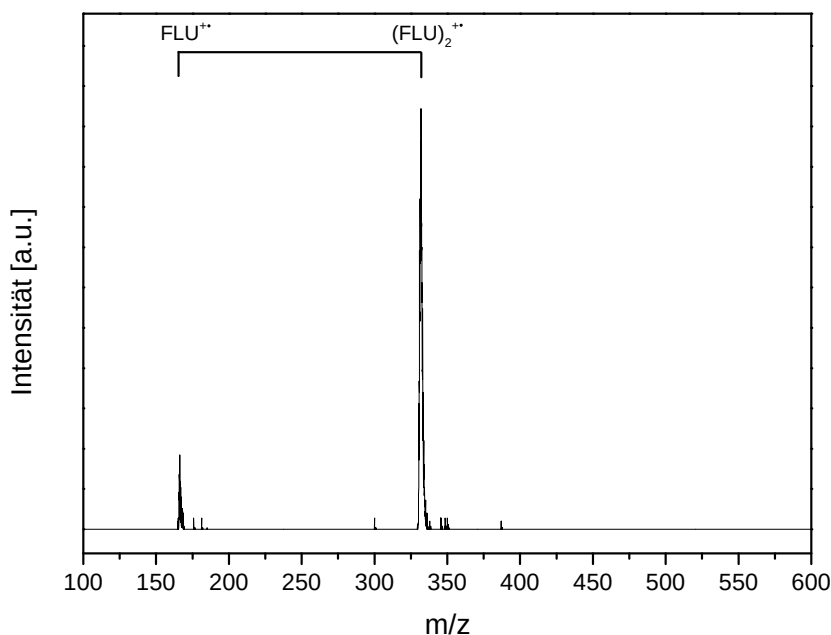


Abbildung 5.22: Massenspektrum wie es durch eine $(1+1')$ -Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Fluorens erzeugt wird. Trägergas Neon, Druck: 5 bar, Düsentemperatur: 90 °C. Anregungswellenlänge: 297,94 nm.

Man beachte, dass die Komplexbildung mit dem Trägergas erfolgreich verhindert werden konnte. Zuordnung der Massen: Fluoren: 166,2; Fluoren-Dimer: 332,4.

Wie Abbildung 5.22 zu entnehmen ist, ist die dadurch resultierende Zusammensetzung des Überschallstrahls extrem verändert und es konnten alle unerwünschten Edelgas-Cluster mit dem

Fluoren-Dimer unterbunden werden. Im Massenspektrum sind nun nur noch die Signale des Fluorens und des Fluoren-Dimers zu verzeichnen.

Dies stellt eine hervorragende Ausgangslage für die erneute Aufnahme des REMPI-Spektrums dar. Aufgrund des schon vorher bekannten Energiebereiches wurde der Anregungslaser im Bereich von 296,736 - 298,240 nm mit einer Schrittweite von 0,005 nm verfahren, während der Ionisationslaser unverändert blieb.

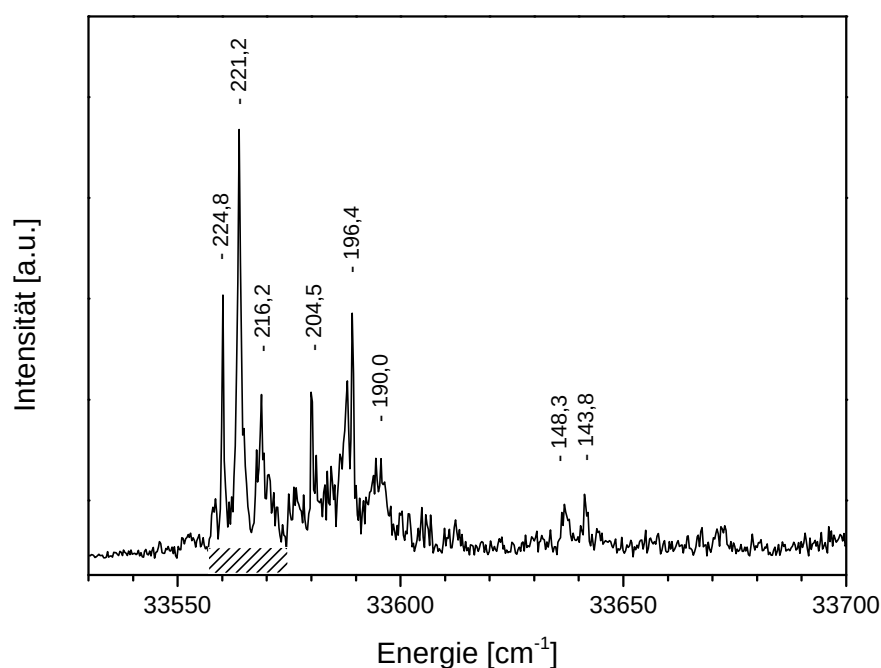


Abbildung 5.23: REMPI- S_1 -Spektrum des Fluoren-Dimers im Energiebereich von 33530 bis 33700 cm^{-1} . Die Anregung des Dimers erfolgte durch 2 Photonen unterschiedlicher Wellenlänge (siehe Text). Trägergas: Neon, Druck: 5 bar, Düsentemperatur: 90 °C. Angedeutete Peaks: [cm^{-1}]. Schraffur entspricht dem Energiebereich aus Abb. 5.24. Weitere Erklärung siehe Text.

Wie Abbildung 5.23 entnommen werden kann, gelingt mit Neon als Trägergas, trotz seiner kleinen Masse im Verhältnis zu Fluoren, immer noch eine hervorragende Kühlung innerhalb des Überschallstrahls, sodass ein strukturiertes, gut aufgelöstes REMPI- S_1 -Spektrum des Fluoren-Dimers erhalten wird. Das Spektrum ist in seiner Struktur exakt deckungsgleich zu einem Fluoreszenzanregungsspektrum von Saigusa *et al.* [SL91]. Das Spektrum von Saigusa wurde ohne Massenselektion aufgenommen und konnte nun mit der massenselektiven REMPI-Spektroskopiemethode bestätigt werden. Die Absolutposition der Übergänge in Abbildung 5.23 differiert lediglich um $0,7 \text{ cm}^{-1}$ in Bezug auf die Werte von Saigusa. Die Annahme, dass die breite Dimerstruktur im S_1 -Dimerspektrum (vgl. Abb. 5.21) maßgeblich nur von unerwünschten Fluoren•Ar-Clustern gebildet wird, hat sich bewahrheitet. Die Strategie, unerwünschte Edelgascluster zu eliminieren,

indem die Bindungsenergie zwischen Probenmolekül und Edelgas durch die Verwendung von Neon herabgesetzt wird, ist zielführend gewesen. Durch die Bildung des reinen Fluoren-Dimers wurde ein scharf strukturiertes Spektrum erhalten.

Vergleicht man die beiden aufgezeigten Spektren miteinander (s. Abb. 5.21 u. 5.23), so fällt auf, dass sich die Struktur aus dem REMPI- S_1 -Spektrum mit Argon als Trägergas über einen viel größeren Energiebereich erstreckt als es beim REMPI- S_1 -Spektrum mit Neon der Fall ist. Ferner ist das $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerspektrum welches mit Neon als Trägergas aufgezeichnet wurde rund 80 cm^{-1} blau verschoben im Vergleich zum S_1 -Dimerspektrum, welches mit Argon als Trägergas aufgezeichnet wurde.

Weiterhin weist nur eine Schwingung bei -220 cm^{-1} des REMPI- S_1 -Spektrums mit Argon eine ähnliche Energie zum REMPI- S_1 -Spektrum mit Neon auf, bei dem eine Schwingung mit der Relativenergie von $-221,2\text{ cm}^{-1}$ auftritt.

Ich schließe mich bei der Interpretation der Übergänge teilweise der Arbeit von Saigusa *et al.* [SL91] an. In der Veröffentlichung Saigusa's *et al.* werden Fluoren-Dimere, deuterierte Fluoren-Dimere und gemischte Dimere aus je einer Einheit Fluoren (h_{10} -Fluoren) und deuteriertem Fluoren (d_{10} -Fluoren) erzeugt. Saigusa *et al.* konnte durch ein *hole-burning* Experiment zeigen, dass es sich bei dem aufgezeichneten Dimerspektrum nur um Übergänge eines Konformers handelt und keine weiteren Spezies optisch aktiv sind. Ferner konnte die Saigusa *et al.* bei den gemischten Dimeren, durch die energetische Lage der Spektren, unterscheiden, ob das h_{10} -Fluoren oder das d_{10} -Fluoren angeregt wurde. Die stark schematisierte, vereinfachte Darstellung des Fluoreszenzanregungsspektrums des Dimers aus h_{10} -Fluoren und d_{10} -Fluoren, in Anlehnung an das Spektrum, welches von Saigusa *et al.* [SL91] aufgezeichnet wurde, kann Abbildung 5.24 entnommen werden.

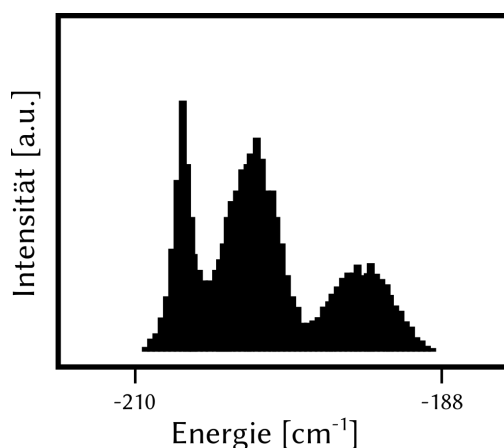


Abbildung 5.24: Stark schematisierte Darstellung des Spektrums des gemischten (h_{10} -Fluoren• d_{10} -Fluoren) Fluoren-Dimers, bei dem das h_{10} -Fluoren optisch angeregt wurde, angelehnt an Messung von Saigusa *et al.* [SL91]. Die Länge der Energieachse entspricht dem schraffierten Bereich in Abb. 5.23.

Die Dimerspektren bestehend aus den Einheiten des Fluorens und des deuterierten Fluorens weisen sehr viel komplexere Schwingungsstrukturen, als die gemischten Dimere auf, was Saigusa *et al.* als exzitonische Aufspaltung verstand.

Saigusa *et al.* interpretierten die Schwingungssignaturen des h_{10} -Fluoren-Dimers wie folgt:

- Die in der REMPI-Spektroskopie vermessenen Schwingungen stammen wegen ihren geringen Energien von der Schwingung der beiden Fluoreneinheiten gegeneinander.
- Die beiden Übergänge mit der Differenzenergie von $-224,8\text{ cm}^{-1}$ und $-221,2\text{ cm}^{-1}$, stellt die 0_0^0 -Übergänge in den S_1 -Zustand des Fluoren-Dimers dar. Hierbei handelt es sich um zwei Übergänge, da der S_1 -Zustand im Dimer aufgrund von exzitonischer Kopplung aufspaltet.
- Die von Saigusa *et al.* zugeordnete exzitonische Aufspaltung beträgt $3,6\text{ cm}^{-1}$ und hat ein Verhältnis von ca. 1:2.
- Der Übergang bei $-216,2\text{ cm}^{-1}$ ist eine weitere intermolekulare Schwingung, die auf dem Zentrum der Exzitenenkopplung aufbaut.
- Weitere Schwingungen sind bei $-204,4$, $-196,4$ und $-190,0\text{ cm}^{-1}$ zu verzeichnen, welche vermutlich intermolekularen Schwingung zuzuschreiben sind, die auf den Exzitenenursprüngen aufbauen.

Diese Interpretation wurde der Quelle [SL91] entnommen.

Ein Punkt der Interpretation erscheint mir jedoch als zumindest fragwürdig, nämlich die sehr geringe exzitonische Aufspaltung von nur $3,6\text{ cm}^{-1}$. Weitere Recherchen an dieser Stelle haben ergeben, dass den aufgeführten Schluss erstmals Wessel *et al.* in ihrer Veröffentlichung [WBH94] abgehandelt haben.

Wessel *et al.* stellten fest [WBH94]: Wenn es bei der sich hier ergebenden Übergangssignatur, die extrem niederenergetisch ist, tatsächlich um eine exzitonische Aufspaltung handeln sollte, so ist durch den Vergleich der Übergangsmuster in Abbildung 5.23 mit Abbildung 5.24 überraschend, dass die Strukturbreite im $h_{10}\bullet d_{10}$ -Heterodimer viel schmaler ist, als im h_{10} -Homodimer. Eine exzitonische Aufspaltung von $3,6\text{ cm}^{-1}$, wie von Saigusa *et al.* angegeben, erklärt das nicht. Das Spektrum des reinen h_{10} -Dimers überspannt auch grob den doppelten Energiebereich des gemischten $h_{10}\bullet d_{10}$ -Dimers, bei dem h_{10} -Fluoren angeregt wurde.

Berechnungen von Wessel *et al.* ergeben eine obere und untere exzitonische Komponente, die für die Schwingungsstrukturen des h_{10} -Fluoren-Dimers in den unten genannten Energiebereichen verantwortlich sind und sogar ineinander laufen [WBH94].

Die zwei sehr ähnlichen Schwingungsmuster liegen im Energiebereich von $-227 - -212\text{ cm}^{-1}$ und $-206 - -187\text{ cm}^{-1}$, welche den beiden exzitonischen Spektren zuzuordnen sind [WBH94].

Beachtlich an diesem Beispiel bleibt, dass es scheinbar möglich ist in sowohl die obere, als auch die untere exzitonische Komponente anzuregen, welche zusätzlich die gleiche Intensität aufweisen. Normalerweise müsste bei einer exzitonischen Aufspaltung eine der beiden resultierenden Komponenten nicht anregbar sein.

Der Grund, weshalb die Schwingungsabstände zunehmen, kann in der vermutlich starken Anharmonizität der Schwingung der Fluorenmoleküle gegeneinander gefunden werden. Die auftretenden Schwingungen können leider nicht zugeordnet werden. Die zunehmende Verbreiterung der Strukturen könnte ein Lebensdauereffekt sein, der mit steigender Schwingungsenergie zu kürzeren Lebensdauern führt.

Es kann für diese Arbeit festgehalten werden, dass die Annahme, dass das massenselektive REMPI- S_1 -Dimerspektrum durch einen Trägergaswechsel verbessert werden kann, bestätigt werden konnte und dass das $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum des Fluoren-Dimers erfolgreich aufgezeichnet wurde. Nur die Unterdrückung der Clusterbildung durch das Verwenden von Neon als Trägergas führte letztlich zu scharfen REMPI- S_1 -Dimerspektren.

Dieser Weg wurde bestritten, da die Vermessung einer exzitonischen Kopplung bzw. eines CR-Effektes im Kation des Dimers eine spannende Thematik ist. Leider konnte dieser Weg nicht eingeschlagen werden, da es sich als nicht möglich erwies das Dimerspektrum des Fluorens zu verifizieren.

Die REMPI-PES ist nicht massenselektiv. Die Speziesselektivität für das Dimer kann also nur über die Wellenlänge der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung und durch geeignete Geräteeinstellungen erzeugt werden. Eine vollständige Selektivität für das Dimer scheint auch bei perfekter Justage unmöglich.

Ein weiterer interessanter Forschungsschwerpunkt für die PES wäre die CR-Effekte im Dimer-Kation zu vermessen.

In dieser Arbeit würde man den CR-Effekt durch die Absenkung der Ionisierungsenergie des Dimers im PE-Spektrum erkennen. Die Hoffnung war natürlich eine solche Absenkung zu beobachten. Leider ist es, wie bereits erwähnt, aufgrund der fehlenden Speziesselektivität im PE-Experiment nicht gelungen Dimerspektren aufzunehmen. Dennoch glaube ich, dass der CR-Effekt in dieser Arbeit an der Stelle zum Tragen kommt, wo es mir zwar gelang Fluoren-Dimere als Ionen massenselektiv nachzuweisen, aber kein scharfes REMPI-Spektrum erzielt werden konnte.

Fluoren-Dimerbildung mit Helium als Trägergas

Angespornt durch den sehr deutlichen Unterschied der Edelgas-Clusterbildung des Fluorens bei Änderung des Trägergases, wurde auch der Wechsel zu Helium als Trägergas vollzogen, um eventuell ein noch strukturierteres S_1 -Dimerspektrum von Fluoren zu erhalten.

Es gelang mit Helium als Trägergas aber nicht Dimere zu erzeugen. Offensichtlich war die geringe Masse des Heliums und der damit einhergehende geringe Impulsübertrag bei einem Stoß, nicht in der Lage, die Masse des Monomers geeignet zu beschleunigen, sodass auch in der Schlussphase der Expansion eine Differenzgeschwindigkeit bleibt, die eine Kühlung zu sehr tiefen Temperaturen verhindert. Dementsprechend wurde keine Dimerbildung im Massenspektrum nachgewiesen, sodass die Vermessung des S_1 des Dimers nicht durchgeführt werden konnte. Aufgrund des Ausbleibens des Massensignals des Fluoren-Dimers im Massenspektrum wurde auf eine Aufnahme verzichtet.

5.2 Carbazol

5.2.1 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Carbazols

Auch Carbazol ist mit den Methoden der Fluoreszenzanregungs- (Abb. 5.25) und e-REMPI- (Abb. 5.26), sowie der massenselektiven REMPI-Spektroskopie (Abb. 5.27) untersucht worden. Für die Aufnahme der $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren wurde der Anregungslaser im Wellenlängenbereich von 315,86 bis 325,26 nm mit einer Schrittweite von 0,01 nm verfahren.

Die so erhaltenen Spektren, stehen qualitativ in guter Übereinstimmung zu einem Spektrum von Lubman *et al.* [LLD89], welches mit der Methode der REMPI-Spektroskopie erhalten wurde.

Auch hier fallen dem Betrachter bei direktem Vergleich der Spektren, die mit den unterschiedlichen spektroskopischen Methoden aufgezeichnet wurden, einige Unterschiede auf. Die Gründe dessen sind zum Teil in Kapitel 5.1.1 und 2.6 behandelt worden, und lassen sich auf die mangelnde Selektivität der Spezies in der Fluoreszenzanregungs- und e-REMPI-Spektroskopie, sowie der unterschiedlichen Anregungen (1 Photon vs. 2 Photonen, vgl. Kapitel 2.6) der Methoden selbst, zurückführen. Da beim Aufnehmen des Fluoreszenzanregungsspektrums die Laserintensitäten am niedrigsten waren, sollten die Übergangsintensitäten am besten mit den Übergangsmomenten korrelieren.

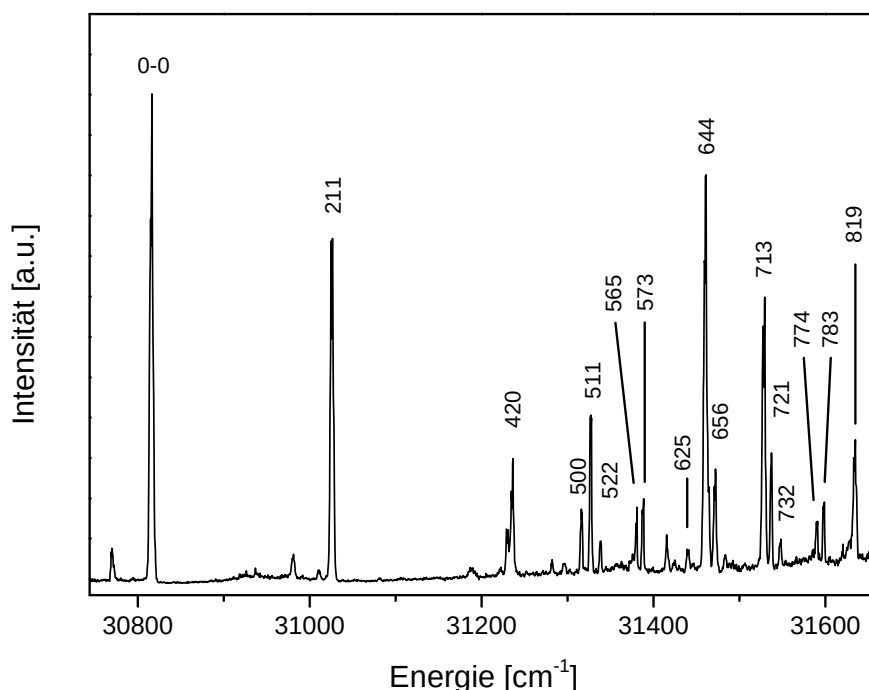


Abbildung 5.25: $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Carbazol im Energiebereich von 30745 bis 31660 cm^{-1} aufgenommen mit der Methode der Fluoreszenzanregungsspektroskopie. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 90 °C. Die Energie der S_1 -Schwingungen wird als Differenzwert zum 0_0^0 -Übergang in [cm^{-1}] angegeben. Es sind nur die Schwingungen mit Energiewerten (in [cm^{-1}]) gekennzeichnet, die eine Übereinstimmung mit Abb. 5.27 aufweisen.

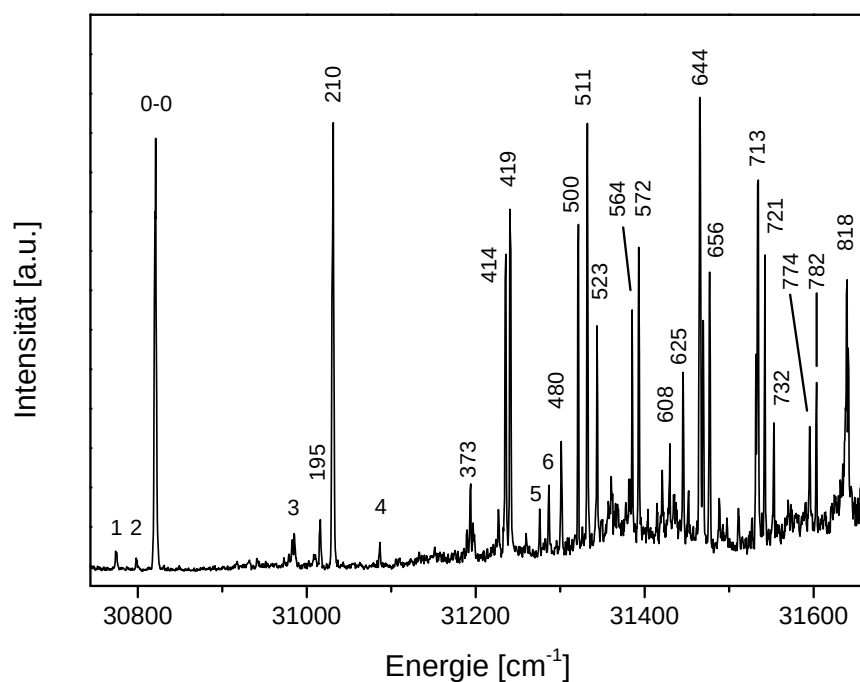


Abbildung 5.26: $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Carbazol im Energiebereich von 30745 bis 31660 cm^{-1} aufgenommen mit der Methode der Elektronen-REMPI-Spektroskopie. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 90 °C. Die Energie der S_1 -Schwingungen wird als Differenzwert zum 0_0^0 -Übergang in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Es sind nur die Schwingungen mit Energiewerten (in $[\text{cm}^{-1}]$) gekennzeichnet, die eine Übereinstimmung mit Abb. 5.27 aufweisen.

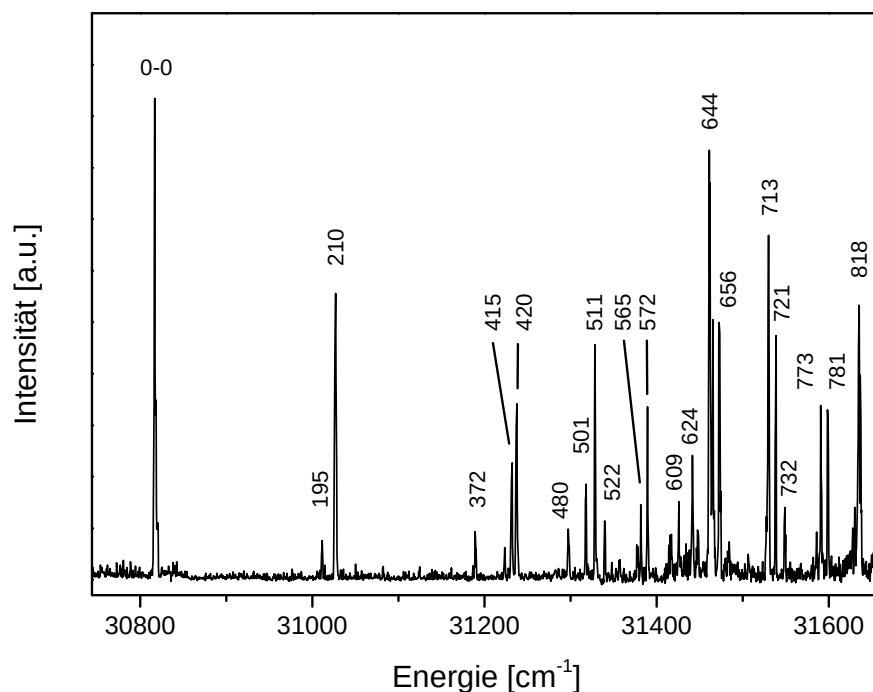


Abbildung 5.27: $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Carbazol im Energiebereich von 30745 bis 31660 cm^{-1} aufgenommen mit der Methode der massenselektiven REMPI-Spektroskopie. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 90 °C. Die Energie der S_1 -Schwingungen wird als Differenzwert zum 0_0^0 -Übergang in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Man beachte, dass nun die Übergänge 1-6 aus Abb. 5.26 fehlen. Die Zuordnung erfolgt in Tab. 5.3.

In beiden Spektren beider Methoden treten linksseitig des Origins und linksseitig von höheren vibronischen Übergängen Übergänge auf, die vermutlich Carbazol•Argon-Clustern zuzuordnen sind (in Abb. 5.26 mit 1-6 gekennzeichnet), und im Spektrum der massenselektiven REMPI-Spektroskopie (Abb. 5.27) nicht auftreten. Vergleicht man die Spektren der Methoden der Fluoreszenzanregungs- (Abb. 5.25) und e-REMPI-Spektroskopie (Abb. 5.26) weiter, so lässt sich ein Ansteigen der Basislinie schon kurz hinter der ersten beobachteten Schwingung mit der Differenzenergie von 210 cm^{-1} beobachten. Zusätzlich fällt auf, dass das Spektrum in Abbildung 5.26 ein starkes Rauschen der Nulllinie aufweist, die zusätzlich wellenförmig ansteigt. Diese Effekte sind dadurch erklärbar, dass mit voranschreitender Photonenenergie a) das Spektrum dichter wird und b) zu jedem Übergang wieder Clusterübergänge beobachtet werden, sie zu einem Untergrund des Spektrums beitragen, der somit auch kontinuierlich ansteigt.

Achtet man auf die Signalhöhe des e-REMPI-Spektrums (Abb. 5.26), so fällt zum einen auf, dass viele Übergänge identisch hohe Signale aufweisen und im Vergleich zum Fluoreszenzanregungsspektrum dessen Relation zueinander nicht stimmen. Zum anderen fällt auf, dass in Abbildung 5.26 schwächere Übergänge (vgl. Schwingungen mit Energie im Bereich 420 , 570 und 780 cm^{-1} in Abb. 5.27) überproportional starke Signale aufweisen. Weiterhin treten vor der Schwingung bei 480 cm^{-1} weitere Übergänge auf, die in der Fluoreszenzanregungs- und massenselektiven REMPI-Spektroskopie nicht auftauchen und daher nicht Carbazol zuzuordnen sind.

Ein weiterer Punkt beim Vergleich der Signalstärken zwischen Abb. 5.25 und 5.27 ist, dass bis zum Energiebereich von 644 cm^{-1} ähnliche Signalstärken und relative Intensitäten der Schwingungen zueinander zu beobachten sind, doch im Energiebereich zwischen 650 und 820 cm^{-1} die relativen Intensitäten des Fluoreszenzanregungs-Spektrums deutlich von dem des REMPI-Spektrums abweichen. Dies liegt vermutlich an der in den REMPI-Spektren verwendeten hohen Laserintensitäten, die a) in der Lage sind den neutralen S_0 während des Laserpulses zu depopulieren (Sättigungseffekt) und b) auch Zwischenzustände mit kürzeren Lebensdauern effektiv nutzen zu können.

Vergleicht man die Auflösung der gezeigten Spektren, so fällt auf, dass diese gerade bei der Methode der massenselektiven REMPI-Spektroskopie im Vergleich zur Methode der e-REMPI-Spektroskopie deutlich besser aufgelöst ist (vgl. Übergänge bei $\approx 420\text{ cm}^{-1}$ in Abb. 5.27 u. 5.26).

Es fällt ebenfalls auf, dass in den einzelnen Spektren erneut Schwingungen auftreten, die keine Übereinstimmung in den Spektren untereinander aufweisen. Durch diesen Vergleich kann aus-

geschlossen werden, dass diese Signale S_1 -Schwingungen des Carbazols entsprechen.

Der in Kapitel 5.1.1 dargestellte Sachverhalt der mangelnden Selektivität der Methoden der Fluoreszenzanregungs- und e-REMPI-Spektroskopie bestätigt sich ebenfalls für die S_1 -Schwingungsspektren des Carbazols, weshalb die Zuordnung der Schwingungen anhand der Methode der massenselektiven REMPI-Spektroskopie (Abb. 5.27) erfolgt. Die Bedingungen für die Überschallexpansion wurden gemäß den in Kapitel 3.5 vorgestellten Variationsmöglichkeiten bestmöglich so eingestellt, dass fast keine Cluster vorhanden sind. Das zugehörige Massenspektrum ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Das Massenspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von 324,50 nm aufgezeichnet. Bei diesen Geräteeinstellungen werden praktisch keine Cluster beobachtet. Das Zeitfenster (vgl. Kapitel 3.7) zur Aufzeichnung des massenselektiven REMPI-Spektrums wurde über das Ionensignal des Carbazols ($167,2 \text{ m/z}$) gelegt.

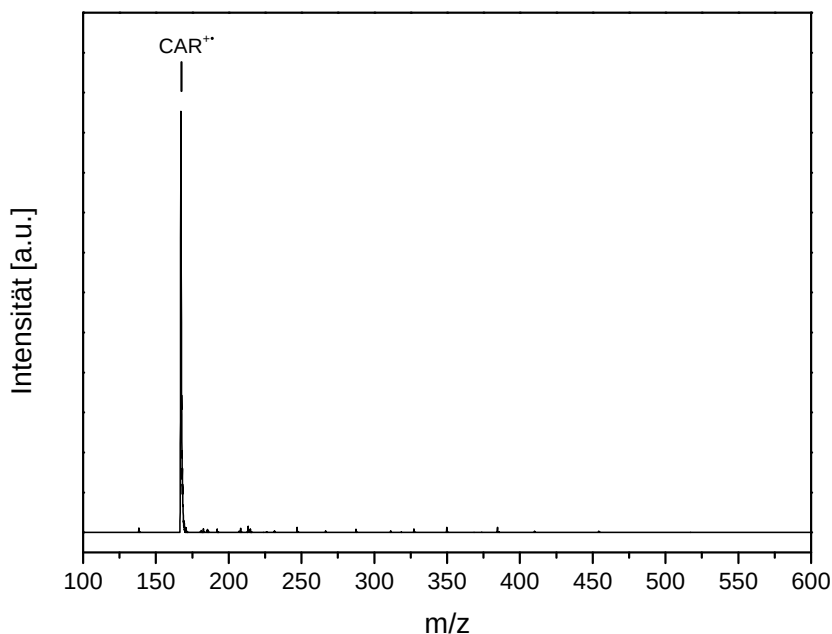


Abbildung 5.28: Massenspektrum erhalten durch (1+1)-Ionisation über den S_1 -Origin des Carbazols. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 90 °C. Anregungswellenlänge: 324,50 nm. Zuordnung der Massen: Carbazol: 167,2.

Die Zuordnung der Symmetrien der im massenselektiven REMPI- S_1 -Spektrum vermessenen Schwingungen erfolgte auf Basis einer Arbeit von N. A. Borisevich *et al.* [BPY06], die Rotationskonturen jeder einzelnen Schwingung auf ihre Symmetrie hin untersuchten, und so eindeutige Zuordnungen der Symmetrien machen konnten.

Die so erhaltene Zuordnung kann Tabelle 5.3 entnommen werden. Die Aufteilung der Tabelle ist identisch zu Tabelle 5.1.

Tabelle 5.3: Zuordnung der Schwingungen des S_1 des Carbazols und Vergleich mit Literaturdaten.

Übergang Experimentell $\Delta v = v - v_{0-0} [cm^{-1}]$	Zuordnung dieser Arbeit	Literatur $\Delta v = v - v_{0-0} [cm^{-1}]$	Symmetrie ^a
0	Origin	—	—
195	?	—	—
210	a ₁	211 ^a , 211 ^{b,c} , 203 ^d	a ₁
372	?	—	—
415	a ₁	418 ^a , 410 ^d	a ₁
420	2 x 210, a ₁	422 ^a , 2 x 211 ^{b,c} , 416 ^d	a ₁ ,
480	?	—	—
501	b ₂	503 ^a , 497 ^d ,	b ₂
511	b ₂	515 ^a , 509 ^{b,c} , 508 ^d	b ₂
522	?	518 ^d	b ₂ ^d
565	a ₁	568 ^a , 559 ^d ,	a ₁
572	b ₂	576 ^a , 566 ^{b,c} , 566 ^d	b ₂
609	?	603 ^d	—
624	210 + 415, a ₁	623 ^d	a ₁ ^d
644	a ₁	646 ^a , 644 ^{b,c} , 641 ^d	a ₁
656	a ₁	657 ^a , 652 ^d	a ₁
713	a ₁	715 ^a , 712 ^{b,c} , 707 ^d	a ₁
721	210 + 511, b ₂	723 ^a , 716 ^d	b ₂
732	(210 + 522)	723 ^d	—
773	b ₂	776 ^a , 766 ^d	b ₂
781	210 + 572, b ₂	784 ^a , 776 ^d	b ₂
818	b ₂	820 ^a , 817 ^{b,c} , 813 ^d	b ₂

a:[BPY06], b:[AJP86a], c:[AJP86b], d:[LLD89].

Dem $0_0^0 S_1 \leftarrow S_0$ Schwingungsübergang des REMPI- S_1 -Spektrums von Carbazol (Abb. 5.27) konnte eine Energie von 30817 cm^{-1} zugewiesen werden. Die vorliegenden Literaturwerte mit 30694 [AJP86a, AJP86b], 30809 [BPY06] und 30824 cm^{-1} [LLD89] für den $0_0^0 S_1 \leftarrow S_0$ Schwingungsübergang unterliegen einer gewissen Abweichung zueinander, sodass sich der von mir ermittelte Wert – mit 8 cm^{-1} oberhalb des Wertes von Borisevich und 7 cm^{-1} unterhalb von Lubman – gut einfügt.

Aufgrund der eindeutigen Zuordnung der Symmetrien der S_1 -Schwingungen aus der Arbeit von N. A. Borisevich *et al.* konnte folgenden Normalschwingungen mit einer Differenzenergie zum 0_0^0 -Übergang von $210, 415, 565, 644, 656, 713 \text{ cm}^{-1}$ eine a₁-Symmetrie zugesprochen werden. Die Differenzenergien der genannten Schwingungen weichen nur gering von den in Tabelle 5.3 genannten Quellen ab und haben somit eine gute Übereinstimmung.

Die Schwingung bei 420 cm^{-1} konnte dem ersten Oberton der Normalschwingung mit der Energie von 210 cm^{-1} zugewiesen werden, womit ich mich der Interpretation von Auty *et al.* [AJP86a, AJP86b] anschließen möchte. Weitere Indizien die für diese Zuordnung sprechen, werden in Ka-

pitel 5.2.3 aufgezeigt. Daher konnte die Schwingung mit der Energie von 415 cm^{-1} als Oberton ausgeschlossen werden und als eigenständige Normalschwingung zugeordnet werden.

Die Schwingungen bei $501, 511, 572, 773, 818\text{ cm}^{-1}$ lassen sich Normalschwingungen mit b_2 -Symmetrie zuordnen, die aufgrund von Herzberg-Teller-Kopplungen auftreten [BPY06]. Obwohl es sich um Übergänge handelt, die aus einer Kopplung (Störung) resultieren und eigentlich Übergangsverboten sind, weisen sie eine ähnliche Intensität auf wie die erlaubten Übergänge mit a_1 -Symmetrie.

Die Schwingungen bei $624, 721, 732, 781\text{ cm}^{-1}$ stellen Kombinationsbanden dar, die in der genannten Reihenfolge aus der Kombination der Normalschwingungen $210 + 415\text{ cm}^{-1}$, $210 + 511\text{ cm}^{-1}$, $210 + 522\text{ cm}^{-1}$ und $210 + 572\text{ cm}^{-1}$ erhalten werden können.

Die Schwingungsübergänge mit der Energie von $195, 372, 522$, und 609 cm^{-1} ließen sich keiner bekannten Schwingung zuordnen und wurden deshalb in Tabelle 5.3 mit einem Fragezeichen: “?” versehen.

Wie in Abb. 5.28 ersichtlich ist, treten keine Carbazol•Argon-Cluster im Massenspektrum auf. Dies wirkt sich auch auf das massenselektive REMPI-Spektrum aus, bei dem keine Übergänge Carbazol•Ar-Clustern zugesprochen werden können.

5.2.2 Tendenzen einiger relativer FC-Faktoren für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang

Im Falle des Carbazols kann erneut durch die im massenselektiven REMPI-Spektrum erhaltenen Intensitäten der spektroskopierten S_1 -Schwingungen mit a_1 -Symmetrie eine Abschätzung der relativen FC-Faktoren erfolgen. Dies erfolgt Anhand der ersten vier beobachteten Normalschwingungen und deren Obertönen innerhalb des gemessenen Energiebereiches des REMPI-Spektrums (vgl. Abb. 5.27).

Wie bereits in Kapitel 5.1.2 thematisiert benötigt im Franck-Condon-Schema jede Normalschwingung ihr eigenes Franck-Condon-Diagramm, mit der charakteristischen Verschiebung des Kernabstands.

Es wird zur Beurteilung der relativen FC-Faktoren erneut die in Kapitel 5.1.2 verwendete Auftragung in Form eines Säulendiagramms gewählt, bei der auf der x-Achse die Anzahl der enthaltenen Schwingungsquanten gekennzeichnet sind und die y-Achse die relative Signalstärke darstellt.

Es sei auch nochmals erwähnt, dass sich Anhand dieser Auftragung keine umfassende Aussage über die relativen FC-Faktoren treffen lassen, da nur für vier auch 60 Schwingungen Intensitäten verschiedener Quantenübergänge vorliegen und die Moleküle kalt sind und somit für die Analyse

der Diagonalität der FC-Faktoren Übergänge aus Schwingungszuständen des Grundzustands des Carbazols nicht zur Verfügung standen.

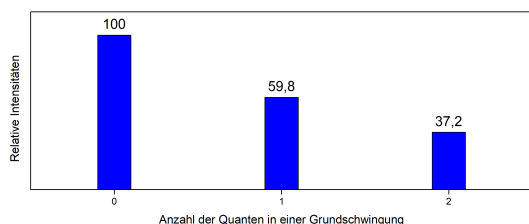


Abbildung 5.29: Intensitäten der ersten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 210 cm^{-1} und deren Oberton. Weitere Erklärung siehe Text.

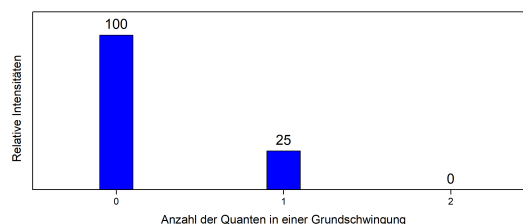


Abbildung 5.30: Intensitäten der zweiten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 415 cm^{-1} und deren Oberton. Weitere Erklärung siehe Text.

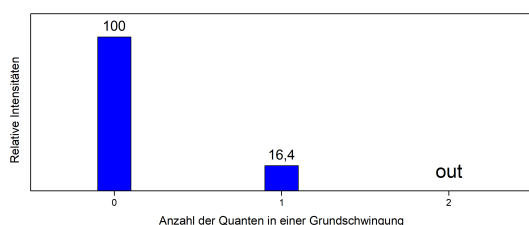


Abbildung 5.31: Intensitäten der dritten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 565 cm^{-1} . Weitere Erklärung siehe Text.

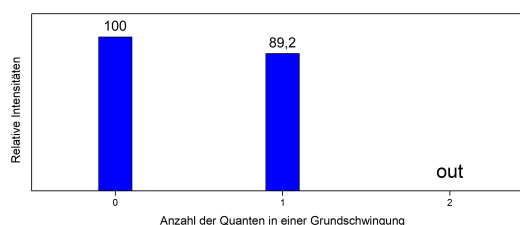


Abbildung 5.32: Intensitäten der vierten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 644 cm^{-1} . Weitere Erklärung siehe Text.

Normalschwingung bei 210 cm^{-1}

Die Schwingung mit der Relativenergie von 210 cm^{-1} stellt gemäß der Zuordnung aus Kapitel 5.2.1 die erste Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie dar ($\nu=1$), dessen erster Oberton ($\nu=2$) bei 420 cm^{-1} ebenfalls spektroskopiert werden konnte. Deren relative Signalstärke ist in Abbildung 5.29 in einem Säulendiagramm dargestellt. Die relative Intensität von $\approx 59,8\%$ zum dargestellten 0_0^0 -Übergang stellt grob sechs Zehntel der ursprünglichen Signalintensität dar. Vergleicht man mit diesem Wert die Intensität des ersten Obertons, so ist dieser nicht nochmals um den gleichen Wert kleiner als die Normalschwingung, sondern weist immer noch eine Signalstärke von knapp über zwei Drittel relativ zur Normalschwingung auf. Dieser Trend weist auf eine eher langsame Abnahme der FC-Faktoren hin, was auf eine deutliche Geometrieänderung hindeutet.

Normalschwingung bei 415 cm^{-1}

Die Intensitäten der zweiten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (Relativenergie: 415 cm^{-1}) und deren erster Oberton sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Man beachte, dass der erste Ober-

ton nicht mehr gefunden wurde, obwohl er im aufgezeichneten Energiebereich läge. Deshalb ist er auf 0 gesetzt worden. Im Vergleich zu Abb. 5.29 fällt sofort auf, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten abrupt kleiner werden. Während die Intensität der Normalschwingung relativ zum 0_0^0 -Übergang mit $\approx 25\%$ bei genau einem Viertel liegt, hat der erste Oberton keine Intensität. Dies spricht für einen rapiden Abfall und würde eine geringe Geometrieänderung in dieser Normalkoordinate bedeuten.

Normalschwingung bei 565 cm^{-1}

In Abbildung 5.31 ist die Intensität der dritten a_1 -Normalschwingung (Relativenergie: 565 cm^{-1}) aufgetragen. Da der erste Oberton dieser Schwingung außerhalb des spektroskopierten Energiebereiches liegt, war dessen Messung nicht möglich. Deshalb wurde die Intensität des Obertons auf “out” (für *out of range*) gesetzt. Eine Prognose ist demnach für diese Schwingung nur in begrenztem Maße gegeben. Wie Abbildung 5.31 zu entnehmen ist, hat die dritte Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie, mit grob einem Sechstel der Intensität relativ zum 0_0^0 -Übergang, die geringste relative Übergangswahrscheinlichkeit zum Quantenzustand 1. Die Prognose für den ersten Oberton wäre ähnlich zu der Schwingung mit der relativen Energie von 415 cm^{-1} , bei der trotz höherer Intensität der Normalschwingung kein Oberton spektroskopiert werden konnte.

Normalschwingung bei 644 cm^{-1}

In Abbildung 5.32 ist die Intensität der vierten a_1 -Normalschwingung (Relativenergie: 644 cm^{-1}) aufgetragen. Auch bei der vierten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie liegt aufgrund des spektroskopierten Energiebereiches der Oberton außerhalb. Was jedoch deutlich auffällt ist, dass diese Schwingung eine sehr hohe Signalstärke von knapp 90% relativ zum 0_0^0 -Übergang aufweist und somit die höchste überhaupt, verglichen mit den anderen hier aufgeführten Schwingungen, darstellt. Obwohl kein Oberton als Referenz vorhanden ist, ist dies ein deutlich abweichendes Muster der bisherigen Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Prognose wäre, dass selbst bei einem ähnlich starken Abfall der Intensitäten, wie beim ersten Oberton der Schwingung bei 210 cm^{-1} von grob einem Drittel, der erste Oberton der 644 cm^{-1} Schwingungen immer noch eine relative Intensität von rund 59% aufweist. In dieser Koordinate gibt es also eine sehr starke Geometrieänderung zwischen S_0 und S_1 .

Aus den Abbildungen 5.29 bis 5.32 wird deutlich, dass sich jede Schwingung eines Moleküls bei elektronischer Anregung bezüglich der FC-Intensitäten anders verhalten kann. Es wäre interessant zu wissen, wie sich insbesondere die Schwingungen verhalten, an denen die Umgebung

der N-H-Gruppe unmittelbar beteiligt ist. Leider liegen uns keine theoretischen Daten diesbezüglich vor.

5.2.3 Spektroskopie des kationischen Grundzustands des Carbazols

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse vorgestellt, die durch die Methode der REMPI-PES angewandt auf Carbazol aufgenommen wurden. Es wurde erneut über ausgewählte durch die massenselektive REMPI-Spektroskopie ermittelten Schwingungen des ersten angeregten Singulett-Zustands S_1 des Carbazols resonant ionisiert. Mit der e-REMPI-Methode wurden die jeweiligen Schwingungen des S_1 nochmals um die Region des erwarteten Übergangs – in der Regel 20 cm^{-1} vor und hinter dem Übergang – vermessen, um für die REMPI-PES die perfekte Anregungswellenlänge, in der Mitte des Profils eines jeweiligen Übergangs, einzustellen. Im Anschluss wurden nach Erdung des Magnet-Moduls (vgl. Abb. 3.2) PE-Spektren aufgezeichnet. Die Bedingungen (Trärgas, Druck, Düsentemperatur) für die Aufnahme der PE-Spektren sind somit perfekt identisch zu den Bedingungen der REMPI-Spektroskopie, um die Zusammensetzung des geproben Bereichs des Überschallstrahls ebenfalls identisch zu wählen und die Komplexbildung zunächst zu vermeiden.

Die PE-Spektren, die durch die Ionisation des $0_0^0 S_1 \leftarrow S_0$ und der ersten beobachteten Schwingung mit der Differenzenergie von 210 cm^{-1} erhalten wurden, mussten mit zwei Photonen unterschiedlicher Wellenlänge aufgenommen werden ($E_{\lambda_1} < E_{\lambda_2}$), um eine ausreichende kinetische Energie der entstehenden Elektronen zu gewährleisten. Der Ionisationslaser wurde festfrequent mit einer Wellenlänge von 319,4424 nm eingestrahlt, während der Anregungslaser auf die Wellenlänge des vorher durch e-REMPI ermittelnden S_1 -Schwingungsübergangs gestellt wurde. Die Laser wurden mit Abschwächern geeigneter optischer Dichte abgeschwächt, sodass sie jeweils alleine keinen Beitrag zum aufgezeichneten PE-Signal liefern.

Über alle weiteren durch die e-REMPI-Spektroskopie verifizierten Schwingungen konnte mit zwei Photonen der gleichen Wellenlänge eines Lasers ionisiert werden, der somit die Funktion des Anregungs- und des Ionisationslasers übernimmt. Dieses Vorgehen war nötig, um wie in Kapitel 3.2 beschrieben, die Überschussenergie der Elektronen so zu wählen, dass sie mit der „magnetische Flasche“ am besten abgestimmt waren und in dem Zeitbereich mit der besten Auflösung detektiert werden.

Aus der Arbeit von Nitzsche *et al.* ist zu entnehmen, dass im S_1 des Carbazols die MO-Konfiguration mit der hohen Gewichtung von $0,89 \cdot H^1 L^1$ vorliegt. Somit stellt die S_1 -Anregung aus dem S_0 mit einem Anteil von knappen 90 % den gewohnten Übergang von HOMO nach LUMO (vgl. Kapitel 2.7) dar. Der kationische Grundzustand X sollte daher, aus dem S_1 -Zustand startend, gut

anregbar sein.

Aus der Veröffentlichung von Borisevich *et al.* wird deutlich, dass die auftretenden Schwingungen des S_1 , über die bei der PES ionisiert wird, in zwei Arten aufzuteilen sind, nämlich in Schwingungen mit einer Rotationsenvelope die einem Zustand mit a_1 -Symmetrie entsprechen und Schwingungen mit Rotationsenvelope die einer nicht-totalsymmetrischer b_2 -Symmetrie entsprechen, welche von Herzberg-Teller-Kopplungen herrühren. Weiterhin sind durch die Zuordnung der Schwingungen anhand der massenselektiven REMPI-Spektroskopie manche Schwingungen als Kombinationsbande identifiziert worden.

Die nun auftretenden Fragestellungen sind, ob sich das Verhalten der verschiedenen Arten der Schwingungen auch in den PE-Spektren wiederfinden lässt, und ob es Anzeichen von anharmonischen Kopplungen gibt, die sich durch die Ionisation über die entsprechenden S_1 -Zustände und damit verbunden die Anregung des kationischen Grundzustands abbilden lassen.

Ionisation über den 0_0^0 -Übergang und die S_1 -Schwingungen bei 210 und 420 cm^{-1}

In Abbildung 5.33 wird das $X \leftarrow S_1$ Übergangsspektrum dargestellt, welches erhalten wird, wenn über den schwingungslosen S_1 -Zustand des Carbazols ionisiert wird.

Das Spektrum zeigt den Übergang zum schwingungslosen Grundzustand des Kations, dessen Lage die Ionisierungsenergie von Carbazol angibt. Der Übergang zum ersten Quant der niedereenergetischen Atomschwingung ist gerade noch in Form eines Anstiegs erkennbar.

Für das PE-Spektrum in Abbildung 5.34 ist über das erste Quant der S_1 a_1 -Normalschwingung des Fluorens (210 cm^{-1}) und für das Spektrum in Abbildung 5.35 über das zweite Quant der a_1 -Normalschwingung des S_1 ionisiert worden.

Eine Erwartung für die PE-Spektren des Carbazols ist, dass sich für das Fluoren die Progressionen dieser S_1 -Schwingung auch im kationischen Grundzustand X mit ähnlicher Frequenz fortführt, ist dies nun auch.

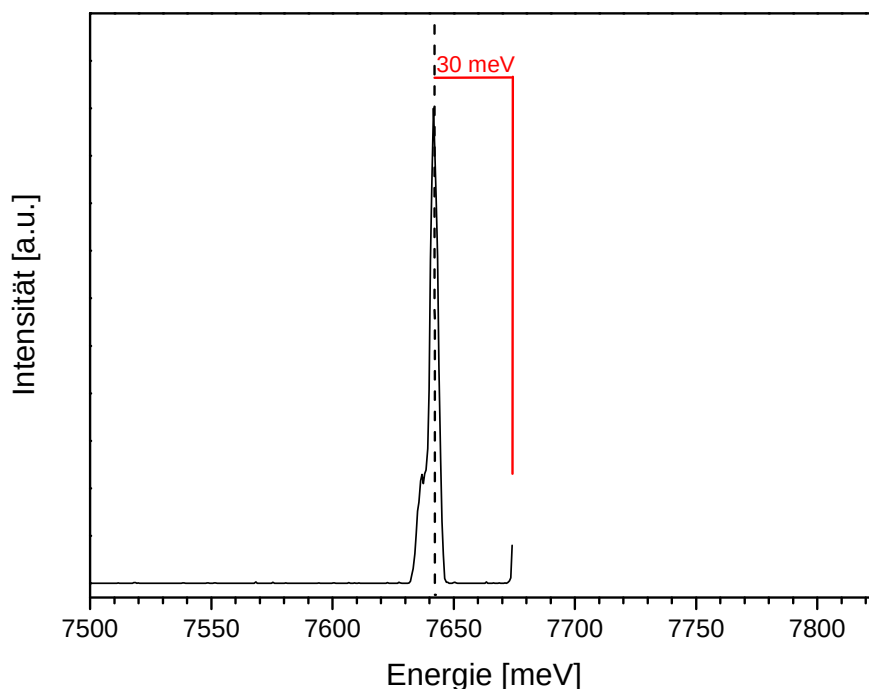


Abbildung 5.33: PE-Spektrum ionisiert über den 0_0^0 -Übergang des S_1 von Carbazol. Peakpositionen: 7641; (7671) [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an.

In Abb. 5.33 kann das IP direkt an der Lage des im PE-Spektrum auftretenden ersten Peaks abgelesen werden, welcher dem schwingungslosen kationischen Grundzustand X zuzuweisen ist. Das IP weicht mit einer Absolutenergie von 7641 meV, mit einer Messungenauigkeit von $\pm 10 \text{ meV}$ (vgl. Kapitel 2.7), geringfügig von einem Literaturwert mit 7,60 eV [RKKG78], bestimmt durch die Methode der PES mit Photonen der He(I)-Linie, um 41 meV ab. Es kann mangels Überschussenergie keine Progression erkannt werden, lediglich ist ein weiterer leichter Anstieg am Ende des Spektrums sichtbar, welcher bei 7671 meV beginnt und ist somit 30 meV vom Originübergang

entfernt liegt.

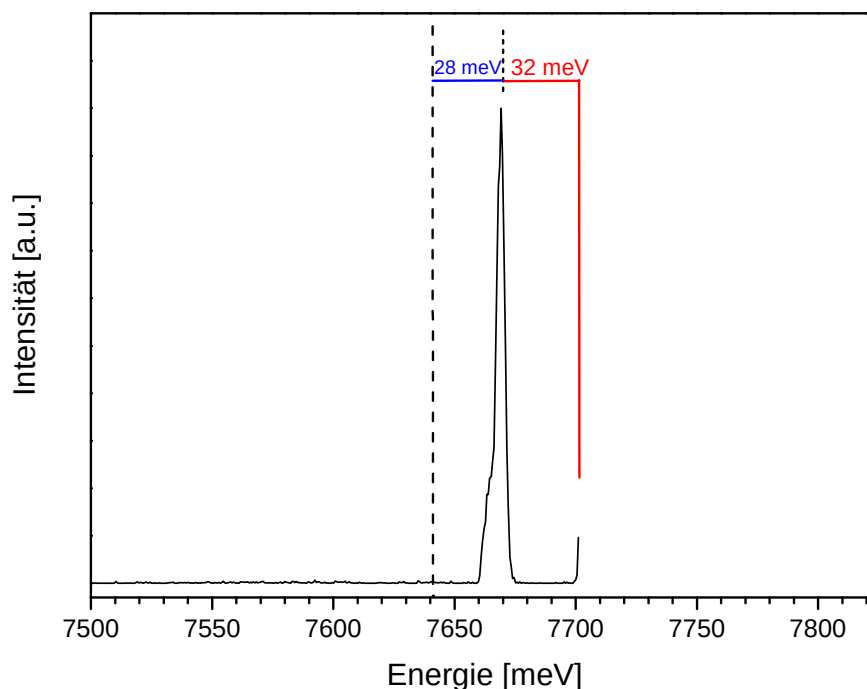


Abbildung 5.34: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 210 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7669; (7701) [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Wird über die S_1 -Schwingung mit der Energie von 210 cm^{-1} in den kationischen Grundzustand angeregt, erhält man das gezeigte PE-Spektrum in Abb. 5.34. Das IP, wird in dem PE-Spektrum durch eine vertikale schwarz gestrichelte Linie angedeutet und ist auf den in dieser Arbeit bestimmten Wert von 7641 meV gelegt worden. Der prominenteste Übergang in diesem Spektrum hat eine Absolutenergie von 7669 meV und liegt demzufolge 28 meV oberhalb des kationischen Origins. Rot markiert ist erneut der Anstieg des Spektrums, der eine weitere Schwingung bei 32 meV andeutet.

Für das PE-Spektrum in Abb. 5.35 wurde über die S_1 -Schwingung mit der Energie von 420 cm^{-1} ionisiert.

Das IP ist ebenfalls durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 7641 meV eingezeichnet. Die erste auftretende Schwingung, ist bei 50-facher Vergrößerung (*inset*) noch erkennbar und weist eine Energie von 28 meV auf und kann so der bereits bekannten Normalschwingung des kationischen Grundzustands mit der identischen Energie zugeordnet werden (vgl. Abb. 5.34). Somit stellt der Hauptpeak, der 57 meV oberhalb des IP's liegt, den ersten Oberton der kationischen Normalschwingung mit 28 meV dar. Dies ist plausibel da a) die Energie der Normalschwingung deckungsgleich zum erwarteten ersten Oberton liegt und b) das Hauptsignal in einem ähnlichen

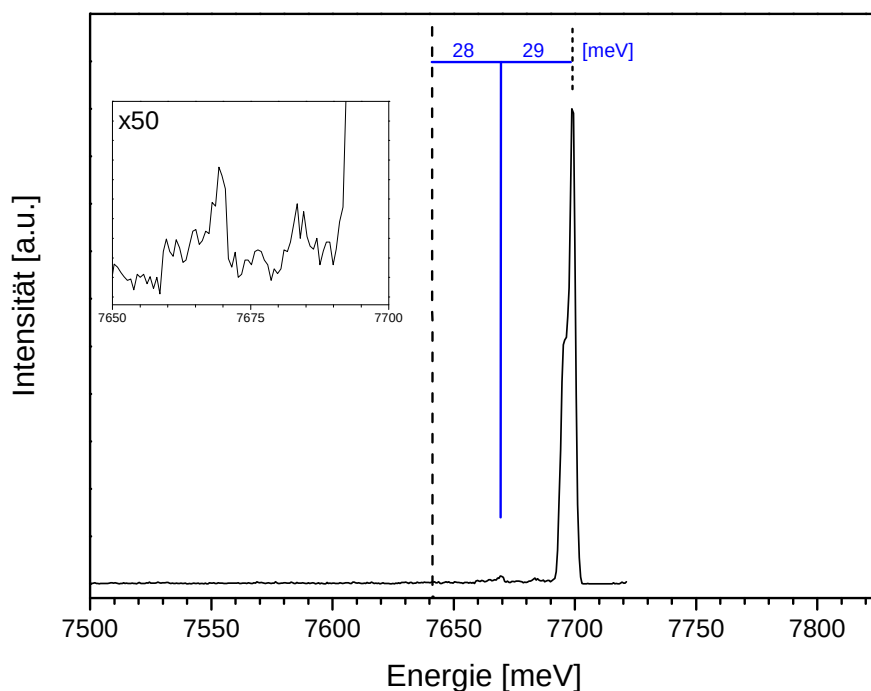


Abbildung 5.35: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 420 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7669; 7698 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Abstand (29 meV) zur Normalschwingung liegt, wie diese zum IP. Dieses Muster ist durch die blauen Markierungen innerhalb des Spektrums angedeutet und eine Fortführung der Schwingungsprogression des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergangs.

Bildet man den Mittelwert der auftretenden Progression im Kation so hat er die Energie von ca. 28 meV, was einer Energie von 226 cm^{-1} entspricht und daher von der Energie der korrespondierenden S_1 -Schwingungsprogression von 210 cm^{-1} abweicht. Dies entspricht den Erwartungen der MO-Überlegungen, aus Kapitel 2.7, bei der eine Verschiebung der Schwingungsenergien im Kation gegenüber dem S_1 zu höheren Werten angenommen wurde.

Aufgrund der hier gezeigten Fortführung der Progression im kationischen Grundzustand, konnte nun auch rückwirkend für die S_1 -Schwingung mit der Energie von 420 cm^{-1} abgeleitet werden, dass es sich tatsächlich um den Oberton der S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 210 cm^{-1} handelt. Das war nicht selbstverständlich, da a) auch andere Übergänge in der Nähe liegen und b) keine Anharmonizität gefunden wurde. Die so zur Verfügung stehende REMPI-PES-Information hilft also auch bei der Zuordnung der Schwingungen des $S_1 \leftarrow S_0$ REMPI-Spektrums.

Ionisation über die S_1 -Schwingungen mit a_1 -Symmetrie bei 415, 644, 656 und 713 cm^{-1}

Im Folgenden werden die PE-Spektren dargestellt, die aufgenommen wurden, wenn man über die Normalschwingungen mit a_1 -Symmetrie (415, 644, 656 und 713 cm^{-1}) des S_1 des Carbazols ionisiert.

Gemein haben die alle im Folgenden gezeigten PE-Spektren, dass sie im Wesentlichen nur eine Schwingung im kationischen Grundzustand adressieren, nämlich die gleiche, die auch im S_1 angeregt wurde. Dies ist eine erhebliche Abweichung zu den Spektren, die erhalten wurden, indem über die entsprechenden b_2 -symmetrischen Schwingungen ionisiert wurde (vgl. nächster Abschnitt).

Abbildung 5.36 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 415 cm^{-1} ionisiert wurde.

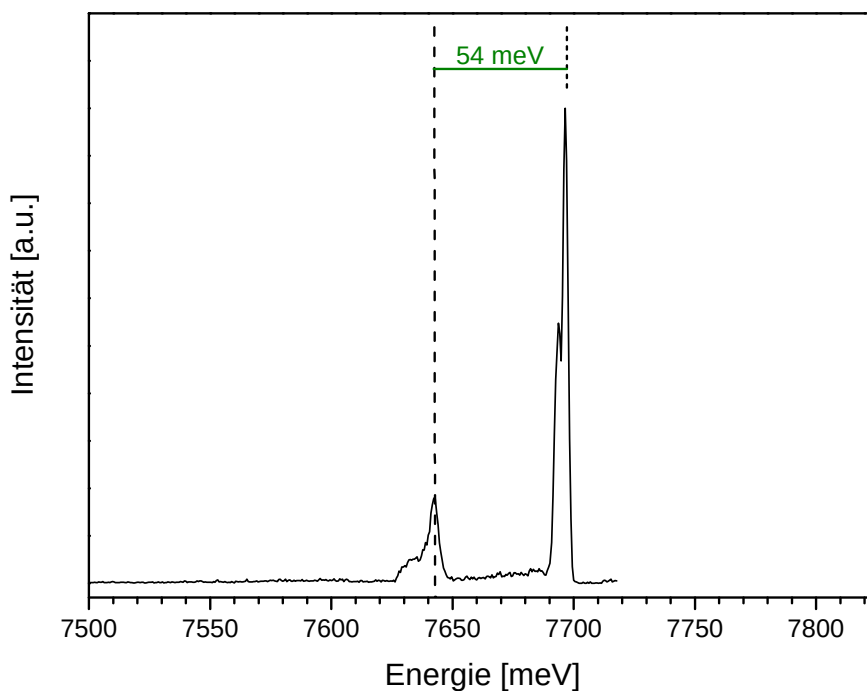


Abbildung 5.36: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 415 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7643; 7697 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Der $X \leftarrow S_1$ 0_0^0 -Übergang, der das IP festlegt (vertikale gestrichelte Linie), ist in Abb. 5.36 klar erkennbar und liegt bei einem Wert von 7643 meV, der nur 2 meV von dem zuvor ermittelten Wert abweicht und somit innerhalb der Messungenauigkeit liegt (vgl. Kapitel 2.7). Dass der Origin in diesem Spektrum so deutlich erkennbar ist, spricht dafür, dass die FC-Faktoren dieser Schwingung nicht diagonal sind. Die nächste erkennbare intensivste Schwingung hat eine Absolutenergie von 7697 meV und liegt somit 54 meV oberhalb des kationischen Origins. Dies

entspricht einer Schwingungsenergie im Kation von 435 cm^{-1} , welche von der S_1 -Schwingung der Energie von 415 cm^{-1} in der erwarteten Richtung verschoben ist.

Aufgrund der andersartigen Schwingungssignatur des kationischen Grundzustands X , nämlich dem klar erkennbaren Origin und dass keine weiteren Übergänge zwischen Origin und der intensivsten Schwingung erkennbar sind, konnte die S_1 -Schwingung mit der Energie von 415 cm^{-1} als Oberton der Normalschwingung mit 210 cm^{-1} ausgeschlossen werden.

Das in Abb. 5.37 gezeigte PE-Spektrum konnte durch Ionisation über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 644 cm^{-1} aufgenommen werden.

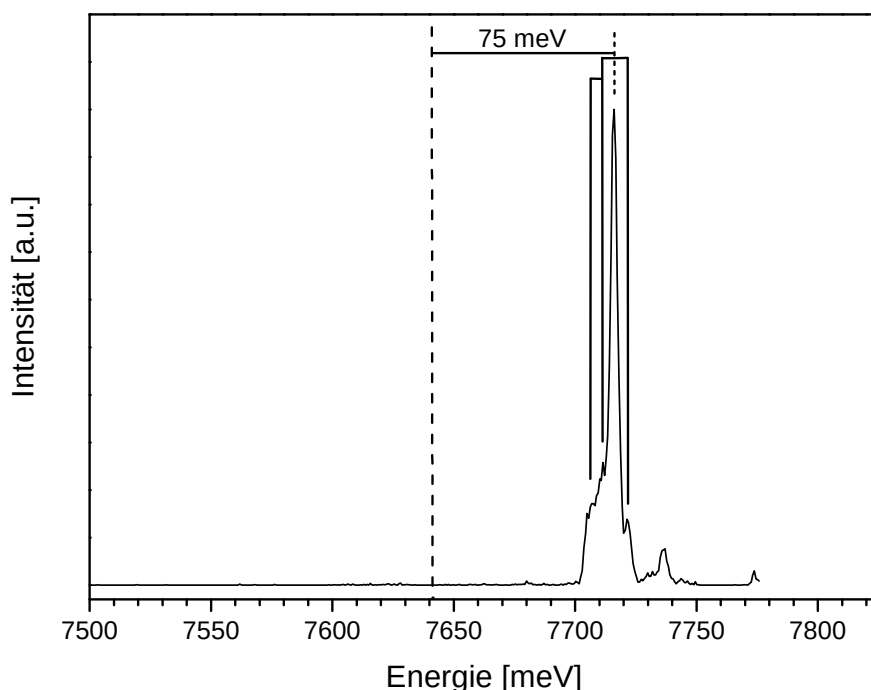


Abbildung 5.37: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 644 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7706; 7711; 7716; 7721; 7737; 7774 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.37 ist das IP durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 7641 meV eingezeichnet. Die kationische Schwingung, die die größte Signalstärke aufweist, liegt bei 7716 meV und ist damit 75 meV oberhalb des IP's. Im Fuß, sowie der absteigenden Flanke dieses Signals, sind deutlich kleinere Signale erkennbar die ein Progressions-Muster von 5 meV aufweisen und innerhalb des Spektrums mit schwarzen Markierungen versehen sind (7706; 7711; 7721 meV). Vermutlich treten diese Progressions-Muster aufgrund der Ankopplung der S_1 -Schwingung, aus der ionisiert wurde, an dunkle Hintergrundzustände auf, deren Energie im X -Zustand nicht mehr isoenergetisch ist (vgl. Kapitel 2.1.1). Am Ende des Kapitels wird auf diese Muster, die in den nachfolgenden PE-Spektren ebenfalls auftreten, nochmals genauer eingegangen. Hinter dem Hauptpeak liegen zwei weitere Signale bei einer Absolutenergie von 7737 und 7774 meV. Diese katio-

nischen Schwingungen mit geringer Intensität sind offensichtlich auch über die Ionisation der S_1 -Schwingung von 644 cm^{-1} erreichbar und weisen eine Relativenergie von 96 bzw. 133 meV auf.

Mit 75 meV, was einer Energie von 605 cm^{-1} entspricht, ist die am stärkste auftretende kationische Schwingung der S_1 -Schwingung mit der Energie von 644 cm^{-1} (Resonanzübergang der Ionisation) am ähnlichsten und kann als kationische Normalschwingung gedeutet werden. Die Abnahme der Schwingungsenergie im X -Zustand gegenüber dem S_1 weicht nun deutlich von den Erwartungen der MO-Überlegungen zur Geometrieänderung ab.

In Abb. 5.38 wird das PE-Spektrum dargestellt, das durch die Ionisation über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 656 cm^{-1} aufgezeichnet wurde.

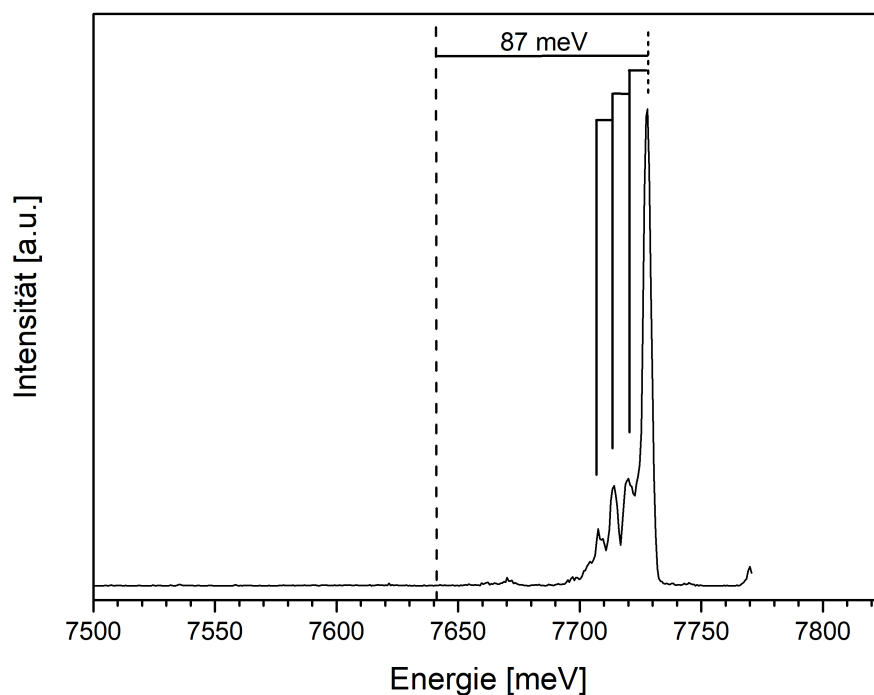


Abbildung 5.38: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 656 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7670; 7707; 7714; 7721; 7728 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Peakstrukturen im Fuß des Hauptpeaks sind echte Signale. Weitere Erklärung siehe Text.

Das IP ist wieder durch eine vertikale gestrichelte Linie bei dem ermittelten Wert von 7641 meV als Referenz eingezeichnet. Die Schwingung mit der größten Signalstärke liegt bei einer Energie von 7728 meV und befindet sich damit 87 meV oberhalb des IP's. Im Fuß des Signals sind erneut deutliche Progressions-Muster mit einem Abstand von 7 meV zu erkennen (7707; 7714; 7721 meV), welche mit schwarzen Markierungen versehen wurden. Diese werden mit einem IVR im S_1 erklärt.

Da keine weiteren intensiven Übergänge in diesem PE-Spektrum auftreten, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei auch um eine Normalschwingung des X -Zustands handelt. Die Schwingungsenergie der Normalschwingung beziffert sich auf 87 meV (702 cm^{-1}) und liegt relativ zum S_1 -Schwingungspendant (656 cm^{-1}) in einem ähnlichen Energiebereich. Die Energie der kationischen Schwingung ist wie erwartet wieder zu höheren Energien verschoben.

In Abb. 5.39 ist das PE-Spektrum dargestellt welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 713 cm^{-1} ionisiert wurde.

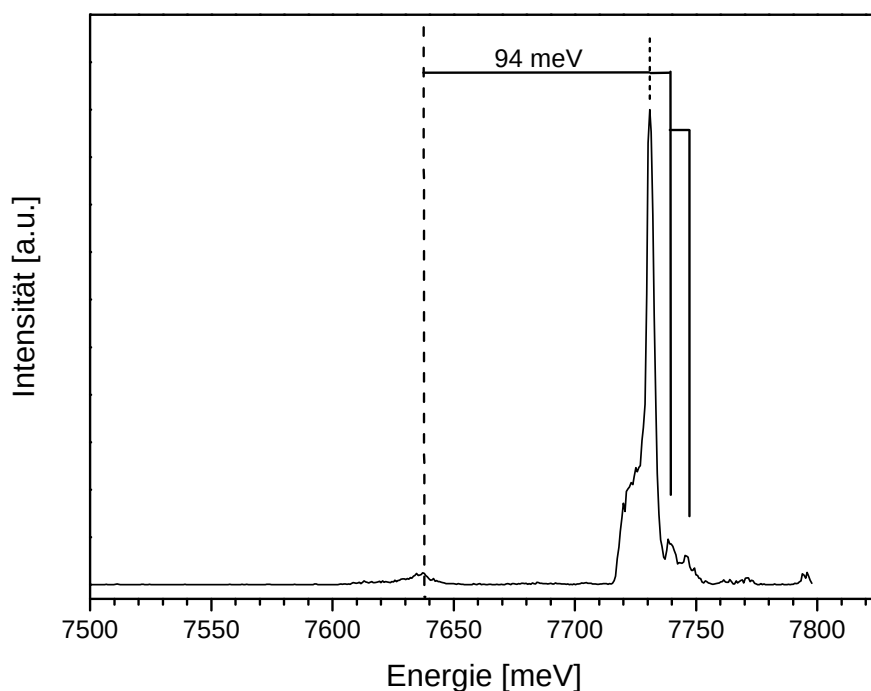


Abbildung 5.39: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 713 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7637; 7731; 7739; 7747 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Der 0_0^0 -Übergang (schwarz gestrichelten Linie) des kationischen Grundzustands, ist in diesem Spektrum nur schwach erkennbar und kann mit einer Energie von 7637 meV bestimmt werden, was innerhalb der Messtoleranzen liegt. Der darauf folgende Übergang hat eine Absolutenergie von 7731 meV und liegt somit 94 meV oberhalb des Origins. Da keine weiteren Schwingungen in dem Spektrum auftauchen, legt dies nahe, dass es sich bei der hier auftretenden Schwingung des Kations ebenfalls um die im S_1 zur Ionisation verwendeten Normalschwingung handelt und sich das Muster der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung auch hier fortführt. In der absteigenden Flanke des Signals treten erneut Progressions-Muster (7738; 7747 meV) mit einem Abstand von 8 meV auf, die mit Markierungen versehen wurden. Die Schwingungsenergie der kationischen Normalschwingung, welche einen Wert von 94 meV (758 cm^{-1}) hat, liegt relativ zur Normalschwingung des S_1 (713 cm^{-1}) erwartungsgemäß erneut deutlich oberhalb.

Ionisation über die S_1 -Schwingungen mit b_2 -Symmetrie bei 511, 572, 773 und 818 cm^{-1}

Als Gemeinsamkeit aller im Folgenden gezeigten PE-Spektren, bei denen über die jeweiligen b_2 -symmetrischen Schwingungen des S_1 -Zustands ionisiert wurde, kann angeführt werden, dass sie deutlich komplexere Schwingungsmuster aufweisen, als die PE-Spektren bei denen über die a_1 -symmetrischen Schwingungen des S_1 ionisiert wurde. Die angegebene Energie der zur S_1 -Schwingung korrespondierenden Schwingungen des kationischen Grundzustandes bezieht sich immer auf den ersten Übergang im Kation. Wie sich aus den folgenden Diskussionen ergeben wird, ist die Zuordnung, dass der erste im PE-Spektrum auftretende Übergang das kationische Schwingungspendant darstellt, aus energetischen Betrachtungen nicht immer sinnvoll. Bekannte Regeln, die für die Zuordnung von Schwingungen dienen, scheinen hier völlig ausgehebelt zu werden.

Das in Abb. 5.40 gezeigte PE-Spektrum wurde durch Ionisation über die S_1 -Normalschwingung mit der S_1 -internen Energie von 511 cm^{-1} aufgezeichnet.

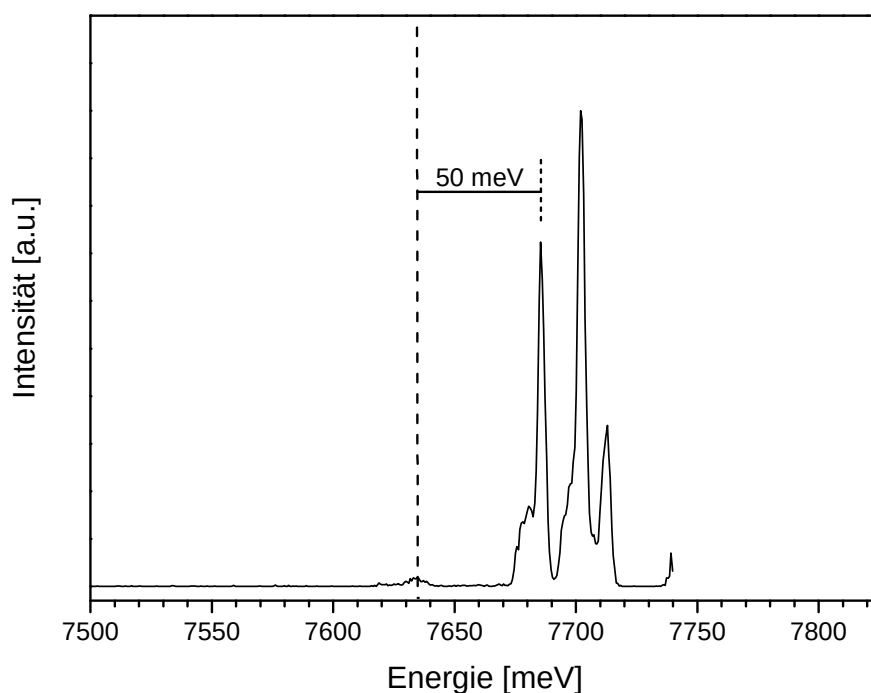


Abbildung 5.40: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 511 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7635; 7685; 7701; 7713 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.40 ist der Origin des Ionengrundzustands im Spektrum wieder mit einer vertikalen gestrichelten Linie eingezeichnet (7635 meV). Im Verlauf des Spektrums sind drei klare Schwingungssignaturen mit der Absolutenergie von 7685; 7701 und 7713 meV zu erkennen. Dieses Schwingungsmuster ist hier deutlich komplizierter als in den vorherigen PE-Spektren des Carbazols. Das

scheint mit der b_2 -Symmetrie der Schwingung, über die in diesem Fall ionisiert wurde, zusammenzuhängen.

Betrachtet man die Abstände des Schwingungsmusters, so liegt die erste Schwingung im kationischen Grundzustand X rund 50 meV oberhalb des IP's. Da nun keine weitere Schwingung bei einem Abstand von ca. 100 meV oberhalb des IP's auftaucht, können die auftretenden Schwingungen, aufgrund ihres unregelmäßigen Abstandes, keine zusammengehörige Schwingungsprogression darstellen, wie sie bei geeigneten FC-Faktoren auftreten könnten. Der Ursprung muss demnach ein anderer sein. Um das simultane Auftreten von getrennten Übergängen in einem Molekül zu erklären, in dem sonst die FC-Faktoren diagonal sind, könnte man ein "*intensity borrowing*" bei einer Fermi-Resonanz denken. Akzeptiert man, dass einer der drei Übergänge zu der im S_1 angeregten unsymmetrischen Schwingung korrespondiert, unsymmetrisch ist, so scheidet jedoch eine Fermi-Resonanz in X aus, da der zweite Oberton selbst eine unsymmetrischen Mode wieder symmetrisch ist. Es könnte sich also nur um eine anharmonische Kopplung vom Quantenzustand 1 einer Mode zum Quantenzustand 3 einer anderen Mode handeln. Die Wahrscheinlichkeit, dass allerdings drei Moden so stark koppeln ist klein und damit unplausibel. Am wahrscheinlichsten ist, dass die Ankopplung im S_1 an im Hintergrund befindliche isoenergetische dunkle Zustände bei den Schwingungen mit b_2 -Symmetrie schon bei niederenergetischeren Schwingungen des S_1 einsetzt, als es bei den Schwingungen mit a_1 -Symmetrie der Fall ist. Wie schon im vorherigen Abschnitt thematisiert, liegen im X -Zustand die Zustände, an die im S_1 angekoppelt wurde, nicht mehr isoenergetisch und treten als eigenständige Struktur auf. Dieser Gedankengang wird am Ende des Kapitels nochmals aufgegriffen und ausführlicher thematisiert. Die auftretenden Übergänge haben eine Absolutenergie von 7685; 7701 und 7713 meV. Die Schwingungsenergie der Schwingung, mit dem Wert von 50 meV (403 cm^{-1}), liegt relativ zur korrespondierenden Normalschwingung des S_1 (511 cm^{-1}) deutlich unterhalb und entspricht somit nicht den Erwartungen. Würde man jedoch statt des ersten auftretenden Übergangs den intensivsten Übergang als Vergleich der Schwingungsenergien heranziehen, so wäre der intensivste Übergang mit 66 meV (532 cm^{-1}) wiederum zu der korrespondierenden S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 511 cm^{-1} zu höheren Energien gemäß den MO-Überlegungen verschoben. Es ist in diesem Fall nicht eindeutig, welcher Übergang der Normalschwingung des Kations entspricht.

Wird über die S_1 -Schwingung mit der Energie von 572 cm^{-1} in den kationischen Grundzustand angeregt, erhält man das gezeigte PE-Spektrum in Abb. 5.41.

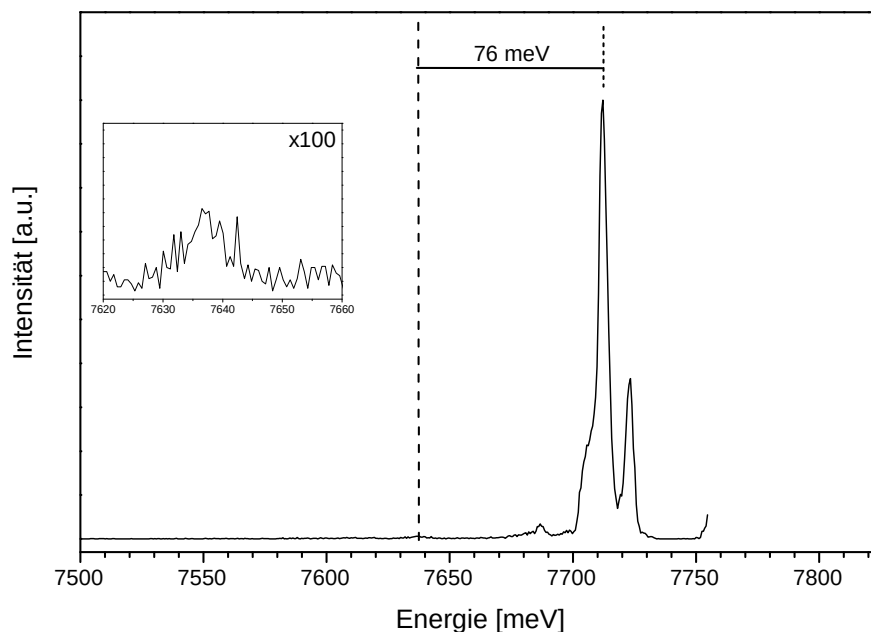


Abbildung 5.41: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 572 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7636; 7687; 7712; 7723 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.41 ist bei 100-facher Vergrößerung des Bereiches des IP's (*inset*) dieser als klarer Anstieg im Spektrum bei einer Energie von 7636 meV (vertikale gestrichelte Linie) erkennbar. Auch in diesem Spektrum sind drei Signale bei einer Energie von 7687; 7712 und 7723 meV zu verifizieren. Der Grund könnte die bereits oben diskutierte anharmonische Kopplung (IVR) der S_1 -Schwingungen mit b_2 -Symmetrie an isoenergetische Hintergrundzustände sein. Die intensivste kationische Schwingung liegt mit einer Relativenergie von 76 meV (613 cm^{-1}) oberhalb des Origins und daher auch erwartungsgemäß oberhalb des S_1 Schwingungspendants mit der Energie von 572 cm^{-1} . Dies stellt eine Ausnahme innerhalb der Spektren dar, bei denen über eine b_2 -symmetrische S_1 -Schwingung ionisiert wurde.

Das in Abb. 5.42 gezeigte PE-Spektrum kann durch Ionisation der S_1 -Schwingung mit der Energie von 773 cm^{-1} erhalten werden.

In Abb. 5.42 ist das IP ebenfalls durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 7641 meV eingezeichnet. Der erste auftretende Übergang, weist eine Energie von 7733 meV auf gefolgt von einer weiteren deutlich intensiveren Übergang bei 7743 meV. Dies kann erneut als Folge der bereits erwähnten anharmonischen Kopplungen im S_1 gedeutet werden. Die Komplexität dieses Schwingungsspektrums steigt nochmals durch ein kompliziertes Muster (schwarze Markierungen) mit Energieabständen von 10 meV an (7723; 7753; 7763 meV). Es ist auch erkennbar, dass

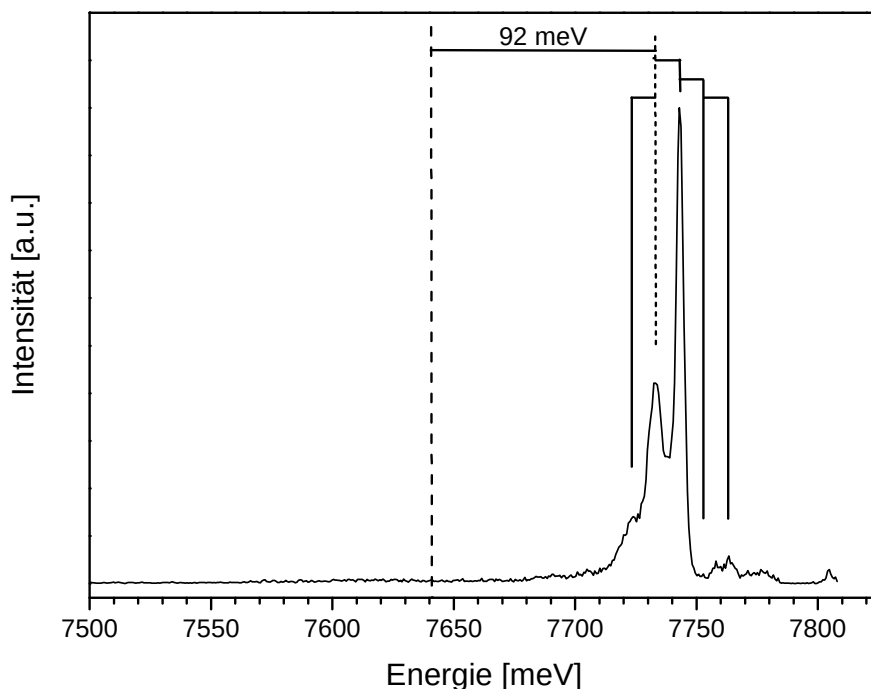


Abbildung 5.42: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 773 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7723; 7733; 7743; 7753; 7763; (7776); 7804 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

zwischen den Markierungen des Musters diffusere kleinere Übergänge auftreten, die jedoch keinem regelmäßigem Muster folgen. Die erste Schwingung weist eine Relativenergie von 92 meV (742 cm^{-1}) auf. Dieser Wert für die kationische Schwingung ist etwas geringer als die Energie der korrespondierenden S_1 -Schwingung, über die hier ionisiert wurde, was nicht den Erwartungen entspricht. Würde man, wie in Abbildung 5.40, den intensivsten Übergang als Vergleich der Schwingungsenergien heranziehen, so wäre der intensivste Übergang mit 102 meV (823 cm^{-1}) wiederum zu der korrespondierenden S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 773 cm^{-1} zu höheren Energien gemäß den MO-Überlegungen verschoben. Dies ist aber nur eine Plausibilitätsbetrachtung. Es ist erneut nicht eindeutig, welcher Übergang der Normalschwingung des Kations entspricht.

Abbildung 5.43 zeigt das PE-Spektrum, in dem über die b_2 -symmetrische S_1 -Normalschwingung mit Energie von 818 cm^{-1} ionisiert wurde.

Das in Abb. 5.43 dargestellte PE-Spektrum weist mit Abstand die höchste Komplexität auf. Neben der bereits erwähnten Schwingungsstruktur durch die anharmonische Kopplung bei den Energien von 7738 und 7748 meV, tritt erneut ein sehr komplexes Muster (schwarze Markierungen) mit einem Schwingungsabstand von 10 meV auf (7728; 7758; 7768; 7778; 7788 meV). Erneut treten in diesem Spektrum, sogar vermehrter, vermeidliche diffusere kleinere Schwingungen zwischen den Markierungen des Musters auf, die keine regelmäßigen Abstände aufweisen. Die erste kationi-

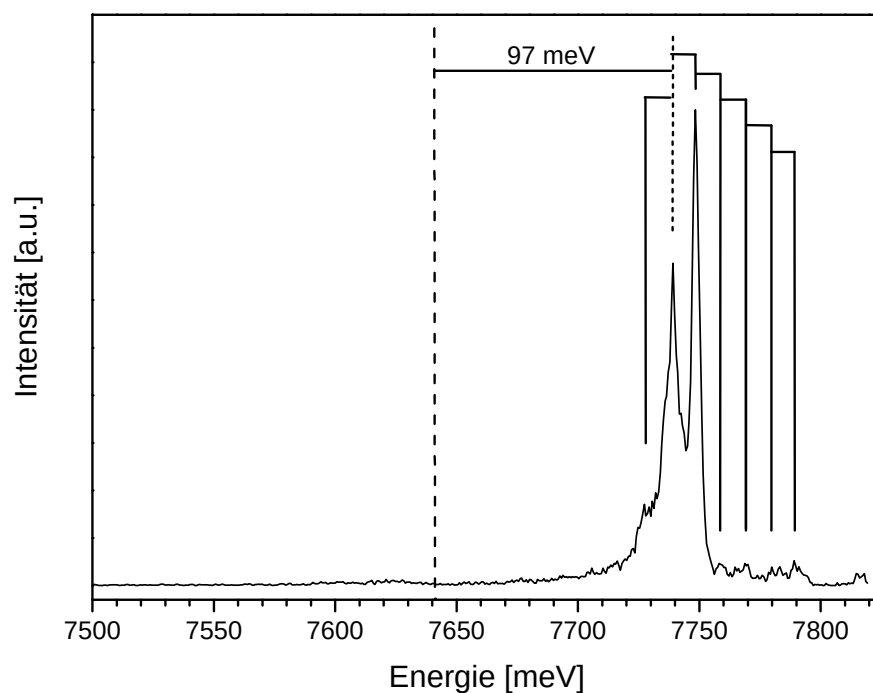


Abbildung 5.43: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 818 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7728; 7738; 7748; 7758; 7768; 7778; 7788; 7815 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

sche Schwingung weist eine Relativenergie von 97 meV (782 cm^{-1}) auf. Dieser Wert ist geringer als die Energie der S_1 -Schwingung, über die hier ionisiert wurde und die Verschiebung entspricht somit nicht den Erwartungen der MO-Überlegungen. Der intensivste Übergang hingegen würde mit 107 meV (863 cm^{-1}) wiederum zu der korrespondierenden S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 818 cm^{-1} erneut zu höheren Energien gemäß den MO-Überlegungen verschoben sein. Es ist abermals letztlich nicht eindeutig, welcher Übergang der Normalschwingung des Kations entspricht.

Ionisation über die S_1 -Kombinationsbanden bei 624 , 721 und 781 cm^{-1}

Das in Abb. 5.44 gezeigte PE-Spektrum wurde durch Ionisation über die a_1 -symmetrische S_1 -Schwingung mit der relativen Energie von 624 cm^{-1} aufgezeichnet. Die S_1 -Schwingung, über die ionisiert wurde, ist eine Kombinationsbande aus den Normalschwingungen des S_1 mit den Energien von 210 (a_1 -Sym.) und 415 cm^{-1} (a_1 -Sym.).

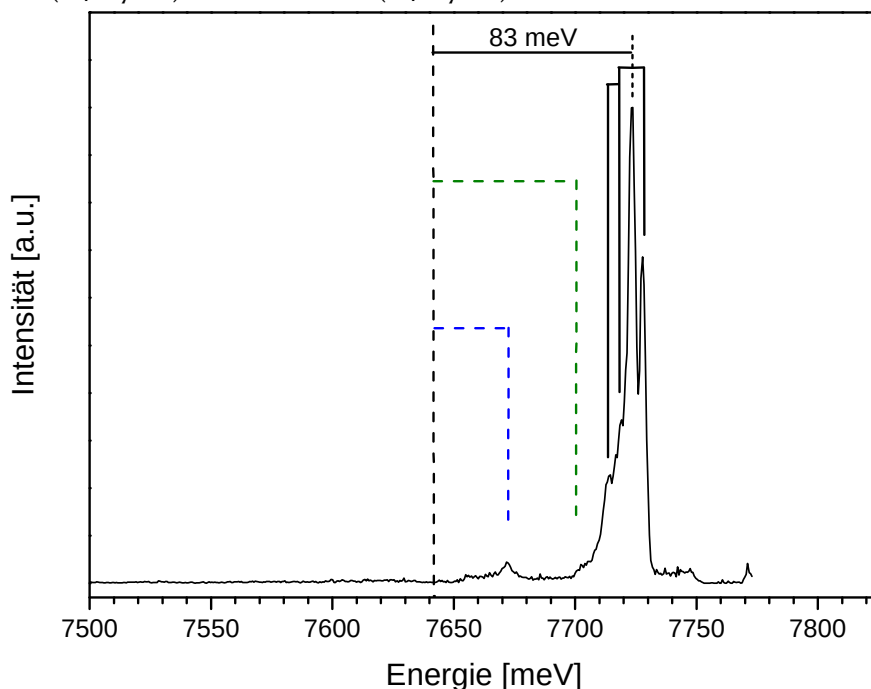


Abbildung 5.44: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 624 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7672 ; (7699); 7716 ; 7720 ; 7724 ; 7728 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Das Aussehen des in Abb. 5.44 gezeigten PE-Spektrums weist erstaunliche Ähnlichkeit zu den Spektren auf, bei denen über eine S_1 -Schwingung mit b_2 -Symmetrie ionisiert wurde (vgl. vorheriger Abschnitt), obwohl die an der Kombinationsbande beteiligten Normalschwingungen des S_1 beide a_1 -Symmetrie aufweisen. Das IP wurde erneut mit einer vertikalen gestrichelten Linie markiert und auf die zuvor ermittelte Absolutenergie von 7641 meV gelegt. Der erste auftretende schwache Übergang hat eine Energie von 7672 meV . Mit einem Abstand zum IP von 31 meV erinnert das Signal an die erste kationischen Normalschwingung (vgl. Abb. 5.34), ist hier aber deutlich hochenergetischer, weswegen sie als Vorschlag mit einer blau gestrichelten Markierung eingezeichnet wurde. Das zweite, durch die grün gestrichelte Markierung versehende, ebenfalls schwache Signal stellt den Anstieg des Fußes des Hauptpeaks dar und liegt bei einer Energie von 7699 meV . Dies entspricht einem Abstand zum IP von 58 meV und spräche für die kationische Normalschwingung aus Abbildung 5.36 mit einer Energie von 54 meV . Der intensivste Übergang liegt bei 7724 meV , dicht gefolgt von einem Übergang mit der Energie von 7728 meV . Die auftretenden Muster (schwarze Markierungen), die nicht zugeordnet werden können, nehmen die

Werte von 7616 und 7720 meV an und haben demnach einen Abstand von 4 meV. Die Schwingungsenergie in der kationischen Kombinationsbande mit a_1 -Symmetrie, welche einen Wert von 83 meV (669 cm^{-1}) hat und sehr gut der Summenregel ($28 + 54 = 82$) entspricht, liegt relativ zum Kombinationsbande des S_1 (624 cm^{-1}) erwartungsgemäß erneut oberhalb.

Das in Abb. 5.45 gezeigte PE-Spektrum wurde durch Ionisation über die b_2 -symmetrische S_1 -Schwingung mit der relativen Energie von 721 cm^{-1} aufgezeichnet. Die S_1 -Schwingung, über die ionisiert wurde, ist eine Kombinationsbande aus den Normalschwingungen des S_1 mit den Energien von 210 (a_1 -Sym.) und 511 cm^{-1} (b_2 -Sym.).

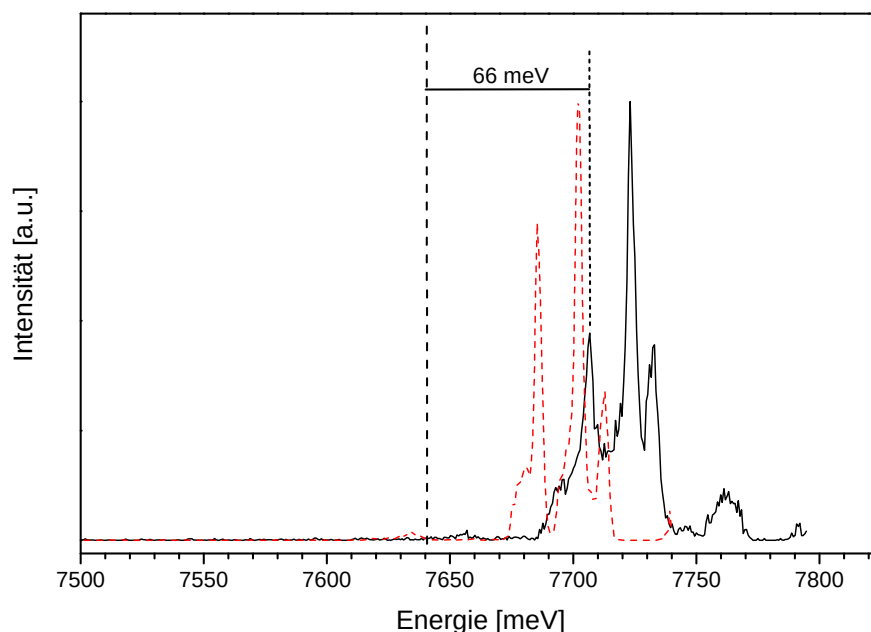


Abbildung 5.45: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 721 cm^{-1} .

Peakpositionen: (7695); 7707; 7723; 7733; 7745; 7763; 7792 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Das PE-Spektrum aus Abb. 5.40 wurde zu Vergleichszwecken rot gestrichelt eingezeichnet. Weitere Erklärung siehe Text.

Mit der schwarzen durchgezogenen Linie in Abb. 5.45 ist das Spektrum dieser Messung dargestellt. Das rot gestrichelte Spektrum stellt das erhaltene PE-Spektrum dar, welches über die Ionisation der S_1 -Schwingung mit einer Relativenergie von 511 cm^{-1} erhalten wurde (vgl. Abb. 5.40). Es ist zu Vergleichszwecken eingezeichnet, da diese Mode in der Kombinationsbande enthalten ist. Anhand dieses direkten Vergleichs zeigt sich, dass das PE-Spektrum über die 511 cm^{-1} Mode bei der Ionisation über die Kombinationsbande erstaunlicherweise insgesamt nur zu höheren Werten verschoben ist.

Die in Abb. 5.45 vorhandene starke Ähnlichkeit mit dem Peakmuster aus Abb. 5.40 (rot gestrichelte Linie in Abb. 5.45) ist als sehr unüblich einzustufen. Insbesondere da in Abb. 5.40 IVR im S_1 geltend gemacht wurde, um das Spektrum zu erklären. Das nun IVR bei einer um 210 cm^{-1} höheren

Energie den gleichen Effekt zeigt ist sehr ungewöhnlich. Als Erklärung könnte dienen, dass auch die Hintergrundzustände der S_1 -Schwingung der Energie 511 cm^{-1} mit der a_1 -symmetrischen Schwingung der Energie 210 cm^{-1} Kombinationsbanden ausbilden und im PE-Spektrum durch die Ionisation ebenfalls sichtbar werden. Dadurch könnten sich die Strukturen und Intensitäten des kationischen Peakmasters, erhalten durch die Ionisation der S_1 -Schwingung der Energie 511 cm^{-1} , im PE-Spektrum, welches erhalten wird wenn man über die Kombinationsbande der Energie 721 cm^{-1} ionisiert, reproduzieren. Das bedeutet, dass in Zustandsdichte der Hintergrundmoden noch eine gewisse Struktur und Systematik vorhanden sein muss. Die Klasse der unsymmetrischen und der symmetrischen Moden scheint völlig voneinander getrennt zu sein.

Das IP ist auf den Wert von 7641 meV gelegt worden und im Spektrum mit einer vertikalen gestrichelten Linie angedeutet. Die erhaltene Schwingungsstruktur weist Signale bei einer Absolutenergie von 7707; 7723; 7733; 7745; 7763; 7792 meV auf, wobei das Signal bei 7723 meV der Übergang mit der größten Signalstärke darstellt. Es sind keine Progressionen mit festem Energieabstand erkennbar. Die erste Schwingung liegt 66 meV (532 cm^{-1}) oberhalb des IP's und damit energetisch deutlich unterhalb der S_1 -Schwingung (721 cm^{-1}) aus der ionisiert wurde. Dies stellt eine erhebliche Abweichung zu den Überlegungen aus der MO-Betrachtung dar. Nimmt man wie in den Spektren zuvor (vgl. z.B. Abb. 5.42) den zweiten Übergang als kationisches Schwingungspendant zur S_1 -Schwingung an, so liegt dieser mit einer Relativenergie von 82 meV (661 cm^{-1}) ebenfalls niederenergetischer als die S_1 -Schwingung aus der ionisiert wurde. Erst der dritte unintensivste Übergang würde aus energetischer Betrachtung mit 92 meV (742 cm^{-1}) als zur S_1 -Schwingung korrespondierende kationische Schwingung in Betracht kommen. Dieses Beispiel zeigt sehr prägnant, dass die normalen Regeln der Zuordnung obsolet sind. Nur noch eine energetische Betrachtung führt zu einer Plausibilität, auf dessen Basis jedoch aufgrund der Besonderheiten des Spektrums keine zweifelsfreie Zuordnung durchführbar ist.

Das in Abb. 5.46 gezeigte PE-Spektrum wurde durch Ionisation über die b_2 -symmetrische S_1 -Schwingung mit der relativen Energie von 781 cm^{-1} aufgezeichnet. Die S_1 -Schwingung, über die ionisiert wurde, ist eine Kombinationsbande aus den Normalschwingungen des S_1 mit den Energien von 210 (a_1 -Sym.) und 572 cm^{-1} (b_2 -Sym.).

Mit der schwarzen durchgezogenen Linie in Abb. 5.46 ist das Spektrum dieser Messung dargestellt. Erneut wurde zu Vergleichszwecken das PE-Spektrum mit einer rot gestrichelten Linie eingezeichnet, welches über die Ionisation der S_1 -Schwingung mit einer Relativenergie von 572 cm^{-1} erhalten wurde (vgl. Abb. 5.41) und an der S_1 -Kombinationsbande, über die für dieses Spektrum ionisiert wurde, beteiligt ist (vgl. Zuordnung Kapitel 5.2.1). Anhand dieses direkt möglichen Vergleichs zeigt sich, dass das Spektrum erneut insgesamt zu höheren Werten verschoben ist und sich, aus vermutlich den gleichen Gründen wie zuvor thematisiert, die Muster der kationischen

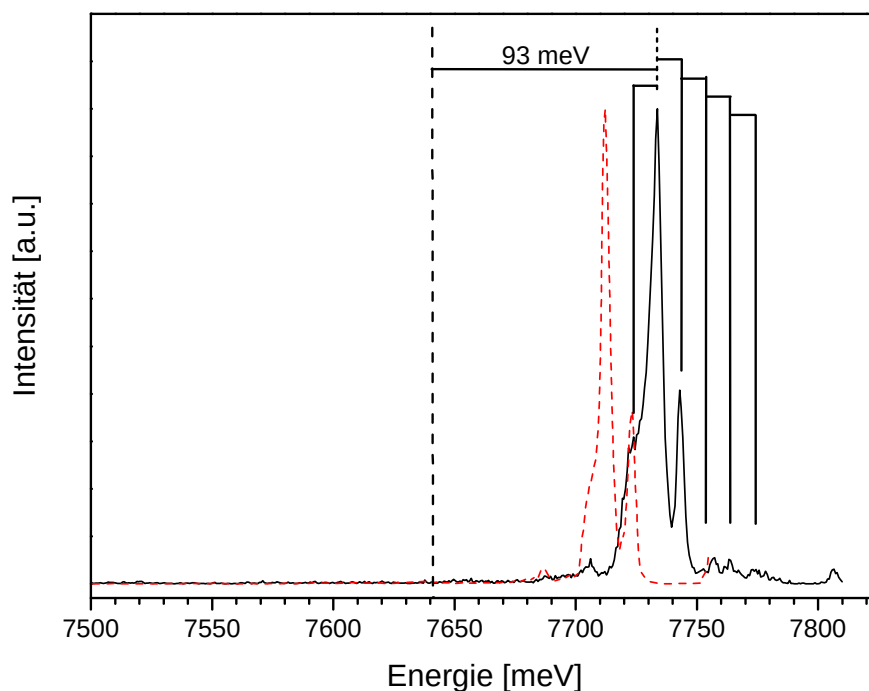


Abbildung 5.46: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 781 cm^{-1} .

Peakpositionen: 7706; (7723); 7734; 7743; 7753; 7757; 7763; 7774; 7807 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Das PE-Spektrum aus Abb. 5.41) wurde zu Vergleichszwecken rot gestrichelt eingezeichnet. Weitere Erklärung siehe Text.

Schwingung, erhalten durch die Ionisation der S_1 -Schwingung der Energie 572 cm^{-1} , auch in diesem PE-Spektrum reproduzieren. Das IP ist auf den Wert von 7641 meV gelegt worden und im Spektrum mit einer vertikalen gestrichelten Linie angedeutet. Neben der bereits erwähnten Schwingungsstruktur durch die anharmonische Kopplung, die bei den Energien von 7734 und 7743 meV auftreten, tritt erneut ein sehr komplexes Muster (schwarze Markierungen) mit einem Abstand von ca. 10 meV auf (7723; 7734; 7743; 7753; 7763; 7774 meV). In diesem Spektrum treten vermeintliche diffusere kleinere Übergänge zwischen den Markierungen des Progressions-Musters auf, die keine regelmäßigen Abstände aufweisen.

Die intensivste Übergang liegt 93 meV (750 cm^{-1}) oberhalb des IP's und damit energetisch deutlich unterhalb der S_1 -Schwingung (781 cm^{-1}) aus der ionisiert wurde. Es widerstrebt mir den deutlich kleineren Übergang (7743 meV) als die Kombinationsbande zu identifizieren, über die im S_1 angeregt wird. Der kleinere Übergang hat eine Differenzenergie von 102 meV (823 cm^{-1}) und läge den Erwartungen getreu oberhalb. Beide Vorschläge sind unbefriedigend. Dies zeigt erneut, dass die normalen Regeln zum Auffinden von Zuordnungen hier nicht mehr ausreichen. Als Fazit für die im Kation auftretenden unsymmetrischen Kombinationsbanden lässt sich festhalten, dass die Zuordnung der zur S_1 -Schwingung korrespondierenden kationischen Schwingungen nicht mehr den klassischen Zuordnungsregeln folgt. Weder der erste auftretende, noch der intensivste Übergang kann immer ohne bedenken dem kationischen Schwingungspendant

zugeordnet werden. Die Summenregel der Kombinationsbanden, also dass die Energie der Kombinationsbande gleich der Summe der Energien der involvierten Normalschwingungen ist, wäre so verletzt.

Anders als beim Fluoren, ist es bei Carbazol gerade bei den S_1 -Schwingungen mit b_2 -Symmetrie aus denen ionisiert wurde, wegen des Beobachtens mehrerer Übergänge schwierig das entsprechende kationische Schwingungspendant auszumachen. Auch verschieben sich die Schwingungsenergien der S_1 -Schwingungen mit b_2 -Symmetrie im Kation eventuell zu geringeren Energien. Dies soll Tabelle 5.4 nochmals zusammenfassen.

Tabelle 5.4: Vergleich der Schwingungsenergien des angeregten Singulett-Zustands S_1 und des kationischen Grundzustands X des Carbazols.

Energie S_1 -Schwingung [cm^{-1}]	Energie Schwingung Kation [cm^{-1}]	Verhältnis [%]
210, a_1	226	107
415, a_1	435	105
511, b_2	403 oder 532	79 o. 104
572, b_2	613	107
624, a_1	669	107
644, a_1	605	94
656, a_1	702	107
713, a_1	758	106
721, b_2	532 o. 661 o. 742	74 o. 92 o. 103
773, b_2	742 oder 823	96 o. 106
781, b_2	750 oder 823	96 o. 105
818, b_2	782 oder 863	96 o. 106

In Spalte 1 von Tabelle 5.4 sind die Energien der S_1 -Schwingungen erhalten durch die REMPI-Spektroskopie nochmals aufgetragen und werden den Energien des kationischen Grundzustandes in Spalte 2, die durch die PES erhalten werden, gegenübergestellt. In Spalte 3 wird das Verhältnis der Energien der Schwingungen des Kations in Bezug zur S_1 -Schwingung dargestellt. Bei den Spektren, die erhalten wurden, indem über eine b_2 -symmetrische S_1 -Schwingung ionisiert wurde, ist der Trend sichtbar, dass alle kationischen Schwingungen niederenergetischere Energien aufweisen. Die stark unterschiedlichen Werte sprechen für eine geänderte Geometrie des Kations, in der alle Schwingungen in einem unterschiedlichen Maß beeinflusst werden.

Durch die Analyse der PE-Spektren hat sich gezeigt, dass sich bei einer Ionisation über S_1 -Schwingung mit a_1 -Symmetrie ab einer Energie von 624 cm^{-1} ein ungewöhnliches Muster mit unterschiedlichen Peakmustern an der intensivsten Schwingung des X -Zustands abbildet. Sie entstehen da aus den verschiedenartigen S_1 -Schwingungen ionisiert wird, die durch die anhar-

monische Kopplung resultieren. Im S_1 liegen diese Zustände isoenergetisch sodass sie identische Energien besitzen. Im X -Zustand können die korrespondierenden Schwingungen des Kations nun jedoch ähnliche, aber nicht identische Energien aufweisen (vgl. Kapitel 2.1.1). Die Muster in den PE-Spektren sind also überlagerte Spektren der einzelnen ankoppelnden S_1 -Schwingungen. In der Regel steigt die Anzahl der Hintergrundschwingungen, an die angekoppelt werden kann, mit steigender Differenzenergie zum S_1 -Origin ebenfalls an. Dieses Verhalten ist in den PE-Spektren klar erkennbar, da mit steigender Energie der S_1 -Schwingungen, aus denen ionisiert wird, die Kopplungsmuster in den X -Schwingungsspektren immer auffälliger werden.

Bei der Analyse der PE-Spektren, für die über eine S_1 -Schwingungen mit b_2 -Symmetrie ionisiert wird, zeigt sich, dass IVR schon ab einer S_1 -internen Energie von 511 cm^{-1} beginnt. Es äußert sich bei niedrigen S_1 -internen Energien (511 cm^{-1}) in den PE-Spektren zunächst als klar getrennte Substruktur und bei höheren S_1 -Energien (773 cm^{-1}) als wiederkehrendes Muster.

Sehr auffällig ist hierbei, dass die erste im PE-Spektrum auftretende Schwingung nicht immer die intensivste ist. Dadurch wird es erschwert das kationische Schwingungspendant zu der S_1 -Schwingung, über die ionisiert wurde, eindeutig zuzuordnen. Das spricht wiederum für unterschiedliche Besetzungsgrade der im S_1 optisch aktiven vibronischen Zustände und der ankoppelnden dunklen Hintergrundzustände (vgl. Kapitel 2.1.1).

Das vermehrte Auftreten eng zusammenliegender Substrukturen in den PE-Spektren kann als die stetig steigende Anzahl an dunklen Hintergrundzuständen im S_1 -Zustand gedeutet werden. Demnach tritt die anharmonische Kopplung an Hintergrundzustände bei den Schwingungen mit b_2 -Symmetrie schon rund 100 cm^{-1} früher auf, als bei den a_1 -Moden.

Das Auftreten anharmonischer Kopplungen im S_1 auch bei niedrigen Energien ist nicht unerwartet, da Carbazol ein Molekül mit vielen auch niederenergetischen Schwingungen ist. Die Tatsache, dass die Schwelle für die anharmonische Kopplung bei den asymmetrischen Schwingungszuständen (b_2 -sym.) deutlich tiefer liegt als bei den symmetrischen Schwingungszuständen (a_1 -sym.) ist plausibel. In der Klasse der asymmetrischen Schwingungszustände liegen vermutlich auch die sehr niederenergetischen *out-of-plane* Schwingungen des Carbazols, mit ihren ungeraden Obertönen und Kombinationsbanden. Sie erzeugen für die Klasse der asymmetrischen Schwingungszustände schon bei geringen Energien eine deutlich höhere Zustandsdichte, als sie bei den a_1 -Moden entsteht, was in Übereinstimmung mit der Beobachtung steht. Insbesondere folgt aus den vorliegenden Ergebnissen, dass die Klassen der symmetrischen und asymmetrischen Schwingungszustände praktisch nicht miteinander kommunizieren.

Zusätzlich ist bei den PE-Spektren, bei denen über eine b_2 -symmetrische S_1 -Schwingung ionisiert wurde, die erste auftretende kationische Schwingung oft zu niederenergetischeren Werten im Kation verschoben. Einzige Ausnahme ist das PE-Spektrum, mit Anregung über die Schwingung mit der S_1 -internen Energie von 572 cm^{-1} .

Weshalb diese Schwingung eine Ausnahme darstellt ist unklar.

Die PE-Spektren des Carbazols zeigen für die unsymmetrischen Schwingungen (b_2 -Sym.) und hochenergetischen a_1 -Moden gravierende IVR-Einflüsse, sodass sogar die Zuordnung der korrespondierenden S_1 - und X -Moden schwierig bzw. unmöglich wird.

5.2.4 Betrachtungen zu den FC-Faktoren für den $X \leftarrow S_1$ -Übergang

Für die Abschätzungen der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Überganges des Carbazols, steht lediglich die erste Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie mit der S_1 -internen Energie von 210 cm^{-1} zur Verfügung, da für sie als einzige im massenselektiven REMPI-Spektrum ein Oberton gefunden werden kann. Hier wurden erneut in einer Matrix die Signalintensitäten der PE-Spektren, resultierend aus der Ionisation der bekannten S_1 -Normalschwingung und deren Oberton, gegeneinander aufgetragen. Die Matrix ist in Abbildung 5.47 dargestellt.

$S_1 \backslash X$	0	1	2
0		0	n.b.
1	0		n.b.
2	0		

Abbildung 5.47: Abschätzung der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Überganges für die ersten Quanten der ersten beobachteten S_1 -Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (210 cm^{-1}) und der entsprechenden Schwingung im kationischen Grundzustand (258 cm^{-1}).

n.b.: Schwingungsquant war nicht beoachtbar. Weitere Erklärung siehe Text.

Die erste Spalte jeder Matrix stellt dar, aus welchem Quant der jeweiligen Grundschiwingung des S_1 die Ionisation ins Kation erfolgte und Zeile 1 stellt die Schwingungsquanten dar, die im kationischen Grundzustand durch Anregung ins Kation besetzt wurden. Die Intensitäten die sich daraus ergeben sind durch Kreise dargestellt, wobei die Fläche des Kreises proportional zu den

in der REMPI-PES gemessenen Signalstärken ist.

In Abb. 5.47 sind die Intensitäten der PE-Spektren für die Ionisation des schwingungslosen S_1 -Grundzustands (S_1 -Quant = 0), der S_1 -Schwingung mit der Energie von 210 cm^{-1} (S_1 -Quant = 1) und des Obertons (420 cm^{-1}) (S_1 -Quant = 2) aufgetragen.

Die Matrix in Abb. 5.47 zeigt eine weitgehende Diagonalität der FC-Faktoren, für diese Schwingung.

Leider war im S_1 ein größerer Energiebereich nicht zugänglich, sodass höhere Schwingungsquanten weiterer Normalschwingungen im REMPI-Spektrum des Carbazols nicht vermessen worden sind. Dies hätte auch nur bedingt Sinn gemacht, da die Dichte der Übergänge so hoch wird, dass eine zuverlässige Zuordnung der Übergänge unmöglich wird.

Da die obigen Daten also bezüglich des FC-Faktors die einzigen zur Verfügung stehenden Messwerte für das Carbazol sind, ist hier Vorsicht geboten einen generellen Trend für das Carbazol ableiten zu wollen. Dies wird um so deutlicher, wenn man sich nochmals die PE-Spektren ins Gedächtnis ruft, die aus der Ionisation der S_1 -Schwingungen mit b_2 -Symmetrien resultieren. Die anharmonische Kopplung, bzw. das IVR, macht bei höheren Energien Betrachtungen zu FC-Faktoren unmöglich. Die Anregungsintensitäten verteilen sich in unvorhersehbarer Weise auf strahlungslos populierte Hintergrundzustände.

5.2.5 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Carbazol-Dimers

Mit den Erfahrungen beim Aufzeichnen der S_1 -Dimerspektren des Fluorens mit Hilfe der massenselektiven REMPI-Spektroskopie, wurde versucht auch den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Carbazol-Dimers zu vermessen.

Es wurde erneut die Strategie verfolgt, die Dimerbildung durch eine höhere Carbazol-Teilchendichte innerhalb des Probenreservoirs durch Erhöhung der Düsentemperatur auf 100°C zu begünstigen. Sowohl das Trägergas (Argon) als auch der Gasdruck wurden dabei zunächst nicht verändert. Bei diesem Experiment wurde der *velocity slip* ausgenutzt und der Zugriffszeitpunkt des Lasers in den hinteren Bereich des gepulsten Überschallstrahls gestellt. Bei diesen Bedingungen wurde dann wieder die Zusammensetzung des Überschallstrahls durch Massenspektren bei verschiedenen Wellenlängen getestet. Das Massenspektrum wurde dann mit der Anregungswellenlänge von $332,89\text{ nm}$, die sich als optimal für die Erzeugung von Dimeren herausstellte, aufgezeichnet. Das so erhaltene Massenspektrum und die Zuordnung der Massen ist Abbildung 5.48 gezeigt.

Wie das Massenspektrum zeigt wird unter den oben genannten Bedingungen das Carbazol-Dimer ($(\text{CAR})_2^{+\bullet}$) mit gutem Ionensignal gebildet. Zusätzlich kann dem Massenspektrum ent-

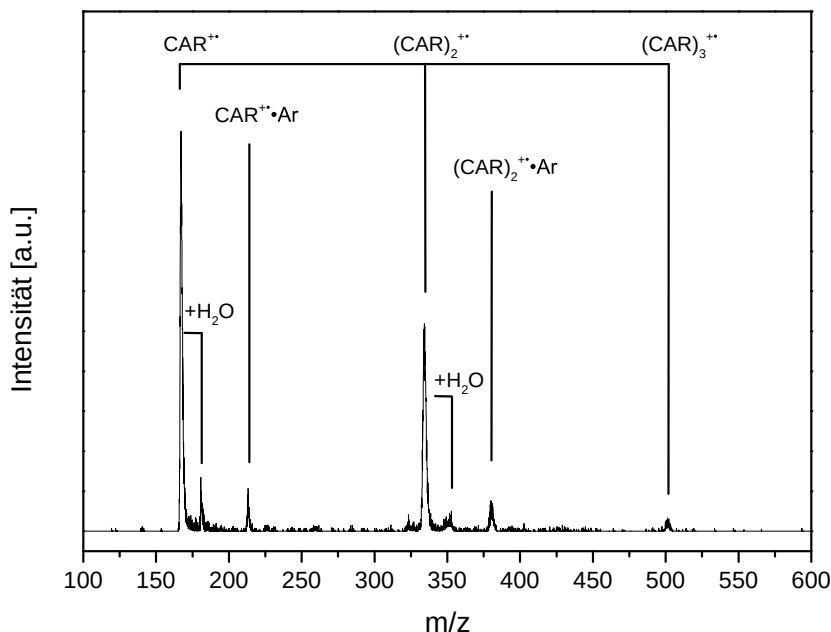


Abbildung 5.48: Massenspektrum wie es durch eine (1+1)-Ionisation des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Carbazols erzeugt wird. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 100 °C. Anregungswellenlänge: 332,89 nm.

Zuordnung der Massen: Carbazol: 167,2; Carbazol + H₂O: $\approx$ 182; Carbazol + Ar: $\approx$ 210; Carbazol-Dimer: 334,4; Carbazol-Dimer + H₂O: 352; Carbazol-Dimer + Ar: 380; Carbazol-Trimer: 501.

nommen werden, dass nur wenige $(CAR)_2^{+\bullet} \cdot Ar$ -Cluster gebildet wurden. Es bestand also die Hoffnung, dass die Ar-Komplexe und ihre Fragmentierung noch die $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie stören würde.

Das *gate* zur Signalaufzeichnung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerspektrums wurde für die (1+1) REMPI-Messung über das Ionensignal des Carbazol-Dimers (334,4 m/z) gelegt. Zu diesem Zweck wurde dann der Laser im Bereich von 324,12 - 336,77 nm, also im Bereich unterhalb des Origins des Monomers mit einer Schrittweite von 0,01 nm verfahren.

Das so erhaltene REMPI- S_1 -Spektrum ist in Abb. 5.49 dargestellt.

Das Carbazol-Dimerspektrum ist 500 - 1000 cm^{-1} rot verschoben in Bezug auf den Carbazol-Monomer 0_0^0 -Übergang (Pfeil mit * bei 30817 cm^{-1}). Der Bezugspunkt der Energien der Übergänge wurde daher auch auf den S_1 -Ursprung des Monomers gelegt, sodass die Relativenergien negativ sind.

Der Bereich des Dimerübergangs wurde durch rote Markierungen eingegrenzt. Relativ scharfe Übergänge des Dimers deuten sich in diesem Spektrum bei den Energien von -776 und -817 cm^{-1} an, lassen jedoch aufgrund der insgesamt breiten Struktur keine weitere Interpretation zu deren Identität zu.

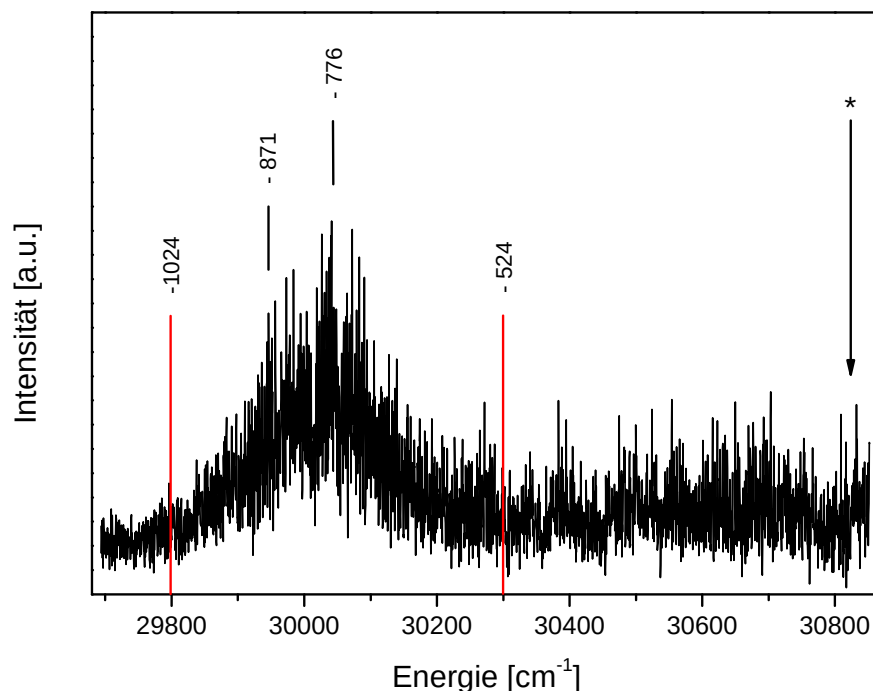


Abbildung 5.49: REMPI- S_1 -Spektrum des Carbazol-Dimers im Energiebereich von 29695 bis 30850 cm^{-1} . Trärgas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 100 °C.

Stern: Position des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergangs des Carbazol-Monomers, Rote Markierungen: Bereich des Carbazol-Dimerübergangs -524 – -1024 cm^{-1} , Mögliche isolierte Übergänge bei: -776, -871 [cm^{-1}]. Weitere Erklärung siehe Text.

Im Vergleich zu Fluoren ist beim Carbazol eine deutlich stärkere Rotverschiebung des Dimerübergangs in Bezug zum Monomerübergang festzustellen.

Obwohl im Massenspektrum in Abbildung 5.48 nur wenige Carbazol•Ar-Cluster auftreten, liegt dennoch der Verdacht nahe, dass ähnlich wie auch schon beim Fluoren, das breite, unaufgelöste Spektrum aus Abbildung 5.49 aufgrund des CR-Effektes im Dimer und dem Zerfall von Dimer-Edelgas-Clustern resultiert. Aus diesem Grund wurde ebenfalls ein Trärgaswechsel auf Neon vollzogen.

Carbazol-Dimerbildung mit Neon als Trärgas

Wie bekannt neigt Neon zu weniger Komplexbildung als Argon. Die Verwendung von Neon als Trärgas soll also einerseits die Komplexbildung der Carbazol-Dimere stabilisieren, aber das Aufbauen großer $\text{CAR}^+\bullet\text{Ne}_n$ -Cluster verhindern.

Obwohl im Massenspektrum in Abbildung 5.48 keine Anzeichen auf eine starke Clusterbildung vorliegen (eventuell zerfallen alle Cluster oder es kommt nicht zur Clusterbildung, oder die Wellenlänge ist falsch), wurde ein REMPI- S_1 -Dimerspektrum mit *gate* über der Dimermasse gefahren.

Die Bedingungen wurden wie im Dimerexperiment mit Fluoren dahingehend verändert, dass der Gasdruck des Neons auf 5 bar erhöht wurde, um mehr Molekül-Edelgas-Stöße zu provozieren und trotz der geringeren Masse des Neons auch eine effiziente Kühlung zu gewährleisten.

Das durch die beschriebenen Änderungen resultierende Massenspektrum, welches mit einer Anregungswellenlänge von 331,83 nm aufgezeichnet wurde, ist in Abbildung 5.50 dargestellt.

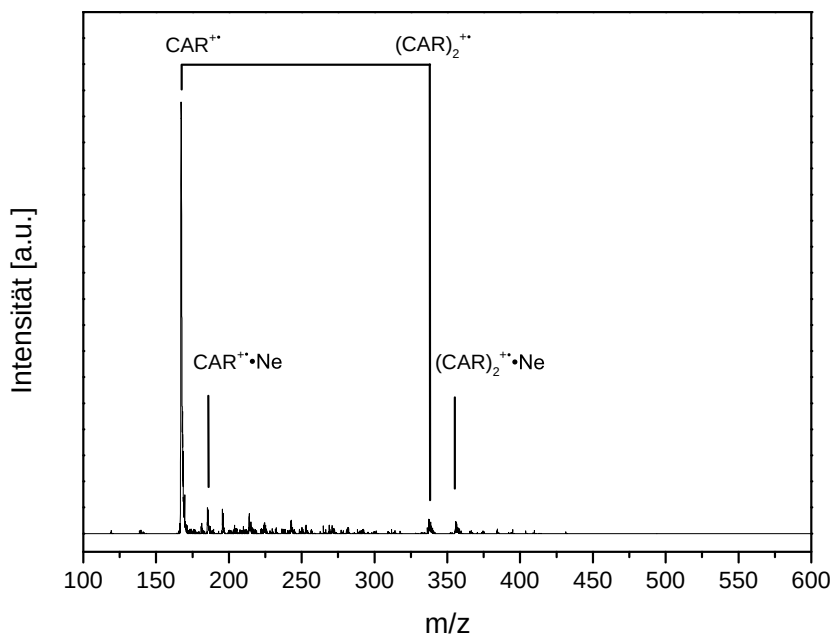


Abbildung 5.50: Massenspektrum wie es durch eine (1+1)-Ionisation des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Carbazols erzeugt wird. Trägergas: Neon, Druck: 5 bar, Düsentemperatur: 100 °C. Anregungswellenlänge: 331,83 nm.

Zuordnung der Massen: Carbazol: 167,2; Carbazol + Ne: 187; Carbazol-Dimer: 334,4; Carbazol-Dimer + Ne: 355; weitere Signale konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

Wie Abbildung 5.50 zeigt, sind kaum Dimere des Carbazols gebildet worden. Auch eine weitere Temperaturerhöhung konnte keinen Zuwachs an Carbazol-Dimeren begünstigen.

Nichts desto trotz wurde erneut versucht ein (1+1) REMPI-Spektrum des S_1 des Carbazol-Dimers aufzunehmen. Aufgrund des schon vorher bekannten Energiebereiches wurde der Laser im Wellenlängenbereich von 329,55 - 335,45 nm mit einer Schrittweite von 0,01 nm verfahren.

Abbildung 5.51 zeigt das resultierende REMPI-Spektrum. Unglücklicherweise konnte auch durch den Wechsel des Trägergases kein strukturiertes S_1 -Dimerspektrum erzielt werden. Die Ursache für die Unstrukturiertheit des Dimerspektrums auch mit Neon als Trägergas ist unklar und kann mehrere Erklärungen haben. Anders als beim Fluoren-Dimer mit Neon als Trägergas wurden auch $(CAR)_2^{+\bullet} \cdot Ne$ -Cluster im Massenspektrum sichtbar. Dies sollte eigentlich durch die geringere Polarisierbarkeit des Neons verhindert werden und ist sehr ungewöhnlich, kann jedoch an der höheren Polarisierbarkeit der NH-Gruppe des Carbazols, mit ihren freien Elektronenpaaren, liegen.

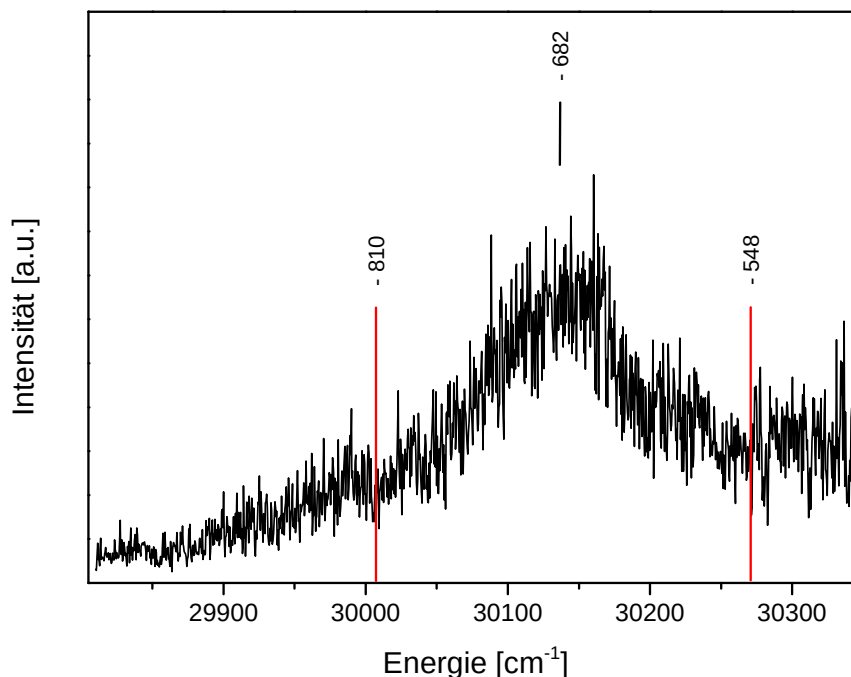


Abbildung 5.51: REMPI- S_1 -Spektrum des Carbazol-Dimers im Energiebereich von 29810 bis 30344 cm^{-1} . Trägergas: Neon, Druck: 5 bar, Düsentemperatur: 100 °C. Rote Markierungen: Bereich des Carbazol-Dimerübergangs -548 – -810 cm^{-1} , Zentroid: -682 [cm^{-1}]. Weitere Erklärung siehe Text.

Der Bereich des Dimerübergangs wurde ebenfalls durch rote Markierungen eingegrenzt und liegt im Bereich von -548 – -810 cm^{-1} . Der Zentroid des Dimerübergangs liegt in diesem Spektrum bei der Energien von -682 cm^{-1} . Bei der Verwendung von Neon als Trägergas verschiebt sich das $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum des Dimers zu höheren Energien. Diese Verschiebung beträgt ca. 210 cm^{-1} und ist als groß anzusehen, größer als beim Trägergaswechsel für das Fluoren-Dimer. Diese Verschiebung zeigt deutlich dass im REMPI- S_1 -Spektrum mit Argon als Expansionsgas (Abb. 5.49) auf der Dimermasse offensichtlich noch viele $(\text{CAR})_2^+\bullet\text{Ar}$ -Cluster zum Spektrum beitragen.

Ein Trägergaswechsel auf Helium wurde aufgrund der Resultate am Fluoren-Dimer nicht vollzogen.

5.3 Dibenzofuran

5.3.1 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Dibenzofurans

Der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang des Dibenzofurans ist ebenfalls mit den drei in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Methoden, nämlich der Fluoreszenzanregungs- (Abb. 5.52), der e-REMPI- (Abb. 5.53) und der massenselektiven REMPI-Spektroskopie (Abb. 5.54) vermessen worden. Für die Aufnahme der Spektren wurde der Anregungslaser im Wellenlängenbereich von 290,65 bis 297,99 nm mit einer Schrittweite von 0,01 nm verfahren.

Die Unterschiede, welche zwischen den einzelnen $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren des Dibenzofurans der verschiedenen Spektroskopiemethoden auftreten (vgl. Kapitel 5.1.1 u. 2.6), werden im Folgenden dargestellt. Die Hauptursachen für die Unterschiede in den Spektren beruhen auf der mangelnden Speziesselektivität in der Fluoreszenzanregungs- und e-REMPI-Spektroskopie, sowie der Anwendung unterschiedlicher Laserintensitäten zwischen der Fluoreszenzanregungs- und den Ionisationsmethoden.

Da die Fluoreszenzanregungsspektren kurz hinter der Düse aufgenommen wurden, an einer Stelle sehr hoher Teilchendichte, konnte der Laser sehr stark abgeschwächt werden. Folglich sollten die Intensitäten des Fluoreszenzanregungsspektrums die tatsächlichen Übergangswahrscheinlichkeiten am besten darstellen. Bei höheren Intensitäten, wie sie für REMPI mit Elektronen- oder Massennachweis benötigt werden, kommt es leicht zur Sättigung, die im Grenzfall dazu führt, dass alle Übergänge gleich groß sind, also fast nur die Population des Grundzustands über die Intensität im Spektrum entscheidet.

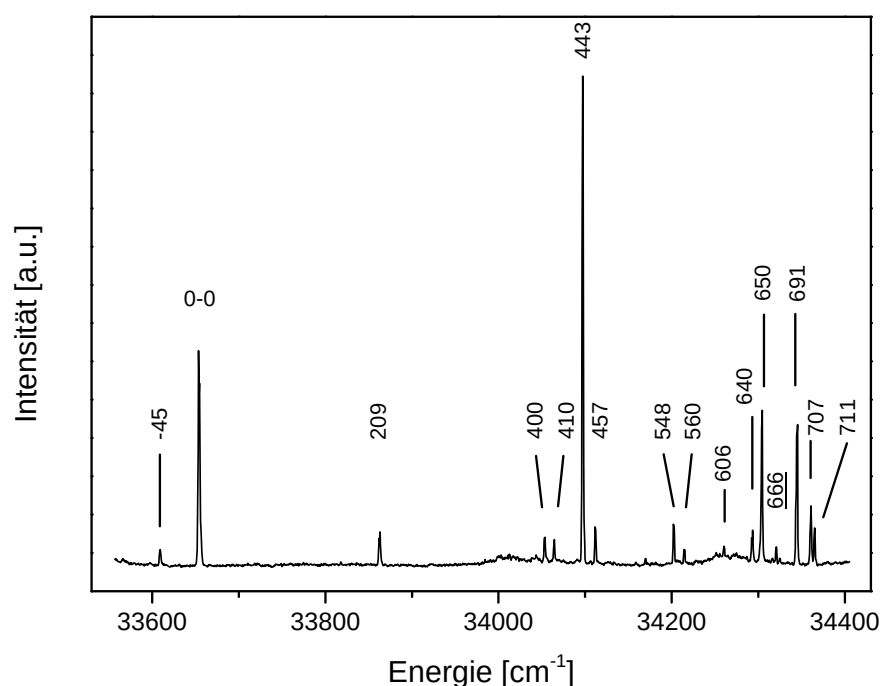


Abbildung 5.52: $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Dibenzofuran im Energiebereich von 33560 bis 34405 cm^{-1} aufgenommen mit der Methode der Fluoreszenzanregungsspektroskopie. Trärgas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 70 °C. Die Energie der S_1 -Schwingungen wird als Differenzwert zum 0_0^0 -Übergang in [cm^{-1}] angegeben. Es sind nur die Schwingungen gekennzeichnet, die eine Übereinstimmung mit Abb. 5.54 aufweisen.

Das $S_1 \leftarrow S_0$ -Fluoreszenzanregungsspektrum des Dibenzofurans zeigt den Origin-Übergang (0-0) bei 33654 cm^{-1} , sowie eine niederenergetische Schwingung bei 209 cm^{-1} und höherenergetische Schwingungen bei 443, 548, 560, 650, 691, 707 und 711 cm^{-1} . Man beachte, dass der stärkste Übergang bei einer Relativenergie von 443 cm^{-1} nach der Literatur [YAVP06] einem Übergang zugeordnet wurde, der nur durch eine Herzberg-Teller-Kopplung an den S_2 an Intensität gewinnt. Dass dieser Übergang die höchste Intensität im Spektrum besitzt ist sehr ungewöhnlich, da der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang übergangserlaubt ist.

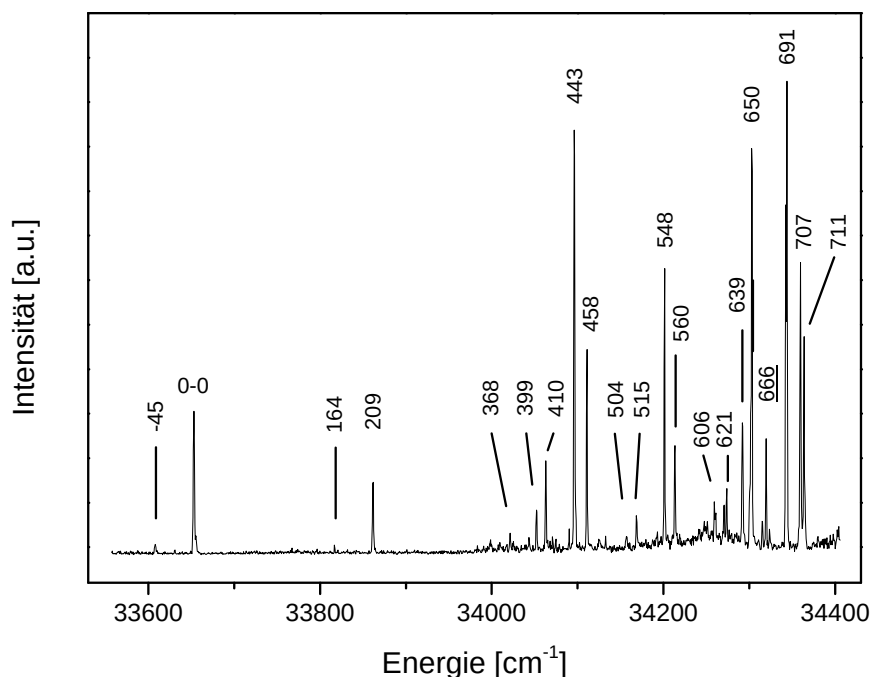


Abbildung 5.53: $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Dibenzofuran im Energiebereich von 33560 bis 34405 cm^{-1} aufgenommen mit der Methode der Elektronen-REMPI-Spektroskopie. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 70 °C. Die Energie der S_1 -Schwingungen wird als Differenzwert zum 0_0^0 -Übergang in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Es sind nur die Schwingungen gekennzeichnet, die eine Übereinstimmung mit Abb. 5.54 aufweisen.

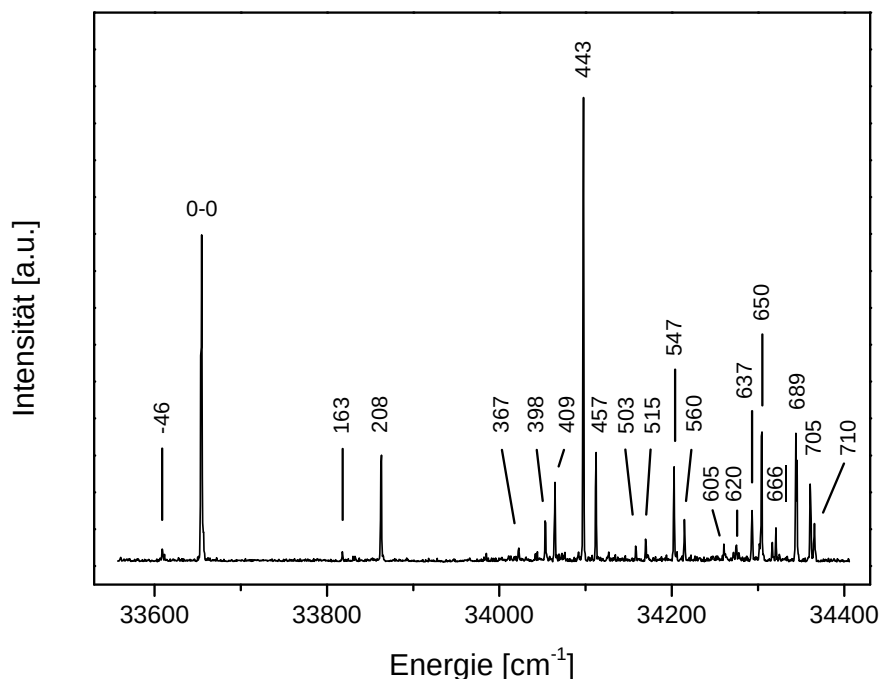


Abbildung 5.54: $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Dibenzofuran im Energiebereich von 33560 bis 34405 cm^{-1} aufgenommen mit der Methode der massenselektiven REMPI-Spektroskopie. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 70 °C. Die Energie der S_1 -Schwingungen wird als Differenzwert zum 0_0^0 -Übergang in $[\text{cm}^{-1}]$ angegeben. Die Zuordnung erfolgt in Tab. 5.5.

Vergleicht man die REMPI-Spektren zuerst untereinander und dann mit dem Fluoreszenzanregungsspektrum, so fallen die hohen Intensitäten im e-REMPI bei hohen S_1 -internen Schwingungsenergien auf. Hier nahm die Laserintensität offensichtlich von links nach rechts zu, während beim REMPI mit Massennachweis etwa ähnliche Intensitäten reproduziert werden, wie im Fluoreszenzanregungsspektrum (Laserintensität also schwach und etwa konstant über den ganzen Bereich).

Die mathematische Normierung der REMPI-Spektren mit Hilfe der Laserkurve ist leider nicht möglich, da in der Wechselwirkungszone der Laser weder ein örtliches noch ein zeitliches homogenes Intensitätsprofil zeigt. Während die Anregung also im inneren des Laserfokus in der Sättigung ist (fast alle neutralen Moleküle werden angeregt), gilt dies im Außenbereich nicht. Man wüsste somit nicht, wie man diese Situation berücksichtigen sollte.

Eine Normierung mit I_{Laser}^2 , wie man es für einen Zwei-Photonen-Schritt erwarten würde, ist auf jeden Fall falsch. Die beste Herangehensweise wäre, die Laserintensität über den gesamten Abstimmbereich konstant zu halten und so abzuschwächen, dass Sättigung weitgehend vermieden werden könnte.

Bei der Betrachtung der Spektren erhalten durch die Methoden der Fluoreszenzanregungs- (Abb. 5.52) und e-REMPI-Spektroskopie (Abb. 5.53) fällt abermals ein hohes Rauschen und die ansteigende Basislinie im e-REMPI-Spektrum ab 34000 cm^{-1} und der wellenförmige Verlauf der Basislinie im Fluoreszenzanregungsspektrum auf.

Weiterhin fällt auf, dass die Signalintensitäten in den Spektren, die mit den Methoden der Fluoreszenzanregungs- und massenselektiven REMPI-Spektroskopie aufgenommen wurden, miteinander übereinstimmen. Lediglich die Intensität der Schwingung der Energie 443 cm^{-1} ist im Fluoreszenzanregungsspektrum höher (geringe Laserintensität).

Als nächster Unterschied kann die deutliche Abweichung der Schwingungsintensitäten ab einer Absolutenergie von 34100 cm^{-1} in Abbildung 5.52 genannt werden.

Achtet man auf die Signalstärke der höherenergetischen S_1 -Schwingungen im Fluoreszenzanregungsspektrum des Dibenzofurans, so fällt im Vergleich zum massenselektiven REMPI-Spektrum auf, dass sich die Intensitäten in diesem Energiebereich ähnlich verhalten. Die $S_1 \leftarrow S_0$ -Intensitäten sind also mit Vorbehalt zu behandeln, da sie durch die Laserintensitäten stark beeinflusst werden.

Im Gegensatz zu den $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren des Fluorens und des Carbazols, konnten in den $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren der unterschiedlichen Spektroskopiemethoden des Dibenzofurans alle Schwingungen zugeordnet werden.

Die Zuordnung der Schwingungen erfolgt anhand der Methode der massenselektiven REMPI-Spektroskopie (Abb. 5.54). Die Bedingungen für die Überschallexpansion wurden gemäß den in Kapitel 3.5 vorgestellten Variationsmöglichkeiten bestmöglich für den Nachweis des Monomers eingestellt. Das zugehörige Massenspektrum ist in Abbildung 5.55 dargestellt. Das Massenspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von 297,14 nm aufgezeichnet. Das Zeitfenster (vgl. Kapitel 3.7) zur Aufzeichnung des massenselektiven REMPI-Spektrums wurde über das Ionensignal des Dibenzofurans ($168,2 \text{ m/z}$) gelegt.

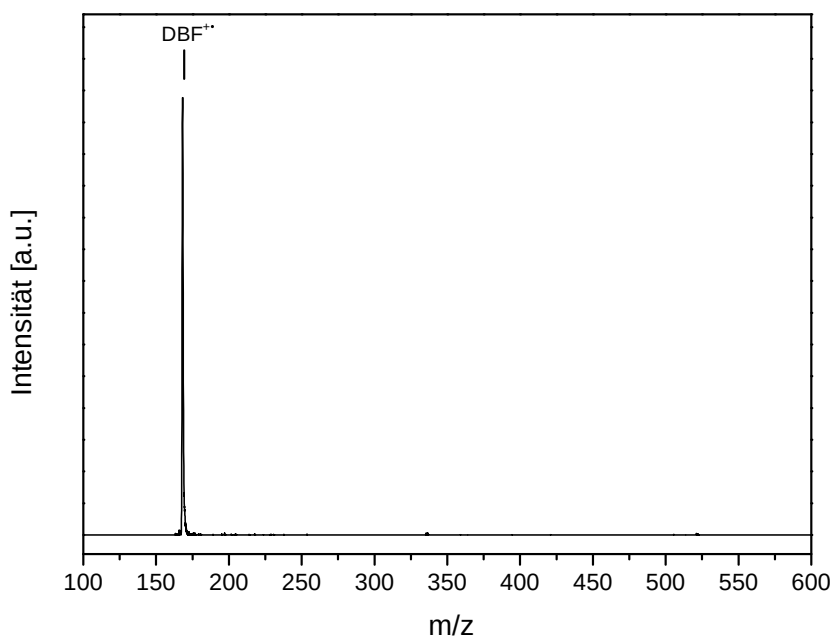


Abbildung 5.55: Massenspektrum nach (1+1)-Ionisation über den S_1 -Origin des Dibenzofurans. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 70 °C. Anregungswellenlänge: 297,14 nm. Zuordnung der Massen: Dibenzofuran: 168,2.

Die Zuordnung der Normalschwingungen und deren Symmetrien basiert auf einer Arbeit von Auty *et al* [AJP86a], in deren $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum leider nur wenige S_1 -Schwingungen erkennbar sind. Dieser Zuordnung schließe ich mich an. Bei einem elektronisch erlaubten Übergang erwartet man nur symmetrische Schwingungen im Spektrum. Aber natürlich können auch un-symmetrische Schwingungen durch eine Herzberg-Teller-Kopplung an den S_2 auftreten. Da mir keine weitere Informationen zu der Symmetrie der S_1 -Schwingungen des Dibenzofurans vorliegen, konnten viele Schwingungen keiner Symmetrie zugeordnet werden. Diese Schwingungen

Tabelle 5.5: Zuordnung der Schwingungen des S_1 des Dibenzofurans und Vergleich mit Literaturdaten.

Übergang Experimentell $\Delta v = v - v_{0-0}[cm^{-1}]$	Zuordnung dieser Arbeit	Literatur ^a $\Delta v = v - v_{0-0}[cm^{-1}]$	Symmetrie
-46	DBF•Ar	—	—
0	Origin	—	—
163	DBF•Ar	—	—
208	a ₁	211	a ₁
367	DBF•Ar	—	—
398	a ₁	—	—
409	a ₁	—	—
443	b ₂	444	b ₂
457	?	—	—
503	DBF•Ar	—	—
515	?	—	—
547	b ₂	551	b ₂
560	?	—	—
605	DBF•Ar	—	—
620	?	—	—
637	?	—	—
650	208 + 443, b ₂	653	a ₁
666	DBF•Ar	—	—
689	b ₂	694	b ₂
705	a ₁	—	—
710	?	710	a ₁

a:[AJP86a].

sind in Tabelle 5.5 mit einem Fragezeichen: “?” versehen.

Die so entstandene Zuordnung der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge kann Tabelle 5.3 entnommen werden. Die Aufteilung der Tabelle ist identisch zu Tabelle 5.1.

Der $0_0^0 S_1 \leftarrow S_0$ Übergang liegt im REMPI- S_1 -Spektrum von Dibenzofuran (Abb. 5.54) bei einer Energie von 33655 cm^{-1} . Vorliegende Literaturwerte mit 33645 [AJP86a] und 33644 cm^{-1} [YAVP06] für diesen Übergang, weichen um etwa 10 cm^{-1} ab, besitzen aber immer noch eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Wie bereits erwähnt ist eine Besonderheit des Spektrums, dass der 0_0^0 -Übergang nicht der intensivste ist, sondern die Schwingung bei 443 cm^{-1} , was mit den Beobachtungen der Arbeit von Yi [YAVP06] übereinstimmt. Dies ist in sofern beachtlich, da in der Arbeit von Yi weiterhin deutlich wird, dass diese sehr ausgeprägte Schwingung aus einer Herzberg-Teller-Kopplung resultiert.

Aufgrund der Arbeit von Auty *et al.* [AJP86a] wurden den Schwingungen mit einer Energie von 208 , 398 und 650 cm^{-1} Normalschwingungen mit a₁-Symmetrie und den Schwingungen bei 443 , 547 und 689 cm^{-1} Normalschwingungen mit b₂-Symmetrie zugesprochen. Weiterhin gibt es zwei

energetisch nahe beieinander liegende Übergänge mit einer Energie von 705 und 710 cm^{-1} . Der Zuordnung der Schwingung mit der S_1 -internen Energie von 650 und 710 cm^{-1} schließe ich mich nicht an, da es in dieser Arbeit innerhalb der PES-Messungen Anzeichen gibt (vgl. Kapitel 5.3.3), die darauf hindeuten, dass es sich bei der Schwingung mit der Energie von 705 cm^{-1} um die von der Arbeitsgruppe um Auty spektroskopierten Übergang mit a_1 -Symmetrie handelt. Für Zuordnung der Schwingung mit der S_1 -internen Energie von 650 cm^{-1} schlage ich aufgrund der PES-Messungen (vgl. Kapitel 5.3.3) eine Kombinationsbande aus den Normalmoden der S_1 -internen Energie von 208 und 443 cm^{-1} vor, woraus eine b_2 -Symmetrie für die Kombinationsbande resultiert. Ferner möchte ich für die Schwingung mit der S_1 -internen Energie von 409 cm^{-1} der PES-Messungen eine a_1 -Symmetrie vorschlagen.

Aus der Arbeit von Yi *et al.* geht hervor, dass die Übergangsintensität der b_2 -symmetrischen Schwingungen aus Herzberg-Teller-Kopplungen resultieren.

Die Schwingungen mit Energie von -46, 163, 367, 503, 605 und 666 cm^{-1} können aufgrund der Systematik, dass sie in etwa 46 cm^{-1} vor der darauf folgenden Grundschiwingung liegen, Dibenzofuran•Ar-Clustern zugeordnet werden. Dies steht auch im Einklang mit der Zuordnung, die für die $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren des Fluorens getroffen wurde. Es ist erstaunlich, dass trotz der ausbleibenden Dibenzofuran•Ar-Cluster-Signale im Massenspektrum (vgl. Abb. 5.55), im damit korrelierten REMPI-Spektrum Signale dieser Spezies auftritt. Für schwach gebundene Komplexe ist, wie bereits erwähnt, die massenselektive REMPI-Spektroskopie nur bedingt hilfreich, da diese Komplexe nach der Ionisation fragmentieren und so als Mutterion nachgewiesen werden. Ähnlich wie bei Fluoren (vgl. Kapitel 5.1.1) muss auch für die Ionisation des Dibenzofurans ein 3 Photonenschritt in Betracht gezogen werden, der die entstehenden Dibenzofuran•Ar-Cluster zerfallen lässt. Diese werden somit auf der Masse des Dibenzofurans detektiert und treten im massenselektiven REMPI-Spektrum fälschlicherweise ebenfalls auf.

Wie eingangs des Abschnittes erwähnt, konnten die Schwingungen der Energien 457, 515, 560, 620, 637 und 710 cm^{-1} keiner bekannten Schwingung zugeordnet werden. Aufgrund des Auftretens der Schwingungen in allen Spektroskopiemethoden, schreibe ich diese Schwingungen dem Dibenzofuran zu.

5.3.2 Tendenzen einiger relativer FC-Faktoren für den $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergang

Auch im Falle des Dibenzofurans kann eine Abschätzung der relativen FC-Faktoren der spektroskopierten S_1 -Schwingungen mit a_1 -Symmetrie erfolgen. Wie oben beschrieben sind die Intensitäten der vibronischen $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge des Dibenzofurans stark fehlerbehaftet. Dennoch können zumindest Tendenzen festgestellt und interpretiert werden. Dazu wurden die Intensitäten aus dem Fluoreszenzanregungsspektrum entnommen, die am wenigsten Artefakte aufweisen. Dies erfolgte demnach anhand der beobachteten Normalschwingungen und deren Obertönen innerhalb des gemessenen Energiebereiches des Fluoreszenzanregungsspektrums (vgl. Abb. 5.52). Wie bereits in Kapitel 5.1.2 thematisiert benötigt im Franck-Condon-Schema jede Normalschwingung ihr eigenes Franck-Condon-Diagramm, in denen die FC-Faktoren ausschließlich gelten. Es wird erneut die Auftragung in Form eines Säulendiagramms gewählt, bei der auf der x-Achse die Anzahl der enthaltenen Schwingungsquanten gekennzeichnet sind und die y-Achse die relative Signalstärke darstellt. Der $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergang ist im massenselektiven REMPI-Spektrum nicht der intensivste Übergang. Um die Intensitäten der S_1 -Schwingungen jedoch besser vergleichen zu können, wurde die Intensität dieses Übergangs, für die hier gemachte Betrachtung, auf 100% gesetzt.

Es sei auch nochmals erwähnt, dass sich Anhand dieser Auftragung nur für wenige Schwingungen eine Aussage über die Diagonalität des FC-Faktors treffen lässt.

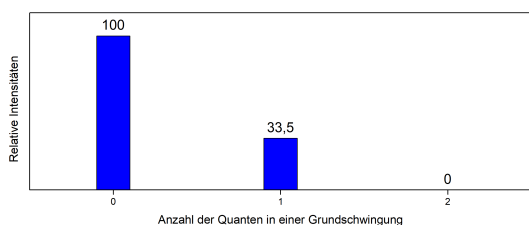


Abbildung 5.56: Intensitäten der Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 208 cm^{-1} und deren Obertönen. Weitere Erklärung siehe Text.

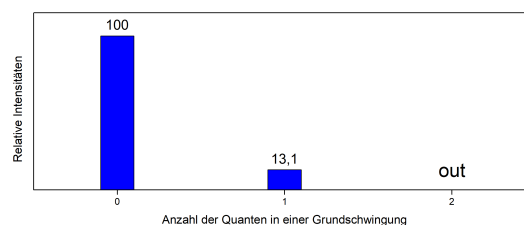


Abbildung 5.57: Intensitäten der Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 398 cm^{-1} . Weitere Erklärung siehe Text.

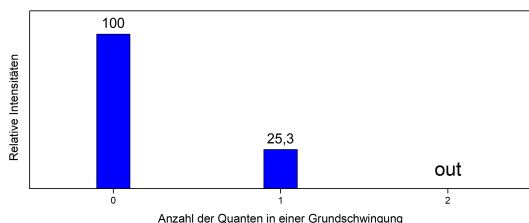


Abbildung 5.58: Intensitäten der Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 409 cm^{-1} . Weitere Erklärung siehe Text.

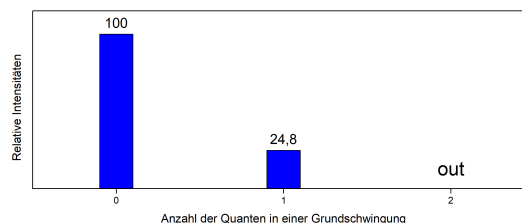


Abbildung 5.59: Intensitäten der Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 705 cm^{-1} . Weitere Erklärung siehe Text.

Normalschwingung bei 208 cm^{-1}

Die Schwingung mit der Relativenergie von 208 cm^{-1} stellt gemäß der Zuordnung aus Kapitel 5.3.1 die erste Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie dar. Man beachte, dass der erste Oberton nicht mehr gefunden wurde, obwohl er im aufgezeichneten Energiebereich läge. Deshalb ist er auf 0 gesetzt worden. Die relative Signalstärke ist in Abbildung 5.56 in einem Säulendiagramm dargestellt. Die relative Intensität von $\approx 33,5\%$ zum dargestellten 0_0^0 -Übergang stellt grob ein Drittel der ursprünglichen Signalintensität dar. Dieser Trend weist auf eine schnelle Abnahme der FC-Faktoren hin.

Normalschwingung bei 398 cm^{-1}

Die Intensitäten der zweiten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (Relativenergie: 398 cm^{-1}) ist in Abbildung 5.57 dargestellt. Da der erste Oberton dieser Schwingung außerhalb des spektroskopierten Energiebereiches liegt, war dessen Messung nicht möglich. Deshalb wurde die Intensität des Obertons auf "out" (für *out of range*) gesetzt. Eine Prognose ist daher nur in begrenztem Maße möglich. Im Vergleich zu Abb. 5.56 fällt sofort auf, dass die Übergangswahrscheinlichkeit abrupt kleiner wird. Die Intensität der Normalschwingung liegt bei nur $\approx 13\%$ relativ zum 0_0^0 -Übergang. Die hypothetische Prognose für den ersten Oberton wäre, dass er wahrscheinlich keine Intensität aufweist. Dieser starke Abfall deutet auf eine ähnliche Geometrie zwischen S_0 und S_1 hin.

Normalschwingung bei 409 cm^{-1}

In Abbildung 5.58 ist die Intensität der dritten a_1 -Normalschwingung (Relativenergie: 409 cm^{-1}) aufgetragen. Da der erste Oberton dieser Schwingung außerhalb des spektroskopierten Energiebereiches liegt, war dessen Messung nicht möglich. Deshalb wurde die Intensität des Obertons auf "out" gesetzt. Eine Prognose ist demnach für diese Schwingung nur in begrenztem Maße gegeben. Wie Abbildung 5.58 zu entnehmen ist, hat diese Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie, mit grob einem Viertel der Intensität relativ zum 0_0^0 -Übergang, eine ähnliche Übergangswahrscheinlichkeit, wie die übrigen hier gezeigten Normalschwingungen. Die Prognose für den ersten Oberton wäre ähnlich zu der Schwingung mit der relativen Energie von 208 cm^{-1} , bei der bei ähnlicher Intensität der Normalschwingung kein Oberton spektroskopiert werden konnte.

Normalschwingung bei 705 cm^{-1}

In Abbildung 5.59 ist die Intensität der a_1 -Normalschwingung (Relativenergie: 705 cm^{-1}) aufgetragen. Auch bei dieser Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie liegt aufgrund des spektroskopierten Energiebereiches der Oberton außerhalb. Die Schwingung hat ca. ein Viertel der Signal-

stärke des 0_0^0 -Übergangs und stellt damit den zweitstärksten Abfall der hier aufgeführten Übergangswahrscheinlichkeiten dar. Da diese Übergangswahrscheinlichkeit dem Fall in Abb. 5.58 entspricht, ist es als Prognose naheliegend, dass kein Oberton spektroskopiert werden kann.

Auf die Abschätzung der FC-Faktoren für die Normalschwingungen des S_1 mit b_2 -Symmetrien wurde an dieser Stelle verzichtet, da jeder potentielle Oberton der Normalschwingungen symmetrisch wäre ($b_2 \otimes b_2 = a_1$) und so einem völlig anderen Mechanismus unterworfen wäre. Zudem läge er außerhalb des vermessenden Energiebereichs.

5.3.3 Spektroskopie des kationischen Grundzustands des Dibenzofurans

Die mit der Methode der REMPI-PES für Dibenzofuran gewonnenen Messergebnisse, werden in diesem Unterkapitel vorgestellt. Es wurde über ausgewählte, mit der massenselektiven REMPI-Spektroskopie ermittelten Schwingungen des ersten angeregten Singulett-Zustands S_1 des Dibenzofurans resonant ionisiert. Mit der e-REMPI-Methode wurden die jeweiligen Schwingungen des S_1 nochmals um die Region des erwarteten Übergangs – in der Regel 20 cm^{-1} vor und hinter dem Übergang – vermessen, um für die REMPI-PES die perfekte Anregungswellenlänge in der Mitte des Profils eines jeweiligen S_1 -Übergangs einzustellen. Im Anschluss wurden nach Erdung des Magnet-Moduls (vgl. Abb. 3.2) PE-Spektren aufgezeichnet. Die Bedingungen (Trägergas, Druck, Düsentemperatur) für die Aufnahme der PE-Spektren sind also identisch zu den Bedingungen der REMPI-Spektroskopie. Die Qualität und Zusammensetzung des geproben Bereichs des Überschallstrahls ist also optimal.

Die PE-Spektren wurden vermessen, indem zwei Photonen unterschiedlicher Wellenlänge für die Ionisation benutzt wurden, mit dem Ziel, die Überschussenergie in dem für die Flugzeitmessung der Elektronenenergie günstigsten Bereich zu halten. Der Ionisationslaser wurde festfrequent mit einer Wellenlänge von 303,3735 nm eingestrahlt, während der Anregungslaser auf die Wellenlänge des vorher durch die e-REMPI ermittelten S_1 -Schwingungsübergangs gestellt wurde. Beide Laser mussten durch Abschwächer geeigneter optischer Dichte derart abgeschwächt werden, dass sie es jeweils alleine nicht vermochten aus Dibenzofuran Elektronen herauszulösen und es zu keiner Verfälschung des Signals kommt. Da sich die Messungen der PE-Spektren des Dibenzofurans als unerwartet zeitintensiv darstellten und das SRV im Vergleich zu den PE-Spektren des Fluorens und Carbazols als eher schlecht anzusehen ist, mussten in diesem speziellen Fall, um eindeutig einen Beitrag jedes einzelnen Lasers zum PE-Spektrum auszuschließen, zusätzlich Untergrundspektren mit identischer Messzeit (ca. 40 min je Laser) aufgenommen werden,

die von den zwei-Farben-PE-Spektren abgezogen wurden. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurde durch die $(1+1')$ -Ionisation die Überschussenergie der Elektronen so gewählt, dass sie auf die „magnetische Flasche“ am besten abgestimmt waren und in dem Zeitbereich mit der besten Auflösung detektiert werden konnten.

Die geringe Ionisationseffizienz stach bei der Aufnahme der PE-Spektren so ins Auge, dass man dem nachgehen musste. Man beachte, dass bei der Aufnahme der Fluoreszenzanregungsspektren ein gutes SRV bei geringen Laserintensitäten erzielt werden konnte. Das Übergangsmoment des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs im Dibenzofuran weicht also nicht wesentlich von denen des Fluorens und Carbazols ab. Dies kann nur bedeuten, dass in Dibenzofuran der Anregungsschritt vom S_1 zum kationischen Grundzustand X eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit besitzt.

Zur Erinnerung: Die Ionisation stellt formal eine Anregung in die kationischen Zustände dar. Wird aus dem S_1 heraus z.B. in den kationischen Grundzustand X angeregt, müssen die Konfigurationen der involvierten elektronischen Zustände dafür identische MO's beinhalten. Einer wissenschaftlichen Arbeit von Ljubic *et al.* [LS07] ist jedoch zu entnehmen, dass die MO-Konfiguration des S_1 - und des X -Zustands stark unterschiedlich ist. Der S_1 weist einen Mischcharakter auf und hat die Konfiguration: $0,39 \cdot (H^{-1} L^1) + 0,2 \cdot (H^1 L+1^1)$ [LS07]. Im X -Zustand hingegen liegt im die MO-Konfiguration $H^1 L^0$ vor. Somit kann der Kationen-Grundzustand nur über die Konfiguration erreicht werden, welcher zu einem Anteil von 0,2 dem S_1 entspricht. Dies hat sich bei den Messungen in einer schlechten Ionisationswahrscheinlichkeit bemerkbar gemacht. Die Aufnahme von PE-Spektren des Dibenzofurans war somit mit langen Messzeiten verbunden. Umgekehrt kann die beobachtete schlechte Ionisationswahrscheinlichkeit als Bestätigung der theoretischen Rechnungen Ljubic's gesehen werden.

Ein weiterer Punkt ist, dass aus der Veröffentlichung von Ruscic *et al.* [RKKG78] hervorgeht, dass Dibenzofuran am kationischen Grundzustand energetisch sehr dicht beieinander liegende angeregte kationische Zustände besitzt. Der erste angeregte kationische Zustand A liegt bei Dibenzofuran nur ca. 250 meV oberhalb des X -Zustands. Dies kann dazu führen, dass sich die Potentiale der ersten beiden elektronischen Zustände des Kations in unvorhersehbarer Art beeinflussen. Hinzu kommt, dass aufgrund der MO-Konfiguration des A -Zustands ($H^{-1} L^0$), dieser aus dem S_1 heraus besser zu erreichen ist, als der X -Zustand.

Durch die aufgeführten Punkte ist mit unüblichen Effekten innerhalb der PE-Spektren zu rechnen, die wahrscheinlich ihren Ursprung in der gemischten MO-Konfiguration des S_1 -Zustands und dem energetisch naheliegenden A -Zustand haben. Neben den Kopplungseffekten von X und A folgt auch, dass zwischen dem S_1 und dem kationischen Grundzustand auch eine stärkere Geometrieänderung erwartet wird, als dies bei Carbazol und Fluoren beobachtet wurde.

Bei einigen der folgenden PE-Spektren wird zudem der Eindruck erweckt, dass die PES-Methode bei der Vermessung des Dibenzofurans nicht in der Lage war, die Peakstrukturen mit gewohnter Auflösung zu spektroskopieren. Dieser Eindruck kann z.B. bei der Betrachtung von der PE-Spektren in Abb. 5.63 oder 5.64 entstehen, da diese Spektren sowohl scharfe als auch unscharfe Peakstrukturen enthalten. Da ein solcher Messartefakt unmöglich ist, resultieren die breiteren Peakstrukturen aus einer molekularen Eigenschaft des Dibenzofurans.

Die Zuordnung der Symmetrien der S_1 -Schwingungen über die ionisiert wird, erfolgte, wie im Kapitel 5.3.1 bereits erwähnt, anhand einer Arbeit von Auty *et al.* [AJP86a].

Leider sind nur wenige S_1 -Schwingungen vorher hochauflösend spektroskopiert worden, sodass die von mir spektroskopierten S_1 -Schwingungen nur vage der a_1 -Symmetrie zugeordnet werden konnten (vgl. Kapitel 5.3.1).

An dieser Stelle steht daher zur Frage, ob die REMPI-PES als Methode in der Lage ist, anhand der $X \leftarrow S_1$ -Übergänge Rückschlüsse auf die S_1 -Symmetrie der Schwingung, über die ionisiert wurde, zu ziehen und dementsprechend, wie hoch der Beitrag dieser Methode an einer Symmetrieklä rung sein könnte.

Im Falle des Carbazols (vgl. Kapitel 5.2.3) konnte gezeigt werden, dass aus der Ionisation der S_1 -Schwingung mit a_1 -Symmetrie, PE-Spektren des kationischen Grundzustands X erhalten wurden, die sehr ähnliche Schwingungsmuster aufweisen und dass b_2 -Schwingungen zu komplexen Kationenspektren führen, die wenig symmetrische Schwingungen enthalten.

Dieser Vergleich wird in den PE-Spektren des Dibenzofurans ebenfalls angestrebt, um einen Vorschlag für die Symmetrien der S_1 -Schwingungen zu unterbreiten.

Ionisation über den 0_0^0 -Übergang und der S_1 -Schwingungen bei 208 cm^{-1}

In Abbildung 5.60 wird das $X \leftarrow S_1$ -PE-Spektrum dargestellt, welches erhalten wird, wenn über den schwingungslosen S_1 -Zustand des Dibenzofurans ionisiert wird.

Das Spektrum zeigt, dass der schwingungslose Grundzustand des Kations ausgeprägt ist, aber dass auch mit ähnlichen Wahrscheinlichkeiten in höhere Schwingungen mit einer Progression von $\text{ca. } 30 \pm 2\text{ meV}$ hinein angeregt werden kann.

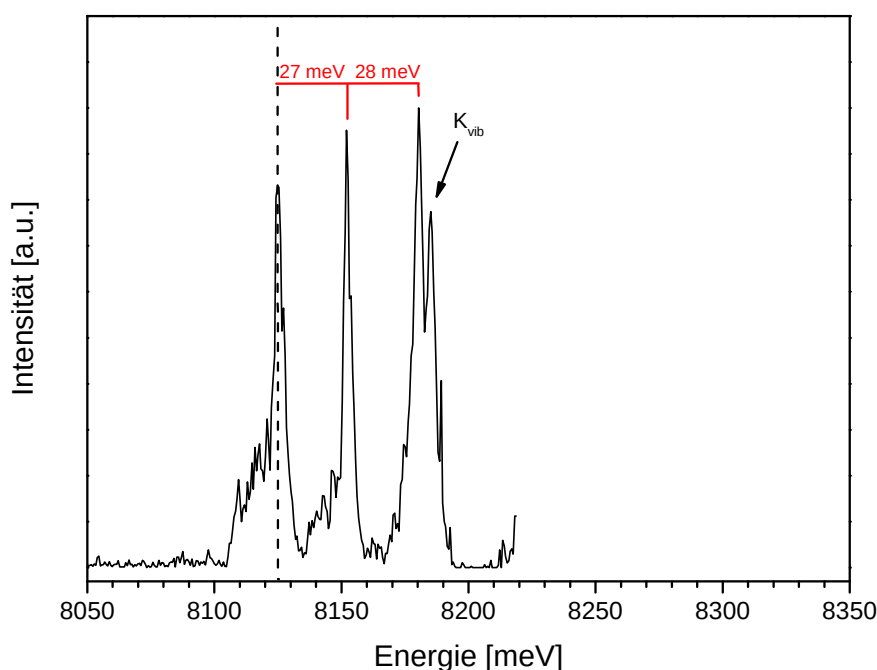


Abbildung 5.60: PE-Spektrum ionisiert über den 0_0^0 -Übergang des S_1 von Dibenzofuran. Peakpositionen: 8125; 8152; 8180; 8185, (8218) [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an.

In Abb. 5.60 kann das IP direkt anhand des im PE-Spektrum auftretenden ersten Peaks identifiziert werden, welcher dem schwingungslosen kationischen Grundzustand X zuzuweisen ist. Das IP weicht mit einer Absolutenergie von 8125 meV, mit einer Messungenauigkeit von $\pm 10\text{ meV}$ (vgl. Kapitel 2.7), geringfügig um 35 meV von einem Literaturwert mit 8,09 eV [RKKG78] ab. Dieser wurde durch die Methode der PES mit Photonen der He(I)-Linie bestimmt. Mit der Methode der MATI-Spektroskopie wurde für das IP ein Wert von 8112 meV ermittelt [GSN97], der, unter Berücksichtigung der erwähnten Messungenauigkeit, in besserem Einklang zu dem in dieser Arbeit ermitteltem Wert steht, jedoch immer noch geringfügig abweicht. Zu höheren Energien zeichnet sich eine deutliche Progression mit Differenzenergien von 27 und 28 meV (rote Markierung) ab, deren Übergangswahrscheinlichkeiten sogar ansteigen. Offensichtlich sind die FC-Faktoren nicht diagonal und eine Folge einer unterschiedlichen Geometrie zwischen S_1 - und X -Zustand. Dies ist deutlich anders als bei Fluoren und Carbazol und unterstützt obige Über-

legung, dass die Zustände S_1 und X sehr unterschiedliche MO-Konfigurationen besitzen. Die Signale besitzen eine Energie von 8152 respektive 8180 meV. In der absteigenden Flanke fällt zudem ein weiteres Signal auf welches eine Energie von 8185 meV aufweist und somit 60 meV oberhalb des IP's liegt. Da alle Strukturen sehr scharf abgebildet werden, ist davon auszugehen, dass es sich um kein Messartefakt handelt. Der zusätzlich auftretende Peak könnte z.B. einen Übergang einer weiteren Normalschwingung des Kations darstellen, die ebenfalls angeregt wird. Da diese kationische Schwingung keinem S_1 -Schwingungspendant zugeordnet werden kann, sie aber in weiteren PE-Spektren relevant ist, wird sie in Abbildung 5.60 als K_{vib} gekennzeichnet. Ein weiterer leichter Anstieg wird am Ende des Spektrums sichtbar, welcher bei 8218 meV beginnt und somit 93 meV vom IP entfernt ist. Die gezackten Strukturen in den Füßen der Peaks sind dem schlechten SRV zuzuschreiben. Es ist nicht auszuschließen, dass die Breite der Füße auch durch den Zerfall von Dibenzofuran•Ar-Cluster verursacht werden.

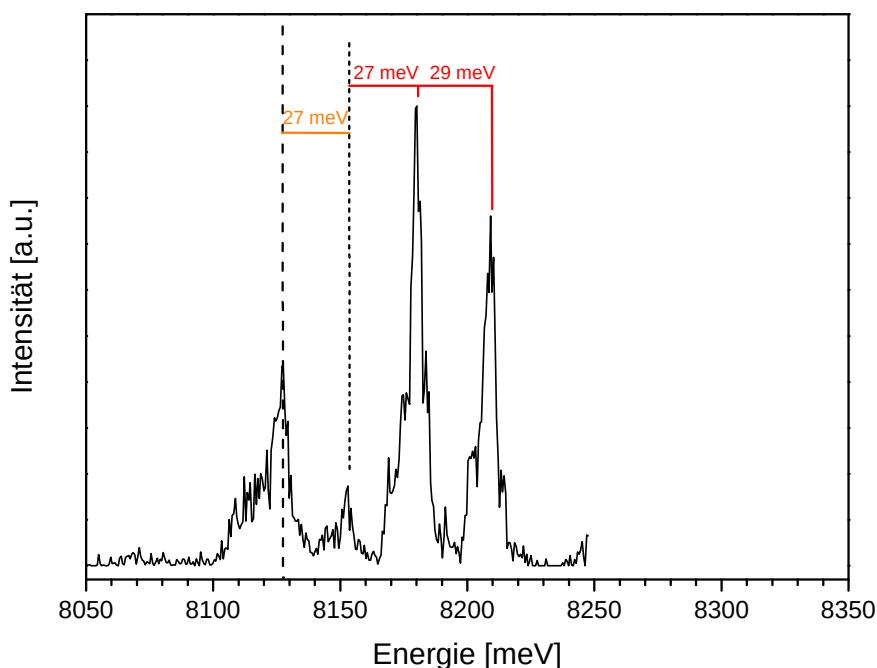


Abbildung 5.61: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 208 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8126; 8153; 8180; 8209 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Man beachte die sehr ungewöhnliche Intensität des Übergangs von $v=1_{(S_1)}$ nach $v=1_{(X)}$. Weitere Erklärung siehe Text.

Wird über die S_1 -Schwingung mit der Energie von 208 cm^{-1} in den kationischen Grundzustand angeregt, erhält man das in Abb. 5.61 gezeigte PE-Spektrum. Der kationische schwingungslose Grundzustand (also das IP), wird in dem PE-Spektrum durch eine vertikale schwarz gestrichelte Linie angedeutet und hat einen Wert von 8126 meV. Hinter dem 0_0^0 -Übergang sind drei Übergänge

mit den Energien von 8153; 8180 und 8209 meV erkennbar. Die ersten beiden auftretenden Übergänge nehmen im Rahmen der Messungenauigkeit die gleichen Werte wie in Abbildung 5.60 an, jedoch mit unterschiedlichen Übergangswahrscheinlichkeiten. Man kann also annehmen, dass es sich in beiden Fällen um die niederenergetische *in-plane* inter-Ring-Schwingung handelt. Man beachte, dass die Quantenzahl $v=1$, die im S_1 angeregt wurde, im kationischen Grundzustand die geringste Intensität besitzt.

Diese merkwürdigen Übergangswahrscheinlichkeiten resultieren wahrscheinlich aus einem sog. Cooper-Minimum [Coo62]. Cooper-Minima treten normalerweise bei der Ionisation mit Synchrotron-Strahlung auf. Dabei haben die elektronischen Wellenfunktionen des Ausgangs- (gebundenes Elektron) und Endzustands (auslaufendes Elektron) nur einen partiellen Überlapp. Erhöht sich bei höheren Photonenenergien die Energie und damit die Oszillation der Wellenfunktion des auslaufenden Elektrons so kann der Überlapp der Wellenfunktionen sogar "null" werden. Einen ähnlichen Effekt gibt es nun offensichtlich auch bei Schwingungswellenfunktionen, die stark verschoben sind. Hierdurch kommt es im Spektrum zu einer verminderten Intensität des Überganges der eigentlich am prominentesten ausgeprägt sein sollte. Da es sich, anders als bei einem Cooper-Minimum, hier um Schwingungswellenfunktionen handelt, die nicht beliebige Frequenzen annehmen können, würde man bei dem hier auftretenden Effekt besser von "anti-diagonalen" FC-Faktoren sprechen. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.62 dargestellt. Es soll qualitativ die Frage beantwortet werden, ob es einen solchen Effekt überhaupt geben kann.

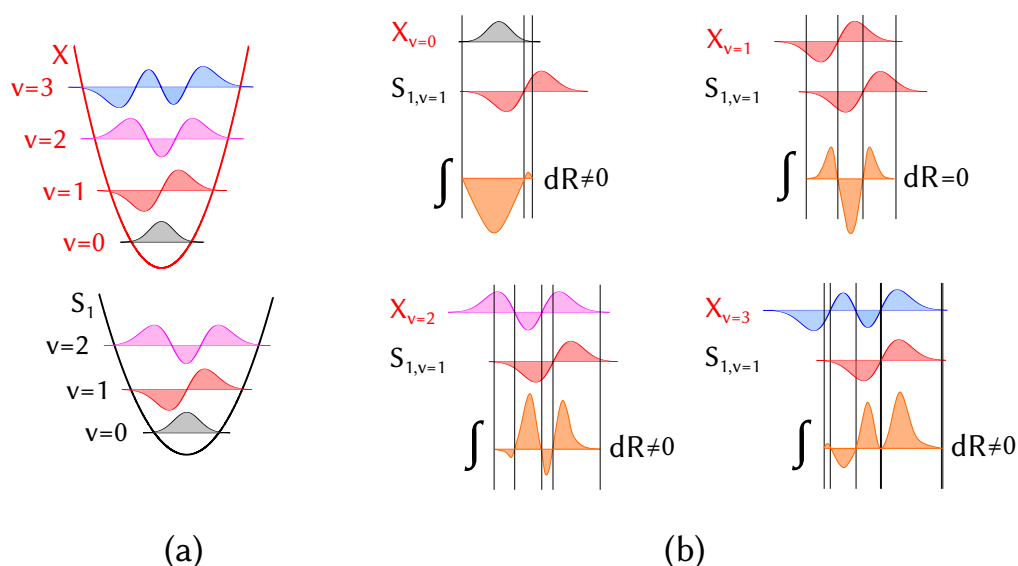


Abbildung 5.62: Schematische Darstellung zu anti-diagonalen FC-Faktoren aus Abb. 5.61.

Sind die Potentialflächen des S_1 - und X -Zustands wie in Teilbild (a) gegeneinander verschoben, kann gezeigt werden dass die Intensität des $X_{v=1} \leftarrow S_{1,v=1}$ -Übergangs wie in Teilbild (b) gezeigt null wird, während die Wahrscheinlichkeiten anderer Übergänge von null verschieden sind. Senkrechte Linien in Teilbild (b) wurden als Hilfe zur Kennzeichnung der Nulldurchgänge der Wellenfunktionen eingezeichnet.

Durch eine geeignete Verschiebung der Potentialflächen des S_1 - und X -Zustands (Teilbild (a)) kann gezeigt werden, dass die Übergangswahrscheinlichkeit des $X_{v=1} \leftarrow S_{1,v=1}$ -Übergangs null wird (Teilbild (b)) während alle anderen Übergänge von null verschieden sind. Dabei wurde die in Teilbild (a) gewählte relative Position der Potentialflächen zueinander für die Darstellung in Teilbild (b) identisch gewählt. Nur die bei dem Übergang involvierten Wellenfunktionen wurden zugunsten der Übersichtlichkeit in Teilbild (b) direkt übereinander gezeichnet.

Mit den Differenzenergien der Schwingungen von 27, 27 und 29 meV zueinander, führt sich die im kationischen 0_0^0 -Übergang beobachtete Progression fort (rote Markierung). Da die Schwingungsfrequenz im S_1 (208 cm^{-1}) und in X (218 cm^{-1}) doch auch etwas verschieden sind, ist der merkwürdige Intensitätseffekt bei $v=1 \rightarrow v=1$ offensichtlich auf eine Kombination aus Potentialverschiebung und Potentialformänderung zurückzuführen (vgl. Abb. 5.62).

Aufgrund der identischen Energie der Schwingungen, handelt es sich wahrscheinlich um eine Fortführung der im S_1 angeregten Schwingungsprogression im kationischen Grundzustand X . Unter dieser Annahme entspricht die hier zu Grunde gelegte Progression mit der Differenzenergie von ca. 27 meV einer Energie von 218 cm^{-1} , welche eine Ähnlichkeit mit der Energie der S_1 -Schwingungsprogression aufweist. Die zu höher Energie verschobene kationische Schwingung entspricht den Erwartungen der schematischen MO-Überlegungen aus Kapitel 2.7, bei der eine Verschiebung der Schwingungsenergien zu höheren Werten angenommen wurde.

Da die kationische Schwingung mit der X -internen Energie von 218 cm^{-1} in Abb. 5.61 für die Erklärung anderer PE-Spektren des DBF's nötig ist, soll an dieser Stelle für diese kationische Schwingung die Notation K_{218} eingeführt werden.

Die hier durchgängige Progression mit einer Differenzenergie von $27 \pm 2\text{ meV}$ (rote Markierungen in Abb. 5.61 und 5.63) ist in den folgenden PE-Spektren ein sehr prominentes wiederkehrendes Muster. In den folgenden Spektren ist die Progression als Orientierungshilfe fortwährend eingezeichnet.

Ionisation über S_1 -Schwingungen mit a_1 -Symmetrie bei 409 und 705 cm^{-1}

In Abbildung 5.63 ist das PE-Spektrum dargestellt, welches erhalten wird, sobald über die S_1 -Normalschwingung der Energie 409 cm^{-1} ionisiert wird. Die Schwingung im S_1 mit der S_1 -internen Energie von 409 cm^{-1} könnte der Oberton der 209 cm^{-1} -Schwingung sein (die Anharmonizität bedingt 9 cm^{-1} Abweichung).

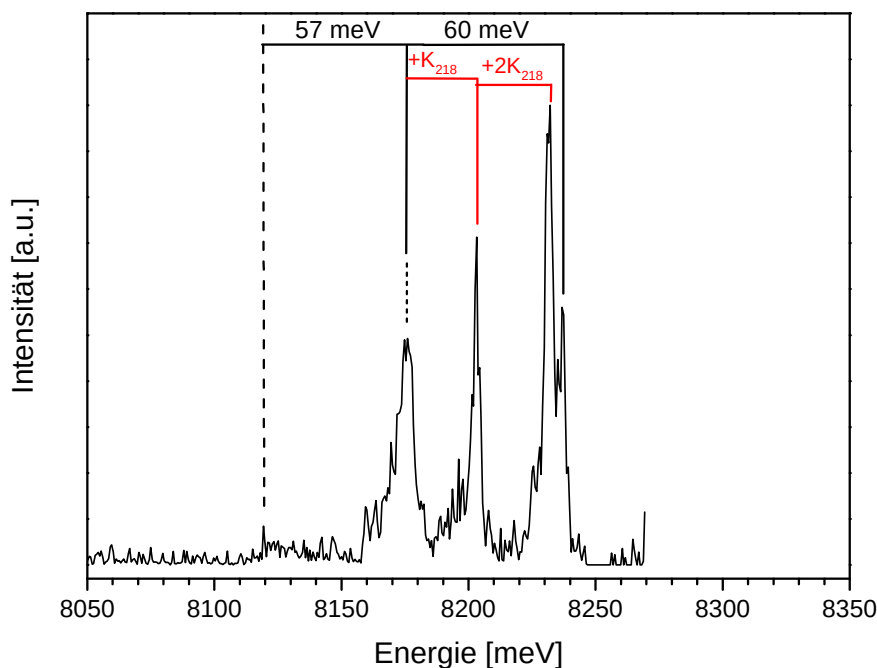


Abbildung 5.63: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 409 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8119; 8176; 8203; 8230; 8236 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.63 ist das IP ebenfalls durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 8119 meV eingezeichnet, bei dem der Origin noch schwach aber klar erkennbar ist.

Die auftretenden Schwingungen in die hauptsächlich angeregt wird, haben eine Energie von 8176 (57), 8203 (84) und 8230 (111) meV und eine aufsteigende Übergangswahrscheinlichkeit. In Klammern wurden die X -internen Energien der Schwingungen gesetzt. Wie die Beschaffenheit des Peaks des Übergangs mit der Energie von 8203 meV aufzeigt, ist das PE-Spektrum zwar verrauscht, aber es ist prinzipiell möglich die scharfen Peakstrukturen in guter Genauigkeit zu vermessen. Demnach ist auch die Breite der anderen kationischen Übergänge echt und nicht das Resultat von Messartefakten. Es liegt daher nahe, dass die größere Breite des auftretende ersten Peaks mit der Absolutenergie von 8176 meV daraus resultiert, dass er aus zwei einzelnen Übergängen besteht, die ineinanderlaufen. Die Übergänge mit den Absolutenergien von 8203 und 8230 meV sind möglicher $K_{\text{vib}} + K_{218}$ respektive $+2K_{218}$ zuzuordnen. Der Übergang mit der Ener-

gie von 8236 meV wäre demzufolge der Energie des Obertons der kationischen Normalschwingung mit der Relativenergie von 57 meV gleichzusetzen.

Die ersten auftretende kationischen Schwingungen mit der Relativenergie von 57 meV (460 cm^{-1}), liegt somit den Erwartungen getreu oberhalb der korrespondierenden Schwingung im S_1 der Energie 409 cm^{-1} .

Die Zuordnung des S_1 -Übergangs zum Oberton $\nu=2$ der 209 cm^{-1} -Schwingung erscheint aus dem PE-Spektrum heraus unwahrscheinlich. Man würde dann aufgrund der nicht-diagonalen FC-Faktoren auch Übergänge von $1\leftarrow 2$ und $0\leftarrow 2$ erwarten.

Abbildung 5.64 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 705 cm^{-1} ionisiert wurde.

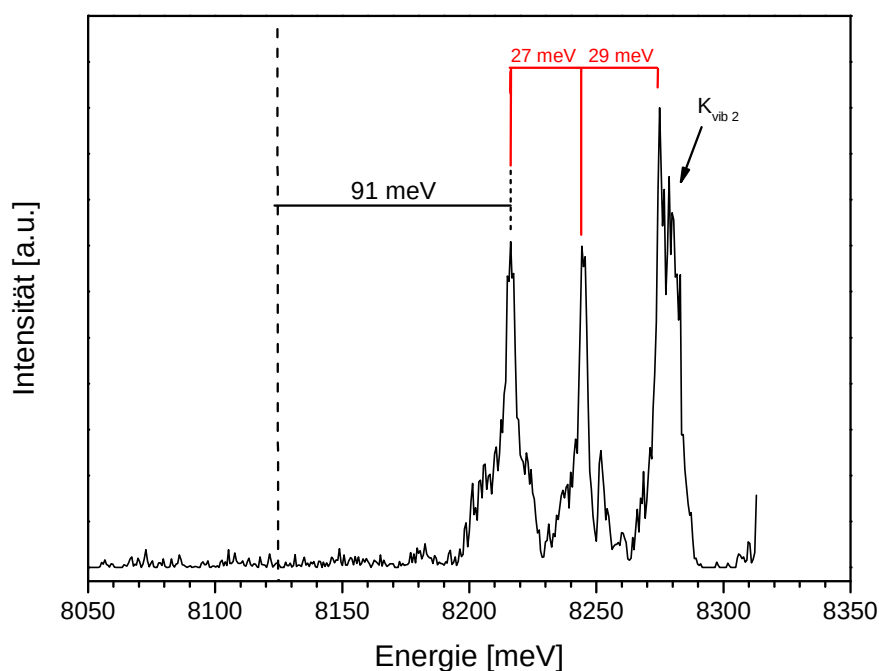


Abbildung 5.64: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzo[*a,h*]furan mit der S_1 -internen Energie von 705 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8216; 8243; 8272 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.64 ist das IP durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 8125 meV eingezeichnet. Der darauffolgende Peak liegt bei einer Energie von 8216 meV, welcher somit 91 meV über dem IP liegt. Hinter dieser Schwingung sind weitere Schwingungen mit einer Energie von 8243 und 8272 meV zu erkennen, die die Energieabstände der Progression der Atemmode des Kations (rote Markierung) aufweisen und auf die nicht diagonalen FC-Faktoren hindeuten. Dieses Peakmuster kann man daher als “Normalfall” verstehen. Die erste auftretende kationische Schwingung

mit der Relativenergie von 91 meV (733 cm^{-1}), liegt somit den Erwartungen getreu oberhalb der Schwingung im S_1 der Energie 705 cm^{-1} .

Vergleicht man die auftretenden Progressionen der PE-Spektren in Abb. 5.64 und 5.63, weist das Spektrum in Abb. 5.64 eine höhere Ähnlichkeit zu den bereits gezeigten Spektren mit a_1 -Symmetrie auf. Deshalb fiel die Wahl der Zuordnung der Normalschwingung des S_1 aus Kapitel 5.3.1 auf die Schwingung mit der S_1 -internen Energie von 705 cm^{-1} . Auch hier fallen die auftretenden Substrukturen als Resultat der anharmonischen Kopplung der S_1 -Schwingungen ohne festen Energieabstand, sowie die nicht diagonalen FC-Faktoren auf.

Ionisation über die S_1 -Schwingungen mit b_2 -Symmetrie bei $443, 547, 650$ und 689 cm^{-1}

Abbildung 5.65 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 443 cm^{-1} ionisiert wurde, die vermutlich eine unsymmetrische Schwingung ist.

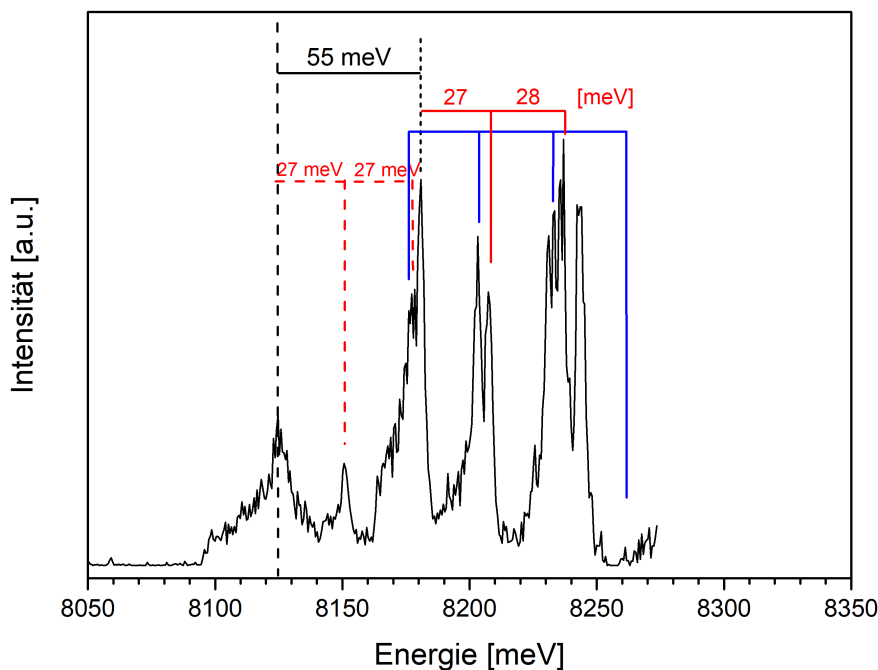


Abbildung 5.65: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 443 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8125; 8152; 8180; 8204; 8207; 8233; 8235; 8237; 8243; 8261 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.65 ist das IP durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 8125 meV eingezeichnet, bei der der Origin klar erkennbar ist. Das deutliche Auftreten des Origins (totalsymmetrische Schwingungssymmetrie) ist eigentlich unerwartet, da man erwarten würde, dass die Symmetrie einer asymmetrischen Schwingungsanregung im S_1 auch im Kation erhalten bleiben sollte. Ein möglicher Grund für dieses ungewöhnliche Verhalten könnte der dicht über dem kationischen

Grundzustand befindliche erste angeregte kationische A -Zustand sein (B_2 -Symmetrie). Dieser ist aufgrund des Mischcharakters des S_1 wahrscheinlich viel besser aus dem S_1 anregbar und könnte nun hypothetisch eine Herzberg-Teller-artige Ankopplung an den Kationen-Grundzustand vollziehen.

Der erste Übergang, der sich deutlich von den ersten kleineren Übergängen abhebt, hat eine Relativenergie von 55 meV. Der Übergang nimmt bis auf eine Wellenzahl den Wert der korrespondierenden S_1 -Schwingung (443 cm^{-1}) an, über die hier ionisiert wurde. Die zufällige Ähnlichkeit der 55 meV zu zwei Quanten der in-plane bending-Schwingung (54-55 meV, rot gestrichelt) ist bemerkenswert. Wegen der unterschiedlichen Symmetrien ist aber eine Kopplung dieser Schwingungszustände unmöglich.

Durch das hineinlegen der Progression (rote Markierung) ist erneut das Muster des Originübergangs (vgl. Abb. 5.8) erkennbar. Es umfasst insgesamt drei Schwingungen, die sich in den Toleranzen der Differenzenergie von 27 ± 2 meV befinden. Die Übergänge liegen bei den Absolutenergien von 8180; 8207 und 8235 meV.

Weiterhin tritt eine Progression auf (blaue Markierungen) die ebenfalls einen Energieabstand von 27 ± 2 meV aufweist und mit den zum Teil diffusen Substrukturen der Peaks zusammenfällt. Möglicherweise liegt die Ursache ebenfalls an dem Ankoppeln des dicht über dem kationischen Grundzustand befindlichen ersten angeregten kationischen A -Zustand. Die Energien dieser Substrukturen und Schwingungen liegen bei 8176; 8204; 8233 und 8261 meV.

Es hat also den Anschein, als ob bei der Schwingungen mit b_2 -Symmetrie zusätzliche Progressionsmuster innerhalb des PE-Spektrums auftreten, die ihren Ursprung in a) der erneut früher beginnenden anharmonischen Kopplung der S_1 -Schwingung, über die ionisiert wird (vgl. Kapitel 5.2.3), b) weiteren Auswirkungen der Herzberg-Teller-artigen Ankopplung des ersten angeregten kationischen A -Zustand an den X -Zustand, oder c) dem auftreten von Fermi-Resonanzen (vgl. Abb. 5.60 u. 5.63) mit nicht identifizierbaren Schwingungen haben könnte.

Durch das Ankoppeln an unsymmetrische Hintergrundzustände ist auch denkbar, dass daraus der Übergang mit der Absolutenergie von 8152 meV resultiert, da dieser nicht durch die Übergangswahrscheinlichkeiten gemäß den FC-Faktoren für den Übergang $X \leftarrow S_1$ mit der korrespondierenden kationischen Energie von 55 meV erklären lässt.

Abbildung 5.66 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 547 cm^{-1} ionisiert wurde.

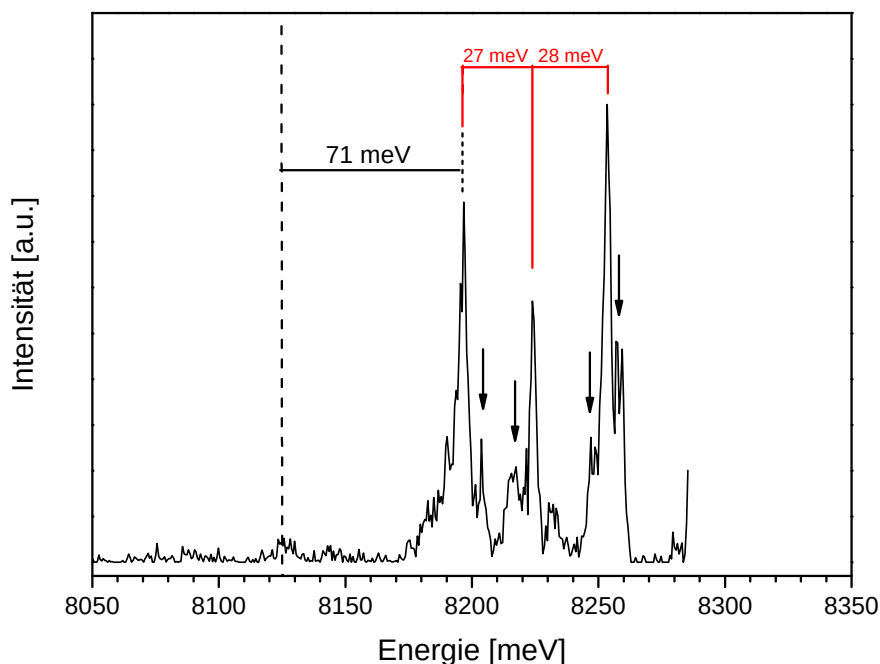


Abbildung 5.66: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 547 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8196; 8223; 8252, (8283) [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Wieder ist das IP durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 8125 meV eingezeichnet. Die Tatsache, dass der Originübergang sehr schlecht erreichbar ist spricht für die Zuordnung einer unsymmetrischen Mode im S_1 -Zustand. In diesem Spektrum tauchen drei Übergänge bei der Absolutenergie von 8196; 8223 und 8252 meV auf, die der bekannten Progression von ca. 27 meV folgen. Der erste Übergang liegt somit 71 meV oberhalb des IP's. Am Ende des Energiebereiches des Spektrums deutet sich eine weitere Schwingung bei einer Energie von 8283 meV an. Die Substrukturen im Bereich der Füße der Hauptpeaks können vermutlich durch eine anharmonische Kopplung der S_1 -Schwingung über die ionisiert wurde, an Hintergrundmoden entstehen (Pfeile). Die erste auftretende kationische Schwingung entspricht einer Schwingungsenergie von 572 cm^{-1} , welche zwar von der S_1 -Schwingung der Energie von 547 cm^{-1} abweicht, aber in der erwarteten Richtung verschoben ist. Für Moden mit b_2 -Symmetrie ist im X -Zustand bisher immer einer rot-Verschiebung gegenüber der S_1 -Schwingung beobachtet worden.

Abbildung 5.67 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Schwingung mit der Energie von 650 cm^{-1} ionisiert wurde. Es handelt sich vermutlich um eine b_2 -symmetrische Kombinationsbande aus den Normalschwingungen des S_1 mit den Energien von 208 cm^{-1} (a_1 -Sym.) und 443 cm^{-1} (b_2 -Sym.).

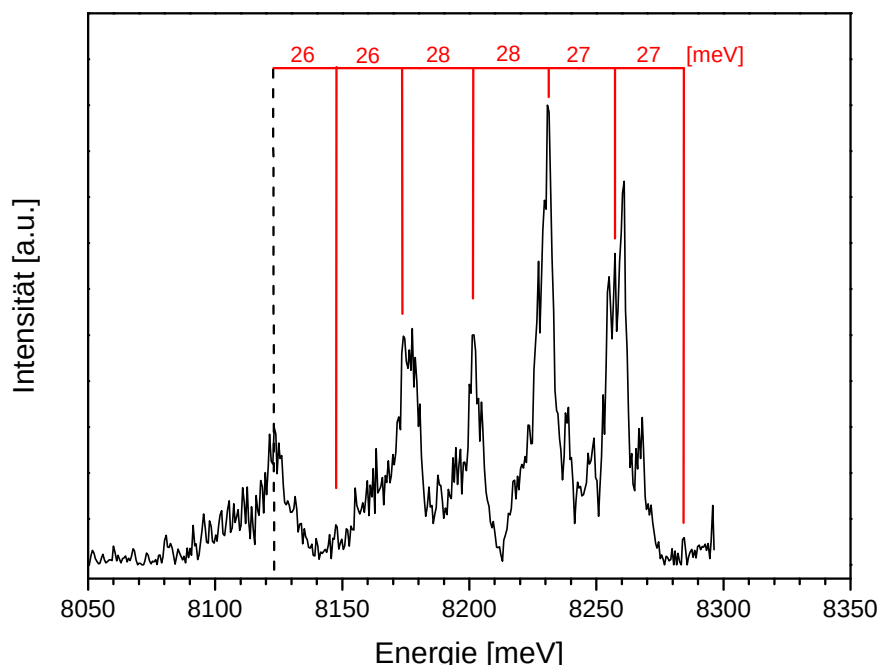


Abbildung 5.67: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 650 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8122; 8148; 8174; 8202; 8230; 8257; 8284 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.67 ist das IP durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 8122 meV eingezeichnet, an welcher der kationische Origin deutlich wahrzunehmen ist. Die Peakmuster ähneln denen aus Abbildung 5.65 bei dem über die S_1 -Schwingung der Energie von 443 cm^{-1} ionisiert wurde. Eine Zuordnung des PE-Spektrums zu einer neuen kationischen Normalmode ist aufgrund der Vielzahl der Übergänge nahezu unmöglich. Nimmt man in dem PE-Spektrum aus Abbildung 5.67 erneut ein kationisches Schwingungspendant an, welches höher energetisch als die korrespondierende S_1 -Schwingung (650 cm^{-1}) ist, so würde man analog zu Abbildung 5.66 den ersten Übergang bei einer Energie von ca. 84 meV hinter dem Origin erwarten. Innerhalb des aufgezeichneten Energiebereiches wäre dann auch der erste Oberton dieser Normalschwingung beobachtbar. Da aber das hier vorliegende Schwingungsmuster (rote Markierung) deutlich einer erwarteten Struktur bei 84 meV interner Ionenenergie abweicht und eher dem bekannten Muster des Origins mit 27 meV folgt, kann in diesem Fall keine Normalschwingung vorliegen. Diese Abweichung ist nur dann verständlich, wenn die S_1 Schwingung, über die ionisiert wurde z.B. eine Kombinationsbande aus den S_1 -Normalschwingungen der Energie 208 cm^{-1} und 443 cm^{-1} darstellt. Sowohl die Schwingung mit der Energie 208 cm^{-1} als auch mit der Energie 443 cm^{-1}

haben "Zugang" zum kationischen Origin, wie Abb. 5.61 u. 5.65 zeigen. Beide Schwingungen liefern ebenfalls die im Kation typische Progression von 27 meV (rote Markierung). Da der S_1 -Schwingung der Energie von 443 cm^{-1} durch die Arbeit von Yi et al. zweifelsfrei eine b_2 -Symmetrie zugesprochen werden kann [YAVP06], würde dies jedoch eine erhebliche Abweichung der Zuordnung der Symmetrien für die S_1 -Schwingung der Energie von 650 cm^{-1} aus der Veröffentlichung von Auty *et al.* darstellen. Auty *et al.* haben dieser Schwingung eine a_1 -Symmetrie zugesprochen [AJP86b]. Aufgrund der aufgeführten Punkte schlage ich deshalb eine b_2 -Symmetrie für die S_1 -Kombinationsbande mit der S_1 -internen Energie von 650 cm^{-1} vor.

Die exakte Zuordnung der kationischen Übergänge des Kombinationsbanden-PE-Spektrums aus Abbildung 5.67 gestaltet sich schwierig, da die PE-Spektren der einzelnen Normalmoden (vgl. Abb. 5.61 u. 5.65) Übergänge besitzen, die bei identischen Energien Maxima aufweisen (innerhalb der Messungenauigkeit). Somit überlagern sich alle Signale und ergeben das in Abb. 5.67 dargestellte PE-Spektrum. Da die involvierten Schwingungen a_1 - und b_2 -Symmetrie wird für die Identifizierung der Peakmuster der Einfachheit halber die Notation a und b verwendet. Hat die zur S_1 -Schwingung der Energie 443 cm^{-1} die korrespondierende ca. 55 meV, so ergibt sich das Spektrum in Abbildung 5.67 aus den Übergängen $0\leftarrow 1$, $1\leftarrow 1$ und $2\leftarrow 1$ der 443 cm^{-1} mit denen die 208 cm^{-1} Schwingung kombiniert und somit folgende Übergänge ausbildet:

$b_1^0 a_1^0$, $b_1^0 a_1^1$ (anti-diagonal), $b_1^0 a_1^2$, $b_1^0 a_1^3$, $b_1^1 a_1^0$, $b_1^1 a_1^1$ (anti-diagonal), $b_1^1 a_1^2$, $b_1^1 a_1^3$, $b_1^2 a_1^0$, $b_1^2 a_1^1$, $b_1^2 a_1^2$, $b_1^2 a_1^3$ (anti-diagonal)

Die Peaks entstehen somit aus den Kombinationen:

- 1. Peak, 8122 meV: $b_1^0 a_1^0$
- 2. Peak, 8148 meV: $b_1^0 a_1^1$
- 3. Peak, 8174 meV: $b_1^0 a_1^2 + b_1^1 a_1^0$
- 4. Peak, 8202 meV: $b_1^0 a_1^3 + b_1^1 a_1^1$
- 5. Peak, 8230 meV: $b_1^1 a_1^2 + b_1^2 a_1^0$
- 6. Peak, 8257 meV: $b_1^1 a_1^3 + b_1^2 a_1^1$

Die zusätzlich auftretenden Substrukturen im Bereich der Füße der Peaks deuten, ähnlich wie auch schon beim Carbazol, auf eine im S_1 vorhandene anharmonische Kopplung hin. Im Hintergrund befindliche dunkle isoenergetische Zustände der Schwingung im S_1 -Zustand, über die hier ionisiert wurde, hin (vgl. Diskussion in Kapitel 5.2.3). Aufgrund des allgemein starken Rauschens der PE-Spektren des Dibenzofurans sind keine genauen Energieabstände aufklärbar.

Abbildung 5.68 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 689 cm^{-1} ionisiert wurde.

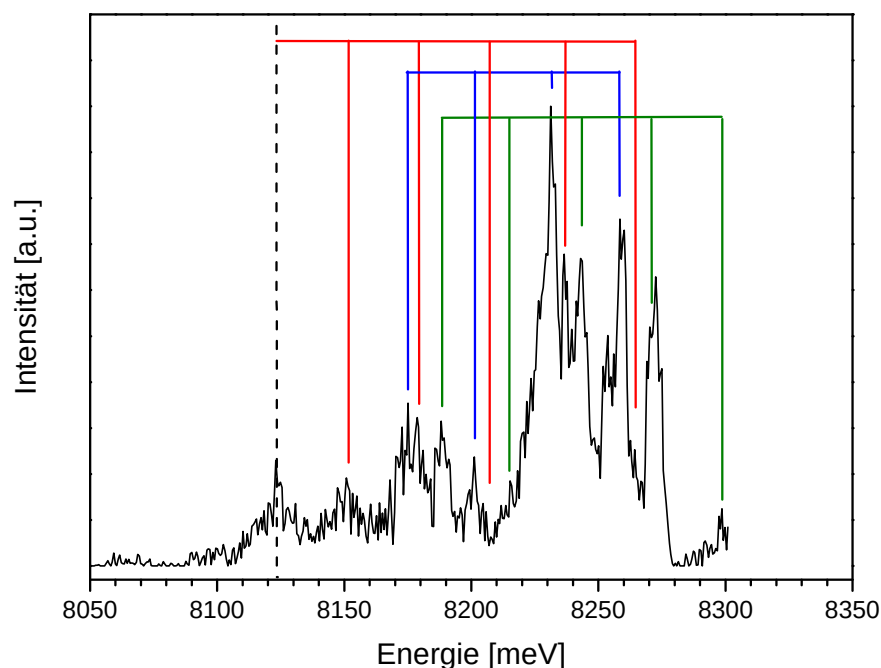


Abbildung 5.68: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 689 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8123; 8150; 8175; 8179; 8188; 8201; 8215; 8231; 8237; 8243; 8254; 8259; 8273; 8287; 8291; 8299 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Der Origin ist in Abb. 5.68 klar erkennbar und das IP ist durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie an dieser Stelle bei 8123 meV markiert. Das hier erkennbare Auftreten des Originübergangs ist erneut unerwartet, da die Erwartungshaltung ist, dass eine asymmetrische Schwingungsanregung im S_1 auch im Kation erhalten bleiben sollte.

Dieses Spektrum ist aufgrund seiner Komplexität kaum interpretierbar. Es treten Signale bei den Absolutenergien von: 8123; 8150; 8175; 8179; 8188; 8201; 8215; 8231; 8237; 8243; 8254; 8259; 8273; 8287; 8291 und 8299 meV auf. Es stellt sich heraus, dass durch simples Berücksichtigen der schon oft erwähnten Progression von 27 meV (rote Markierung), viele intensive und weniger intensive Übergänge getroffen werden, die durch ihren Energieabstand zueinander in Bezug zu stehen scheinen. Viele andere Schwingungen und Substrukturen sind von dieser Progression jedoch nicht betroffen. Aus diesem Grund wurden Progressionen mit dem identischen Energieabstand von 27 meV in Bezug zu den Schwingungen gesetzt, die von der "Hauptprogression" (rote Markierungen) nicht betroffen sind. Blau markiert ist eine Progression, die in Bezug auf den Übergang mit der höchsten Signalstärke mit der Energie von 8231 meV erhalten wurde. Grün markiert ist eine weitere Progression die nahezu alle Substrukturen trifft.

Da einige Progressionsmarkierungen an manchen Stellen des PE-Spektrums in Abb. 5.68 keine Schwingungen treffen, wird an dieser Stelle auf die Angabe der exakten Differenzenergien zu-

einander verzichtet.

Falls der intensivste Übergang des PE-Spektrums in Abb. 5.68 die korrespondierende kationische Schwingung zur S_1 -Schwingung der Energie 689 cm^{-1} , über die ionisiert wurde, darstellt, so weist sie eine Relativenergie von 108 meV (871 cm^{-1}) auf. Dies würde eine extreme Verschiebung der kationischen Schwingung zu höheren Energien darstellen und daher ist diese Zuordnung aufgrund dieser deutlichen Abweichung als fraglich einzustufen.

Eine andere mögliche Erklärung für ein derart komplexes kationisches Schwingungsspektrum ist, dass die anharmonische Kopplung der S_1 -Schwingung über die ionisiert wurde, an Hintergrundzustände in erheblichen Ausmaß Auswirkungen auf die kationischen Schwingungen haben. Dies wird zudem gepaart mit den nicht diagonalen FC-Faktoren, die das Spektrum zusätzlich verkomplizieren. Welche Schwingungen nun die komplexen Schwingungsmuster verursachen ist ungeklärt. Nicht auszuschließen ist außerdem, dass die unüblichen Peakstrukturen auf die Auswirkungen der Herzberg-Teller-artigen Ankopplung des ersten angeregten kationischen A-Zustand an den X-Zustand, wie sie im Falle von Abbildung 5.65 vermutlich auftreten, zurückzuführen sind.

Was aber bei diesem Erklärungsversuch nicht stimmig ist, ist die Tatsache, dass Übergänge bei hohen Kationenenergien sehr intensiv sind. Eine anharmonische Kopplung oder IVR im S_1 sollte immer zu höheren Quantenzahlen von niederenergetischen Schwingungen führen. Die FC-Faktoren von hohen Quantenzahlen der 208 cm^{-1} Schwingung sollten aber keine besonderen abrupten Präferenzen für Quantenzahlen in X haben. Unstimmig ist auch, dass aus dem b_2 -symmetrischen Zustand der Kationen-Origin erreichbar ist. Für erlaubte Übergänge – der Übergang von S_1 zum Kationen-Grundzustand X ist erlaubt – würde man erwarten, dass die Symmetrie der Schwingung erhalten bleibt, also $b_2 \rightarrow b_2$ gilt.

Einer verwegene Erklärung wäre, dass der erste Anstieg dem Übergang zum ersten angeregten Kationenzustand A entspricht. Diese Zuordnung würde um einige 100 meV von der Zuordnung der He(I)-PE-Spektren abweichen [RKKG78]. Wenn man aber bedenkt, dass die Zuordnung des angeregten Zustands zu einem der im He(I)-PES beobachteten Peaks einen eher zufälligen, nur plausiblen Charakter besitzt, ist die vorgeschlagene Zuordnung mindestens genauso plausibel. Jedenfalls würde sie die hohe Intensität der hochenergetischen Schwingung im PE-Spektrum aus Abbildung 5.68 und den für eine $X \leftarrow S_1$ -Verschiebung unplausiblen Wert des Anstiegs erklären.

Ionisation über die S_1 -Schwingungen ohne zugeordneter Symmetrie bei 398, 457, 560 und 710 cm^{-1}

Abbildung 5.69 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 398 cm^{-1} ionisiert wurde.

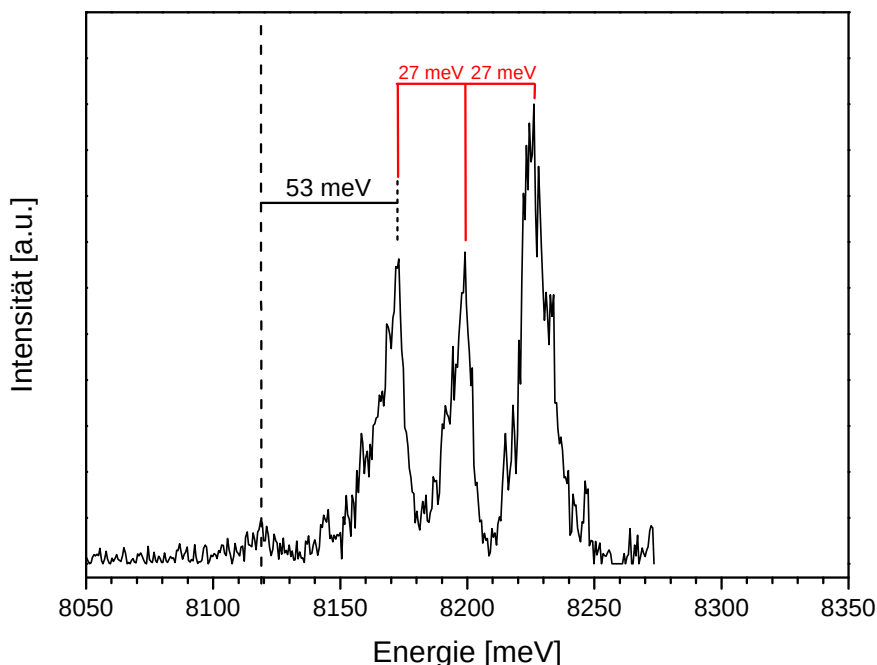


Abbildung 5.69: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 398 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8172; 8199; 8226 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

Vergleicht man das PE-Spektrum aus Abbildung 5.63, bei der über die S_1 -Schwingung mit der Energie von 409 cm^{-1} ionisiert wurde mit dem hier vorliegenden PE-Spektrum aus Abbildung 5.69, so fällt eine sehr deutliche Ähnlichkeit auf. Bei genauem Vergleich ähneln sich a) die Peakpositionen innerhalb der Messungenauigkeit, b) die Peakformen sowie c) das Peakpattern inklusive der Doppelstruktur des letzten Übergangs. Dies ist in sofern sehr ungewöhnlich, da im Falle von Abb. 5.63 bei der Ionisation der S_1 -Schwingung die selben FC-Faktoren ins Kation erhalten werden, wie bei der Ionisation aus dem 1. Quant der S_1 -Schwingung mit der Energie von 398 cm^{-1} . Es muss jedoch bedacht werden, dass die Schwingungsenergie von 398 cm^{-1} im S_1 , über die ionisiert wurde, energetisch in der Nähe von 409 cm^{-1} liegt. Es könnte also eine Fermi-Resonanz im S_1 vorliegen, die einen Anteil der 409 cm^{-1} -Mode in den Übergang bei 398 cm^{-1} hineinmischt. Da die FC-Faktoren des aus Abb. 5.63 gezeigten PE-Spektrum darauf hindeuten, dass es sich bei der S_1 -Schwingung mit der Energie 409 cm^{-1} nicht um den Oberton der S_1 -Schwingung der Energie 208 cm^{-1} handelt, ist diese Fermi-Resonanz im S_1 unplausibel.

Deshalb wird folgender Interpretationsvorschlag unterbreitet:

Das über die Ionisation der S_1 -Schwingung mit der Energie von 398 cm^{-1} erhaltene PE-Spektrum, stellt eine Anregung in eine eigenständige kationische Normalmode dar, die einen energetisch ähnlichen Abstand im X -Zustand aufweist, wie die thematisierten Normalschwingungen (398 u. 409 cm^{-1}) im S_1 -Zustand.

Der schwach erkennbare Origin markiert in Abb. 5.69 das IP, welches durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 8119 meV markiert ist. Legt man nun wieder die Progression mit dem Energieabstand von ca. 27 meV in das kationische Spektrum, so liegen die starken Übergänge bei den Absolutenergie von 8172 ; 8199 ; und 8226 meV . Dies spräche insgesamt dafür, dass es sich bei der Schwingung aus der vom S_1 ausgehend ionisiert wurde um eine Schwingung mit a_1 -Symmetrie handeln könnte.

Der erste Übergang liegt 53 meV (427 cm^{-1}) oberhalb des IP's und damit energetisch deutlich oberhalb der korrespondierenden S_1 -Schwingung (398 cm^{-1}) aus der ionisiert wurde. Diese Verschiebung entspricht in etwa den Erwartungen zu den Überlegungen aus der MO-Betrachtung.

Der Grund für die sehr auffällige Ähnlichkeit der besagten Spektren (Abb. 5.69 u. Abb. 5.63) konnte leider durch die Experimente nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Abbildung 5.70 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 457 cm^{-1} ionisiert wurde.

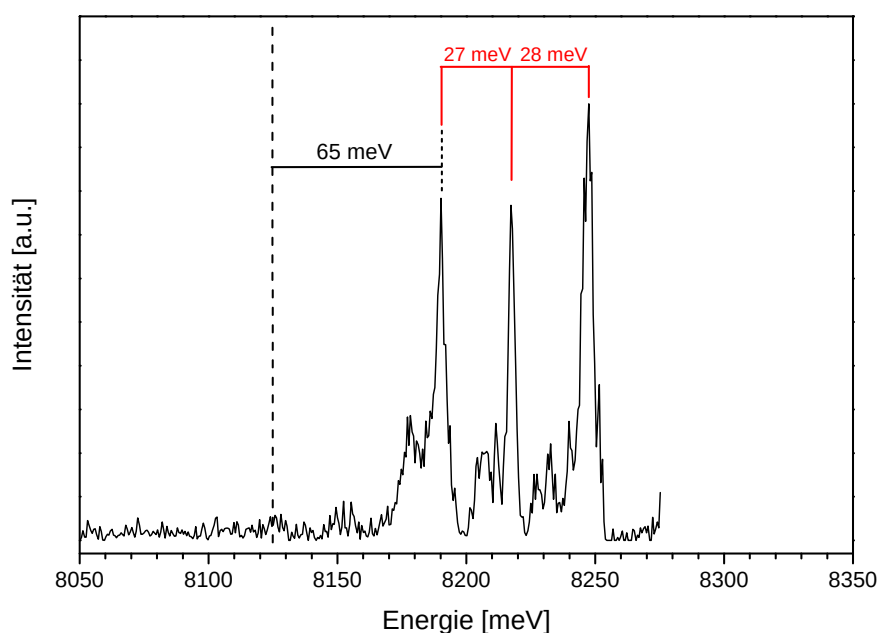


Abbildung 5.70: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 457 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8190 ; 8217 ; 8245 meV . Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.70 ist wieder das IP durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 8125 meV eingezeichnet. Der erste intensive Übergang in diesem Spektrum hat eine Absolutenergie von 8190 meV und liegt 65 meV oberhalb des kationischen 0_0^0 -Übergangs. Rot eingezeichnet ist erneut die 27 meV-Progression, die ähnlich intensive, weitere Übergänge bei der Energie von 8217 und 8245 meV erklärt.

Die Schwingungsenergie der kationischen Normalschwingung, welche einen Wert von 65 meV (524 cm^{-1}) hat, liegt, wie erwartet, relativ zur Normalschwingung des S_1 mit der Energie von 457 cm^{-1} nun deutlich zu höheren Energien verschoben.

Die Substrukturen im Bereich der Füße der Hauptpeaks werden in diesem Fall Messartefakten zugesprochen, da sie in identischen Energieabständen und Intensitätsverteilungen vor und hinter dem Hauptpeak auftreten.

Ein Vorschlag für die Symmetrie der S_1 -Schwingung über die ionisiert wurde, ist in diesem Fall aus dem PE-Spektrum alleine nicht möglich.

Abbildung 5.71 zeigt das PE-Spektrum welches erhalten wurde, indem über die S_1 -Normalschwingung mit der Energie von 710 cm^{-1} ionisiert wurde.

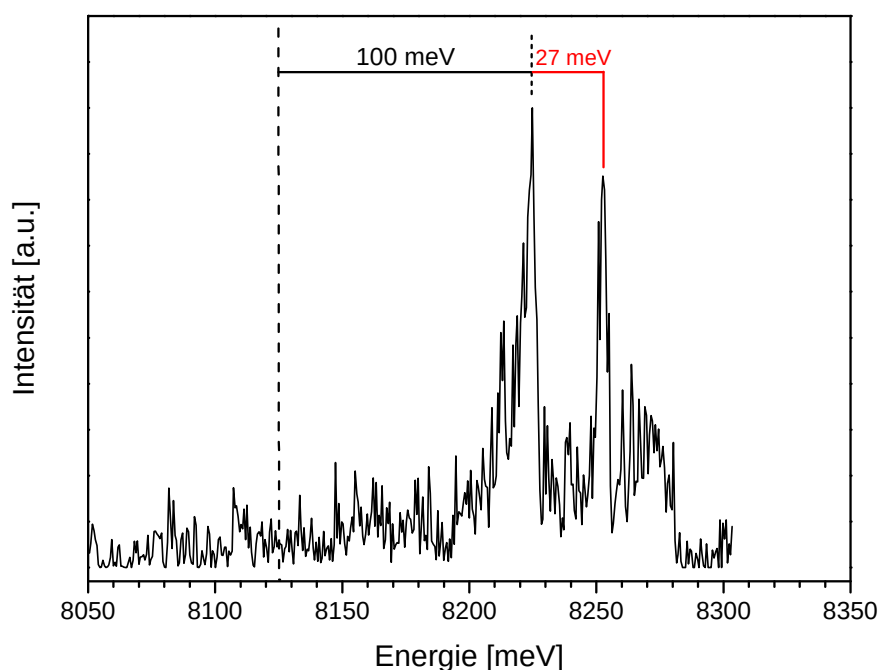


Abbildung 5.71: PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 710 cm^{-1} .

Peakpositionen: 8225; 8252 [meV]. Die vertikale gestrichelte Linie gibt das IP an. Weitere Erklärung siehe Text.

In Abb. 5.71 ist wieder das IP durch eine schwarz gestrichelte vertikale Linie bei 8125 meV eingezeichnet, obgleich der Originübergang zum Kation nicht sichtbar ist.

Der prominenteste Übergang in diesem Spektrum hat eine Absolutenergie von 8225 meV und liegt demzufolge 100 meV oberhalb des kationischen 0_0^0 -Übergangs. Rot eingezeichnet ist erneut die Progression von 27 meV die der erste Übergang mit einem ähnlich intensiven Übergang bei der Energie von 8252 meV bildet.

Die intensivste kationische Schwingung liegt also 100 meV (807 cm^{-1}) oberhalb des Origins und damit wieder deutlich oberhalb der korrespondierenden S_1 -Schwingung mit der Energie von 710 cm^{-1} .

Da rein optisch keine Ähnlichkeit zu den anderen gezeigten PE-Spektren besteht, ist ein Vorschlag für die Symmetrie der S_1 -Schwingung über die ionisiert wurde unmöglich.

Ein Vergleich der Energien Schwingungen im S_1 mit den Energien der Schwingungspendants im kationischen Grundzustand X ist in Tabelle 5.6 zusammengetragen. Bei einigen kationischen Schwingungsübergängen ist der Vergleich schwierig, da sich nicht bei allen Spektren die korrespondierenden S_1 -Schwingungen ermitteln lassen.

Bei den PE-Messungen bei denen die Energie der korrespondierenden kationischen Schwingung zur Schwingung im S_1 , die zur Ionisation benutzt wurde, ermittelt werden konnte, ist die Energie zu höheren Werten verschoben, was im Einklang mit den Überlegungen bzgl. der MO-Besetzung (vgl. Kapitel 2.7) ist. Dies soll folgende Tabelle nochmals verdeutlichen:

Tabelle 5.6: Vergleich der Schwingungsenergien des angeregten Singulett-Zustands S_1 und des kationischen Grundzustands X des Dibenzofurans.

Energie S_1 -Schwingung [cm^{-1}]	Energie Schwingung Kation [cm^{-1}]	Verhältnis [%]
208	218	105
398	427	107
409	460	112
443	444	100
457	524	115
547	572	105
705	733	104
710	807	114

In Tabelle 5.6 sind die Energien der S_1 -Schwingungen (Spalte 1) den korrespondierenden Schwingungsenergien des kationischen Grundzustands (Spalte 2), die durch die PES erhalten wurden, gegenübergestellt. In Spalte 3 wird das Verhältnis der Energien der Schwingungen des Kations in Bezug zur S_1 -Schwingung dargestellt. Anhand dieser Gegenüberstellung wird klar ersichtlich, dass alle betrachteten Schwingungen des Kations in Relation höherenergetisch sind, als die des S_1 -Zustands. Die Werte um die die Schwingungsenergien prozentual höher liegen, differieren jedoch stark. Dass die kationischen Schwingungen resultierend aus der Ionisation der

b_2 -symmetrischen S_1 -Schwingungen, wie beim Carbazol zu niederenergetischeren Werten verschoben sind, lässt sich erstaunlicherweise für Dibenzofuran nicht feststellen.

Allgemein lässt sich für die PE-Spektren des Dibenzofurans festhalten, dass sie stark von nicht diagonalen FC-Faktoren und auftretenden anharmonischen Kopplungen geprägt sind, was eine Interpretation allgemein schwierig macht. Anhand der nicht diagonalen FC-Faktoren wird klar, dass die Geometrien des S_1 und des kationischen Grundzustands X sehr unterschiedlich zu sein scheinen. Dies steht qualitativ auch im Einklang mit den sehr unterschiedlichen MO-Konfigurationen von S_1 und X .

Die anharmonische Kopplung scheint auch im Falle des Dibenzofurans bei S_1 -Schwingungen mit b_2 -Symmetrie früher aufzutreten, als bei den S_1 -Schwingungen mit a_1 -Symmetrie.

5.3.4 Betrachtungen zu den FC-Faktoren für den $X \leftarrow S_1$ -Übergang

Für die Abschätzungen der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs des Dibenzofurans, steht, wie auch beim Carbazol, nur die niederenergetischste Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie zur Verfügung. Die betrachtete Schwingung hat eine S_1 -interne Energie von 208 cm^{-1} . Abermals wurden in einer Matrix die Signalintensitäten der PE-Spektren, resultierend aus der Ionisation der bekannten S_1 -Normalschwingung gegeneinander aufgetragen. Die Matrix ist in Abbildung 5.72 dargestellt.

$S_1 \backslash X$	0	1	2	3	4
0				0	n.b.
1					0

Abbildung 5.72: Abschätzung der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs für das erste Quant der ersten beobachteten S_1 -Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (208 cm^{-1}) und der entsprechenden Schwingung im kationischen Grundzustand mit der Energie von 250 cm^{-1} .
n.b.: Schwingungsquant war nicht beo**a**bachtbar. Weitere Erklärung siehe Text.

Die erste Spalte der Matrix stellt dar, aus welchem Quant der jeweiligen Grundschiwingung des S_1 die Ionisation ins Kation erfolgte und Zeile 1 stellt die Schwingungsquanten dar, die im kationischen Grundzustand durch Anregung ins Kation besetzt wurden. Die Intensitäten die sich daraus ergeben sind durch Kreise dargestellt, wobei die Fläche des Kreises proportional zu den in der REMPI-PES gemessenen Signalstärken ist.

In Abb. 5.72 sind die Intensitäten der PE-Spektren für die Ionisation des schwingungslosen S_1 -Grundzustands (S_1 -Quant = 0) und der S_1 -Schwingung mit der Energie von 208 cm^{-1} (S_1 -Quant = 1) aufgetragen.

Die Auftragung der Matrix in Abb. 5.72 weist auf keine Diagonalität der FC-Faktoren, zumindest für diese Schwingung, hin. Wie in allen gemessenen PE-Spektren des Dibenzofurans (vgl. vorheriges Unterkapitel) ist hier nochmals sehr prägnant dargestellt, dass es scheinbar immer gleichzeitig zu einer Anregung der kationischen Schwingungen und ihrer Obertöne kommt. Dies stellt einen erheblichen Unterschied zu den Franck-Condon-Abschätzungen des Fluorens (vgl. Kapitel 5.1.4) und des Carbazols (vgl. Kapitel 5.2.4) dar.

Leider konnten im S_1 keine höheren Schwingungsquanten der S_1 -Schwingung mit der Energie von 208 cm^{-1} innerhalb des REMPI- S_1 -Spektrums bestimmt werden.

Da dies die einzigen zur Verfügung stehenden Messwerte für das Dibenzofuran sind, ist hier Vorsicht geboten, einen generellen Trend für das Dibenzofuran ableiten zu wollen. Bei der Fülle an Schwingungen innerhalb der PE-Spektren des Dibenzofurans wäre es theoretisch denkbar, dass es auch Schwingungen mit diagonalen $X \leftarrow S_1$ -FC-Faktoren gibt. Es ist aber wahrscheinlich, dass der aufgezeigte Sachverhalt, in Verbindung mit den MO-Konfigurationen des S_1 - und X -Zustands einen generellen Trend aufzeigen könnte. Dies wird um so deutlicher, wenn man sich nochmals die PE-Spektren ins Gedächtnis ruft, die aus der Ionisation der S_1 -Schwingungen mit b_2 -Symmetrien erfolgen. Diese enthielten zum Teil extrem viele Schwingungssignaturen, die nur entstehen können wenn keine Diagonalität der FC-Faktoren vorliegt. Eine genaue Verifizierung der FC-Faktoren ist bei einer Vielzahl der Schwingungen der a_1 -Symmetrie nur schwer möglich, da, wie im vorherigen Kapitel thematisiert wurde, sich eine genaue Zuordnung der kationischen Normalschwingung als schwierig herausstellte.

5.3.5 $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektroskopie des Dibenzofuran-Dimers

Auch bei Dibenzofuran wurde versucht mit Hilfe der massenselektiven REMPI-Spektroskopie den S_1 -Zustand des Dibenzofuran-Dimers zu vermessen. Dazu liegen schon unscharfe Fluoreszenzanregungsspektren in der Literatur vor ([CL93],[YL96]). Die Hoffnung war, durch eine Massenselektion Eindeutigkeit zu erzielen und falsche Clusteranteile abzutrennen, um so scharfe Spektren zu erhalten.

Zur Dimerbildung wurde die Düsentemperatur von 70 auf 85°C erhöht, um die Dibenzofuran-Teilchendichte innerhalb des Probenreservoirs zu steigern. Sowohl das Trägergas (Argon) als auch der Gasdruck wurden dabei nicht verändert. Bei diesem Experiment wurde natürlich auch der *velocity slip* ausgenutzt und der Zugriffszeitpunkt des Lasers in den hinteren Bereich des gepulsten Überschallstrahls gestellt. Bei diesen Bedingungen und verschiedenen Laserwellenlän-

gen wurde dann wieder die grobe Zusammensetzung des Überschallstrahls durch ein Massenspektrum verifiziert. Iterativ wurde die beste Wellenlänge zur Ionisation des Dimers bestimmt. Das damit erhaltene Massenspektrum, welches mit einer Anregungswellenlänge von 300,20 nm aufgezeichnet wurde und die Zuordnung der Massen ist Abbildung 5.73 zu entnehmen.

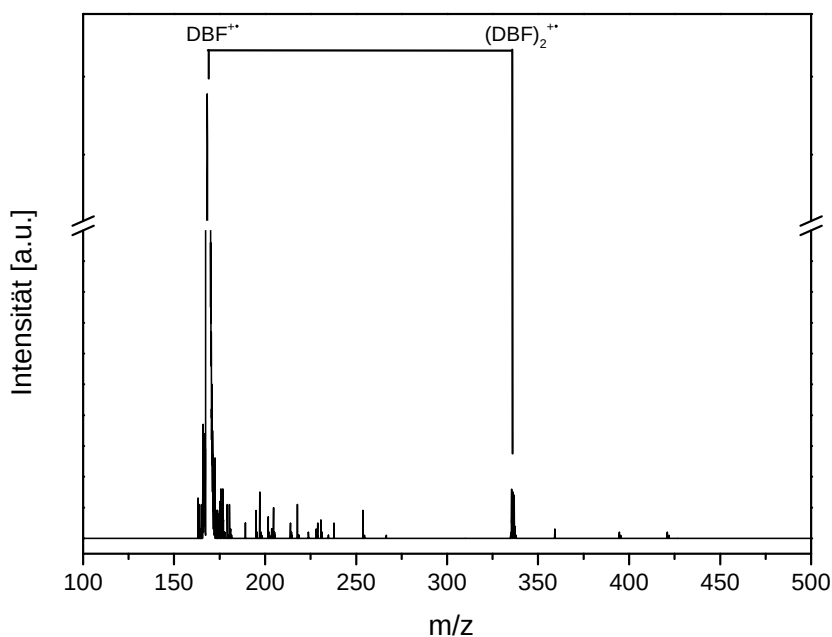


Abbildung 5.73: Massenspektrum wie es durch eine (1+1)-Ionisation des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Dibenzofurans erzeugt wird. Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 85 °C. Anregungswellenlänge: 300,20.

Die y-Achse wurde unterbrochen, damit das sehr kleine Dibenzofuran-Dimersignal deutlicher zu erkennen ist. Zuordnung der Massen: Dibenzofuran: 168,2; Dibenzofuran-Dimer: 336,4.

Wie in Abbildung 5.73 sichtbar wird, ist das Dimer mit einer äußerst geringen Intensität gebildet worden. Damit das Dibenzofuran-Dimersignal erkennbar wurde, musste in diesem Massenspektrum die y-Achse unterbrochen werden, weshalb das Signal des Dibenzofuran-Monomers ebenfalls eine Unterbrechung aufweist. Ferner ist erkennbar, dass keinerlei Dibenzofuran•Ar-Cluster nachgewiesen wurden.

Das *gate* zur Signalaufzeichnung wurde für die REMPI-Messung über das Ionensignal des Dibenzofuran-Dimers (336,4 m/z) gelegt.

Für die Aufzeichnung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerspektrums wurde ein (1+1)-REMPI gefahren. Zu diesem Zweck wurde der Laser im Bereich von 298,65 - 301,88 nm mit einer Schrittweite von 0,01 nm verfahren. Das so erhaltene Dimerspektrum ist in Abb. 5.74 dargestellt.

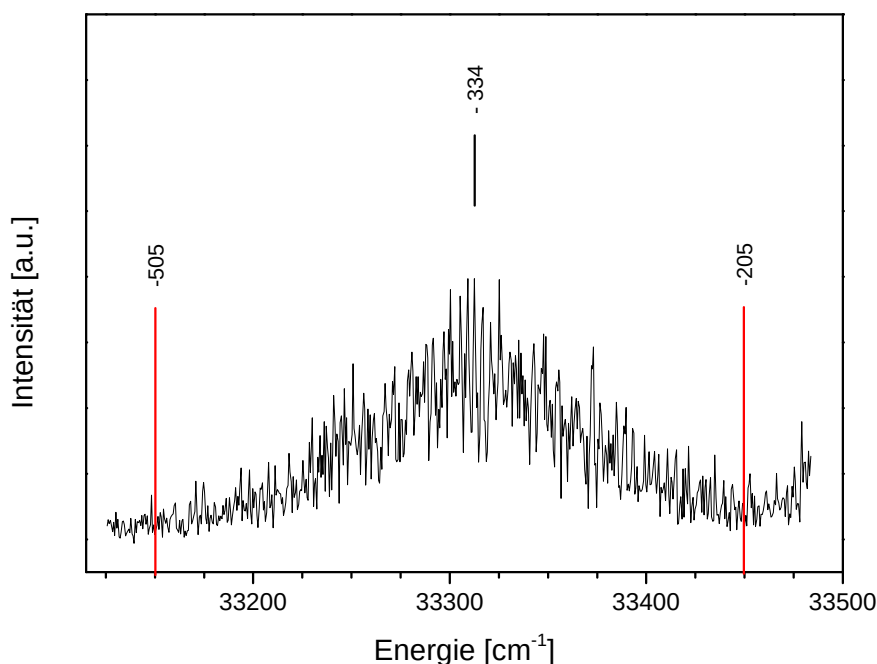


Abbildung 5.74: REMPI-S₁-Spektrum des Dibenzofuran-Dimers im Energiebereich von 33125 bis 33480 cm^{-1} . Trägergas: Argon, Druck: 3 bar, Düsentemperatur: 85 °C.

Rote Markierungen: Bereich des Dibenzofuran-Dimerübergangs -205 – -505 cm^{-1} , Maximum der Struktur: -334 cm^{-1} . Weitere Erklärung siehe Text.

Das REMPI-S₁-Dimerspektrum des Dibenzofurans in Abbildung 5.74 steht in sehr guter Übereinstimmung mit einer Veröffentlichung von Chakraborty *et al.* [CL93], in der das Dibenzofuran-Dimer auch mit Argon als Trägergas mit der Methode der nicht massenselektiven Fluoreszenzanregungsspektroskopie vermessen wurde.

Die Breite des Spektrums wird nach bisheriger Vermutung durch den Zerfall exzitonischen des van-der-Waals (v.d.W.)-Dimer-Zustands in einen energetisch unterhalb liegenden CT-Zustand erzeugt. Diese Interpretation wurde zuerst von Chakraborty *et al.* [CL93] gegeben und später von Yip *et al.* [YL96] um den CT-Charakter erweitert.

Rot markiert wurde der Bereich des Dimerübergangs, der sich im Bereich der Differenzenergie von -205 – -505 cm^{-1} unterhalb des Monomerübergangs befindet. Das Spektrum des Dimers ist völlig strukturlos mit einem sanften Anstieg, einem breiten Hügel und einem sanften Abfall, was keine weitere Interpretation zulässt. Das Maximum liegt bei einer Differenzenergie zum Monomer-Origin von -334 cm^{-1} . Im Vergleich zu Fluoren ist beim Dibenzofuran eine stärkere Rotverschiebung des Dimerübergangs in Bezug zum Monomerübergang vorhanden.

Dibenzofuran-Dimerbildung mit Neon als Trägergas

Aus dem REMPI-Experiment am Fluoren-Dimer mit Argon als Trägergas wurde gelernt, dass eine breite Struktur des S_1 -Dimerspektrums möglicherweise auf eine extensive Clusterbildung zwischen Fluoren und Argon zurückzuführen ist. Diese Clusterbildung konnte beim Fluoren-Dimer durch einen Trägergaswechsel auf Neon behoben werden.

Obwohl im Massenspektrum in Abbildung 5.73 keine Anzeichen auf eine Clusterbildung vorliegen (eventuell zerfallen aber alle Cluster mit Ar), wurde auch hier das Konzept eines kleineren Trägergasatoms verfolgt, und Neon als Trägergas verwendet.

Die Bedingungen wurden wie im Dimerexperiment mit Fluoren dahingehend verändert, dass der Gasdruck des Neons auf 5 bar und später sogar auf 7 bar erhöht wurde, um möglichst viele Stöße zu provozieren und so, trotz der geringeren Masse des Neons, auch eine sehr gute Kühlung zu gewährleisten.

Leider konnte keine Dimerbildung beobachtet werden, sodass auch die Vermessung des S_1 des Dimers mit Neon als Trägergas unmöglich war. Aufgrund des Ausbleibens des Massensignals des Dibenzofuran-Dimers im Massenspektrum mit Neon als Trägergas wurde auf eine Aufnahme desselben verzichtet.

Die Frage warum mit Neon als Trägergas keine Dibenzofuran-Dimere gefunden wurden ist unklar. Vermutlich ist a) die Kühlung im Neon-Trägergas nicht gut genug und/ oder, b) die Bindungsenergie im Dimer relativ klein und/ oder c) die Geometrie des neutralen Komplexes so stark unterschiedlich als die des ionischen Komplexes, sodass bei der Ionisation in einen abstoßenden Bereich des Potentials angeregt wird. Es kommt dann nach der Ionisation direkt zur Dissoziation.

Als wahrscheinlichster Grund d) muss jedoch der von Chakraborty *et al.* und Yip *et al.* beschriebene Zerfall ([CL93], [YL96]) des S_1 -Zwischenzustands in den CT-Zustand angeführt werden. Aus diesem tiefer liegendem Zustand ist dann keine Ionisation mehr möglich.

Ein Trägergaswechsel auf Helium wurde aufgrund der Resultate am Fluoren-Dimer nicht vollzogen.

5.4 Vergleich der Ergebnisse für die Monomerspektroskopie von FLU, CAR und DBF

Aufgrund dessen, dass die $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektren, resultierend aus der Methode der massenselektiven REMPI-Spektroskopie, im wesentlichen keine neuen Erkenntnisse im Vergleich zu der in der Vergangenheit von anderen Arbeitskreisen veröffentlichten Fluoreszenzanregungsspektren aufweisen und diese Unterschiede bereits diskutiert wurden (vgl. Kapitel 5.1.1, 5.2.1 und 5.3.1), wird im Folgenden nur auf ausgewählte S_1 -Schwingungsenergien eingegangen und auf die aus den Spektren ermittelten relativen FC-Faktoren des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs. Im Vordergrund dieses Kapitels sollen jedoch die Besonderheiten der Erkenntnisse stehen, die aus der REMPI-PES stammen. Bei der REMPI-PES wurde von PE-Spektrum zu PE-Spektrum über verschiedene Schwingungen des S_1 -Zustands ionisiert, sodass auch Rückschlüsse zum Charakter von vibronischen Zuständen im S_1 möglich sind.

Bei direktem Vergleich der PE-Spektren der einzelnen Moleküle untereinander fällt sofort auf, dass sie trotz der doch sehr ähnlichen chemischen Struktur stark differieren.

Da der einzige Unterschied der Moleküle die Änderung an der 9-Position des tricyclischen Systems ist, ist naheliegend, dass die Substitution an dieser Stelle der Grund für das andersartige Verhalten der Moleküle ist.

Durch das Einbringen der Heteroatome (CAR u. DBF) ist auch die Aromatizität und die Delokalisation der π -Elektronen gegenüber Fluoren geändert worden, bei dem streng genommen nur die gekoppelten Benzolringe aromatisch sind.

Dies lässt sich für den Grundzustand der Moleküle relativ einfach über die Hybridisierung des C-, N- und O-Atoms an der jeweiligen 9-Position der Moleküle abschätzen:

Im Falle des Fluorens ist der Kohlenstoff, der je zwei Bindungen zu weiteren C- und H-Atomen ausbildet, sp^3 -hybridisiert und steuert demnach keine Elektronen zum π -System des tricyclischen System bei. Somit liegt hier keine komplette Delokalisation der π -Elektronen über das gesamte tricyclische System vor, sondern streng genommen nur über das Motiv des Biphenyls innerhalb des Fluorens.

Bei Carbazol hingegen besitzt der Stickstoff ein freies Elektronenpaar und bildet zwei Bindungen zu C-Atomen und eine weitere Bindung zu einem H-Atom aus. Somit liegt hier eine sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffs vor, bei dem ein p-Orbital doppelt besetzt ist (die Elektronen des freien Elektronenpaars). Dieses doppelt besetzte p-Orbital steht parallel zu den weiteren p-Orbitalen der Benzolringe wodurch es zu einer völligen Delokalisation der π -Elektronen über den gesamten Tricyclus kommt.

Im Dibenzofuran ist das Sauerstoffatom ebenfalls sp^2 -hybridisiert. Es bildet jeweils zwei Bindungen zu benachbarten C-Atomen aus und besitzt zusätzlich zwei freie Elektronenpaare. Ein freies Elektronenpaar wird, analog zum Carbazol, durch die Doppelbesetzung des zu den p-Orbitalen des π -Systems parallel stehenden p-Orbitals ausgebildet und damit völlig delokalisiert. Das zweite Elektronenpaar steht jedoch, aufgrund der zwei im sp^2 -Hybridorbital befindlichen Elektronen, senkrecht zum π -System und kann so nicht an ihm partizipieren. Die Elektronen befinden sich somit in einem nicht-bindenden Orbital.

Die Frage ist also, wie sich der Einfluss der Heteroatome im S_1 - und im X -Zustand bemerkbar macht.

Vergleich der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangsenergien

Beim Vergleich der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangsenergien der Moleküle fällt auf, dass sie nicht der Idee der vollständigen und unvollständigen Delokalisation folgen. Intuitiv würde man aufgrund der vollständigen Delokalisation im S_0 des CAR's und DBF's annehmen, dass sich die Energien der $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergänge ähneln und deutlich von der Energie des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergangs des Fluorens abheben. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Die durch die REMPI-Spektroskopie ermittelten S_1 -Energien der Moleküle sind in Tabelle 5.7 gegenübergestellt.

Tabelle 5.7: Vergleich der ermittelten S_1 -Energien von FLU, CAR und DBF.

Molekül	S_1 -Energie	
	$[cm^{-1}]$	$[meV]$
Fluoren	33785	4189
Carbazol	30817	3821
Dibenzofuran	33655	4173

Gegenüber dem $S_1 \leftarrow S_0$ -Origin des Fluorens ist der $S_1 \leftarrow S_0$ -Origin des Carbazols um ca. 3000 cm^{-1} und der des Dibenzofurans um ca. 130 cm^{-1} ins Rote verschoben. Es ähneln sich also die S_1 -Energien des Dibenzofurans und des Fluorens, während Carbazol aus der Reihe fällt.

Einen ersten Interpretationsansatz dieser Situation bietet die Veröffentlichung von Yi *et al.* [YAVP06]. Dort wird der Einfluss der freien Elektronenpaare der NH-Gruppe und des O-Atoms der jeweiligen Moleküle, auf ihre relative Lage des $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergangs diskutiert. Die von Yi *et al.* durch eine Fluoreszenzanregungsspektroskopie ermittelten S_1 -Energien der Moleküle stehen im Einklang mit den massenselektiven REMPI-Messungen dieser Arbeit. Aus diesen molekülspezifischen Verschiebungen schlossen Yi *et al.*, dass die Delokalisation der freien Elektronenpaare für das Carbazol und das Dibenzofuran unterschiedlich sein muss [YAVP06].

Dieser Ansatz ist jedoch zu kurz gegriffen, da die von Yi *et al.* geführte Diskussion zu global auf die Ankopplung der Heteroatome auf das π -System abzielt und nicht berücksichtigt, dass die $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangsenergie nur die Differenz dieses Effektes auf die beteiligten MO's liefert. Zudem wird übersehen, dass S_1 -Übergänge nicht notwendigerweise durch ein Anregen eines Elektrons von HOMO auf LUMO entstehen. Aus den He(I)-PE-Spektren der Moleküle von Ruscic *et al.* [RKKG78], ist ersichtlich, dass es im Falle des DBF's drei energetisch sehr nah beieinander liegende kationische Zustände gibt. Da nach dem Theorem von Koopmans die Ionisierungsenergie IE_i in guter Näherung der Energie des MO's entspricht welches ionisiert wurde, bedeutet das, dass die dafür benötigten Orbitale HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 energetisch auch sehr dicht beieinander liegen sollten. Bei der Diskussion von Yi *et al.* bleibt also offen welche Anregung dem S_1 entspricht, also ob aus dem HOMO ins LUMO (S_1 -Konfiguration: $H^1 L^1$) angeregt wird, oder eine abweichende Konfiguration dem S_1 -Zustand entspricht. Diese Betrachtung impliziert auch, dass das freie Elektronenpaar des DBF's nicht an alle in diesem Energiebereich verfügbaren Orbitale (H, H-1, H-2) im gleichen Maße ankoppeln muss, also dass der Anteil des freien Elektronenpaares und somit die Teilhabe der Störstelle an der elektronischen Wellenfunktion innerhalb der verschiedenen MO's des Dibenzofurans nicht identisch sein muss. Daher ist die Absolutenergie des S_1 als Maß für die Ankopplung des freien Elektronenpaares der Störstelle als alleinige Information unzureichend.

Eine weitere wissenschaftliche Arbeit von Ljubic *et al.* [LS07], welche unter anderem die berechnete MO-Konfiguration der angeregten Zustände von Dibenzofuran beinhaltet, macht deutlich dass der S_1 -Zustand des DBF's sogar aus mehreren MO-Konfigurationen besteht. Laut den Rechnungen Ljubic's hat der S_1 die Konfiguration HOMO-1 auf LUMO mit einer Gewichtung von 0,39 und gleichzeitig die Konfiguration HOMO auf LUMO+1 mit einer Gewichtung von 0,2 [LS07]. Der kationische Grundzustand ist dabei nur über die Konfiguration $H^1 L+1^1$ erreichbar, welche den geringeren Anteil an der Konfiguration des S_1 stellt. In der Betrachtung von Koopmans wird die Elektronenkorrelation und Relaxationseffekte der restlichen Elektronen bei Entfernen eines Elektrons vernachlässigt bzw. als klein betrachtet. Trotzdem wird die relative Lage der MO's in den meisten Fällen zufriedenstellend angegeben. Für den S_1 -Zustand ist die Situation komplexer. Hier kann es zu Umbesetzungen, also einer Umverteilung der Elektronen innerhalb der MO's kommen. Diese Umbesetzung erzeugen Coulombeffekte, resultierend aus Ladungstrennung oder -zusammenführung. Die Abweichung der MO-Energien ist dabei um so größer, je mehr Ladungstrennungscharakter (Elektron und Loch) bei der Anregung im Spiel ist. So könnte es hypothetisch z.B sein, dass von einem ladungsgetrennten (also Coulomb-energetisch ungünstigen) S_0 -Zustand gestartet wird und durch einen Übergang HOMO-1 nach LUMO ein Ladungsausgleich erreicht wird. Der angeregte Zustand wäre nun bezüglich Coulombwechselwirkungen

energetisch günstiger, wodurch diese Besetzung energetisch tiefer liegt als der HOMO-LUMO-Übergang. Er wird deshalb zum S_1 . Diese Umverteilung der Elektronen und damit Vertauschung der MO's, wie sie von Ljubic *et al.* berechnet wurden [LS07], beschreibt das ungewöhnliche Verhalten des Dibenzofurans.

Bei Carbazol ist die Situation hingegen konventionell, wie man der Arbeit von Nitzsche *et al.* [NCC76] entnehmen kann. Der S_1 -Zustand besitzt zu einem Anteil von ca. 0,89 die Konfiguration $H^1 L^1$ [NCC76] und es kommt zu keiner Vertauschung der MO's.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es je nach Art des Heteroatoms also zu erheblichen Unterschieden in der Energetik und der Konfiguration der elektronisch angeregten Zustände kommt.

Vergleich der Schwingungsenergien der *in-plane bending mode* des S_1

Die erste S_1 -Schwingung in den massenselektiven REMPI-Spektren der Moleküle und deren erste Obertöne, weisen nahezu identische S_1 -interne Energien auf.

In Tabelle 5.8 sind die S_1 -internen Schwingungsenergien der *in-plane bending mode* und dessen Oberton (falls spektroskopiert) angegeben. Die Energieangaben sind in Relation zum jeweiligen $S_1 \leftarrow S_0$ 0_0^0 -Übergang der Moleküle angegeben.

Tabelle 5.8: Vergleich der ermittelten S_1 -internen Schwingungsenergien der *in-plane bending mode* und dessen Oberton von FLU, CAR und DBF.

Molekül	S_1 -interne Energie [cm^{-1}]	
	Normalschwingung	1. Oberton
Fluoren	205	410
Carbazol	210	420
Dibenzofuran	208	—

Bei der *in-plane bending* Schwingung und deren Oberton ist die Störstelle wahrscheinlich in direkt involviert. Die S_1 -internen Energien dieser Schwingung sind bei allen drei Molekülen nahezu identisch. Aus den MO-Überlegungen aus Kapitel 2.7 wird deutlich, dass im Falle einer S_1 -Anregung ein Elektron aus einem bindenden oder nicht-bindenden Orbital in ein anti-bindendes Orbital angeregt wird. Die Stärke einer Bindung ist durch die vorhandene Elektronendichte zwischen den Atomen gegeben und somit über die MO's bestimmt. Da die Schwingungsenergie ein Maß für die Stärke der bei der Schwingung involvierten Bindungen darstellt, und eine Änderung der Schwingungsenergie folglich eine Stärkung oder Schwächung der Bindung bedeutet, bleibt die *in-plane bending mode* im S_1 -Zustand nahezu unberührt durch den Einfluss der Störstelle innerhalb der Moleküle.

Durch diesen direkten energetischen Vergleich ist es wahrscheinlich, dass die Geometrien der S_1 -Zustände von FLU, CAR und DBF untereinander sehr ähnlich sein müssen und auch die Geometrien des S_0 - und S_1 -Zustands innerhalb der einzelnen Moleküle ähnlich sind. Dies ließ sich durch die Bestimmung der relativen FC-Faktoren von FLU, CAR und DBF, die weitestgehend diagonal für die $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung der hier betrachteten Schwingungen ausfallen, bestätigen.

Vergleich des IVR's im S_1 -Zustand

Ein Befund, der durch die REMPI-PES beobachtet und untersucht werden konnte, ist das bei höheren Energien im S_1 beginnende auftreten des IVR's, welches als anharmonische Schwingungskopplung an dunkle isoenergetische Hintergrundzustände aus einer Kombination von Normalmoden im S_1 beschreiben lässt. Das IVR wird in den PE-Spektren durch das Auftreten zusätzlicher Peakstrukturen in der Region der erwarteten kationischen Normalschwingung sichtbar. Die anharmonischen Kopplungen an isoenergetische dunkle Hintergrundzustände nimmt vom Fluoren über Carbazol zu Dibenzofuran zu. Bemerkenswert ist hierbei der gegenläufige Trend, dass trotz etwas geringerer Anzahl an vorhandenen Schwingungen im Carbazol (60 Schwingungen) das IVR früher und stärker auftritt, als im Fluoren (63 Schwingungen). Im Dibenzofuran (57 Schwingungen) tritt das Ankoppeln wahrscheinlich nochmals früher und intensiver auf als in Carbazol. Eine Erklärung über die Massenzunahme von Kohlenstoff über Stickstoff nach Sauerstoff greift sicher zu kurz. Es muss also im Carbazol und Dibenzofuran mehr niederenergetische Schwingungen geben als im Fluoren. Es muss sich dabei um unsymmetrische *out-of-plane* Moden handeln, ansonsten würde man Unterschiede in den S_1 -Schwingungen finden.

Bei Fluoren konnten nur in einem PE-Spektrum Indizien für die anharmonischen Kopplungen ab einer S_1 -internen Energien von 788 cm^{-1} beobachtet werden. Bei S_1 -Schwingungen noch höherer Energie, konnte das IVR jedoch nicht gefunden werden, was nur bedeutet, dass die Dichte der Hintergrundzustände nicht monoton mit der S_1 -internen Energie steigt.

Im Falle des Carbazols treten die anharmonischen Kopplungen schon ab einer S_1 -internen Energie von 511 cm^{-1} deutlich auf. Bei Carbazol wurde zusätzlich festgestellt, dass es Unterschiede für das Einsetzen der anharmonischen Kopplung im S_1 zwischen symmetrischen (a_1) und unsymmetrischen (b_2) Schwingungen gibt. Dies könnte auf eine unterschiedlich hohe Anzahl an dunkle Hintergrundzustände zurückgeführt werden, bei der es in der Klasse der unsymmetrischen Schwingungen, aufgrund der vielen niederenergetischen *out-of-plane* Schwingungen, zur früheren Ankopplung kommt. Die unsymmetrischen Schwingungen koppeln ab einer S_1 -internen Energie des Carbazols von 511 cm^{-1} , während die symmetrischen Schwingungen erst

ab 624 cm^{-1} koppeln.

Für das Dibenzofuran kann aufgrund der sehr unüblichen und komplexen PE-Spektren keine klare Schwingungsenergie angegeben werden, ab der die anharmonischen Kopplungen beginnen. Als Grund für die Komplexität muss die MO-Konfiguration des S_1 -Zustands angeführt werden, wobei es nur eine Teilkonfiguration zulässt in den kationischen Grundzustand X zu gelangen (vgl. Abschnitt: Vergleich der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangsenergien). Dies führte zu sehr komplexen Peakmustern die keinen eindeutigen Beginn des IVR's erkennen ließen.

Vergleich der Spektroskopie des kationischen Grundzustands

Durch das Entfernen eines Elektrons aus einem Molekül wird gemäß den MO-Überlegungen in Kapitel 2.7 eine neue Bindungssituation hergestellt. Formal muss das Orbital, aus dem die Ladung stammt, kontrahieren und es kommt zu einer Geometrieänderung der Moleküle.

Aus der Arbeit von Ruscic *et al.* [RKKG78] ist ersichtlich, dass bei der Ionisation aller Moleküle zum Ionengrundzustand das Elektron aus einem π -Orbital stammt. Allgemein könnten durch die Aromatizität der Moleküle nun mehrere Fälle entstehen: a) Die Ladung wird gut (mesomerie-) stabilisiert, alle Atome teilen sich die Ladung und es kommt zu einer kleinen Geometrieänderung; b) Es kommt zu einer schlechten (mesomerie-) Stabilisierung, die Ladung verharrt eventuell sogar an einem Atom, wodurch die Geometrieänderung dort als groß eingeschätzt werden kann; c) Zusätzliche freie Elektronenpaare können im Kation mit der positiven Ladung wechselwirken, was ebenfalls zu einer neuen geänderten Geometrie führen kann.

Des Weiteren kann aus der Veröffentlichung von Ruscic *et al.* [RKKG78] entnommen werden, dass sowohl Carbazol, als auch Dibenzofuran dicht am kationischen Grundzustand liegende angeregte kationische Zustände besitzen. Der erste angeregte kationische A-Zustand liegt bei Carbazol 390 meV und bei Dibenzofuran nur 250 meV oberhalb des X -Zustands. Dies kann dazu führen, dass sich die Potentiale der elektronischen Zustände in unvorhersehbarer Art beeinflussen. Eine Möglichkeit wäre, dass es zu Ankopplungen der Zustände im Kation kommt, die Herzberg-Teller-ähnlich sind. Bei Dibenzofuran gibt es Indizien in den PE-Spektren die diese Vermutung zulassen.

Die durch die REMPI-PES ermittelten Ionisierungsenergien sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Wie eingangs des Kapitels erwähnt, fällt bei direktem Vergleich der PE-Spektren der einzelnen Moleküle untereinander auf, dass sie trotz der doch sehr ähnlichen chemischen Struktur stark differieren.

Tabelle 5.9: Vergleich der ermittelten Ionisierungsenergie von FLU, CAR und DBF.

Molekül	IP [eV]
Fluoren	$7,91 \pm 0,01$
Carbazol	$7,64 \pm 0,01$
Dibenzofuran	$8,13 \pm 0,01$

Beim Fluoren wird weitestgehend immer nur zu der zur Ionisation genutzten Schwingung die im Kation korrespondierende Schwingung und der korrespondierende Quantenzustand angesprochen. Fast alle FC-Faktoren der Normalschwingungen des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs waren im beobachteten Bereich diagonal. Alle kationischen Schwingungsenergien sind zu höheren Werten verschoben, was für eine Stärkung der Bindungen spricht, wie es den einfachen MO-Überlegungen entspricht.

Im Carbazol hat der S_1 -Zustand die Konfiguration $0,89 \cdot H^1 L^1$ [NCC76]. Der kationische Grundzustand X ist daher gut aus dem S_1 heraus sehr gut adressierbar. Da sich die Konfigurationen von S_1 und X im Wesentlichen nur um eine Orbitalbesetzung unterscheiden, sind die FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs des Carbazols fast diagonal. Die kationischen Schwingungen, die durch eine Ionisation über symmetrische S_1 -Schwingungen adressiert werden konnten, weisen höhere Schwingungsenergien im Kation auf, während die kationischen Schwingungen, die durch eine Ionisation über unsymmetrische S_1 -Schwingungen adressiert werden konnten, niedrigere Schwingungsenergien im Kation aufweisen. Es ist anzunehmen, dass diese Besonderheit durch den dicht über dem X -Zustand liegenden A -Zustand verursacht wird: Durch die b_2 -Moden koppelt der Zustand X an A an, wodurch das Potential der b_2 -Mode aufgebogen wird. Zusätzlich tritt im Carbazol IVR auf (vgl. vorheriger Abschnitt), welches durch zusätzliche Muster in den jeweiligen PE-Spektren identifiziert werden konnte.

Für Fluoren und Carbazol kann die Geometrie der Moleküle im S_1 - und X -Zustand als ähnlich betrachtet werden. Das Heteroatom des Carbazols, greift nicht wesentlich in die elektronischen Eigenschaften der Zustände ein.

Beim Dibenzofuran sind die Geometrien der involvierten Zustände S_1 und X erheblich unterschiedlich.

Hier sind, wie anhand der PE-Spektren und der daraus entnommenen relativen FC-Faktoren der $X \leftarrow S_1$ -Übergänge deutlich wird, nach der Anregung immer mehrere kationische Schwingungen gleichzeitig aktiv. Dies spricht für einen erheblichen Geometrieunterschied der involvierten Zustände. Alle kationischen Schwingungsenergien sind zu höheren Werten verschoben, was für eine Stärkung der Bindungen spricht und den MO-Überlegungen folgt. Es lassen sich in

den PE-Spektren ebenfalls Anzeichen auf IVR, sowie Effekte erkennen, die möglicherweise auf Fermi-Resonanzen und Herzberg-Teller-artigen Kopplungen im Kation zurückführbar wären.

Als Grund für das stark unterschiedliche Verhalten im Vergleich zu Fluoren und Carbazol muss wahrscheinlich a) der nahe am X -Zustand liegende A -Zustand und b) die unübliche MO-Konfiguration des S_1 -Zustands des DBF's angeführt werden. Hinzu kommt bei b), dass es nur eine Konfiguration zulässt in den kationischen Grundzustand X zu gelangen (vgl. Abschnitt: Vergleich der $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangsenergien). Die MO-Konfiguration des S_1 -Zustands des DBF's ist: $0,39 \cdot (H-1^1 L^1) + 0,2 \cdot (H^1 L+1^1)$ [LS07]. Der kationische Grundzustand ist dabei nur über die Konfiguration $H^1 L+1^1$ erreichbar. Somit sind die MO-Konfigurationen von S_1 - und X -Zustand derart stark unterschiedlich, dass es zu a) starken Unterschieden der Geometrie der Zustände kommt (siehe FC-Faktoren); b) die Ionisation aus dem S_1 vermutlich erheblich erschwert ist, was während den Messungen ebenfalls beobachtet wurde.

Das lässt den Schluss zu, dass das Heteroatom des Dibenzofurans erheblich in die elektronischen Eigenschaften der Zustände eingreift. Trotz der Unterschiede ähneln sich die Geometrien der Moleküle im S_1 (FLU, CAR u. DBF) untereinander (erkennbar an S_1 -Schwingungsenergien der ersten Schwingung der Moleküle), da die Benzolringe eine Planarität vorzugeben scheinen.

In Tabelle 5.10 werden nun nochmals beispielhaft die Energien der niederenergetischsten a_1 -Normalmode und deren Oberton (falls vorhanden) des S_1 -Zustands mit den Energien der korrespondierenden Schwingungen des kationischen Grundzustands X dargestellt.

Tabelle 5.10: Beispielhafter Vergleich der ermittelten S_1 -internen Schwingungsenergien der *in-plane bending mode* und dessen Oberton von FLU, CAR und DBF mit den korrespondierenden Schwingungen des kationischen Grundzustandes X .

Molekül	S_1 -interne Energie [cm^{-1}]	X -interne Energie [cm^{-1}]
Fluoren	205	218
	410	432
Carbazol	210	226
	420	452
Dibenzofuran	208	218

Anhand von Tabelle 5.10 wird deutlich, dass auch die zur niederenergetischsten Normalmode des S_1 korrespondierende Schwingung in X sehr ähnliche Werte annehmen.

Theoretische Rechnungen zu den Geometrieänderungen und Schwingungen zum Vergleich mit den experimentellen Werten wären natürlich interessant. Diese sind jedoch für diese Moleküle im S_1 und im Dublett des Kations sehr anspruchsvoll und wurden deshalb nicht durchgeführt.

Fazit:

Wie anhand der FC-Faktoren des Fluorens deutlich wird, scheinen sich die Geometrien von S_0 nach S_1 und von S_1 nach X nur wenig zu ändern. Offensichtlich ist der Einfluss der CH_2 -Gruppe auf die elektronischen Eigenschaften des π -Systems sehr gering. Im S_0 herrscht eine klare Ausgangssituation vor, in der nur die Benzolringe aromatisch sind. Das C-Atom scheint nicht maßgeblich in die elektronischen Eigenschaften von S_0 und S_1 noch vom Kationen-Grundzustand X involviert zu sein. Da es auch im Kation zu keiner erheblichen Geometrieänderung kommt, liegt es Nahe anzunehmen, dass die positive Ladung bevorzugt über das Motiv des Biphenyls innerhalb des Fluorens delokalisiert wird und die CH_2 -Gruppe wenig Anteil daran hat.

Bei Carbazol ist ebenfalls keine große Geometrieänderung von S_0 nach S_1 und von S_1 nach X zu beobachten. Auch hier scheint das N-Atom immer in gleicher Art an den elektronischen Eigenschaften des π -Systems teil zu haben. Es kommt zu keiner Vertauschung der MO's durch den Einfluss des Stickstoffs [NCC76]. Da hier im Grundzustand eine vollständige Delokalisation der π -Elektronen vorliegt, und die Geometrieänderung aufgrund der FC-Faktoren der $S_1 \leftarrow S_0$ - und der $X \leftarrow S_1$ -Anregung als gering einzuschätzen ist, muss die positive Ladung im Fall des Carbazols ebenfalls delokalisiert sein.

Die Situation des Dibenzofurans ändert sich aufgrund des Mischcharakters der bei den elektronischen Zuständen involvierten Molekülorbitalen völlig. Während der S_1 die Konfiguration $0,39 \cdot (\text{H-1}^1 \text{ L}^1) + 0,2 \cdot (\text{H}^1 \text{ L}+1^1)$ [LS07] hat, liegt im X -Zustand die MO-Konfiguration $\text{H}^1 \text{ L}^0$ vor. Die Geometrie des X -Zustands ist daher von der Geometrie des S_1 -Zustands deutlich verschieden.

Da die relativen FC-Faktoren der $S_1 \leftarrow S_0$ -Anregung des DBF ähnlich sind wie die des FLU und CAR, aber bei der $X \leftarrow S_1$ -Anregung völlig andere FC-Faktoren auftreten, wird die Rechnung Ljubic's [LS07] bestätigt. Dieser Befund ist nur von einem anderen (Misch-) Charakter der an den elektronischen Zuständen beteiligten MO's erklärbar, welcher durch den Einfluss des Sauerstoffatoms stammt.

Eine weitere theoretische Möglichkeit für die geänderte Geometrie von S_1 nach X ist, dass das O-Atom im Kation maßgeblich an der Ladung partizipiert und diese nicht vollständig im π -System verteilt ist. Das freie nicht-bindende Elektronenpaar könnte möglicherweise mit der positiven Ladung in Wechselwirkung treten.

Der unterschiedliche Mischcharakter der MO's der beteiligten elektronischen Zustände des S_1 und X könnte auch Auswirkungen auf das Funktionsprinzip der OLED nehmen. Wenn wie im Falle des Dibenzofurans ausgehend vom S_1 der Übergang in den Grundzustand des Kations nur sehr

erschwert stattfindet, so gilt dies wahrscheinlich auch für den umgekehrten Prozess. Bislang ist der genaue Hergang der Exzitonenbildung unklar. Erfolgt die Elektronen-Loch-Rekombination auf dem Chromophor, so spielt der umgekehrte Prozess des Elektroneneinfangs aber eine zentrale Rolle in der Bildung des exzitonischen Zustands der OLED, der für die Aussendung von Licht verantwortlich ist. Damit am Chromophor ein Elektron eingefangen werden kann, muss sich ein Loch im HOMO befinden, was der MO-Konfiguration des Kations entspräche. Der Elektroneneinfang und die Ausbildung des S_1 -Exzitons soll den Übergang vom Kation zum S_1 bringen (Triplett auch möglich). Ist die MO-Konfiguration des S_1 -Zustands jedoch ungünstig (z.B. $H-1^1H^2L^1$), so wird der S_1 -Zustand nur sehr erschwert gebildet werden können. Dies hätte erhebliche Verluste in puncto Lichtausbeute zur Folge und könnte sogar dazu führen dass die OLED mit diesem Chromophor überhaupt nicht oder schlecht funktioniert, obgleich er in Lösung eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzt.

5.5 Vergleich der Ergebnisse für die Dimerspektroskopie von FLU, CAR und DBF

Es konnten erfolgreich $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerspektren für die ausgewählten tricyclischen Systeme mit der Methode der massenselektiven REMPI-Spektroskopie aufgezeichnet werden. Die Absolutenergien der $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergänge, sowie die Relativposition zu den Monomeren der jeweiligen Moleküle, kann Tabelle 5.11 entnommen werden.

Tabelle 5.11: Vergleich der Mittenposition der S_1 -Dimerübergänge bezogen auf die S_1 -Monomerübergänge von FLU, CAR und DBF.

Molekül	S_1 -Energie des Dimers [cm^{-1}]	Abweichung in Bezug zum Monomerübergang [cm^{-1}]
Fluoren	33560	-224,8
Carbazol	30137	-682
Dibenzofuran	33312	-334

Der S_1 -Zustand des Fluoren-Dimers weist exzitonische Kopplungen auf, die erstmals von Saigusa *et al.* [SL91] gesehen wurden und die Größenordnung der exzitonischen Aufspaltung von Wessel *et al.* [WBH94] korrekt interpretiert wurde. Dies resultiert in schmalen strukturierten $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerspektren.

In Konkurrenz zur exzitonischen Kopplung im S_1 der v.d.W.-Dimere steht immer der CT-Zustand der v.d.W.-Dimere, der umso wahrscheinlicher wird, je näher sich die Moleküle innerhalb der v.d.W.-Dimere kommen. Diesen Zusammenhang konnte Yip *et al.* in einer Veröffentlichung nahelegen [YL96].

Es scheint, wie zuerst von Chakraborty *et al.* [CL93] und später von Yip *et al.* [YL96] in ihren Veröffentlichungen korrekt interpretiert, dass diese Möglichkeit des intermolekularen CT für die Dibenzofuran-Dimere eintritt. Es kommt vermutlich zur Kopplung zwischen dem exzitonischen Zustand der v.d.W.-Dimere und dem CT-Zustand. Als Resultat stellt sich der Fall ein, dass der CT-Zustand der v.d.W.-Dimere energetisch so tief liegt, dass die Barriere zwischen den v.d.W.-exzitonischen Zuständen und dem CT derart abgesenkt ist, dass der v.d.W.-exzitonische Zustand nach Anregung instantan in den CT übergeht. Dieser kann dann umgehend in den repulsiven Bereich der v.d.W.-Dimer Potentialkurve des v.d.W.-Dimer-Grundzustands emittieren. In diesem Fall würde man die unaufgelösten Spektren mit einer Lebensdauer-Linienverbreiterung erklären. Der Zerfall findet so schnell statt, dass es zu einer Verbreiterung gemäß Heisenberg führt. Diese Interpretation ist den Veröffentlichungen von Chakraborty *et al.* [CL93] und Yip *et al.* [YL96] entnommen.

Dies wäre auch eine Erklärung für den schlechten massenspektrometrischen Nachweis der Dimere innerhalb der massenselektiven REMPI-Spektroskopie.

Somit ist es wahrscheinlich, tief liegende v.d.W.-CT-Zustände auch für das Carbazol-Dimer anzunehmen, dessen Spektrum sich ebenfalls nur als breite Struktur darstellt.

Eine zweite bisher nicht diskutierte Möglichkeit die breiten Spektren der Dimere zu erklären wäre, dass man das Minimum des S_1 -Potentials des Dimers nicht erreichen kann (vgl. Abb. 5.75).

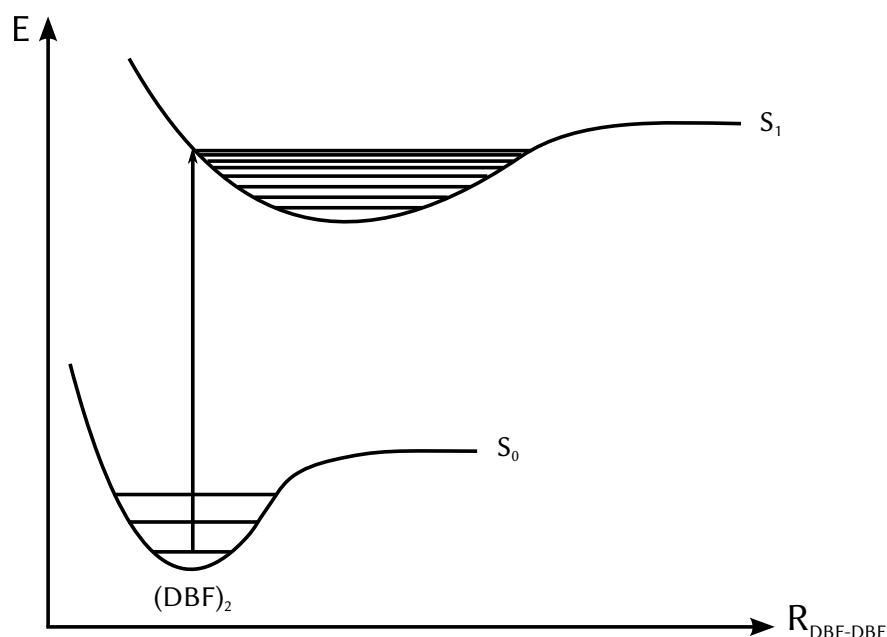


Abbildung 5.75: Hypothese der relativen Lage der schematischen Potentialkurven der Dimere am Beispiel des Dibenzofurans.

Nach Anregung (schwarzer Pfeil) aus dem S_0 des Dimers wird nicht das Minimum des S_1 -Potentials erreicht.

Diese Erklärung ist nicht unplausibel, da man in Carbazol und Dibenzofuran bei einem Übergang entlang der kurzen Molekülachse durch das Heteroatom im S_1 mit einer Änderung des Dipolmoments rechnen muss (Größe und Richtung). Diese Dipolmomentänderung im Monomer sollte auch zu einer starken Geometrieveränderung in der intermolekularen Koordinate führen. Leider ließ sich diese Erklärungsalternative nicht beweisen.

Es ist zu beachten, dass es aufgrund der intermolekularen Schwingungen des Dimers wiederum sechs schematische Auftragungen wie in Abb. 5.75 gibt.

6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der Arbeit war es durch die komplementären Spektroskopiemethoden der massenselektiven REMPI-, e-REMPI-, Fluoreszenzanregungs- und REMPI-PE-Spektroskopie möglichst viel über die S_1 und X -Zustände der Moleküle Fluoren, Carbazol und Dibenzofuran zu lernen. Die Molekülauswahl beruht darauf, dass ihre elektronischen Zustände eine Schlüsselrolle in der Funktionsweise von UV-OLED's zu haben scheinen. Die Ionisation aus dem S_1 heraus in die angeregten Schwingungszustände des kationischen Grundzustandes X , wie in dieser Arbeit durchgeführt, kann dabei als umgekehrter Prozess der Exzitonenbildung verstanden werden.

Weiterhin sollte Dimerspektroskopie an den besagten Molekülen durchgeführt werden, um Aussagen zu eventuell sich schon ausbildenden exzitonen Effekten an definierter Aggregatgröße zu treffen. Auf diesem Gebiet waren zwar schon im Falle des Fluorens ([SL91],[WBH94]) und des Dibenzofurans ([CL93],[YL96]) Untersuchungen anderer Experimentatoren angestellt worden, es bestand jedoch ein Verdacht, dass die zum Teil breiten Spektren durch mangelnde Kühlung der Schwingungen der Analyte herrührt. Da in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass die Kühlung entscheidend von der Verwendung des Expansionsgases abhängt wurde die S_1 -Dimerspektroskopie unter diesem Gesichtspunkt mit der massenselektiven REMPI-Spektroskopie wiederholt. Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieser Arbeit in kompakter Form zusammengetragen werden.

Untersuchungen an Fluoren, Carbazol und Dibenzofuran

Innerhalb dieser Promotion sind die strukturell sehr ähnlichen tricyclischen Systeme des Fluorens, Carbazols und Dibenzofurans, die in Lösung eine sehr hohe Fluoreszenzquantenausbeute besitzen [NLNW06] und deshalb theoretisch gut als Fluorophore für OLED's mit einer Emission im UV geeignet sind, mit den genannten Spektroskopiemethoden vermessen worden.

Dafür wurden die Ergebnisse aus den einzelnen Methoden der S_1 - und X -Spektroskopie miteinander in Bezug gesetzt, um Informationen zu den elektronischen Zuständen und photophysikalischen Abläufen innerhalb der OLED neu zu validieren. Natürlich konnte jede Spektroskopiemethode für sich genommen eigene Fragestellungen und Ergebnisse, wie energetische Lage der Zustände, FC-Faktoren, Geometrieveränderungen, Bestimmung der Ionisierungspotentiale usw. beantworten:

- Anhand der durchgeführten Änderungen des apparativen Aufbaus konnten, an der gleichen Apparatur in insgesamt geringer Zeit, sowohl S_1 -Spektren mit Hilfe der Fluoreszenz-

anregungs- oder massenselektiven REMPI-Spektroskopie von Monomeren, als auch Dimeren von FLU, CAR und DBF vermessen werden. Es konnte ebenfalls die neue Methode der e-REMPI-Spektroskopie erfolgreich angewandt werden. Sie braucht apparativ, bis auf das Beschalten von Blenden, exakt den gleichen Aufbau wie REMPI-PES und hilft im Vorfeld der REMPI-PES-Messungen bei der exakten Justage der Laserwellenlänge auf den jeweiligen S_1 -Schwingungsübergang. Diese apparativen Änderungen waren notwendig, um die Spektroskopiemethoden in kurzen aufeinanderfolgenden Zeitabständen durchführen zu können. Nur so konnte davon ausgegangen werden, dass alle Parameter einer Messung identisch sind und so die Vergleichbarkeit der Messungen gewährleistet ist.

- Durch das Verwenden einer „magnetischen Flasche“ für die REMPI-PES konnten niederenergetische Elektronen mit einer Überschussenergie von 20-500 meV gemessen werden. Die Halbwertsbreite der Peaks beträgt dabei typischerweise 2,8 meV. Zusätzlich konnte die Transmission des Experiments so weit gesteigert werden, dass in ausgewählten Spektren die Messzeit im Bereich von 10 Minuten liegt.
- Durch Ionisation über ausgewählte Schwingungen des S_1 konnten mit der Methode der REMPI-PES weiterhin die korrespondierenden Spektren der Schwingungen der kationischen Grundzustände X der Moleküle vermessen werden. Die Ionisierungsenergien konnten mit einer Genauigkeit von ± 10 meV bestimmt werden.
- Die sehr groben Vorstellungen der Bindungsmodelle von sowohl des S_1 -Zustands, als auch im Kation, welches aus den MO's abgeleitet werden kann, konnte weitestgehend bestätigt werden. Nur die zum S_1 -Zustand korrespondierenden kationischen Schwingungen des Carbazols, die über eine b_2 -symmetrische S_1 -Schwingungen ionisiert wurden, wiesen niedrigere Energien auf.
- Der Vergleich der FC-Faktoren für den $S_1 \leftarrow S_0$ - und den $X \leftarrow S_1$ -Übergang erlaubte es Geometrieänderungen der Moleküle vom S_0 - über den S_1 - zum X -Zustand festzustellen. Fluoren und Carbazol haben keine wesentlichen Geometrieänderungen innerhalb der verschiedenen elektronisch angeregten Zustände vollzogen, während sich die Geometrie des S_1 - und X -Zustands von Dibenzofuran stark unterscheiden.
- Durch die REMPI-PES-Messungen konnten einigen S_1 -Übergängen des Carbazols und des Dibenzofurans, die vorher nicht zugeordnet waren, Kombinationsschwingungen und vereinzelt auch Symmetrien zugeordnet werden. So konnte die REMPI-PES einen Beitrag für die Bestimmung der Obertöne der S_1 -Schwingungen in der massenselektiven REMPI-Spektroskopie liefern.

-
- Mit Hilfe der REMPI-PES wurde gezeigt, dass das im S_1 auftretendes IVR über die Ionisation der im Hintergrund befindlichen im S_1 ankoppelnden Zustände im Kationen-Spektrum als separate Übergänge erstaunlich gut sichtbar gemacht werden kann. Man findet, dass im S_1 -Zustand des Fluorens IVR bis etwa 1000 cm^{-1} oberhalb des $S_1 \leftarrow S_0\ 0_0^0$ -Übergangs praktisch nicht auftritt. Dagegen wurde IVR schon ab etwa 500 cm^{-1} in Carbazol und Dibenzofuran gefunden. Zudem gibt es große Unterschiede zwischen dem IVR aus symmetrischen und unsymmetrischen Schwingungszuständen, wie im Falle des Carbazols gezeigt werden konnte. Offensichtlich koppeln symmetrische Schwingungen mit symmetrischen Hintergrundzuständen und unsymmetrische Schwingungen mit unsymmetrischen Hintergrundzuständen. Wegen der niederenergetischen *out-of-plane*-Moden setzt IVR aus den unsymmetrischen Schwingungen viel früher ein. In einigen Fällen werden dadurch die PE-Spektren derart verkompliziert, dass die Zuordnung der auftretenden Übergänge, basierend auf Intensitätsbetrachtungen, nicht mehr erfolgen konnte.
 - Bei den REMPI-PE-Spektren des Dibenzofurans konnten anti-diagonale FC-Faktoren für einen speziellen Übergang gefunden werden. Dabei war die Intensität des eigentlich bevorzugten $X_{v=1} \leftarrow S_{1,v=1}$ -Übergangs am geringsten, während alle anderen Übergänge prominent im Spektrum erschienen.
 - Die REMPI-PE-Spektroskopie deckte auf, dass obwohl die Moleküle strukturell gleich und isoelektronisch sind, es einen Unterschied in Rolle der Heteroatome innerhalb der verschiedenen elektronischen Zustände zu geben scheint. Dabei konnte durch den Vergleich der FC-Faktoren für den $S_1 \leftarrow S_0$ - und den $X \leftarrow S_1$ -Übergang eine geänderte MO-Konfigurationen der involvierten Zustände bei Dibenzofuran aufgedeckt werden.
 - Durch den unerwartet schlechten $X \leftarrow S_1$ -Übergang des Dibenzofurans ergibt sich Fragestellung zum Umgekehrten Prozess der Exzitonenbildung in der OLED. Wie sich durch eine Recherche herausstellte, ist der schlechte Übergang ins Kation aus dem S_1 heraus in der Tat eine Eigenschaft den Dibenzofurans. Die MO's des S_1 - und X -Zustands besitzen einen Mischcharakter und haben demzufolge grundlegend unterschiedliche MO-Konfigurationen. Während der S_1 die Konfiguration $0,39 \cdot (H^{-1^1} L^1) + 0,2 \cdot (H^1 L+1^1)$ [LS07] hat, liegt im X -Zustand die MO-Konfiguration $H^1 L^0$ vor. Wenn die elektronischen Zustände, wie in diesem Fall, zueinander nicht die richtige MO-Konfiguration besitzen, ist ein Übergang von S_1 nach X aufgrund der „ein-Photon-ein Elektron“-Regel erschwert, wie bei Dibenzofuran beobachtet werden konnte. Dies sollte im Umkehrschluss auch für den Einfang eines Elektrons ausgehend vom X -Zustand gelten, wie es im Schlüsselmoment der Exzitonenbildung im Mechanismus der OLED auftritt. Ist dieser Schritt beungünstigt, so kann dies erhebliche Auswirkungen auf die Lichtausbeute der OLED haben, da das Exziton

nur sehr erschwert gebildet wird. Im ungünstigsten Fall könnte der Schritt der Exzitonенbildung gar nicht vollzogen werden.

- Im Bereich der massenselektiven REMPI-Spektroskopie der Dimere kann man festhalten, dass bei den hier verwendeten Molekülen offensichtlich eine starke Clusterbildung mit Argon stattfindet. Die Zerfälle der Cluster bei ihrer Ionisation führen zu einem Übersprechen in den Monomerkanal, so dass die erhoffte Massenselektivität aufgeweicht wird. Hier können die Cluster scharfe REMPI-Spektren für das Fluoren-Dimer völlig verhindern. Es konnte leider keine Verbesserung der Spektren aufgrund eines Trägergaswechsels erzielt werden. Die Spektren des Fluorens konnte den Arbeitsgruppen von Saigusa [SL91] und Wessel [WBH94] und die des Dibenzofurans den Arbeitsgruppen von Chakraborty [CL93] und Yip [YL96] nachempfunden werden. Für Carbazol konnte ebenfalls erfolgreich ein REMPI- S_1 -Dimerspektrum aufgezeichnet werden, dessen Breite entweder a) durch einen sehr schnellen Zerfall der exzitonischen v.d.W.-Dimer-Zustände zu einem Excimer-Zustand mit *charge transfer* Charakter bedingt ist, die nach erfolgter Anregung verursacht werden, oder b) dass man das Minimum des S_1 -Potentials des Dimers nicht erreichen kann.

Verbesserungen und Modifikationen der Apparatur

Während der Promotionszeit ist es gelungen die Apparatur grundlegend neu aufzubauen und schrittweise mehrere verschiedene Spektroskopiemethoden in einer Apparatur zu vereinen. Als Ausgangspunkt diente eine Apparatur, die nur auf die Messung der Energie der Elektronen von organischen Festkörpern ausgelegt war. Als durch viele Experimente erkenntlich wurde, wie kompliziert die Photophysik und Energetik in homogenen organischen Festkörpern ist und das eine Vielzahl der dort vorherrschenden kollektiven Effekte durch das Molekül selbst, aber auch stark von der Probenpräparation (vgl. Kapitel 2.4) abhängig ist, wurde zunächst durch Implementierung der Überschalldüse die Gasphase erschlossen. Dieser neuen Situation geschuldet musste eine „magnetische Flasche“ von Grund auf neu aufgebaut werden.

Daraufhin musste die neue PES-Apparatur kalibriert werden, was auch erfolgreich gelang. Rückblickend war mit Abstand der schwierigste Teil, wie in Kapitel 3.2 im Abschnitt „Vermeidung von Messartefakten“ thematisiert, die Magnetfelder so aufeinander abzustimmen, das zweifelsfrei davon ausgegangen werden konnte, dass es zu keiner unerwünschten Verbreiterung der Spektren kommt und die Energie der Elektronen nicht durch Streufelder und Umwege verfälscht wird. Jede noch so kleine Änderung der Magnetfeldstärken bedingte jedoch erhebliche Auswirkungen auf das Erscheinungsbild der Photoelektronenspektren, dessen Ursache neu validiert werden musste.

Dazu musste mehrfach das Konzept der „magnetischen Flasche“ durch eine neue Anordnung der Magnetspulen und Änderungen der Magnetfeldstärken verfeinert werden. Dazu wurden sowohl zusätzliche Helmholtz-Spulen an der Apparatur angebracht, sowie deren relative Position zueinander geringfügig variiert.

Letztlich war auch ein Schlüssel die Trennung der Helmholtz-Spulen auf separate Netzteile, um die Magnetfeldstärken besser aufeinander abstimmen zu können. Durch die durchgeführten konzeptionellen Änderungen konnte die „magnetische Flasche“ nun auf die jeweilige Energie der Elektronen perfekt abgestimmt werden.

Eine weitere Herausforderung war es die Apparatur komplett aus unmagnetischen Materialien aufzubauen, um magnetische Störfelder zu unterbinden. Die gesamte Apparatur sowie alle Innereien bestehen deshalb nur aus selektierten Edelstählen, Kupfer, Keramiken (Aluminiumoxide und Aluminiumnitride) und Messing. Jede Schraube in- und außerhalb der Hauptkammer ist zu diesem Zweck aus Messing.

Jetzt wo die Messung der Energie der Photoelektronen kalibriert war und alle störenden Effekte vollends verstanden und ausgemerzt wurden, wurde die Apparatur dahingehend weiterentwickelt, dass durch geschickte Ausführung der Trägermodule weitere Methoden der REMPI- und neuen e-REMPI-Spektroskopie in der selben Apparatur durchgeführt werden konnte. Durch den fortwährenden Substanzeintrag in die Apparatur, die die Überschalldüse inhärent mit sich bringt, lief man jedoch Gefahr, Oberflächenbelegung und somit Oberflächenpotentiale langfristig zu ändern. Durch Anbringen von Heizbändern konnte dem Abhilfe geleistet werden, indem die kontaminierten Oberflächen, durch gezieltes mehrtägiges Ausheizen, wobei die zuvor eingebrachten Moleküle abdampfen, regeneriert werden.

Als weitere Maßnahme wurde die Fluoreszenzanregungsspektroskopie direkt hinter der Düse etabliert, um zum einen in einen Bereich höherer Teilchendichte zu gelangen, in dem man mildere Expansionsbedingungen einstellen konnte und zum anderen, um zweifelsfrei ausschließen zu können das Aspekte, wie die nicht erfüllte Stoßfreiheit, oder erneutes Aufheizen der Moleküle, auftreten. Des Weiteren konnte durch diese Methode ebenfalls eine Verifizierung der Ergebnisse aus der massenselektiven REMPI-Spektroskopie erfolgen.

Insgesamt ist es also gelungen die Apparatur dahingehend umzugestalten, dass die genannten Spektroskopiemethoden in einem Gerät durchgeführt werden konnten. Weiterhin ist es gelungen mit jeder Spektroskopiemethode gute Ergebnisse zu erzielen. So konnte für die PES die Transmission so hoch gesetzt werden, dass einige Spektren in 10 Minuten aufgenommen werden konnten. Das Ziel auch niederenergetische Elektronen mit einer Energie <50 meV mit der

Apparatur vermessen zu können, konnte erreicht werden. Es stellte sich heraus das niederenergetische Elektronen ab einer Energie von 20 meV detektiert werden können. Zusätzlich ist eine Halbwertsbreite der Signale in der PES von 2,8 meV erzielt worden.

7 Ausblick

Am Ende der Dissertation ist eine Apparatur entstanden, die in der aktuellen Ausbaustufe in der Lage ist, komplexe Fragestellungen zu beleuchten. Tatsache ist jedoch auch, dass die jetzige Apparatur noch Potential hat und weiter verfeinert werden könnte. Die Apparatur kann als ausbaubare "Basisapparatur" verstanden werden.

Nur die wichtigsten sollen an dieser Stelle erwähnt werden:

- a) Bei der PES zur Bestimmung der Schwingungen des kationischen Grundzustands ist zu Testzwecken auch eine Variante benutzt worden, bei der die Ionisationswellenlänge, also die Wellenlänge des zweiten Photons, gescannt wurde. Bei dieser "Scan-Methode" wird ähnlich wie bei der massenselektiven REMPI-Spektroskopie nur ein festes Zeitfenster, also das *gate*, detektiert. Entspricht bei der massenselektiven REMPI-Spektroskopie das *gate* einer spezifischen Masse, so ist bei der PES dieser Zeitbereich mit einer festen Energie der Elektronen gleichzusetzen. Diese Methode scheint der ZEKE-PES-Methode zu ähneln. Während aber bei ZEKE die Rydbergzustände mit langer Lebensdauer beteiligt sind, die dann feldionisiert werden, sind bei der hier vorgeschlagenen "Scan-Methode" nur energetische Elektronen beteiligt. Während der Aufnahme des PE-Spektrums bleibt die Laserwellenlänge des Ionisationslasers fest.

Anfängliche Messungen der Energien der Photoelektronen haben ergeben, dass es zu Abweichungen der Peakform und Halbwertsbreiten kommt (vgl. Kapitel 3.2 Abschnitt "Vermeidung von Messartefakten"), wenn das Magnetfeld nicht in idealer Weise auf die Energie der Elektronen abgestimmt ist.

Dieser Effekt wurde umgangen, indem durch die Anpassung der Überschussenergie bei der Ionisation die Elektronen immer im idealen Zeitbereich ankommen, welcher die bestmögliche Auflösung für die wichtigsten Übergänge sicherstellt.

Beim Verwenden der "Scan-Methode", bei welcher während der Aufnahme des PE-Spektrums der Ionisationslaser gescannt wird, müsste sich darüber in Zukunft keine Gedanken mehr gemacht werden. Wenn die Peakbreiten immer in der idealsten schmalsten Peakform resultieren sollen, ist es sinnvoll sich eine feste Energie und Energiebreite für die Detektion der Elektronen vorzugeben, indem nur ein bestimmter Zeitbereich, anstatt des kompletten Flugzeitbereiches, aufgezeichnet wird. Dies hat den großen Vorteil dass durch das feste Zeitintervall auch die Energiebreiten aller auftretenden Peaks immer identisch sind. Um das gesamte Spektrum zu erhalten muss die Ionisationswellenlänge gescannt werden, wodurch die Überschussenergie der Elektronen variiert wird. So wird das Spektrum der klas-

sischen Flugzeit-Photoelektronenspektroskopie durch den festen Zeitkanal der Detektion “durchgeschoben” und mit der Ionisationswellenlänge anstatt der Flugzeit korreliert. Im Gegensatz zu ZEKE würde man nur energetische Elektronen einer festen Energie nachweisen.

Als Nachteil dieser Methode hat sich herausgestellt, dass sie wesentlich länger dauert als das eigentliche Experiment, bei denen die Elektronenenergie über die Flugzeit bestimmt wird. Der zeitlich limitierende Faktor ist das kleinschrittige Verfahren der Ionisationswellenlänge, welche den Energiebereich vorgibt der bei dieser Methode gescannt wird. Üblicherweise werden Scangeschwindigkeiten von $0,3 \text{ nm/min}$ verwendet, was bei der verwendeten Wellenlänge einem Energiebereich von ca. 2 meV entspricht und Spektren somit sehr schnell wieder mehrere Stunden laufen, bei der Annahme, dass ein Energiebereich von 200 meV abgedeckt werden soll. Es zeigte sich auch, dass die Transmission für diese Methode noch höher sein müsste, da lediglich 20 Schuss pro Wellenlängen bzw. Energieintervall aufsummiert werden, aber nur sehr wenige Elektronen pro Schuss in den aufgezeichneten Zeitbereich fallen.

Nichts desto trotz wäre der Zeitaufwand gerechtfertigt, falls es in Zukunft gelänge diese “Scan-Methode” so zu etablieren, dass eine drastische qualitative Verbesserung der PE-Spektren erreichbar wäre.

- b) Eine weitere Möglichkeit die Auflösung eines TOF-PE-Experimentes zu erhöhen, ist immer die Verlängerung der Flugstrecke. Dies kann natürlich einfach nur durch die Verlängerung der Flugstrecke geschehen. Prinzipiell kann durch Mehrfachreflexion der Elektronen auch eine Verlängerung der Flugstrecke erreicht werden. Ein kurioser Zufall bei der Aufzeichnung eines PE-Spektrums, bei dem über eine S_1 -Schwingung des Carbazols ionisiert wurde, erlaubte es den potentiellen Zuwachs des Auflösungsvermögens durch Mehrfachreflexion abschätzen zu können. Wie in Kapitel 3.2 im Abschnitt “Vermeiden von Messartefakten” nachzulesen, wurde den Elektronen dieser Messung eher zufällig nur wenig Überschussenergie gegeben, sodass sie eine sehr niedrige Energie besaßen und deswegen ein “pendeln” der Elektronen innerhalb des Flugrohres auftrat.

Diesem Experiment ist zu entnehmen, dass Elektronen durch das Pendeln das 3- ($1,81 \text{ m}$), 5- ($3,08 \text{ m}$) und 7-fache ($4,31 \text{ m}$) der ursprünglichen Flugstrecke von $0,616 \text{ m}$ zurücklegen. Wird diese Flugstreckenverlängerung beim Umrechnen der Flugzeiten in die Ioneninterne Energie zu Grunde gelegt, erhält man den Auflösungsgewinn durch die Flugstreckenverlängerung (vgl. Abb. 3.12). Es konnte gezeigt werden, dass die Auflösung bei 5-facher Flugstrecke um den Faktor 1,45 besser wird.

Dieses Experiment zeigte, dass eine Flugstreckenverlängerung durch Pendeln möglich ist. Das im Testexperiment das Auflösungsvermögen nicht in der erwarteten Art und Weise beobachtet wird, liegt wohl an der Inhomogenität des elektrischen Feldes am Detektor. Die Flugstrecke ist auch nicht geändert worden, da das aktuelle apparative Setup ohne größere Umbauten eine Verlängerung der Flugstrecke nur um ca. 40 cm aus Platzgründen zulässt, wovon aufgrund der Sachlage des Experimentes abgesehen wurde. In der Zukunft könnte dieses rein apparative Problem jedoch unter einer Rekonzeptionierung der Apparatur erfolgen, um von dem dann verfügbaren verbesserten Auflösungsvermögen zu profitieren.

- c) Eine ultimative Auflösung im Bereich von 1 cm^{-1} würde die *zero electron kinetic energy* (ZEKE)-Spektroskopie mit sich bringen. Der Nachweis der Elektronen ist in dem derzeitigen apparativen Aufbau so gestaltet, dass die kinetischen Elektronen (Elektronen mit einer Energie $>5\text{ meV}$) durch die „magnetische Flasche“ in Richtung des Detektor geleitet werden. Durch einen geschickten Eingriff in die Messelektronik wäre es auch möglich die Methode der ZEKE-Spektroskopie nutzen zu können und mit einer geringen Zeitverzögerung durch eine gepulste Feldionisation Elektronen aus den Molekülen herauszulösen und zum Detektor zu beschleunigen. Diese Elektronen wären zeitlich deutlich von den kinetischen Elektronen getrennt und somit problemlos unterscheid- und detektierbar. Da bei dieser Spektroskopiemethode durch das Verfahren der Wellenlänge langlebige Rydbergzustände angeregt werden, wird die Auflösung der Methode auf die spektrale Breite des Lasers reduziert.

Die Anwendung der ZEKE-Methode in der „magnetischen Flasche“ wurde versucht. Dieses Experiment war aber erfolglos, vermutlich deshalb, da die Rydbergniveaus im magnetischen Feld aufspalten und koppeln. Dies kann zu einer Lebensdauerverkürzung dieser Rydbergzustände führen. Ihre lange Lebensdauer ist aber für die Methode wichtig um sie von den kinetisch freien Elektronen abzutrennen.

- d) Die Verwendung von zwei separaten Flugrohren in denen voneinander getrennt Elektronen und Kationen gleichzeitig oder auch nacheinander detektiert werden könnten, wäre für das Experiment ein enormer qualitativer Zuwachs.

Für erste Tests könnte man in Erwägung ziehen, das Verbindungsrohr zu den Turbomolekularpumpen von Kammer II, welches in Flucht der Düse liegt, als Flugrohr für die Ionen umzufunktionieren. Hierfür müsste an dessen Ende ein zusätzlicher Detektor für Kationen angebracht werden. Da aufgrund der Kühlungseigenschaften des *jets* im Idealfall immer die ersten Moleküle des zeitlich vorderen Bereich des *jets* ionisiert werden, würde das Abziehen der Ionen in die selbe Richtung der natürlichen Ausbreitungsrichtung entsprechen und keine weiteren Quergeschwindigkeiten hinzu kommen. Sie müssten mit geringer Zeit-

verzögerung nach den Elektronen herausgepulst werden. Die Elektronen würden wie im aktuellen Setup durch die „magnetische Flasche“ in Richtung des Elektronendetektors fliegen.

Langfristig müsste man jedoch auf ein elektrisches Bauteil, ähnlich einem Quadrupol, zurückgreifen, welches mit einer festen zum Experiment synchronen Frequenz umgepolt wird und so die jeweiligen zu detektierenden Spezies (Elektronen oder Kationen) auf ihre jeweilige unterschiedliche Flugbahn lenkt. Da für Ionen größere Potentiale nötig sind, müssten zuerst die Elektronen herausgepulst werden und direkt durch ein Abschirmgitter fliegen, um danach Kationen mit einem höherem Potential herauszupulsen, ohne das die Elektronen davon beeinträchtigt werden.

Das eine oder andere Vorgehen würde den Weg für weitere Spektroskopiemethoden und Themengebiete ebnen:

Da es in der Praxis hier nicht möglich war auch bei Anregung mit der Wellenlänge der Dimeren nur Elektronen von Dimeren zu erhalten (Übersprechen der Ionisation des Monomers), könnte man daran denken Elektronen-Ionen-Koinzidenzspektroskopie zu betreiben, um die Energie der *charge resonance*-Absenkung der Dimere zu vermessen. So könnten nur die Elektronen aufgezeichnet werden, die entstehen, wenn auch die Masse des Dimers detektiert wird. Um zweifellos das Entstehen eines Elektrons einer spezifischen Masse zuschreiben zu können, müsste das Experiment jedoch sehr geringe Zählraten von ca. $\frac{1}{100}$ Teilchen/Messung aufweisen. Dies ginge nur bei sehr hohen Wiederholraten von >3 kHz. Der Vergleich der Ionisierungsenergien von Monomer und Dimer würde die CR-Energie liefern.

Zum anderen könnte man zwei Flugrohre dazu nutzen um eine simultane Aufzeichnung der REMPI- und REMPI-PE-Spektroskopie zu betreiben. Für dieses Vorhaben müsste die jedoch die Transmission noch weiter gesteigert werden und die Scangeschwindigkeit des Experimentes verringert werden. Bei ausreichender Kationen- und Elektronenzahl könnte für jeden S_1 - Schwingungsübergang im REMPI-Spektrum direkt das kationische Schwingungsspektrum durch die REMPI-PES aufgezeichnet werden. Durch einen zusätzlichen geschickten Eingriff in die Mess- und Steuerelektronik wäre sogar denkbar, dass eine vollautomatische Aufzeichnung beider Messmethoden betrieben werden kann.

Dazu müsste eine Routine entwickelt werden die erkennt, wenn das Signal der Kationen ansteigt oder abfällt. Bei einem Anstieg des kationischen Signals, also sobald resonant in einen Schwingungszustand des S_1 angeregt wird, würde die Aufzeichnung des PE-

Spektrums, unter Erkennung der jeweiligen Wellenlänge, eigenständig gestartet werden. Fällt das Kationen Signal auf null ab, wird das PE-Spektrum, unter Beachtung der Wellenlänge abgespeichert, und ein *reset* durchgeführt.

- e) Äußere Magnetfelder, wie z.B. das Erdmagnetfeld, oder verbleibende Magnetfelder der Magnetlager der Turbomolekularpumpen, werden in der aktuellen Apparatur nicht abgeschirmt. Die Flugrichtung ist aktuell deshalb die Vektoraddition des Erdmagnetfeldes und des Magnetfeldes der „magnetischen Flasche“. Demnach würde eine Abschirmung oder Kompensation der Magnetfelder eine Verbesserung der Apparatur darstellen und wahrscheinlich dazu führen, dass die entstehenden Elektronen geradliniger fliegen. Dies könnte nochmals eine deutliche Steigerung der Auflösung bringen. Die Verbesserung der Qualität des Magnetfeldes könnte in Zukunft auf zwei Arten realisiert werden:

Ein Ansatz wäre, außerhalb der Apparatur in jeder Achse der Raumrichtung ein Paar Helmholtz-Spulen anzubringen, die die äußeren Magnetfelder kompensieren würden, so dass im inneren Bereich des Helmholtz-Spulen-Kubus Feldfreiheit herrscht.

Ein anderer Ansatz wäre ein Material innerhalb des Flugrohres zu implementieren, welches Magnetfeldlinien perfekt in sich aufnimmt und „ableitet“. Dadurch dass auf das Material auftreffende Magnetfeldlinien in das und durch das Material selbst abgeleitet werden, ist es in einem hohlen, dreidimensionalen Körper dieses Materials feldfrei.

Dieses Material ist z.B. μ -Metall. Die dann für die „magnetische Flasche“ nötigen Helmholtz-Spulen müssten sich aber innerhalb des μ -Metallrohrs befinden.

- f) Aus der Überlegung heraus das Potentialdifferenzen verschiedenartiger Oberflächen die Energie von Elektronen beeinflussen, würden sich auf eine Ausgangssituation bezogene Potentialänderungen durch die REMPI-PES spektroskopieren lassen. Durch diesen Zusammenhang ließen sich die Ionisierungsenergien unbekannter Substanzen im Festkörper vermessen. Im aktuellen Setup herrscht die Situation vor, dass der Teller des Trägermoduls für Elektronen graphitiert wurde, damit alle Oberflächenpotentiale innerhalb der Apparatur identisch sind und die Elektronen somit nicht beeinflusst werden. Ein etwaiges verbleibendes Feld wurde durch eine Kalibration herausgerechnet, damit im Falle von bspw. Chlorbenzol das IE an der literaturbekannten Stelle liegt. Diese Konstellation, bestehend aus einer Eichprobe in der Gasphase in einer graphitierten Apparatur, kann nun als Kalibrationspunkt für die Messung der Ionisierungsenergie unbekannter Substanzen im Festkörper dienen.

Wenn auf dem Teller des Trägermoduls nun flächendeckend Materialien, wie z.B. metallische Einkristalle, oder organische Substanzen definierter kristalliner, oder auch komplett amorpher Struktur aufgebracht werden würden, würde das geänderte Oberflächenpotential (graphitierte Fläche ist gegen zu vermessende Substanz getauscht worden) wiederum die Elektronen beeinflussen.

Diese Beeinflussung kann nur durch die neu eingebrachte Oberfläche stammen, welche durch eine Abweichung eines bekannten PE-Spektrums der Eichprobe beobachtet wird. Da die Auswirkung elektrischer Felder mit zunehmendem Abstand abnimmt, muss nun mit Hilfe einer Simulation für elektrische Felder ermittelt werden, wie groß das Oberflächenpotential gewesen sein muss, damit bei gegebenem Abstand zur Oberfläche die spektroskopierte Abweichung auftreten konnte.

Wird die daraus ermittelte Differenz in Relation zum Kalibrationspunkt mit Graphit, dessen IE bekannt ist, gesetzt, kann die IE der eingebrachten unbekannten Substanz im Festkörper ermittelt und bestimmt werden.

- g) Die Frage nach den Populationsunterschieden beim IVR im S_1 der in der Arbeit untersuchten Moleküle ist spannend für weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen.
- h) Da die „magnetische Flasche“ immer auch als Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM) eingesetzt werden kann, könnte die Apparatur auch jederzeit auf diesem Forschungsbereich, mit Hilfe eines bildgebenden Detektors, eingesetzt werden.
- i) Durch die Möglichkeit der schnellen Spektrenerfassung der REMPI-PES-Methode, wäre auch denkbar, ein analytisches Verfahren zur Identifizierung von Substanzen zu entwickeln, welche eine identische Masse besitzen. Ausgangspunkt des analytischen Verfahrens müsste die Anlegung einer Datenbank bekannter Spektren des kationischen Grundzustands X verschiedener Substanzen sein. Die Spektren sind substanzspezifisch und haben als zusätzliche Auswahlkomponente die Wellenlänge mit der sie erzeugt werden. Nur wenn der S_1 resonant angeregt wird ist das PE-Spektrum aufzeichnbar. Durch Abgleich mit der erstellten Datenbank könnte man so eine Analyse durchführen, die auch mehrere unbekannte Substanzen enthält.

Falls geprüft werden soll, ob eine unbekannte Probe eine spezielle Substanz enthält, stellt sich das Verfahren sehr einfach dar, da nur durch einen Abgleich mit der Datenbank geprüft werden muss, ob das PE-Spektrum der Substanz erzeugt werden kann.

Anhand der aufgeführten Verbesserungsideen zeigt sich, dass mit Hilfe der Apparatur in Zukunft weiterhin spannende neue Forschungsgebiete und Themenbereiche erschlossen werden könnten.

Literaturverzeichnis

- [AEJ82] A. Amirav, U. Even, and J. Jortner, Spectroscopy of the fluorene molecule in planar supersonic expansions, *Chemical Physics* **67** (1982), no. 1, 1–6.
- [AJP84] A.R. Auty, A.C. Jones, and D. Phillips, Fluorescence excitation spectra and decay times of jet-cooled dibenzofuran and the dibenzofuran-water complex, *Chemical Physics Letters* **112** (1984), no. 6, 529–533.
- [AJP86a] A.R. Auty, A.C. Jones, and D. Phillips, Spectroscopy and decay dynamics of jet-cooled carbazole and n-ethylcarbazole and their homocyclic analogues, *Chemical Physics* **103** (1986), no. 1, 163–182.
- [AJP86b] A.R. Auty, A.C. Jones, and D. Phillips, Time-resolved fluorescence of jet-cooled carbazoles and their weak complexes, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **82** (1986), no. 8, 1219.
- [Alt05] Z. Altuğ, Spektroskopische Untersuchungen schwer flüchtiger Substanzen mittels REMPI-TOF-Massenspektrometrie, Doktorarbeit, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2005.
- [ANA⁺11] N. Agarwal, P.K. Nayak, F. Ali, M.P. Patankar, K.L. Narasimhan, and N. Periasamy, Tuning of HOMO levels of carbazole derivatives: New molecules for blue OLED, *Synthetic Metals* **161** (2011), no. 5-6, 466–473.
- [AVYP09] L. Alvarez-Valtierra, J.T. Yi, and D.W. Pratt, Lifetime broadening in the rotationally resolved electronic spectra of dibenzothiophene, 2,5-diphenylfuran, and 2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole in the gas phase. intersystem crossing dynamics in the statistical limit., *The Journal of Physical Chemistry A* **113** (2009), no. 11, 2261–2267.
- [BBB⁺90] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, and A.B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature* **347** (1990), no. 6293, 539–541.
- [BPT80] G. Beamson, H.Q. Porter, and D.W. Turner, The collimating and magnifying properties of a superconducting field photoelectron spectrometer, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **13** (1980), no. 1, 64–66.

- [BPT81] G. Beamson, H.Q. Porter, and D.W. Turner, Photoelectron spectromicroscopy, *Nature* **290** (1981), no. 5807, 556–561.
- [BPY06] N.A. Borisevich, V.A. Povedaïlo, and D.L. Yakovlev, Fluorescence and fluorescence excitation spectra of jet-cooled carbazole, *Optics and Spectroscopy* **100** (2006), no. 3, 351–356.
- [BSS88] K.O. Boernsen, H.L. Selzle, and E.W. Schlag, Photoionization of benzene complexes, *The Journal of Physical Chemistry* **92** (1988), no. 19, 5482–5485.
- [BTHB16] B. Blülle, A. Troisi, R. Häusermann, and B. Batlogg, Charge transport perpendicular to the high mobility plane in organic crystals: Bandlike temperature dependence maintained despite hundredfold anisotropy, *Physical Review B* **93** (2016), no. 3.
- [BZ69] A. Bree and R. Zwarich, Study of some excited singlet and triplet electronic states of fluorene, *The Journal of Chemical Physics* **51** (1969), no. 3, 903–912.
- [BZSS99] V. Blanchet, M.Z. Zgierski, T. Seideman, and A. Stolow, Discerning vibronic molecular dynamics using time-resolved photoelectron spectroscopy, *Nature* **401** (1999), no. 6748, 52–54.
- [CGS⁺15] C.-H. Chang, R. Griniene, Y.-D. Su, C.-C. Yeh, H.-C. Kao, J.V. Grazulevicius, D. Volyniuk, and S. Grigalevicius, Efficient red phosphorescent OLEDs employing carbazole-based materials as the emitting host, *Dyes and Pigments* **122** (2015), 257–263.
- [CL93] T. Chakraborty and E.C. Lim, Dual fluorescence from the photoexcited van der waals dimer of dibenzofuran in a supersonic jet. intermediate-case level structure of the coupling between the dimer excited state and the lower-lying excimer state, *Chemical Physics Letters* **207** (1993), no. 1, 99–104.
- [CMD18] K. Chatterjee, Y. Matsumoto, and O. Dopfer, Aromatic charge resonance interaction probed by infrared spectroscopy, *Angewandte Chemie* (2018).
- [Coo62] John W. Cooper, Photoionization from outer atomic subshells. a model study, *Physical Review* **128** (1962), no. 2, 681–693.
- [CYP⁺87] O. Cheshnovsky, S.H. Yang, C.L. Pettiette, M.J. Craycraft, and R.E. Smalley, Magnetic time-of-flight photoelectron spectrometer for mass-selected negative cluster ions, *Review of Scientific Instruments* **58** (1987), no. 11, 2131–2137.
- [Dus37] F. Duschinsky, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **7** (1937), 551.

- [E.W98] E.W.Schlag, Zeke spectroscopie, Cambridge University Press, 1998.
- [Fö48] T. Förster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz, Annalen der Physik **437** (1948), no. 1-2, 55–75.
- [Fer31] E. Fermi, Über den Ramaneffekt des Kohlendioxyds, Zeitschrift für Physik **71** (1931), no. 3-4, 250–259.
- [FZ95] P.M. Felker and A.H. Zewail, Ultrafast dynamics of ivr in molecules and reactions, Jet Spectroscopy and Molecular Dynamics, Springer Netherlands, 1995, pp. 222–308.
- [GB98] M. Gruebele and R. Bigwood, Molecular vibrational energy flow: Beyond the golden rule, International Reviews in Physical Chemistry **17** (1998), no. 2, 91–145.
- [GSN97] Th.L. Grebner, R. Stumpf, and H.J. Neusser, Mass analyzed threshold ionization of van der waals complexes: Binding energies of dibenzofuran·ar and dibenzo-p-dioxin·ar, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **167-168** (1997), 649–660.
- [HT33] G. Herzberg and E. Teller, Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen, Zeitschrift für Physikalische Chemie **21B** (1933), no. 1, 410–446.
- [IOMN95] Yoshiya Inokuchi, Kazuhiko Ohashi, Masaki Matsumoto, and Nobuyuki Nishi, Photodissociation spectrum of naphthalene dimer cation, The Journal of Physical Chemistry **99** (1995), no. 11, 3416–3418.
- [Jab33] A. Jablonski, Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes, Nature **131** (1933), no. 3319, 839–840.
- [Kas50] M. Kasha, Characterization of electronic transitions in complex molecules, Discussions of the Faraday Society **9** (1950), 14.
- [KC86] H. Kupka and P.H. Cribb, Multidimensional franck–condon integrals and duschinsky mixing effects, The Journal of Chemical Physics **85** (1986), no. 3, 1303–1315.
- [KKA⁺81] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata, Handbook of he photoelectron spectra of fundamental organic molecules, Japan Scientific Societies Press, Tokyo Halsted Press, New York, 1981.

- [KKK02] C.H. Kwon, H.L. Kim, and M.S. Kim, Vibrational spectra of halobenzene cations in the ground and $\tilde{b}^2b_2$ electronic states obtained by one-photon mass-analyzed threshold ionization spectrometry, The Journal of Chemical Physics **116** (2002), no. 23, 10361–10371.
- [Kon17] P. Konieczny, Anionen-Photodetachment-Photoelektronen-Spektroskopie und Gasphasen UV-Vis-Spektroskopie an konjugierten molekularen Systemen, Doktorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2017.
- [KR83] P. Kruit and F. H. Read, Magnetic field paralleliser for 2π electron-spectrometer and electron-image magnifier, Journal of Physics E: Scientific Instruments **16** (1983), no. 4, 313–324.
- [KRM00] J.K. Kochi, R. Rathore, and P. Le Maguères, Stable dimeric aromatic cation-radicals. structural and spectral characterization of through-space charge delocalization, The Journal of Organic Chemistry **65** (2000), no. 21, 6826–6836.
- [KYH⁺06] Y.-C. Ku, Y.-S. Yen, T.-H. Huang, C.-H. Chen, J.T. Lin, and C.-T. Tsai, Organic electroluminescent bis(diaryl amino) dibenzofuran derivatives, Journal of the Chinese Chemical Society **53** (2006), no. 6, 1317–1324.
- [Lak06] J.R. Lakowicz (ed.), Principles of fluorescence spectroscopy, ch. 13, Springer US, 2006.
- [Leh97] F. Lehrer, Nullfeld-Photoelektronen-Spektroskopie: Entwicklung und Anwendung, Band V: Laserspektroskopie und Lasermassenspektrometrie, Herbert Utz Verlag, 1997.
- [LEJ83] S. Leutwyler, U. Even, and J. Jortner, Resonant two-photon ionization of fluorene rare-gas van der waals complexes, The Journal of Chemical Physics **79** (1983), no. 12, 5769–5779.
- [LHG⁺97] R. Li, K.A. Hanold, M.C. Garner, A. Khai Luong, and R.E. Continetti, Excited state dynamics in clusters of oxygen, Faraday Discussions **108** (1997), 115–130.
- [LLD89] D.M. Lubman, L. Li, and T.M. Dunn, The 320-nm electronic spectrum of carbazole in a jet by two-photon ionization, The Journal of Physical Chemistry **93** (1989), no. 9, 3444–3448.
- [LM25] O. Laporte and W.F. Meggers, Some rules of spectral structure, Journal of the Optical Society of America **11** (1925), no. 5, 459.

- [LS07] I. Ljubić and A. Sabljic, Theoretical study of structure, vibrational frequencies, and electronic spectra of dibenzofuran and its polychlorinated derivatives, The Journal of Physical Chemistry A **111** (2007), no. 7, 1339–1350.
- [LSKN02] X.-W. Li, E. Shibata, E. Kasai, and T. Nakamura, Vapour pressure determination for dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, octachlorodibenzo-p-dioxin and octachlorodibenzofuran using a knudsen effusion method, MATERIALS TRANSACTIONS **43** (2002), no. 11, 2903–2907.
- [LSL⁺18] Y. Liu, Y. Sun, M. Li, H. Feng, W. Ni, H. Zhang, X. Wan, and Y. Chen, Efficient carbazole-based small-molecule organic solar cells with an improved fill factor, RSC Advances **8** (2018), no. 9, 4867–4871.
- [LW73] J.R. Lakowicz and G. Weber, Quenching of protein fluorescence by oxygen. detection of structural fluctuations in proteins on the nanosecond time scale, Biochemistry **12** (1973), no. 21, 4171–4179.
- [MDS91] K. Muller-Dethlefs and E.W. Schlag, High-resolution zero kinetic energy (ZEKE) photoelectron spectroscopy of molecular systems, Annual Review of Physical Chemistry **42** (1991), no. 1, 109–136.
- [MION97] M. Matsumoto, Y. Inokuchi, K. Ohashi, and N. Nishi, Charge delocalization in benzene-naphthalene hetero-dimer cation, The Journal of Physical Chemistry A **101** (1997), no. 25, 4574–4578.
- [MLWL11] H. Marciniak, X.-Q. Li, F. Würthner, and S. Lochbrunner, One-dimensional exciton diffusion in perylene bisimide aggregates, The Journal of Physical Chemistry A **115** (2011), no. 5, 648–654.
- [MM23] F.S. Mortimer and R.v. Murphy, The vapor pressures of some substances found in coal tar., Industrial & Engineering Chemistry **15** (1923), no. 11, 1140–1142.
- [MNHHF78] M. Meot-Ner, P. Hamlet, E.P. Hunter, and F.H. Field, Bonding energies in association ions of aromatic compounds. correlations with ionization energies, Journal of the American Chemical Society **100** (1978), no. 17, 5466–5471.
- [MOI82] J. Murakami, K. Okuyama, and M. Ito, Multiphoton ionization spectrum of p-terphenyl in a supersonic free jet, Bulletin of the Chemical Society of Japan **55** (1982), no. 11, 3422–3423.
- [Mor29] P.M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels, Physical Review **34** (1929), no. 1, 57–64.

- [NCC76] L.E. Nitzsche, C. Chabalowski, and R.E. Christoffersen, Ab initio calculations on large molecules using molecular fragments. configuration interaction calculations on the ground and lower excited states of carbazole, Journal of the American Chemical Society **98** (1976), no. 16, 4794–4801.
- [NF96] D.J. Nesbitt and R.W. Field, Vibrational energy flow in highly excited molecules: role of intramolecular vibrational redistribution, The Journal of Physical Chemistry **100** (1996), no. 31, 12735–12756.
- [NLNW06] N. Nijegorodov, P.V.C. Luhanga, J.S. Nkoma, and D.P. Winkoun, The influence of planarity, rigidity and internal heavy atom upon fluorescence parameters and the intersystem crossing rate constant in molecules with the biphenyl basis, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **64** (2006), no. 1, 1–5.
- [OK83] G. Olbrich and H. Kupka, The duschinsky effect and optical spectra, Zeitschrift für Naturforschung A **38** (1983), no. 8.
- [ON92] Kazuhiko Ohashi and Nobuyuki Nishi, Photodepletion spectroscopy on charge resonance band of benzene clusters (c6h6)2+ and (c6h6)3+, The Journal of Physical Chemistry **96** (1992), no. 7, 2931–2932.
- [PBN95] I. Powis, T. Baer, and C.-Y. Ng (eds.), High resolution laser photoionization and photoelectron studies, John Wiley & Sons Ltd, 1995.
- [PKM63] M. Pope, H.P. Kallmann, and P. Magnante, Electroluminescence in organic crystals, The Journal of Chemical Physics **38** (1963), no. 8, 2042–2043.
- [PSS⁺19] A.B. Pun, S.N. Sanders, M.Y. Sfeir, L.M. Campos, and D.N. Congreve, Annihilator dimers enhance triplet fusion upconversion, Chemical Science (2019).
- [PV89] S. Papp and J.M. Vanderkooi, TRYPTOPHAN PHOSPHORESCENCE AT ROOM TEMPERATURE AS a TOOL TO STUDY PROTEIN STRUCTURE AND DYNAMICS, Photochemistry and Photobiology **49** (1989), no. 6, 775–784.
- [PYC⁺88] C.L. Pettiette, S.H. Yang, M.J. Craycraft, J. Conceicao, R.T. Laaksonen, O. Cheshnovsky, and R.E. Smalley, Ultraviolet photoelectron spectroscopy of copper clusters, The Journal of Chemical Physics **88** (1988), no. 9, 5377–5382.
- [Reh16] A. Rehage, Sublimationsfraktionierung organischer Substanzen, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2016.

- [RKKG78] B. Rušćić, B. Kovač, L. Klasinc, and H. Güsten, Photoelectron spectroscopy of heterocycles. fluorene analogues, *Zeitschrift für Naturforschung A* **33** (1978), no. 9.
- [Sen93] S.J. Sengteller, Methoden und Erkenntnisse zur Selektion neutraler und geladener Cluster und Untersuchungen zu metastabilen Zerfällen, Doktorarbeit, Technische Universität München, 1993.
- [SIL⁺07] F. Santoro, R. Improta, A. Lami, J. Bloino, and V. Barone, Effective method to compute franck-condon integrals for optical spectra of large molecules in solution, *The Journal of Chemical Physics* **126** (2007), no. 8, 084509.
- [SL91] H. Saigusa and E.C. Lim, Localized and delocalized excited states of the fluorene dimers, *The Journal of Physical Chemistry* **95** (1991), no. 3, 1194–1200.
- [SLK90] J.M. Smith, C. Lakshminarayan, and J.L. Knee, Picosecond measurements of vibrational dynamics using pump–probe laser photoelectron spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics* **93** (1990), no. 6, 4475–4476.
- [SN23] C.E. Senseman and O.A. Nelson, Vapor pressures of carbazol, observed and calculated., *Industrial & Engineering Chemistry* **15** (1923), no. 4, 382–383.
- [SS68] C.E. Swenberg and W.T. Stacy, Bimolecular radiationless transitions in crystalline tetracene, *Chemical Physics Letters* **2** (1968), no. 5, 327–328.
- [SVSW10] S. Siegert, F. Vogeler, J. Schiedt, and R. Weinkauf, Direct spectroscopy of contact charge transfer states: Possible consequences for tryptophan excited-state deactivation pathways by O₂ and formation of reactive oxygen species, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12** (2010), no. 19, 4996.
- [TD97] M. Thoss and W. Domcke, Model study of near-threshold photoionization of large molecules: The effect of vibrational relaxation, *The Journal of Chemical Physics* **106** (1997), no. 8, 3174–3185.
- [TFM12] S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, Intramolecular charge resonance in dimer radical anions of di-, tri-, tetra-, and pentaphenylalkanes, *The Journal of Organic Chemistry* **77** (2012), no. 11, 4932–4938.
- [TPC⁺88] K.J. Taylor, C.L. Pettiette, M.J. Craycraft, O. Chesnovsky, and R.E. Smalley, Ups of negative aluminum clusters, *Chemical Physics Letters* **152** (1988), no. 4-5, 347–352.
- [TV87] C.W. Tang and S.A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Applied Physics Letters* **51** (1987), no. 12, 913–915.

- [Vos15] S. Vosskötter, Hochauflösende Radikal-Anionen-Photoelektronen-Spektroskopie von konjugierten Aromaten: Simultane Spektroskopie von Singulett- und Triplett-Zuständen, Doktorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2015.
- [VRRC⁺14] T. Villnow, G. Ryseck, V. Rai-Constapel, C.M. Marian, and P. Gilch, Chimeric behavior of excited thioxanthone in protic solvents: I. experiments, *The Journal of Physical Chemistry A* **118** (2014), no. 50, 11696–11707.
- [WBH94] J. Wessel, S. Beck, and C. Highstrete, Excitonic interaction in the fluorene dimer, *The Journal of Chemical Physics* **101** (1994), no. 12, 10292–10302.
- [Wil16] Dimitri Wilms, Gasphasen UV-Vis-Messungen an organischen Chromophoren: Ein wichtiger Schritt zu hohen Temperaturen, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2016.
- [WRJ⁺13] M.W. B. Wilson, A. Rao, K. Johnson, S. Gélinas, R. di Pietro, J. Clark, and R.H. Friend, Temperature-independent singlet exciton fission in tetracene, *Journal of the American Chemical Society* **135** (2013), no. 44, 16680–16688.
- [WSB91] K. Walter, K. Scherm, and U. Boesl, Spectroscopy of the ionic ground state of monohalogenated benzenes, *The Journal of Physical Chemistry* **95** (1991), no. 3, 1188–1194.
- [YAVP06] J.T. Yi, L. Alvarez-Valtierra, and D.W. Pratt, Rotationally resolved $s_1 \leftarrow s_0$ electronic spectra of fluorene, carbazole, and dibenzofuran: Evidence for herzberg-teller coupling with the s_2 state, *The Journal of Chemical Physics* **124** (2006), no. 24, 244302.
- [YL96] W.T. Yip and D.H. Levy, Excimer/exciple formation in van der waals dimers of aromatic molecules, *The Journal of Physical Chemistry* **100** (1996), no. 28, 11539–11545.
- [ZLW⁺11] T. Zhang, D. Liu, Q. Wang, R. Wang, H. Ren, and J. Li, Deep-blue and white organic light-emitting diodes based on novel fluorene-cored derivatives with naphthylanthracene endcaps, *Journal of Materials Chemistry* **21** (2011), no. 34, 12969.
- [ZPNK97] X. Zhang, J.D. Pitts, R. Nadarajah, and J.L. Knee, Neutral and cation spectroscopy of fluorene- ar_n clusters, *The Journal of Chemical Physics* **107** (1997), no. 20, 8239–8251.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung der verschiedenen Schwingungsmodelle.	7
2.2	Schematische Darstellung der Ionisation von Zuständen die aufgrund des IVR's entstehen.	13
2.3	Schematische Darstellung der MO-Konfigurationen der elektronischen Zustände nach Photoanregung.	14
2.4	Eindimensionale schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips bei elektronischen Anregungen in Molekülen.	17
2.5	Schematische Darstellung der photophysikalischen Anrege- und Abregeprozesse nach Jabłoński.	21
2.6	Darstellung des <i>velocity slips</i>	35
2.7	Kühleigenschaften der unterschiedlichen Edelgase	37
2.8	Darstellung der Peakbreite des 0_0^0 -Übergangs des Fluorens bedingt durch unterschiedliche Trägergase.	38
2.9	Schematische Darstellung der Fluoreszenzanregungsspektroskopie in der Gasphase.	41
2.10	Schematische Darstellung der Multiphotonenionisation.	43
2.11	Schematische Darstellung der Anregungskaskade der REMPI-Spektroskopie.	45
2.12	Schematische Darstellung der Sequenzbandenanregung.	46
2.13	Schematische Darstellung des Sonderfalls der Angerungskaskade der in-situ Erzeugung heißer Moleküle im Falle des PTP.	47
2.14	Schematische Darstellung der MO-Konfigurationen der bei der REMPI-PES involvierten elektronischen Zustände.	49
2.15	Schematische Darstellung der Angerungskaskade der (1+1) REMPI-PES.	52
2.16	Stark vereinfachte Darstellung des Verlaufs der Magnetfeldlinien und der zeitlichen Ausbreitung der Elektronen.	54
3.1	Schematische Darstellung der Apparatur.	61
3.2	Schematische Darstellung des Moduls für Photoelektronendetektion.	63
3.3	Schematische Darstellung des Moduls für Ionendetektion.	64
3.4	Schrittweise Verbesserung des Photoelektronenspektrometers.	66
3.5	Darstellung der Auflösung des Photoelektronenspektrometers gemessen am 0_0^0 -Übergangs des Chlorbenzols.	68
3.6	Darstellung des verschobenen $18a_0^1$ -Überganges des Chlorbenzols.	69

3.7	Kalibriergerade des Photoelektronenspektrometers.	70
3.8	Darstellung des korrigierten $18a_0^1$ -Überganges des Chlorbenzols.	71
3.9	Variation des Magnetfeldes und des Umkehrpunktes der Elektronen gemessen am $6b_0^1$ -Übergang des Chlorbenzols.	73
3.10	Identische Messreihe und Auftragung zu Abb. 3.9. Für diese Darstellung wurden die ersten Peaks jedes Graphen auf den identischen Wert gesetzt um einen bes- seren Überblick über die Peakform zu bekommen.	73
3.11	Darstellung eines Flugzeit-Elektronenspektrums durch Ionisation einer S_1 -Schwingung des Carbazols.	78
3.12	Umrechnung des Elektronen-Flugzeitspektrums aus Abb. 3.11 in ioneninterne Energien unter Annahme der längeren Flugstrecke.	78
3.13	Messreihe zur Ermittlung der idealen Beschleunigungsspannung des Elektronen- REMPI's.	81
3.14	(1+1)-REMPI Spektrum von Chlobenzol mittels Elektronennachweis.	82
3.15	Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas <u>Argon</u>	84
3.16	Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas <u>Neon</u>	84
3.17	Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas <u>Helium</u>	84
3.18	Massenspektrum durch (1+1')-Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Fluo- rens. Trägergas <u>Argon</u>	85
3.19	Massenspektrum durch (1+1')-Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Fluo- rens. Trägergas <u>Neon</u>	85
3.20	Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas Argon. Düsentemperatur: <u>100 °C</u>	87
3.21	Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas Argon. Die Düsentemperatur wurde auf <u>80 °C</u> gesenkt.	87
3.22	Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. Trägergas Argon.	88
3.23	Massenspektrum durch (1+1)-Anregung des S_1 -Origins des Fluorens. <i>Velocity</i> <i>slip</i> . Trägergas Argon.	88
4.1	Darstellung der Strukturformeln des Fluorens, Carbazols und Dibenzofurans. . .	94
4.2	Schematische Darstellung der in-plane bending Schwingung am Beispiel des Fluo- rens.	95

5.1	Fluoreszenzanregungs- $S_1 \leftarrow S_0$ -Schwingungsspektrum von Fluoren im Energiebereich von 33670 bis 34660 cm^{-1}	99
5.2	$S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Fluoren im Energiebereich von 33670 bis 34660 cm^{-1}	99
5.3	Massenspektrum erhalten durch $(1+1)$ -Ionisation über den S_1 -Origin des Fluorens.	101
5.4	Intensitäten der ersten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 205 cm^{-1} und deren Obertönen.	105
5.5	Intensitäten der zweiten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 395 cm^{-1} und deren Oberton.	105
5.6	Intensitäten der dritten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 721 cm^{-1}	105
5.7	Intensitäten der vierten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 832 cm^{-1}	105
5.8	PE-Spektrum ionisiert über den 0_0^0 -Übergang des S_1 von Fluoren.	109
5.9	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 205 cm^{-1}	110
5.10	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 410 cm^{-1}	111
5.11	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 395 cm^{-1}	112
5.12	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 788 cm^{-1}	113
5.13	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 721 cm^{-1}	114
5.14	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 832 cm^{-1}	115
5.15	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 592 cm^{-1}	116
5.16	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 599 cm^{-1}	117
5.17	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Fluoren mit der S_1 -internen Energie von 796 cm^{-1}	118
5.18	Abschätzung der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs für die ersten Quanten der niederenergetischen ersten beobachteten S_1 -Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (205 cm^{-1}) und der entsprechenden Schwingung im kationischen Grundzustand mit der Energie von 233 cm^{-1}	120

5.19	Abschätzung der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs für die ersten Quanten der zweiten beobachteten S_1 -Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (395 cm^{-1}) und der entsprechenden Schwingung im kationischen Grundzustand (419 cm^{-1}). . . .	120
5.20	Massenspektrum wie es durch eine $(1+1')$ -Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Fluorens erzeugt wird.	122
5.21	REMPI- S_1 -Spektrum des Fluoren-Dimers im Energiebereich von 33375 bis 33800 cm^{-1}	123
5.22	Massenspektrum wie es durch eine $(1+1')$ -Anregung des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Fluorens erzeugt wird.	126
5.23	REMPI- S_1 -Spektrum des Fluoren-Dimers im Energiebereich von 33530 bis 33700 cm^{-1}	127
5.24	Stark schematisierte Darstellung des Spektrums des gemischten Fluoren-Dimers, bei dem Fluoren angeregt wurde, angelehnt an Messung von Saigusa <i>et al.</i> [SL91].	128
5.25	Fluoreszenzanregungs- $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Carbazol im Energiebereich von 30745 bis 31660 cm^{-1}	132
5.26	eREMPI- $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Carbazol im Energiebereich von 30745 bis 31660 cm^{-1} .	133
5.27	REMPI- $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Carbazol im Energiebereich von 33670 bis 34660 cm^{-1} .	133
5.28	Massenspektrum erhalten durch $(1+1)$ -Ionisation über den S_1 -Origin des Carbazols.	135
5.29	Intensitäten der ersten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von <u>210 cm^{-1}</u> und deren Oberton.	138
5.30	Intensitäten der zweiten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von <u>415 cm^{-1}</u> und deren Oberton.	138
5.31	Intensitäten der dritten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von <u>565 cm^{-1}</u>	138
5.32	Intensitäten der vierten Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von <u>644 cm^{-1}</u>	138
5.33	PE-Spektrum ionisiert über den 0_0^0 -Übergang des S_1 von Carbazol.	142
5.34	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 210 cm^{-1}	143
5.35	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 420 cm^{-1}	144
5.36	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 415 cm^{-1}	145
5.37	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 644 cm^{-1}	146

5.38	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 656 cm^{-1}	147
5.39	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 713 cm^{-1}	148
5.40	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 511 cm^{-1}	149
5.41	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 572 cm^{-1}	151
5.42	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 773 cm^{-1}	152
5.43	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 818 cm^{-1}	153
5.44	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 624 cm^{-1}	154
5.45	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 721 cm^{-1}	155
5.46	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Carbazol mit der S_1 -internen Energie von 781 cm^{-1}	157
5.47	Abschätzung der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Überganges für die ersten Quanten der ersten beobachteten S_1 -Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (210 cm^{-1}) und der entsprechenden Schwingung im kationischen Grundzustand (258 cm^{-1}). . .	160
5.48	Massenspektrum wie es durch eine (1+1)-Ionisation des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Carbazols erzeugt wird.	162
5.49	REMPI- S_1 -Spektrum des Carbazol-Dimers im Energiebereich von 29695 bis 30850 cm^{-1}	163
5.50	Massenspektrum wie es durch eine (1+1)-Ionisation des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Carbazols erzeugt wird.	164
5.51	REMPI- S_1 -Spektrum des Carbazol-Dimers im Energiebereich von 29810 bis 30344 cm^{-1}	165
5.52	Fluoreszenzanregungs- $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Dibenzofuran im Energiebereich von 33560 bis 34405 cm^{-1}	167
5.53	eREMPI- $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Dibenzofuran im Energiebereich von 33560 bis 34405 cm^{-1}	168
5.54	REMPI- $S_1 \leftarrow S_0$ -Spektrum von Dibenzofuran im Energiebereich von 33560 bis 34405 cm^{-1} . .	168
5.55	Massenspektrum nach (1+1)-Ionisation über den S_1 -Origin des Dibenzofurans. .	170

5.56	Intensitäten der Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 208 cm^{-1} und deren Obertönen.	173
5.57	Intensitäten der Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 398 cm^{-1} . 173	
5.58	Intensitäten der Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 409 cm^{-1} . 173	
5.59	Intensitäten der Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie bei der Energie von 705 cm^{-1} . 173	
5.60	PE-Spektrum ionisiert über den 0_0^0 -Übergang des S_1 von Dibenzofuran.	178
5.61	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 208 cm^{-1}	179
5.62	Schematische Darstellung zu anti-diagonalen FC-Faktoren aus Abb. 5.61.	180
5.63	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 409 cm^{-1}	182
5.64	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 705 cm^{-1}	183
5.65	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 443 cm^{-1}	184
5.66	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 547 cm^{-1}	186
5.67	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 650 cm^{-1}	187
5.68	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 689 cm^{-1}	189
5.69	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 398 cm^{-1}	191
5.70	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 457 cm^{-1}	192
5.71	PE-Spektrum ionisiert über die Schwingung des S_1 von Dibenzofuran mit der S_1 -internen Energie von 710 cm^{-1}	193
5.72	Abschätzung der FC-Faktoren des $X \leftarrow S_1$ -Übergangs für das erste Quant der ersten beobachteten S_1 -Normalschwingung mit a_1 -Symmetrie (208 cm^{-1}) und der entsprechenden Schwingung im kationischen Grundzustand mit der Energie von 250 cm^{-1}	195
5.73	Massenspektrum wie es durch eine $(1+1)$ -Ionisation des $S_1 \leftarrow S_0$ -Dimerübergangs des Dibenzofurans erzeugt wird.	197
5.74	REMPI- S_1 -Spektrum des Dibenzofuran-Dimers im Energiebereich von 33125 bis 33480 cm^{-1}	198

5.75 Hypothese der relativen Lage der schematischen Potentialkurven der Dimere am Beispiel des Dibenzofurans.	211
--	-----

Tabellenverzeichnis

4.1	Darstellung der in der Literatur bekannten Eigenschaften des Fluorens und dessen heteroatomaren Analogen.	95
5.1	Zuordnung der Schwingungen des S_1 des Fluorens und Vergleich mit Literaturdaten.	102
5.2	Vergleich der Schwingungsenergien des angeregten Singulett-Zustands S_1 und des kationischen Grundzustands X des Fluorens.	119
5.3	Zuordnung der Schwingungen des S_1 des Carbazols und Vergleich mit Literaturdaten.	136
5.4	Vergleich der Schwingungsenergien des angeregten Singulett-Zustands S_1 und des kationischen Grundzustands X des Carbazols.	158
5.5	Zuordnung der Schwingungen des S_1 des Dibenzofurans und Vergleich mit Literaturdaten.	171
5.6	Vergleich der Schwingungsenergien des angeregten Singulett-Zustands S_1 und des kationischen Grundzustands X des Dibenzofurans.	194
5.7	Vergleich der ermittelten S_1 -Energien von FLU, CAR und DBF.	201
5.8	Vergleich der ermittelten S_1 -internen Schwingungsenergien der <i>in-plane bending mode</i> und dessen Oberton von FLU, CAR und DBF.	203
5.9	Vergleich der ermittelten Ionisierungsenergie von FLU, CAR und DBF.	206
5.10	Beispielhafter Vergleich der ermittelten S_1 -internen Schwingungsenergien der <i>in-plane bending mode</i> und dessen Oberton von FLU, CAR und DBF mit den korrespondierenden Schwingungen des kationischen Grundzustandes X	207
5.11	Vergleich der Mittenposition der S_1 -Dimerübergänge bezogen auf die S_1 -Monomerübergänge von FLU, CAR und DBF.	210