

Oli T. Ehrler



Ultraschnelle zeitaufgelöste Pump/Probe- Photoelektronenspektroskopie an isolierten und massenselektierten Anionen



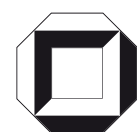
universitätsverlag karlsruhe

Ehrler, Oli T.

Ultraschnelle zeitaufgelöste Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie an isolierten und massenselektierten Anionen

Ultraschnelle zeitaufgelöste Pump/Probe-Photoelektronen- spektroskopie an isolierten und massenselektierten Anionen

von
Oli T. Ehrler



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften, 2006

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2006
Print on Demand

ISBN-13: 978-3-86644-088-3
ISBN-10: 3-86644-088-X

**Ultraschnelle zeitaufgelöste
Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie
an isolierten und massenselektierten Anionen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl. Chem. Oliver Thomas Ehrler
aus Ostfildern/Ruit.

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta

Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes

Korreferent: Prof. Dr. R. Ahlrichs

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Oktober 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Quantenmechanische Beschreibung	5
2.1.1	Anregungs/Abfrage-Experimente	5
2.1.2	Adiabatische Näherung	7
2.1.3	Weitere Relaxationskanäle	8
2.2	Photoelektronenspektroskopie	9
2.2.1	Koopmans' Theorem	10
2.2.2	Vibronische Übergänge	12
2.2.3	Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie	14
3	Experimenteller Aufbau	17
3.1	Elektrosprayquelle	20
3.1.1	Erzeugung von Ionen durch Elektrospray-Ionisierung	20
3.1.2	Die Ionenquelle	23
3.2	Elektronenstoßionisierungs-Quelle	34
3.3	Flugzeit-Massenspektrometer	34
3.4	MCP-Ionendetektor	38
3.5	Photoelektronenspektrometer	39
3.5.1	Magnetische Flasche	40
3.5.2	Detachmentgebiet	44
3.5.3	Detektion	47
3.6	fs-Lasersystem	49
3.6.1	Femtosekunden Er^{3+} -Faser-Oszillator	50
3.6.2	Regenerativer Verstärker (RGA)	52
3.6.3	Frequenzkonversion in nicht-linearen Medien	53

3.6.4	Nicht-kollinearer optisch parametrischer Verstärker (NOPA)	54
3.6.5	Optische Aufbauten	56
3.6.6	Charakterisierung	59
3.7	Zeitgebung	61
3.8	Automatisierung	63
3.9	Kalibrierung	64
4	Fullerenanionen C_{60}^-	69
4.1	Kurzzeit-Spektroskopie an Fullerenen	69
4.2	Elektronische Struktur des Fullerid-Anions	73
4.2.1	Elektronischer Grundzustand	73
4.2.2	Angeregte Zustände	77
4.3	Zeitaufgelöste Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie	79
4.3.1	Transientes Signal des \tilde{B}^- Zustands	83
4.3.2	Relaxationsmechanismus	85
4.3.3	Nicht-adiabatische Kopplung	87
5	Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen $[MPC(SO_3)_4]^{4-}$	99
5.1	Mehrfach geladene Anionen	99
5.1.1	Elektronenverlust und Fragmentation	102
5.1.2	Ab initio Beschreibung der elektronischen Struktur	105
5.2	Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen	107
5.3	Kupfer-Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen	110
5.3.1	Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie	110
5.3.2	Elektronische Struktur	119
5.3.3	Interpretation	122
5.4	Nickel-Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen	126
5.4.1	Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie	126
5.4.2	Elektronische Struktur	128

5.4.3	Interpretation	131
5.5	Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen (freie Base)	132
5.5.1	Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie	132
5.5.2	Elektronische Struktur	136
5.5.3	Interpretation	138
5.6	Vergleich der Ergebnisse	141
6	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Literatur	147
	Abbildungsverzeichnis	163
A	Ergebnisse der Dichtefunktional-Rechnungen an C_{60}^-	167
A.1	Geometrie	167
A.2	Orbital-Energien	168
A.3	Anregungs-Energien	169
B	Dichtefunktionalrechnungen an Phthalocyanin	173
B.1	Kupfer-Phthalocyanin	173
B.2	Nickel-Phthalocyanin	174
B.3	Phthalocyanin (freie Base)	175
	Publikationsliste	177
	Dank	179

1 Einleitung

Die Entwicklung von Ultrakurzzeit-Lasern mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich hat in der Spektroskopie eine neue Welt eröffnet [1]. Während sich die „konventionelle“ Spektroskopie mit der Untersuchung stationärer Spektraleigenschaften beschäftigt, steht durch diese neue Technologie die direkte Untersuchung der dynamischen Entwicklung von Anregungen in der Zeitdomäne offen. Die verbreitetste Methodik stellt die sogenannte Anregungs/Abfrage-Spektroskopie (*engl.* pump/probe) dar, bei der der ultraschnellen Photoanregung durch einen ersten Laserpuls (zum nominalen Zeit-Nullpunkt) die Abbildung der Energetik nach einer Verzögerung in einem zweiten Schritt folgt. Durch systematische Variation der Verzögerungszeit entsteht auf diese Weise nach und nach ein Pump/Probe-Spektrum als eine Folge von „Schnappschüssen“. Damit ist ein direkter Zugriff auf die Dynamik des photoinduzierten Flusses von Energie und Ladung in Molekülen möglich, wie er zum Beispiel von grundlegender Bedeutung für den Prozess des Sehens oder in der Photosynthese ist. Daneben erlaubt die Untersuchung der angesprochenen Dynamiken aber auch einen weitergehenden Einblick in fundamentale Wechselwirkungs-Mechanismen, die beispielsweise in weiten Teilen den Konzepten der molekularen Elektronik zu Grunde liegen.

Neben der Untersuchung in kondensierter Phase besteht der Wunsch, die Propagation von Anregungen unter isolierten (Hochvakuum-)Bedingungen zu studieren. Durch den gezielten Ausschluss intermolekularer Wechselwirkung entsteht so die Möglichkeit, die *intrinsische* molekulare Dynamik zu beleuchten, und gleichzeitig Vergleichswerte für die theoretische Beschreibung intramolekularer Dynamik zu schaffen. Dabei stehen prinzipiell zwei Alternativen zur Verfügung: (a) die Untersuchung neutraler Teilchen und (b) die Spektroskopie an Ionen. In beiden Fällen sind jedoch die experimentell realisierbaren Teilchenzahldichten extrem gering, so dass eine direkte Bestimmung der Absorption nicht in Frage kommt und in der Regel auf den empfindlichen Nachweis von Ladungsträgern als Sensor der Dyna-

mik zurück gegriffen werden muss. Eine verbreitete Möglichkeit stellt somit die Zwei-Photonen-Ionisierungs-Massenspektrometrie dar. Die Photoelektronenspektroskopie empfiehlt sich jedoch als die bessere Alternative, weil einerseits die relativ „schwachen“ Auswahlregeln des Ionisierungs- bzw. Detachment-Schrittes eine Vielzahl von Zuständen offen legen, und andererseits zusätzliche Information durch die Energie-Dispersion der emittierten Elektronen erhalten werden kann. Da die Ionisierungspotentiale *neutraler* Moleküle in der Regel nicht durch ein einzelnes Photon im sichtbaren oder nahen UV-Bereich aufgebracht wird, ist i. A. eine (schwache) Fokussierung der verwendeten Strahlung notwendig, um die nötigen Photonenflüsse zur Mehrphotonen-Ionisierung aufzubringen. Aufgrund der kurzen Pulsdauern erzielt man dabei jedoch leicht Intensitäten von mehr als $10^6 - 10^8 \text{ W/cm}^2$ und bewegt sich außerhalb des perturbativen Regimes.

Einen Ausweg stellt die Spektroskopie an negativ geladenen Ionen dar, deren Überschussladung sich auf Grund der Coulomb-Repulsion meist bei wesentlich geringeren Energien und damit bereits durch *ein* Photon ablösen lässt. Dadurch werden Messungen mit unfokussierter Strahlung und damit geringerer Leistungsdichte möglich. Weitere Vorzüge liegen zum einen in der Tatsache begründet, dass die Photoelektronenspektroskopie von Monoanionen Neutralteilchen in unterschiedlich elektronisch angeregten Zuständen erzeugt, und damit Spektralinformation des Neutralen liefert. Andererseits lassen sich die zu untersuchenden Ionen *vor* der spektroskopischen Untersuchung durch massenspektrometrische Techniken isolieren und garantieren so die selektive und ausschließliche Messung am relevanten System.

Bei all diesen Vorzügen besteht allerdings ein grundlegendes experimentelles Problem der Methodik: auf Grund der extrem niedrigen Photodetachmentquerschnitte (in der Größenordnung von 10^{-18} cm^2) ist eine vielfach wiederholte Messung an möglichst intensiven Ionenpaketen notwendig, um eine insgesamt ausreichende Anzahl Elektronen abzulösen und zu detektieren, und damit aussagekräftige Pho-

toelektronenspektren zu erhalten. Dies hat dazu geführt, dass Neumark *et al.* ihre ersten Messungen zur ultraschnellen zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie an isolierten Anionen an der University of California in Berkeley 1996 auf I_2^- beschränkten. Dieses kleine Molekülion konnte dabei mit Hilfe einer gepulst betriebenen Expansions/Elektronenstoß-Ionenquelle in ausreichender Intensität erzeugt werden [2].

Die weitere Entwicklung der Technik soll im Folgenden kurz zusammengefasst werden: Durch eine Steigerung der Sensitivität des Experiments in den darauf folgenden Jahren gelangen auch Untersuchungen am mikrosolvatisierten Iodid-Molekülion ($I_2^- \cdot Ar_n$ mit $n = 6, 20$ [3, 4], $I_2^- \cdot (CO_2)_n$ ($n = 4, 16$) [5], sowie $I_2^- \cdot (H_2O)_n$ mit $n = 4 - 6$ [6]), wobei hier der Einfluss der Solvathülle auf den Photodissoziationsprozess (sog. *caging*) im Mittelpunkt der Arbeiten stand. Daneben wurde mit der Methode auch die Relaxation kleiner massenselektierter Wassercluster-Anionen ($(H_2O)_n^-$, $n = 13 \dots 100$ mit intern und extern gebundenen Überschussladungen) nach Anregung des $p \leftarrow s$ Übergangs [7, 8], sowie die Relaxationsdynamik der *charge-transfer to solvent* (CTTS) Anregung von solvatisierten Iod-Atomionen [9] untersucht. Erste Publikationen zur ultraschnellen zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie an kleinen Atom- oder Molekül-Anionen erschienen darüber hinaus aus den Arbeitsgruppen um C. Lineberger ($Cu^- \cdot H_2O$ [10]) und A. Sanov (I_2Br^- [11]).

Mit einer nur geringen zeitlichen Verzögerung konnte die ultraschnelle Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie auf die Untersuchung kleinerer atomarer Clusterionen ausgedehnt werden. Die Gruppe um D. Neumark verwendete dazu weiterhin eine gepulste Expansions-Ionenquelle mit Gasentladung bzw. Elektronenanlagerung, um Kohlenstoff- (C_2^- [12], C_6^- [13, 14]) und Quecksilber-Clusteranionen zu erzeugen (Hg_{7-18}^- [15, 16]). Parallel dazu entwickelten die Gruppen um W. Eberhardt und G. Ganteför ultraschnelle Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie Experimente mit einer gepulsten Laserverdampfungsquelle (PLV, *pulsed laser va-*

porisation) bzw. einer gepulsten Bogenentladungs-Ionenquelle (PACIS, *pulsed arc cluster ion source*). Damit gelangen eine Reihe von Untersuchungen an den atomaren Clusteranionen $\text{Au}_{3/6}^-$ [17, 18], C_3^- , [19], Pt_3^- [20], $\text{Pd}_{3/4/7}^-$ [21, 22] und Ni_3^- [23].

Ziel *dieser* Arbeit war es, ein Anregungs/Abfrage-Photoelektronenspektroskopie Experiment zur massenselektiven Untersuchung großer, auch in kondensierter Phase darstellbarer molekularer Anionen unter isolierten Bedingungen zu entwickeln, zu charakterisieren und damit erste Messungen durchzuführen. Dazu wurde eine hochintensive Elektrospray-Ionenquelle aufgebaut, die durch den Einsatz einer Radiofrequenz-Ionenführung in der Lage ist, ausreichende Ionenströme zum Einsatz in der Kurzzeit-Spektroskopie aufzubringen. Die kontinuierlich arbeitende Ionenquelle wurde durch die Verwendung einer Ionenfalle an das gepulst betriebene Flugzeit-Massenspektrometer adaptiert, welches in ein Flugzeit-Photoelektronenspektrometer mündet. Durch den Einsatz einer sog. „magnetischen Flasche“ wird die vollständige Transmission der Elektronen durch das Spektrometer gewährleistet, so dass in Kombination mit der hohen experimentellen Wiederholrate von ~ 1 kHz erstmals die Pump/Probe-Spektroskopie an großen isolierten Molekülionen möglich wird.

Als Anregungs- und Abfrage-Lasersystem kommt das kommerzielle Kurzpuls-Lasersystem Clark-MXR CPA 2001 zum Einsatz, das durch Verwendung verschiedener Frequenzkonversions-Schemata, sowie durch den Einsatz eines nicht-kollinear gepumpten optisch-parametrischen Verstärkers (NOPA) eine Vielzahl von Wellenlängen im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich zur Verfügung stellt. Die ersten Untersuchungen am Fullerenanion C_{60}^- , sowie an multianionischen Phthalocyanin-Derivaten mit verschiedenen Metall-Zentren werden im Folgenden vorgestellt.

2 Theoretische Grundlagen

Die Dynamik elektronisch angeregter Zustände molekularer Systeme wird durch die Kopplung der verschiedenen elektronischen und vibratorischen Freiheitsgrade dominiert. Diese Kopplung ist die Basis photoinduzierter Prozesse, wie sie in der Biologie bei der Photosynthese, in der Physiologie des Sehens, oder aber technologischen Anwendungen, wie der Photovoltaik, von Relevanz sind. Sie zu visualisieren und zu verstehen ist das Ziel zeitaufgelöster Spektroskopie.

2.1 Quantenmechanische Beschreibung

Die elektronische Struktur eines molekularen Systems wird in der klassischen (im Gegensatz zur relativistischen) quantenmechanischen Betrachtungsweise durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben:

$$i\hbar\partial_t|\Phi_n(t)\rangle = \hat{H}|\Phi_n(t)\rangle \quad (2.1)$$

Dabei beschreiben die $|\Phi_n(t)\rangle$ die (zeitabhängigen) Wellenfunktionen der Eigenzustände des Hamiltonoperators \hat{H} . Ist der Hamiltonian zeitunabhängig, so lassen sich die Wellenfunktionen in jeweils einen stationären Zustand $|\Psi_n\rangle$ zum Eigenwert E_n und einen zeitlich veränderlichen Phasenfaktor separieren gemäß

$$|\Phi_n(t)\rangle = |\Psi_n\rangle \times \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \quad (2.2)$$

2.1.1 Anregungs/Abfrage-Experimente

Durch eine dipolare Störung im Zeitintervall $t = 0 \dots t_1$ wird aus der Grundzustandswellenfunktion in einer kohärenten Anregung ein Wellenpaket $|\Omega(t)\rangle$ erzeugt. Näherungsweise lässt sich dieser Vorgang in der vollständigen Basis der Eigenfunktionen beschreiben [24] durch

$$|\Omega\rangle = \sum_n |\Psi_n\rangle \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \int_0^{t_1} dt' \exp\left(-i\frac{E_n t'}{\hbar}\right) e\tilde{E}(t')\langle\Psi_n|\hat{x}|\Psi_0\rangle \quad (2.3)$$

Dabei setzt sich das elektrische Feld der anregenden Strahlung $\tilde{E}(t)$ sowohl aus der Zentralfrequenz des Lichtes als auch aus der zeitlichen Einhüllenden des Laserpulses zusammen. Die endliche Dauer des Pulses führt auf Grund der Heisenbergschen Unschärferelation zu einer nicht verschwindenden Bandbreite der Anregung.

Das erzeugte Wellenpaket unterliegt einer zeitlichen Veränderung

$$\hat{U}(t) |\Omega_0\rangle = \sum_n a_n |\Psi_n\rangle \exp\left(-i \frac{E_n \Delta t}{\hbar}\right) \quad (2.4)$$

wobei $\hat{U}(t)$ als Propagator bezeichnet wird. Die Zeitdifferenz bezieht sich auf den Zeitpunkt der Präparation des Wellenpakets $\Delta t = t - t_1$, die Energie des Grundzustands ist *per definitionem* Null. Die komplexen Koeffizienten a_n beinhalten sowohl die Amplituden als auch die ursprünglichen Phasen der (exakten) molekularen Eigenzustände und beschreiben damit das initiale Wellenpaket $|\Omega_0\rangle$ vollständig.

Das Laserfeld des Abfrage-Pulses projiziert nun das Wellenpaket nach einer Verzögerungszeit auf einen Endzustand $|\Psi_f\rangle$. Damit lässt sich die zeitliche Entwicklung des detektierbaren Signals $S(\Delta t)$ beschreiben durch

$$S(\Delta t) = |\langle \Psi_f | e^{\hat{x}} \cdot \tilde{E} | \Omega(\Delta t) \rangle|^2 = \left| \sum_n b_n \exp\left(-\frac{E_n \Delta t}{\hbar}\right) \right|^2 \quad (2.5)$$

wobei die Koeffizienten b_n sowohl die a_n , als auch die elektronischen Übergangsdipolmomente und die Franck-Condon Faktoren für den Übergang in den Finalzustand enthalten:

$$b_n = a_n |\langle \Psi_f | e^{\hat{x}} \cdot \tilde{E} | \Psi_n \rangle|^2 \quad (2.6)$$

Da die zeitliche Entwicklung des Pump/Probe-Signals

$$S(\Delta t) = \sum_n \sum_{m \leq n} |b_n| |b_m| \cos\left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \Delta t + \phi_{nm}\right) \quad (2.7)$$

alle kohärenten Beiträge des induzierten Zwei-Photonen-Übergangs enthält, werden durch $S(\Delta t)$ sowohl Interferenzeffekte (die sich in Schwebungen, sog. *quantum beats*, bemerkbar machen) als auch (im zeitlichen Mittel exponentielle) kohärente Zerfallsprozesse von Anregungen in Zustände nullter Ordnung (Vgl. Kapitel 4.3.3) beschrieben.

2.1.2 Adiabatische Näherung

Die quantenmechanisch exakte Beschreibung von Molekülen ist für alle chemisch relevanten Systeme nicht praktikabel, so dass in der Regel auf eine Separation der Kern- und der Elektronenbewegungen zurück gegriffen wird. Dazu wird der vollständige molekulare Hamilton-Operator \hat{H} additiv aus dem kinetischen Energie-Operator der Kerne $\hat{T}_N(\bar{Q})$ und einem elektronischen Hamiltonian $\hat{H}_{\text{el}}(\bar{q}; \bar{Q})$ zusammen gesetzt. Die Koordinaten der Elektronen und Kerne sind dabei durch \bar{q} bzw. \bar{Q} gegeben. Die (exakte) Gesamt-Wellenfunktion $\Psi(\bar{q}; \bar{Q})$ lässt sich dann in einem vollständigen Satz adiabatischer elektronischer Wellenfunktionen $\psi_i(\bar{q}; \bar{Q})$ entwickeln:

$$\Psi(\bar{q}; \bar{Q}) = \sum_i \chi_i(\bar{Q}) \psi_i(\bar{q}; \bar{Q}) \quad (2.8)$$

wobei die Kernwellenfunktionen χ_i als Expansionskoeffizienten dienen.

Einsetzen von Gleichung (2.8) in die zeitabhängige Schrödingergleichung, Multiplikation mit der elektronischen Wellenfunktion ψ_j von links und Integration über die Elektronenkoordinaten führt nach [25] zu einem Satz gekoppelter Differentialgleichungen der Kernwellenfunktionen:

$$\left[\hat{T}_N + V_j \right] \chi_j - \sum_i \hat{\Lambda}_{ji} \chi_i = i\hbar \partial_t \chi_j \quad (2.9)$$

V_j ist dabei der Energie-Eigenwert der elektronischen Wellenfunktion ψ_j für einen Satz gegebener Kern-Koordinaten.

Die Kopplung der verschiedenen adiabatischen Zustände wird durch den nicht-adiabatischen Operator

$$\hat{\Lambda}_{ji} = \delta_{ji} \hat{T}_N - \langle \psi_j | \hat{T}_N | \psi_i \rangle \quad (2.10)$$

vermittelt. Die Vernachlässigung der Nicht-Diagonalelemente bzw. die vollständige Vernachlässigung der nicht-adiabatischen Kopplung führt auf die Born-Huang bzw. Born-Oppenheimer Näherung, zwei Verfahren zur Separation von Kern- und Elektronenbewegungen. Beide Näherungen werden durch die um etwa drei Größenordnungen unterschiedlichen Massen von Protonen und Elektronen plausibilisiert,

und können anschaulich durch die instantane Anpassung der Elektronenkoordinaten an die Geometrie eines Systems sich bewegender Atomkerne beschrieben werden.

Auch wenn die Gültigkeit der adiabatischen Näherung in weiten Bereichen der Quantenchemie unbestritten ist, kann sie jedoch zusammen brechen, wenn sich mehrere elektronische Zustände energetisch nahe kommen. In diesem Fall können die entsprechenden Kopplungsmatrixelemente hinreichend groß werden, so dass es zu nicht-adiabatischen Übergängen, wie der Inneren Konversion (*internal conversion*, IC) kommen kann. Dabei wird (im Bild adiabatischer Zustände) Anregungsenergie intramolekular zwischen den elektronischen und vibratorischen Freiheitsgraden ausgetauscht.

Kommt es zur vollständigen Entartung zweier adiabatischer Potentialhyperflächen, so wird die Kopplung singular und die Separation von Elektronen und Kernbewegung darf nicht weiter als entkoppelt betrachtet werden. Man spricht dabei von der konischen Durchschneidung zweier Potentialhyperflächen [25, 26]. In einem solchen Fall können ultraschnelle nicht-adiabatische Übergänge auf Zeitskalen von weniger als hundert Femtosekunden auftreten.

2.1.3 Weitere Relaxationskanäle

Ein weiterer Relaxationskanal, dem isolierte Moleküle unterliegen können, ist ein nicht-adiabatischer Übergang bei gleichzeitiger Änderung der Spin-Multiplizität. Dabei wird durch die Spin-Bahn-Kopplung und unter Erhaltung des Gesamtdrehimpulses J eine Spin-Umkehr induziert. Da die Spin-Bahn-Kopplung für leichte Elemente schwach ist, sind die Kopplungsmatrixelemente und daher auch die Raten für diesen *intersystem crossing* (ISC) Prozess in der Regel um Größenordnungen geringer als für vergleichbare IC Prozesse. Spin-Bahn-Kopplung ist insbesondere für Moleküle relevant, die schwere Atome enthalten.

Auf einer ähnlichen Zeitskala wie ISC bewegen sich oftmals radiative Zerfallspro-

zesse zwischen elektronisch dipolar gekoppelten Zuständen. Dabei verringert sich die innere Energie des isolierten Moleküls durch Aussendung eines Photons. Die Wahrscheinlichkeit eines radiativen Zerfallsprozesses lässt sich aus dem Übergangsdipolmoment des strahlenden Übergangs durch Einsetzen in den Einsteinkoeffizienten für spontane Emission A_{21} berechnen. Die Strahlungsemission geschieht in der Regel schneller als die Kern-Schwingungsbewegung, so dass der Zerfall vertikal erfolgt.

Da sowohl IC, als auch ISC unter Erhaltung der Gesamtenergie des betrachteten Moleküls ablaufen, sind diese Prozesse weniger „Zerfalls“-Prozesse, als vielmehr eine dynamische Energie-Konversion, wobei der Endzustand durch die entropisch günstigste Ausnutzung des Phasenraums gegeben ist. In Anbetracht dieser Tatsache kann man auch die intramolekulare Umverteilung von Schwingungsenergie (*internal vibrational relaxation*, IVR) in die Kategorie der oben genannten Prozesse aufnehmen. Dabei wird die durch einen vibronischen Übergang in einem Teil des Phasenraums erzeugte Schwingungsanregung durch Kopplung der Schwingungsmoden im gesamten Raum statistisch verteilt. Die Moden harmonischer Oszillatoren sind orthogonal, die IVR ist daher durch anharmonische Kopplung induziert. Abhängig von der initialen Population des Phasenraums, der Größe des betrachteten Moleküls und dem Betrag der anharmonischen Matrixelemente vollzieht sich die IVR typischerweise auf einer Zeitskala im Bereich von rund hundert Femtosekunden bis hin zu einigen zehn Pikosekunden. In kondensierter Phase stellt die Umverteilung von Schwingungsenergie an hochenergetische Matrix-Phononen durch intermolekulare Relaxation den dominanten Beitrag zur Thermalisierung.

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie von isolierten Anionen ist ein leistungsfähiges Werkzeug, um einen Einblick in die momentane elektronische Struktur der zu untersuchenden Teilchen zu erlangen. Analog zum photoelektrischen Effekt [27] wird

dabei die Energie eines am atomaren oder molekularen Rumpf gebundenen Elektrons durch die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld eines Photons der Energie $h\nu$ so verändert, dass es in einen ungebundenen Kontinuumszustand übergeht. Die Analyse der kinetischen Energie E_{kin} erlaubt dadurch gemäß

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{BE}} \quad (2.11)$$

die Bestimmung der Bindungsenergie E_{BE} und damit einen direkten Blick auf die energetische Struktur des verbleibenden Teilchens.

2.2.1 Koopmans' Theorem

Beschreibt man die elektronische Wellenfunktion des Atoms oder Moleküls ψ_i durch eine einzelne Slaterdeterminante mit den n Einteilchen-Wellenfunktionen ϕ_k gemäss

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix} = |\phi_1\phi_2\dots\phi_n| \quad (2.12)$$

so ergibt sich die Gesamtenergie des n -Elektronen Zustands ${}^{(n)}E_i$ für eine gegebene Konfiguration von Kern-Koordinaten zu

$${}^{(n)}E_i = \sum_i^n \langle \phi_i | \hat{h}(i) | \phi_i \rangle + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \langle \phi_i \phi_j | | \phi_i \phi_j \rangle + V_{NN} \quad (2.13)$$

Die Terme in der Summe links beschreiben die kinetische Energie der Elektronen, sowie deren potentielle Energie im elektrischen Feld der Kerne, während die Summe rechts die Coulomb-Abstoßung und die Austausch-Wechselwirkung der Elektronen untereinander beinhaltet. Die Konstante V_{NN} ist die Summe der repulsiven Coulomb-Energien der positiv geladenen Kerne.

Das einfachste Bild zur Beschreibung des Detachmentprozesses ist die Näherung nach Koopmans [28]. Dabei ergeben sich die verschiedenen Bindungsenergien als

Differenz der Gesamtenergie des initialen n -Elektronen Grundzustands und der nach Depopulation der unterschiedlichen Einteilchen-Zustände ϕ_i verbleibenden $(n-1)$ -Elektronen-Zustände:

$$\Delta E_i = {}^{(n)}E_0 - {}^{(n-1)}E_i = -\langle \phi_i | \hat{h}(i) | \phi_i \rangle - \sum_k^n \langle \phi_k \phi_i | | \phi_k \phi_i \rangle = -\epsilon_i \quad (2.14)$$

Der Betrag dieser Differenz entspricht genau der Orbital-Energie des Einteilchen-Zustands ϕ_i , der jeweils depopuliert wurde — das Photoelektronenspektrum bildet also die Einteilchen-Zustandsdichte ab (Vgl. Abb. 1).

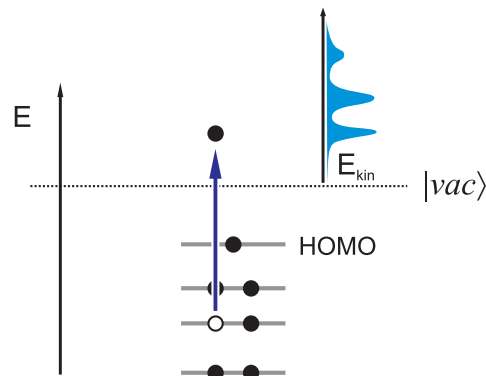


Abbildung 1: Photodetachment in einer Einteilchen-Beschreibung nach Koopmans. Das Photoelektronenspektrum ist eine Abbildung der Einteilchen-Zustandsdichte bis zu einer Energie von $E = h\nu$ unterhalb des Vakuumniveaus.

Koopmans' Theorem ignoriert die Tatsache, dass sich die am verbleibenden Atom bzw. Molekül lokalisierten Elektronen auf der Zeitskala des Detachment-Prozesses reorganisieren können, und wird daher auch als *frozen orbital approximation* bezeichnet. Tatsächlich führt die Anpassung der Einteilchen-Wellenfunktionen an die geänderten Ladungsverhältnisse dazu, dass die realen Detachmentenergien stets kleiner sind als die Orbital-Energien. Weitere Abweichungen liegen in der fehlenden Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf Grund der Beschreibung der Wellenfunktion in einem Ein-Determinanten Ansatz begründet.

2.2.2 Vibronische Übergänge

Die Auswahlregeln bezüglich der Rotationsquantenzahlen und der Symmetrie des Final-Zustands sind für Detachment-Prozesse relativ schwach, da die Wellenfunktion des auslaufenden Elektrons verschiedene Drehimpulse annehmen kann, wodurch zu praktisch jedem Ein-Elektronen-Übergang eine passende Kombination von Quantenzahlen im vibronischen Endzustand mit nicht verschwindender Übergangswahrscheinlichkeit gebildet werden kann.

Die Veränderung der Schwingungsquantenzahlen im Detachment-Schritt ist jedoch in Analogie zu Anregungsprozessen zwischen gebundenen elektronischen Zuständen durch das Franck-Condon Prinzip gegeben (Vgl. Abb. 2). Die Wahrscheinlichkeit P des Übergangs aus dem elektronischen Zustand i mit der Schwingungsquantenzahl v in den Kontinuums-Endzustand j mit der Schwingungsquantenzahl v' ist gegeben durch:

$$P_{j \leftarrow i} \underset{v' \leftarrow v}{\propto} |\langle \Psi_{j,v'} | \hat{\mu} | \Psi_{i,v} \rangle|^2 \sim \underbrace{|\langle \psi_j | \hat{\mu} | \psi_i \rangle|^2}_{\mu_{ji}} \times \underbrace{|\langle \chi_{v'}^j | \chi_v^i \rangle|^2}_{F_{v'v}^{ji}} \quad (2.15)$$

Damit ist die Oszillatorstärke eines entsprechenden vibronischen Übergangs in der Born-Oppenheimer Näherung proportional zum Quadrat des elektronischen Übergangsdipolmoments μ_{ji} und dem jeweiligen Franck-Condon Faktor $F_{v'v}^{ji}$, der die Überlappung der Schwingungswellenfunktionen quantifiziert.

In Abbildung 2 (links) ist der Übergang aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands im Anion S_0^- in das Kontinuum mit der elektronischen Grundzustands-Konfiguration des verbleibenden Neutralen D_0 dargestellt. Auf Grund der ähnlichen Geometrie der Potentialkurven geht das Detachment mit einem Photon der Energie $E = h\nu$ (dunkelvioletter Pfeil) überwiegend ohne eine Änderung der Schwingungsquantenzahl in der Mode Q_i einher.

In der Grafik in der Mitte ist derselbe elektronische Übergang eingezeichnet, er beginnt jedoch diesmal in einem angeregten Schwingungszustand. Auch hier

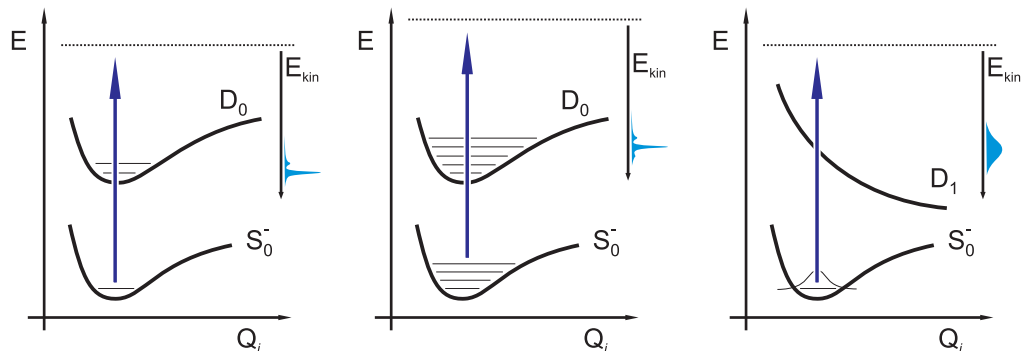


Abbildung 2: Vibronische Übergänge beim Photodetachment.

ist die kinetische Energie der auslaufenden Elektronen überwiegend identisch zum Detachment aus dem Schwingungs-Grundzustand, da der favorisierte vibronische Kanal ebenfalls keine Änderung der Schwingungsanregung beinhaltet ($\Delta v = 0$).

Besitzen die Potentialkurven bzw. -hyperflächen der am Detachmentprozess beteiligten adiabatischen Zustände eine unterschiedliche Geometrie (Gleichgewichtsabstände, harmonische Schwingungsenergien und anharmonische Korrekturen), so kann der Detachmentprozess mit einer Schwingungsanregung einhergehen ($\Delta v > 0$). In diesem Fall ist der intensivste vibronische Übergang (vertikaler Prozess) mit einer höheren Bindungsenergie verbunden, als das adiabatische Elektronendetachment. Umgekehrt können bei initialer thermischer Population angeregter Schwingungszustände im Photoelektronenspektrum Elektronen bei einer niedrigeren Energie als dem adiabatischen Detachmentprozess erscheinen. In diesem Fall spricht man von sogenannten *hot bands*.

Anders stellt sich die Struktur des Photoelektronenspektrums dar, wenn der Endzustand repulsiven Charakter entlang der Mode Q_i besitzt (Abb. 2, rechts). Da nun auch die Energieeigenwerte der Kernwellenfunktionen nicht mehr quantisiert sind und die Eigenfunktionen ein Kontinuum bilden, ist im Elektronenspektrum

ein verbreitertes Signal zu beobachten, das die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne im initialen Schwingungszustand auf die repulsive Potentialkurve projiziert.

2.2.3 Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie

Die Beschreibung des spektroskopischen Anregungs/Abfrage-Experiments als kohärenter Zwei-Photonen-Übergang wurde bereits weiter oben dargestellt. Oftmals ist allerdings die Beschreibung der Dynamik als sequentielle Population verschiedener adiabatischer Zustände, die durch unterschiedliche Relaxationskanäle miteinander verbunden sind, sowie deren Abbildung durch charakteristische Detachment-Prozesse zur Interpretation der Photoelektronenspektren hilfreich.

Um die Separation der Detachmentssignale verschiedener angeregter adiabatischer Zustände in Pump/Probe-Photoelektronenspektren zu verstehen, sollten generell zwei Mechanismen berücksichtigt werden [29–31]. Im ersten Fall (Abb. 3, links), der sog. „komplementären“ Korrelation, endet das Detachment zweier adiabatischer Zustände S_2^- und S_1^- in unterschiedlichen Kontinua (D_0 bzw. D_1). Dies kann durch Betrachtung der beteiligten Einteilchen-Zustände rationalisiert werden: da Wirkungs-Querschnitte für 1-Photonen/2-Elektronen-Anregungen generell kleiner sind als für 1-Photonen/1-Elektronen-Prozesse, können elektronische Ein-Teilchen Anregungen durch Detachment in den Grundzustand des Neutralen überführt werden, während 2-Loch Konfigurationen in einen elektronisch angeregten Zustand münden. Hier ergibt sich der Unterschied in der kinetischen Energie der emittierten Elektronen einerseits durch die adiabatische Anregungsenergie $\Delta E_1(S_1^- \rightarrow S_2^-)$, ergänzt um die Anregungsenergie der verbleibenden elektronischen Anregung im Neutralen $\Delta E_2(D_0 \rightarrow D_1)$. „Komplementäre“ Korrelation tritt z. B. bei der Ionisierung von (neutralem) *all-trans* 2, 4, 6, 8–Dekateraen nach Anregung in S_2 und innerer Konversion in den „dunklen“ Zustand S_1 auf [30].

Im Gegensatz dazu endet das sog. „korrespondierende“ Detachment zweier adiabatischer Konfigurationen im selben elektronischen Kontinuum. Die Separation der

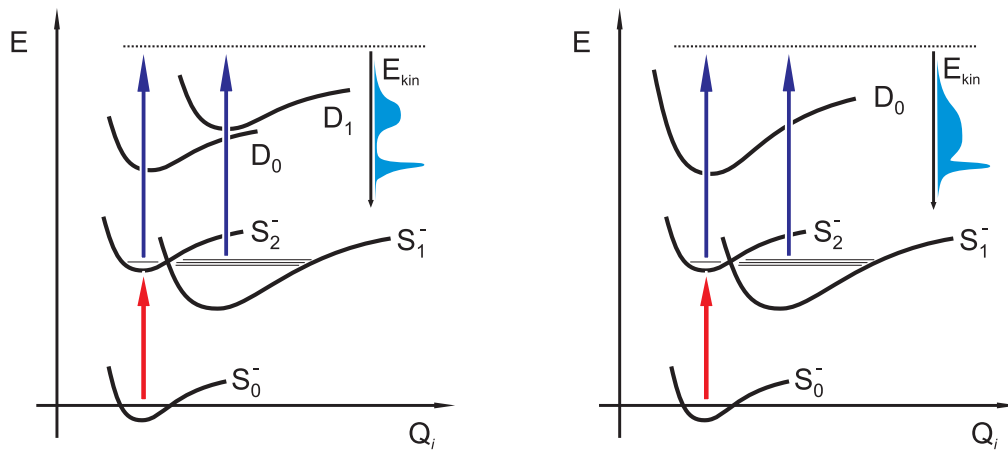


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie.

aus den unterschiedlichen Start-Zuständen resultierenden Photoelektronensignale liegt hier in den Franck-Condon Faktoren der beteiligten vibronischen Übergänge begründet (Vgl. Abb. 3, rechts). Sind die Potentialkurven/-hyperflächen der beteiligten Zustände ähnlich geformt, so bleibt die kinetische Energie der Kerne im Detachmentschritt erhalten, wodurch sich die kinetische Energie der abgelösten Photoelektronen jeweils um die adiabatische Anregungsenergie unterscheidet. „Korrespondierend“ ist beispielsweise das Detachment (des am schwächsten gebundenen Elektrons) von C_{60}^- Fullerenanionen aus dem elektronischen Grundzustand und nach Anregung in den \tilde{B}^- Zustand (Vgl. Kapitel 4).

3 Experimenteller Aufbau

Wesentlicher Bestandteil der Arbeit lag in der Konzeption, Konstruktion, sowie Realisierung und Charakterisierung des experimentellen Aufbaus zur Ultrakurzzeit-Photoelektronenspektroskopie an isolierten Anionen. Einen ersten Überblick über das Experiment ohne die optischen Aufbauten vermittelt die Schnittansicht der Vakuumapparatur in Abbildung 4. Es lässt sich grob in drei Bereiche gliedern: die Erzeugung der zu untersuchenden Ionen mittels wahlweise Elektrospray-Ionisierung oder alternativ Elektronenstoßionisation, die massenspektroskopische Auftrennung im Hochvakuum mit Hilfe des Flugzeit-Massenspektrometers, sowie die photoelektronenspektroskopische Untersuchung unter Verwendung eines magnetische Flasche Flugzeitphotoelektronenspektrometers.

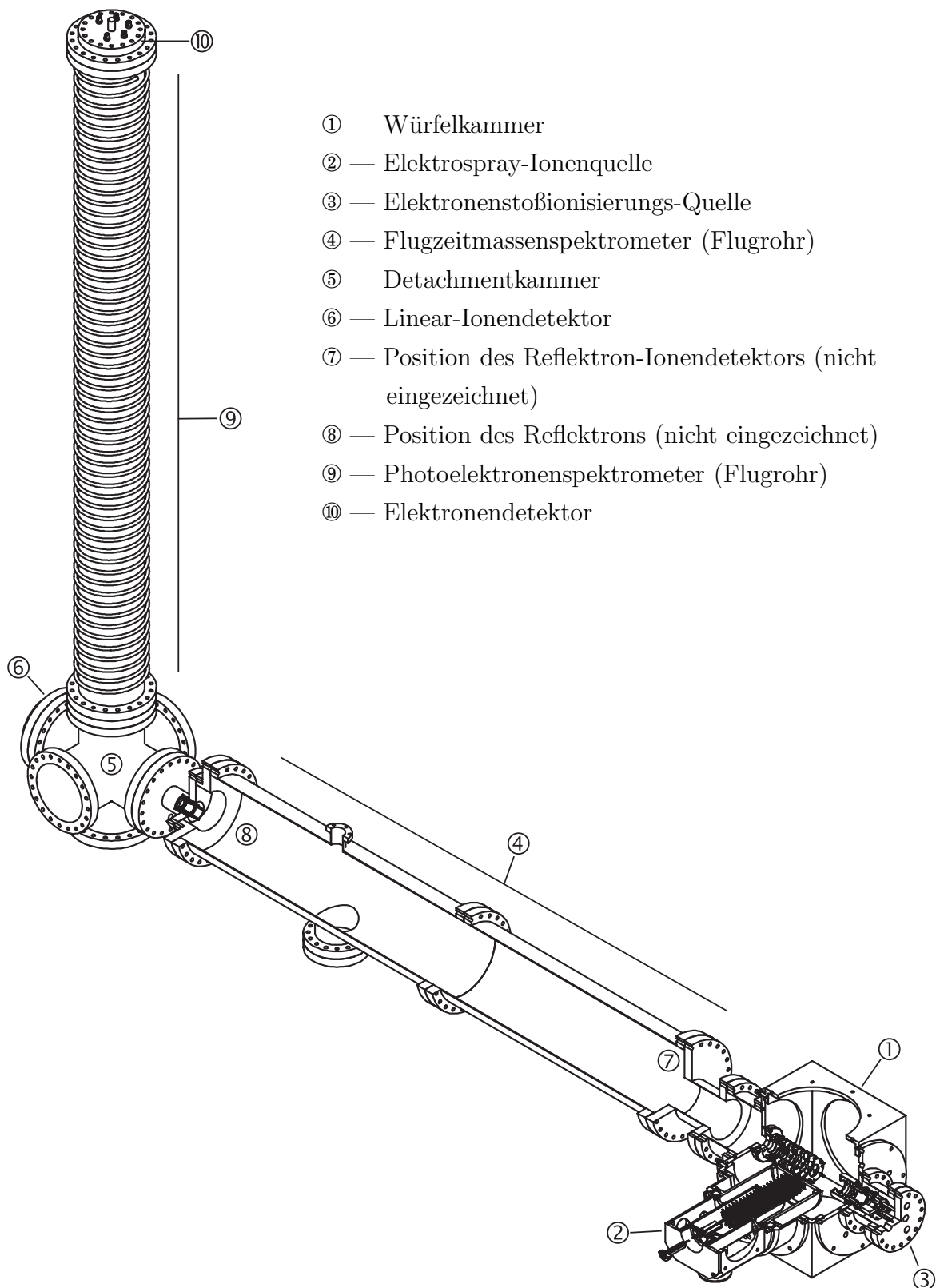
An dieser Stelle sollen nur die aus Abbildung 4 ersichtlichen Komponenten erläutert werden, eine detaillierte Diskussion findet sich in den folgenden Abschnitten: In der Würfelkammer ① befinden sich sowohl eine Elektrospray- ② als auch eine Elektronenstoß-Ionenquelle ③ mit der wahlweise die zu untersuchenden Ionen erzeugt werden.

Im Flugrohr ④ des Flugzeit-Massenspektrometers (engl. *time-of-flight*, ToF) erfolgt die Dispersion der Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. Um höher aufgelöste Massenspektren messen zu können, müssen die Ionen am Reflektoren ⑥ reflektiert werden. Die Detektion erfolgt in diesem Fall am (nicht eingezeichneten) Reflektoren-Ionendetektor an Position ⑦.

Im Photoelektronenspektroskopie-Modus werden alle Potentiale des Reflektors auf Null (bezogen auf das Erdpotential) gesetzt. Die Ionen gelangen dann durch eine Einzellinse in die Detachmentkammer ⑤, in der sie durch eine gepulst betriebene Hochspannungs-Ionenoptik abgebremst und in das Zentrum einer magnetischen Flasche fokussiert werden. Im Anschluss daran können sie mit dem orthogonal zu ihrer Trajektorie und der Achse des Photoelektronenspektrometers eingekoppelten und zeitlich synchronisierten Laserstrahl gepulst bestrahlt werden. Abgelöste Elek-

tronen werden daraufhin mit einem magnetischen Führungsfeld durch die Driftstrecke des Photoelektronenspektrometers ⑨ geführt. Der Nachweis der Elektronen und damit die Messung ihrer Flugzeit bzw. ihrer kinetischen Energie erfolgt durch einen Dual-MCP (engl. *micro-channel plate*, Mikrokanalplatte) Detektor ⑩. Im Photoelektronenspektroskopie-Modus können ferner Massenspektren mit Hilfe des Linear-Ionendetektors ⑥ aufgezeichnet werden.

Abbildung 4 (gegenüberliegende Seite): Experimenteller Aufbau zur Erzeugung, massenspektroskopischen Trennung und photoelektronenspektroskopischen Charakterisierung von Ionen unter Hochvakuumbedingungen. Die einzelnen Komponenten werden im Text erläutert.



3.1 Elektrosprayquelle

Die von Fenn Mitte der Achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts entwickelte [32, 33], auf ersten Arbeiten von Dole [34, 35] basierende Elektrospray-Ionisierung (ES) erlaubt es, geladene Teilchen aus Lösung auf ausgeprägt schonende Weise in die Gasphase zu überführen. Diese im Gegensatz zu „konventionellen“ Ionisierungsmethoden, wie z. B. der Photoionisierung, Elektronenstoß- oder Chemoionisation besonders fragmentationsarme Art der Ionisation hat die Massenspektroskopie revolutioniert und ihr zu einer breiten Anwendung in der Charakterisierung großer, auch biochemisch und physiologisch relevanter Substanzen verholfen. Dafür wurde ihr Entwickler 2002 mit dem Nobelpreis geehrt [36].

3.1.1 Erzeugung von Ionen durch Elektrospray-Ionisierung

Das Prinzip der Elektrospray-Ionisierung wurde in der Literatur bereits ausführlich diskutiert. Daher folgt an dieser Stelle ausschließlich eine kurze Erläuterung der Funktionsweise. Geeignete weiterführende Übersichtsartikel finden sich beispielsweise in [37–40].

Zur Bildung von Ionen mittels Elektrospray wird die Analytlösung in eine elektrisch leitende Kapillare überführt, die gegenüber einer Gegenelektrode positioniert und auf ein unterschiedliches elektrisches Potential gelegt wird. Da der Analyt eine endliche Leitfähigkeit besitzt, reichern sich Ladungsträger an seiner Oberfläche an. Das Zusammenwirken aus Coulombabstoßung und Oberflächenspannung führt dabei zu einer Wölbung der Flüssigkeitsoberfläche. Überschreitet die Potentialdifferenz zwischen Elektrospraykapillare und Gegenelektrode einen kritischen Wert, führt die repulsive Coulombwechselwirkung zur Ausbildung des sog. *Taylor-Konus* (Abb. 5, links), aus dem geladene Flüssigkeitströpfchen austreten. Diese Tröpfchen werden im elektrischen Feld beschleunigt und bewegen sich zur Gegenelektrode, während sich ihr Durchmesser D durch ständiges Abdampfen von überwiegend neutralen Lösungsmittelmolekülen verringert. Die dadurch ansteigende Oberflä-

chenladungsdichte führt erneut zum Erreichen eines kritischen Wertes, bei dem der Tropfen durch die Coulombexplosion in kleinere Tröpfchen zerfällt (Abb. 5, Mitte). Dieses *Rayleigh-Limit* ist erreicht, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$D \leq 2 \cdot \left(\frac{q_R}{8\pi\epsilon_0\gamma} \right)^{2/3} \quad (3.1)$$

Dabei ist q_R die Oberflächenladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und γ die Oberflächenspannung. Der finale Übergang vom sukzessiven Zerfall

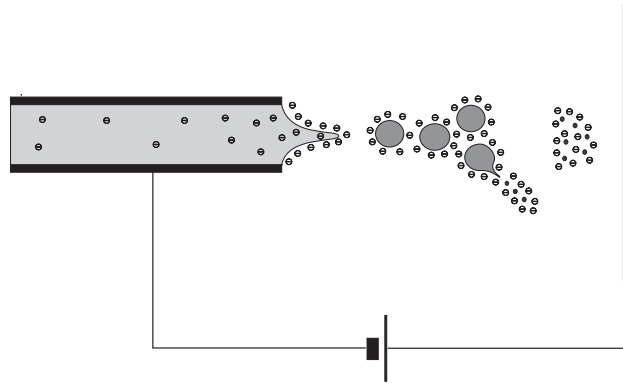


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Prinzips der Elektrospray-Ionisierung zur Erzeugung negativ geladener Ionen. Die Zeichnung ist nicht maßstäblich.

geladener Tröpfchen zur Bildung freier Analyt-Ionen in der Gasphase ist nicht vollständig geklärt, es werden zwei Modelle diskutiert:

- Das *charged residue model* (CRM, [34]) geht davon aus, dass der oben diskutierte Mechanismus so lange andauert, bis ein Tropfen nur noch ein Analytmolekül enthält. Dieses wird durch Evaporation von Solvensmolekülen zum „freien“ Analytmolekül. Das CRM ist insbesondere plausibel zur Erklärung der Bildung großer geladener Analytmoleküle (z. B. Proteine, Peptide, Oligonukleotide).

- Im Gegensatz dazu wird zur Beschreibung der Bildung kleiner Ionen (z. B. Alkalimetallkationen, atomare und pseudoatomare Anionen, Salzcluster) das *ion evaporation model* favorisiert. Sinkt der Tröpfchenradius auf sehr kleine Werte (<10 nm), so können sich an seiner Oberfläche hohe elektrische Felder bilden. Dadurch kann die direkte Emission des Analytens mit einer Solvathülle zu einem effizienten Konkurrenzprozess zur Evaporation neutraler Moleküle werden [41].

Wie auch immer der exakte Mechanismus dieses letzten Schritts aussieht, erlaubt die ES kleinste Substanzmengen in die Gasphase zu überführen. Während die konventionelle ES bereits ein sehr effizientes Ionisierungsverfahren darstellt und die dynamische Kopplung an chromatographische Verfahren (z. B. High Pressure Liquid Chromatography, HPLC, [42]) erlaubt, dringt die sog. nano-ES mit Flussraten von weniger als 500 nl/min und Analytkonzentrationen im Bereich von 10^{-3} .. 10^{-5} mol/l weit in den Pikomol-Bereich vor und erlaubt damit den analytischen Nachweis geringster Substanzmengen. In der vorliegenden Arbeit steht hingegen die präparative ES im Vordergrund, um langzeitstabile hochintensive Ionenstrahlen zu erzeugen. Dies ist nötig, um spektroskopische Untersuchungen an massenselektierten Ionen zu realisieren, die sich über einen Zeitraum von vielen Stunden erstrecken können. Dazu hat sich die sog. pneumatisch unterstützte ES bewährt, bei der die Analytlösung nicht alleine durch die anliegende Potentialdifferenz zur Gegenelektrode aus der Stahlkapillare gezogen wird, sondern bei der der Lösungsmittelfluss durch einen Perfusor (TSE systems, Modell 540100) getrieben wird. Um ein effizientes Verdunsten des Lösungsmittels aus den gebildeten Tropfen zu gewährleisten, wird ferner ein Zerstäubungsgas (N_2) eingesetzt, das die Sprühkapillare konzentrisch umströmt.

3.1.2 Die Ionenquelle

Neben der Erzeugung der geladenen Tröpfchen im Atmosphärendruckbereich ist der Transfer in ein Vakuumsystem mit mittleren freien Weglängen in der Größenordnung von Metern nötig, um eine Massenseparation der freien Ionen mit Flugzeit-Methoden durchführen zu können. Dazu wird als Gegenelektrode im ES-Prozess das stumpfe Ende einer Edelstahlkapillare (120 mm lang, Außendurchmesser 1/16", Innendurchmesser 0,5 mm) verwendet, die auf der gegenüberliegenden Seite in die erste differentielle Pumpstufe mündet (Abb. 6). Die Kapillare wird dazu in dem elektrisch isoliert aufgehängten Aluminiumblock mit einer vakuumdicht eingeschraubten *UltraTorr*-Verbindung (Swagelok) gehalten. Da der Kapillardurchmesser den Gasdurchfluss stark begrenzt, kann von der Atmosphärenseite zur ersten Pumpstufe im Betrieb bereits mit einer Drehschieberpumpe (65 m³/h, Leybold Vacuum, zweistufige Drehschieberpumpe D65B) ein Druckgradient von etwa drei Größenordnungen erzeugt werden.

Der Radiofrequenz(RF)-Ionenrichter. Die Trennung der ersten von der zweiten differentiellen Pumpstufe geschieht bei den meisten kommerziell erhältlichen ES-Quellen durch einen Strahlabschaler, der sich nur wenige Millimeter hinter dem Ausgang der Desolvatationskapillare befindet. Ein vollständiger Ionentransfer lässt sich mit dieser Bauweise allerdings nicht realisieren, wodurch sie sich als nicht optimal für die präparative Ionenerzeugung und damit zur Erzeugung von Ionenstrahlen für spektroskopische Untersuchungen erwiesen hat. Um die Transfereffizienz in die zweite Pumpstufe und damit die Anzahl der spektroskopierbaren Ionen zu steigern, wurde für das beschriebene Experiment ein sog. Ionenrichter konstruiert. Dieser besteht aus einer Reihe paralleler Ring-Elektroden mit sich sukzessiv verringerndem Innendurchmesser (Abb. 6). An benachbarten Elektroden liegt ein jeweils um eine Phasendifferenz von π verschobene RF-Hochspannung an, die zu einem repulsiven effektiven Potential für geladene Teilchen führt. Ein weiterer zeit-

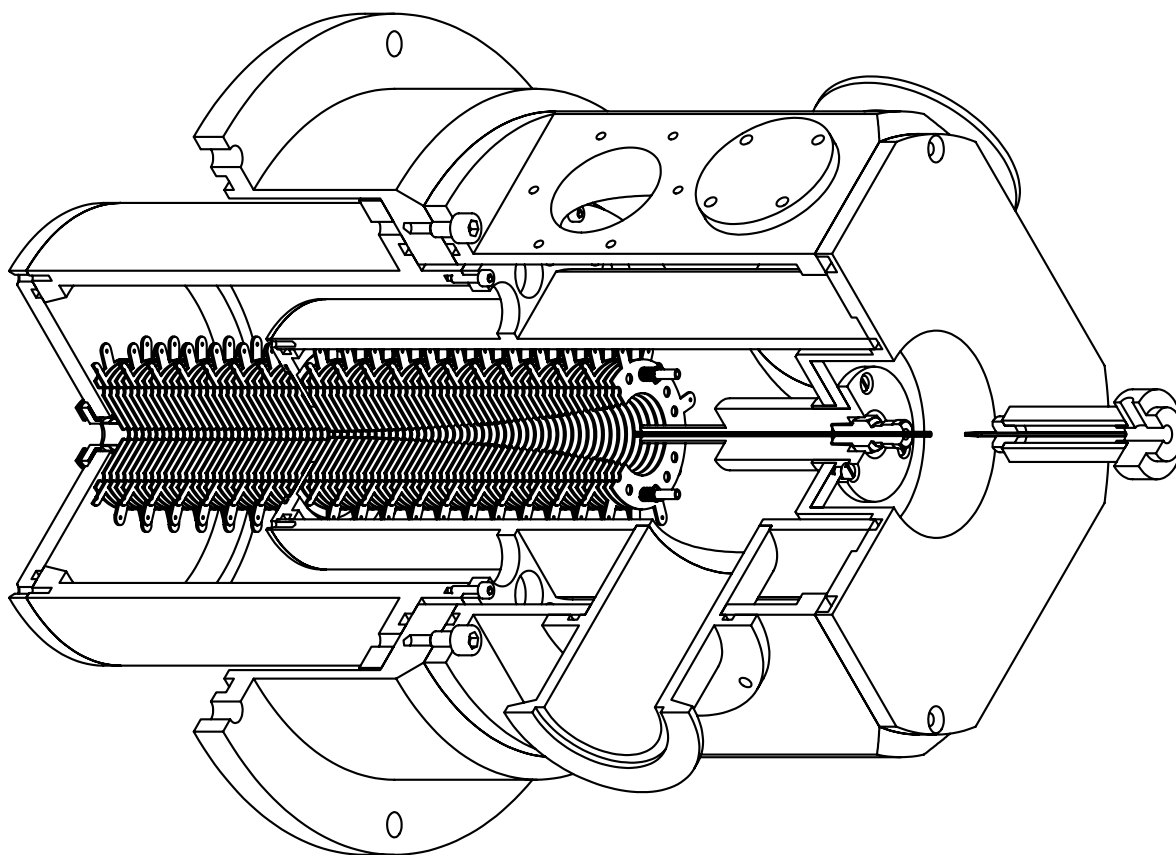


Abbildung 6: Dreiviertel-Schnittansicht der Elektrospray-Ionenquelle.

unabhängiger Potentialgradient entlang der Trichterachse beschleunigt die Ionen durch die sich verjüngenden Elektroden in die nächste differentielle Pumpstufe.

Durch Radiofrequenz-Elektronik gespeiste zylindrische Elektrodenanordnungen als Ionenführungen wurden erstmals 1974 in einer Publikation von Teloy und Gerlich erwähnt [43] und später von Gerlich *et al.* verbessert [44]. Die erste mit einem Iontrichter ausgerüstete Elektrospray-Ionenquelle wurde 1997 von Smith *et al.* vorgestellt [45].

Ionentrajektorien im RF-Ionentrichter. Die Bewegungsgleichungen der Ionen im Bereich des Ionentrichters sind prinzipiell sehr kompliziert und i. A. nicht analytisch lösbar. Unter Zuhilfenahme der adiabatischen Näherung [46, 47] lässt sich allerdings ein vereinfachter Ausdruck herleiten, aus dem sich ein zeitlich gemittelttes Potential der Elektroden-Ion-Wechselwirkung berechnen lässt. Um das von der RF-Wechselspannung hervorgerufene effektive Potential zu berechnen (etwaige weitere Potentialanteile werden an dieser Stelle nicht diskutiert — aufgrund des Superpositionsprinzips können sie gesondert betrachtet und zum Schluss zum effektiven Potential addiert werden), betrachtet man die Bewegungsgleichung eines punktförmigen Ladungsträgers der Ladung q und Masse m am Ort \mathbf{r} in einem idealen Plattenkondensator, an dessen Elektroden eine sinusförmig modulierte Wechselspannung (Frequenz Ω) anliegt, die zum Feld $\mathbf{E}(t)$ führt.

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = q\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) \cos(\Omega t + \delta) \quad (3.2)$$

Die magnetische Wechselwirkung soll dabei vernachlässigt werden, der Phasenfaktor δ durch eine Verschiebung der Zeitachse Null gesetzt werden. Da das elektrische Feld *homogen* ist, ist weiterhin \mathbf{E}_0 unabhängig von \mathbf{r} . Damit lässt sich die Ionentrajektorie leicht bestimmen:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) - \mathbf{a} \cos(\Omega t) \quad (3.3)$$

Den Amplitudenvektor \mathbf{a} der oszillierenden Bewegung erhält man durch Einsetzen in Gl. (3.2):

$$\mathbf{a} = q\mathbf{E}_0/m\Omega^2 \quad (3.4)$$

Die Beschreibung der Bewegung in einem *inhomogenen* RF-Feld ist i. A. nicht mehr in einer geschlossenen analytischen Form möglich, eine Näherung ist allerdings unter folgenden Annahmen möglich: die Frequenz Ω ist hoch, so dass die Amplitude \mathbf{a} kleine Werte annimmt und das elektrische Feld ändert sich stetig mit \mathbf{r} . Dann lässt sich die Trajektorie als Linearkombination einer glatten Driftbewegung

oder Säkularbewegung $\mathbf{R}_0(t)$ und einer schnellen Oszillation $\mathbf{R}_1(t)$ beschreiben.

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{R}_0(t) + \mathbf{R}_1(t) \quad (3.5)$$

mit

$$\mathbf{R}_1(t) = -\mathbf{a}(t) \cos(\Omega t) \quad (3.6)$$

\mathbf{E}_0 kann wegen der kleinen Änderung über den Ort in einer Reihe entwickelt und nach dem zweiten Term abgebrochen werden:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0 - \mathbf{a} \cos(\Omega t)) = \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0) - (\mathbf{a} \cdot \nabla) \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0) \cos(\Omega t) + \dots \quad (3.7)$$

Da sich \mathbf{a} und \mathbf{R}_0 nur langsam verglichen mit $1/\Omega$ ändern, gilt weiterhin $\dot{\mathbf{a}} \ll \Omega \mathbf{a}$ und $\ddot{\mathbf{R}}_0 \ll \Omega \dot{\mathbf{R}}_0$. Einsetzen von (3.7) in (3.5) und Vernachlässigung der höheren Ableitungen nach der Zeit ergibt folgende Differentialgleichung:

$$m\ddot{\mathbf{R}}_0 + m\Omega^2 \mathbf{a}(t) \cos(\Omega t) = q\mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0) \cos(\Omega t) - q(\mathbf{a}(t) \cdot \nabla) \mathbf{E}_0(\mathbf{R}_0) \cos^2(\Omega t) \quad (3.8)$$

Die Amplitude \mathbf{a} ändert sich nur aufgrund der Bewegung entlang der Koordinate \mathbf{R}_0 , damit kann $\mathbf{a}(t)$ durch $\mathbf{a}(\mathbf{R}_0)$ ersetzt werden und die zwei mittleren Terme werden identisch und verschwinden. Mit der Relation $(\mathbf{E}_0 \cdot \nabla) \mathbf{E}_0 = \frac{1}{2} \nabla E_0^2$ kann Gl. (3.8) weiter vereinfacht werden. Ersetzen des \cos^2 -Ausdrucks durch den zeitlichen Mittelwert $\langle \cos^2 \Omega t \rangle = 1/2$ liefert zuletzt die Differentialgleichung zur Beschreibung der Driftbewegung $\mathbf{R}_0(t)$

$$m\ddot{\mathbf{R}}_0 = -\frac{q^2}{4m\Omega^2} \nabla E_0^2 \quad (3.9)$$

Die gesamte, zeitlich gemittelte Kraft \mathbf{F} , die auf das geladene Teilchen wirkt, lässt sich daher auf ein rein lokales Potential $V^*(\mathbf{R}_0)$ zurückführen

$$\mathbf{F}(\mathbf{R}_0) = m\ddot{\mathbf{R}}_0 = -\nabla V^*(\mathbf{R}_0) = -\frac{q^2}{4m\Omega^2} \nabla E_0^2 \quad (3.10)$$

$$V^*(\mathbf{R}_0) = \frac{q^2 E_0^2}{4m\Omega^2} \quad (3.11)$$

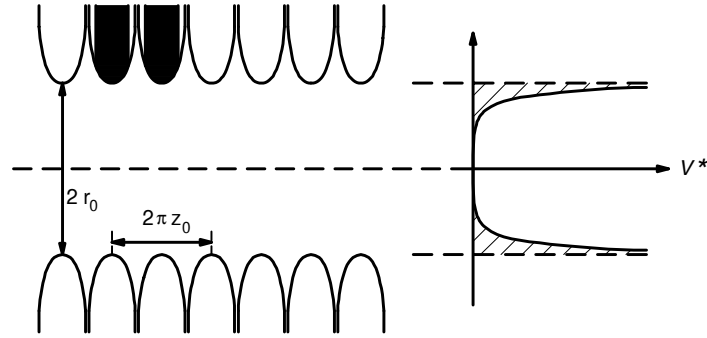


Abbildung 7: *links:* Äquipotentiallinien einer Anordnung rotationssymmetrischer Ringelektroden. Die Geometrie der Elektroden ist schwarz gezeichnet. Abbildung nach [47]. *rechts:* Effektives Potential V^* im Bereich der Ringelektroden.

$V^*(\mathbf{R}_0)$ wird in der Literatur auch als *effektive Potential* [46, 47] oder *Pseudopotential* [48] bezeichnet.

Das effektive Potential der Anordnung zylindrischer Ringelektroden lässt sich ausgehend vom elektrischen Potential $\Phi(\mathbf{r})$ zu einem Zeitpunkt berechnen, bei dem Φ nicht über die gesamte Geometrie konstant ist (trivialer Fall, z. B. $t = \pi/2\Omega$, Vgl. Gl. (3.2)). Aus Gründen der Vereinfachung wählt man sinnvollerweise den Zeitpunkt maximaler Feldstärke. Aus der allgemeinen Lösung für periodische, rotationssymmetrische Geometrien [47] ergibt sich durch Einsetzen der Randbedingungen mit den reduzierten Koordinaten (Vgl. Abb. 7) $\hat{r} = r/z_0$ und $\hat{z} = z/z_0$ mit $\hat{r}_0 = r_0/z_0$

$$\Phi(r, z) = \Phi_0 I_0(\hat{r})/I_0(\hat{r}_0) \cos \hat{z} \quad (3.12)$$

Dabei ist I_0 die modifizierte Bessel-Funktion nullter Ordnung. Die Bildung des Gradienten liefert mit $I'_0(\hat{r}) = I_1(\hat{r})$ das elektrische Feld

$$\mathbf{E}_0 = \begin{pmatrix} E_r \\ E_z \end{pmatrix} = \frac{V_0}{z_0} \begin{pmatrix} -I_1(\hat{r})/I_0(\hat{r}_0) \cos \hat{z} \\ I_0(\hat{r})/I_0(\hat{r}_0) \sin \hat{z} \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

mit der maximalen RF-Amplitude V_0 . Einfügen von $|\mathbf{E}_0|^2$ in (3.11) ergibt das

effektive Potential

$$V^*(\mathbf{R}_0) = \frac{q^2 V_0^2}{4m\Omega^2 z_0^2} [I_1^2(\hat{r}) \cos^2 \hat{z} + I_0^2(\hat{r}) \sin^2 \hat{z}] / I_0^2(\hat{r}_0) \quad (3.14)$$

Betrachtet man das effektive Potential, so stellt man fest, dass es im Inneren des Trichters nahezu konstant ist. Nahe der Elektrodenoberfläche wird es repulsiv und steigt exponentiell an. Erst bei sehr kleinen Elektroden-Abständen weist es eine signifikante Korrugation auf.

Experimenteller Aufbau Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau ist in der Dimensionierung an eine Publikation von Wyttenbach, Kemper und Bowers angelehnt [49]. Die 48 Elektroden des Ionentrichters bestehen aus 0,8 mm dicken vernickelten Messingplatten. Der freie Durchmesser der Elektroden nimmt dabei näherungsweise hyperbolisch von $\varnothing_{i.d.} = 27,5$ mm bis 2,5 mm ab, der Abstand zwischen benachbarten Elektroden beträgt rund 3 mm. Zwischen ihnen können sinusförmig modulierte und um 180° phasenversetzte Potentiale von bis zu einigen hundert Volt (*peak-to-peak*, $U_{pp} = 2 \times V_0$) bei einer typischen Frequenz von (950 ± 15) kHz angelegt werden. Da darüber hinaus das zeitlich gemittelte Potential aller Ringelektroden über den gesamten Trichteraufbau durch eine Spannungsteilerschaltung (Metallfilmwiderstände; $1 \text{ M}\Omega$ ($\pm 5\%$); 1 W) in einer linearen Rampe einstellbar ist, müssen die RF-Potentiale über Kondensatoren (Keramik; $1,0 \text{ nF}$ ($\pm 10\%$); max. 2 kV_{DC}) eingespeist werden (Abb. 8). Die Einkopplung der DC-Spannungen geschieht über jeweils einen Bandpassfilter (in der Abb. nicht dargestellt) um ein Übersprechen der RF-Potentiale auf die DC-Spannungsquellen zu verhindern.

Zur Erzeugung der RF-Hochspannung wurde folgende Elektronik verwendet (siehe Abb. 9): als verstimmbarer Oszillator dient ein variabler Frequenzgenerator (ELV, Modell FG7000), dessen Ausgang über ein 6 dB RF-Dämpfungsglied mit dem Eingang eines Breitband-Leistungsverstärkers (Kalmus, Modell 170F, 200 W) verbunden ist. Die verstärkte, unsymmetrische RF-Hochspannung durchläuft eine Stehwellenmessbrücke und wird mit einem Balun-Transformator (*engl. balanced-*

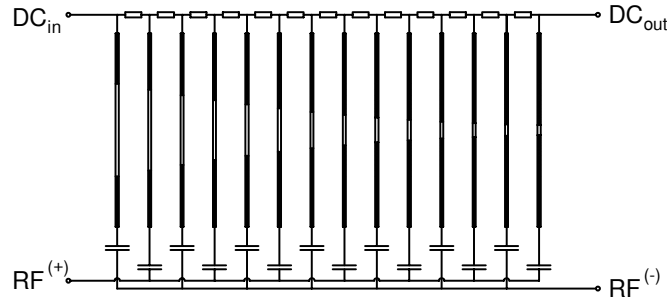


Abbildung 8: Schematische Darstellung zur Beschaltung der einzelnen Trichterelektroden.

unbalanced) in zwei phasenversetzte (symmetrische) RF-Hochspannungen umgewandelt. Diese sind wie in Abbildung 8 beschrieben mit dem Ionentrichter verbunden. Dadurch bildet die Kapazität des Ionen-Trichters und die Impedanz der Sekundärwicklung des Balun einen Schwingkreis. Im Betrieb wird mit Hilfe der Stehwellenmessbrücke die Frequenz des Oszillators so justiert, dass die Erregerschaltung in Resonanz mit diesem Schwingkreis betrieben wird. Dadurch wird die Verlustleistung im Ferritkern des Balun sowie im Ionentrichter minimiert um einerseits die thermische Belastung der elektronischen Bauteile zu reduzieren und andererseits hohe RF-Amplituden auf den Trichterelektroden bei geringer Leistungsaufnahme des Verstärkers zu realisieren.

Die Transfereffizienz des Ionentrichteraufbaus wurde mit dem elektrodynamischen Trajektoriensimulationsprogramm SIMION [50] unter Verwendung des effektiven Potentials aus Gleichung (3.11) und eines Ausdrucks zur Beschreibung der Diffusionsbewegung der Ionen simuliert (Abb. 10). Dabei lassen sich bei geeigneter Wahl der Parameter (DC-Gradient 500 V, letzte Platte geerdet; $U_{pp}(\text{RF}) = 200 \text{ V}$; Druck im Trichter $7,0 \times 10^{-1} \text{ mbar}$; Temperatur 298 K; kinetische Energie der Ionen zu Beginn der Simulation $E_{\text{kin}} = 50 \text{ eV}$, Winkelverteilung der Geschwindigkeitsvektoren gegenüber der Trichterachse $\vartheta = 0 \dots \pi$) maximale Effizienzen von Eins

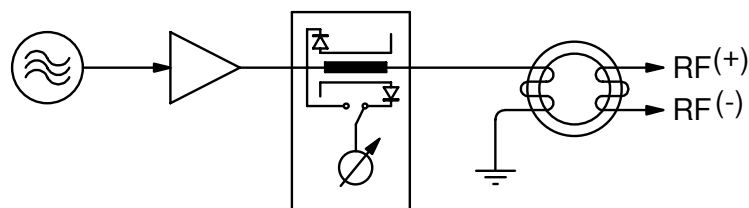


Abbildung 9: Erzeugung der symmetrischen RF-Hochspannung zur Speisung des Ionentrichters und der Ionenführung. Von links: Frequenzgenerator, Breitband Leistungsverstärker, Stehwellenmessbrücke und Balun-Transformator.

erzielen. Um die tatsächlich realisierte Transfereffizienz zu bestimmen, wurde eine $100 \mu\text{mol}$ Lösung von Bradykinin (Sigma-Aldrich) in Wasser/*i*-Propanol (Verhältnis 1:1, pH 7) mit nano-ES Emittern (metallbeschichtetes Borsilikatglas, Proxeon) gesprüht. Der dabei aus der Desolvatationskapillare in die erste differentielle Pumpstufe eintretende Ionenstrom (Kationen-Modus) wurde durch Optimierung der ES Bedingungen maximiert und mit Hilfe einer Auffangelektrode und eines Pikoamperemeters (Keithley, Modell 6485) zu $+3,4 \text{ nA}$ bestimmt. Der den Trichteraufbau verlassende Ionenstrom ist als Funktion der Amplitude des am Trichter anliegenden RF-Potentials in Abbildung 11 dargestellt. Die zeitunabhängigen Potentialgradienten über dem Trichter/der Ionenführung, sowie die Potentialdifferenz zwischen der Desolvatationskapillare und dem Trichtereingang wurden dabei für jeden Messpunkt einzeln auf maximale Transfereffizienz optimiert. Diese Werte variierten jedoch kaum (Kapillare/Trichter: $0 \dots 10 \text{ V}$, DC Gradient Trichter: $150 \dots 180 \text{ V}$, DC Gradient Ionenführung: $10 \dots 15 \text{ V}$). Die in Abbildung 11 eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen der Varianz zweier aufeinander folgender Messreihen. Für kleine RF-Amplituden steigt die Transmission exponentiell an, um bei einem Wert von 120 V das Maximum zu erreichen. Dies entspricht einer Transfereffizienz von 65% . Eine ähnliche Transmissionscharakteristik ergab sich für Iodid-Anionen, die

aus einer Lösung von CsI in Wasser/Methanol (1:1) gesprüht wurden. Die Abweichung von der Simulation und das Abklingen bei hohen Werten lassen sich mit den nicht-idealen Eigenschaften des Ionentrichters erklären. Diese sind vorwiegend die endliche Dicken und Abstände der Ringelektroden, sowie geringfügige Potentialabweichungen von den optimalen Werten durch Varianzen in den elektronischen Bauteilen. Ferner ist die Verwendung des effektiven Potentials zur Beschreibung der Ionentrajektorien nur für hinreichend kleine Werte von V_0 gültig, da für hohe RF-Potentialen die Amplitude der oszillierenden Bewegung groß wird und zu Kollisionen mit den Elektroden führt.

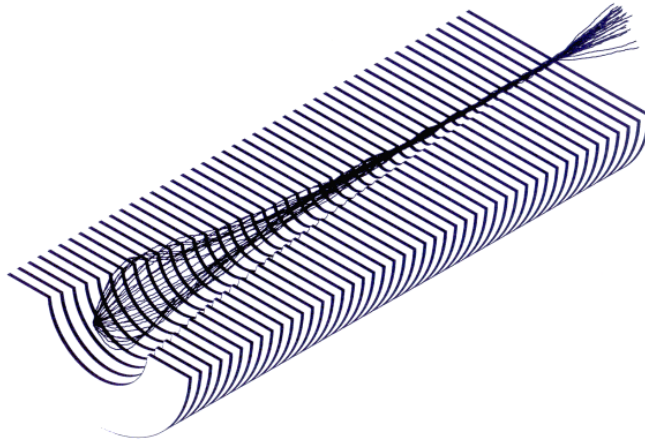


Abbildung 10: Grafische Ausgabe der Simulation von Ionentrajektorien durch den Trichter mit Hilfe des Programms SIMION. Die zu Grunde liegenden Parameter werden im Text erläutert.

Die massenspektroskopische Analyse des transmittierten Ionenstroms mit Hilfe eines Quadrupols (ABB Extrel) ergab einen anteiligen Gehalt an zweifach protoniertem Bradykinin ($(\text{Bk}+2\text{H})^{2+}$, $\frac{m}{z} = 532$) von über 95 %, sowie geringeren Mengen einfach protonierten Bradykinins und Alkalimetallkationen. Bei einem massenselektierten Ionenstrom von 2,2 nA $(\text{Bk}+2\text{H})^{2+}$ ergibt sich ein Teilchenfluss von

$v = 6,5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Zum Vergleich: Unter der Annahme einer kugelförmigen Geometrie des Bradykinin-Nonapeptids lässt sich aus dem experimentell bestimmten Gasphasen-Stoßquerschnitt von $\sigma = 255 \text{ \AA}^2$ [51] ein Durchmesser von 1,8 nm berechnen. Nimmt man für die Bedeckung einer Oberfläche eine hexagonal dichte Anordnung der Moleküle an, so lässt sich leicht berechnen, dass mit diesem Ionenstrom eine Monolage von $(\text{Bk}+2\text{H})^{2+}$ unter Hochvakuumbedingungen auf einer Fläche von 1 mm^2 in weniger als einer Minute abgeschieden werden kann!

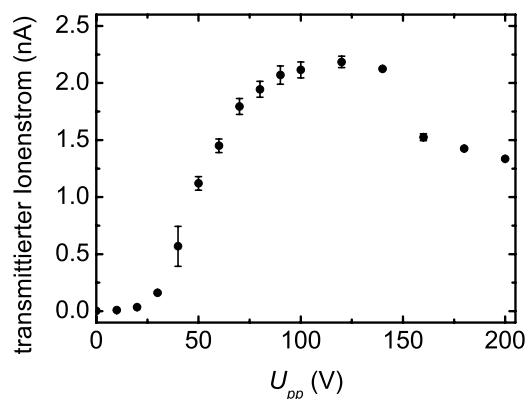


Abbildung 11: Transmission des RF-Ionentrichters als Funktion der Amplitude der angelegten RF-Spannung. Aufgetragen ist der absolute kontinuierliche Ionenstrom am Ausgang des Trichters.

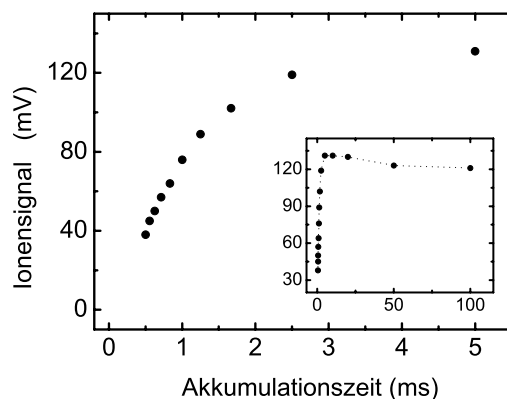


Abbildung 12: Speichereffizienz der zylindrischen Ionenfalle. Aufgetragen ist die Amplitude des am Lineardetektor des Massenspektrometers gemessenen Ionensignals von Iodid gegen die Akkumulationszeit in der Falle.

Im Anschluss an den Trichterbereich mit sich kontinuierlich verjüngenden Elektroden befindet sich die zweite differentielle Pumpstufe mit weiteren 30 Ringelektroden jeweils identischen Innendurchmessers ($\varnothing_{\text{i.d.}} = 4 \text{ mm}$). Davon werden die ersten 28 Platten in Analogie zum Trichterbereich ebenfalls mit RF-Potentialen gespeist. Ebenso lässt sich in dieser Ionenführung ein vom Trichterbereich unabhängige

ger zeitlich konstanter Potentialgradient einstellen. An der vorletzte Elektrode liegt allerdings keine Wechselspannung an, statt dessen kann deren elektrisches Potential über eine gepulst betriebene MOSFET-Hochspannungs-Verstärkerschaltung (Behlke, Modul HTS 31-06) auf Werte zwischen $-500\text{ V} \dots +500\text{ V}$ eingestellt werden. Ist das Potential an dieser sog. *Blocking*-Elektrode höher als in der Ionenführung davor, so können die kontinuierlich nachströmenden Ionen nicht entweichen. Durch Stöße mit dem neutralen Restgas findet Thermalisierung statt, so dass sie im Ausgangsbereich der Ionenführung akkumuliert werden. Durch schnelles Schalten der *Blocking*-Elektrode auf ein konstantes Potential, welches geringfügig unter dem zeitlich gemittelten Potential der letzten Elektrode der Ionenführung liegt, kann die angesammelte Ionenwolke durch die sich anschließende Einzellinse in das Beschleunigungsgebiet des Massenspektrometers fokussiert werden. Die letzte Ringelektrode ist dabei bereits das erste Element der Linse, die weiteren Elemente sind als Verbindung zur dritten differentiellen Pumpstufe ausgeführt (Abb. 6). Der Druck innerhalb der zweiten differentiellen Pumpstufe wird im ES-Betrieb mit einer Turbomolekularpumpe (BOC Edwards EXT255Hi, Vorpumpe Leybold Vacuum D25B) auf einem Wert von etwa $10^{-2} \dots 10^{-3}$ mbar gehalten.

Speichereffizienz. In Abbildung 12 ist die Amplitude des am Detektor des Massenspektrometers messbaren Ionensignals von Iodid-Anionen gegen die Speicherzeit in der zylindrischen Ionenfalle aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Signalintensität sich bei kleinen Speicherzeiten proportional zu diesen verändert. Erst ab Zeiten von $t \geq 2\text{ ms}$ treten Sättigungseffekte auf, die ab 5 ms zu einer vollständigen Signalstagnation führen. Die beobachtete Sättigung des Signalpegels lässt sich durch eine begrenzte Speicherzeit in der zylindrischen Falle und Raumladungseffekte (Coulomb-Repulsion der gespeicherten Ionen untereinander) erklären. Eine Sättigung des Ionendetektors kann bei den gemessenen Signalintensitäten ausgeschlossen werden.

3.2 Elektronenstoßionierungs-Quelle

Neben der Erzeugung von Ionen mittels ES steht in dem verwendeten experimentellen Aufbau eine Elektronenstoßionierungs-Quelle (*engl. electron impact*, EI, siehe Abb. 13) zur Verfügung. Diese einfache, aber intensive Ionenquelle verwendet ein dichtes Gasphasentarget (z. B. Halomethan oder sublimiertes Fulleren C₆₀) um entweder durch Elektronenstoßionierung Kationen oder durch Anlagerung langsamer Elektronen Anionen zu erzeugen. Während die neutralen Precursormoleküle von Substanzen mit hinreichend großem Dampfdruck bei Raumtemperatur entweder direkt durch die Gaszuführung in den Quellbereich gelangen oder in der kleinen Sublimationszelle verdampft werden, werden die Elektronen aus einem geheizten Filament (thorierter Wolframdraht) emittiert. Ihre kinetische Energie lässt sich durch die Potentialdifferenz zwischen dem Filament und dem Quellenkörper grob zwischen 0 eV und 150 eV einstellen. Die in der EI-Quelle gebildeten Ionen werden aufgrund des elektrischen Feldes aus dem Quellbereich heraus durch eine Öffnung in der Extraktorplatte beschleunigt und durch eine sich anschließende Einzellinse in den Abzugsbereich des Flugzeit-Massenspektrometers fokussiert. In der vorliegenden Arbeit wurde überwiegend Iodmethan zur Herstellung intensiver Ionenstrahlen von Iodid-Anionen verwendet, um das Photoelektronenspektrometer zu kalibrieren und *above-threshold photodetachment* Messungen durchzuführen. Da die Elektronenstoß-Ionisierung in dieser Arbeit keine zentrale Rolle einnimmt und auch eine etablierte Technik darstellt, soll sie an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden. Hierzu wird auf die Literatur und darin enthaltene Referenzen verwiesen [52, 53].

3.3 Flugzeit-Massenspektrometer

Die präparative Massenseparation der in den oben beschriebenen Quellen erzeugten Ionen erfolgt in einem Flugzeit-Massenspektrometer mit einer zweistufigen

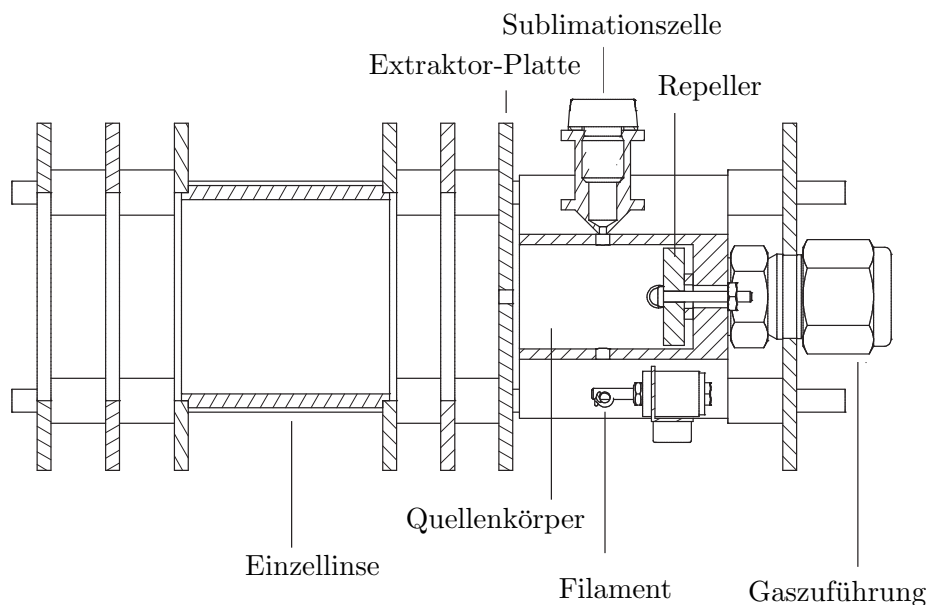


Abbildung 13: Technische Zeichnung der Elektronenstoßionierungs-Quelle.

Beschleunigungsregion nach Wiley und McLaren [54]. Während die durch ES erzeugten Ionen gepulst aus der zylindrischen Ionenfalle in das Beschleunigungsgebiet fokussiert werden und anschließend orthogonal zur Extraktionsrichtung in einem homogenen elektrischen Feld beschleunigt werden, ist eine zeitliche Synchronisierung des Massenspektrometers mit der sehr intensiven EI-Quelle nicht nötig. Die durch Elektronenstoß-Ionisierung erzeugten Ionen werden statt dessen kollinear aus dem kontinuierlich in die Beschleunigungsoptik nachfließenden Ionenstrahl beschleunigt (Vgl. Seite 19). Obwohl das effektive Tastverhältnis dadurch um mehr als zwei Größenordnungen reduziert wird sind die erzielten Ionenintensitäten ausreichend, um daran Messungen durchzuführen.

Die Beschleunigungsoptik des Massenspektrometers wurde mit einem vergrößerten Abstand zwischen der Repeller- und der Extraktorplatte realisiert (Abb. 14), um einen möglichst großen Anteil der den Quellenbereich der ES-Quelle verlassenden Ionen in die Driftstrecke des Massenspektrometers beschleunigen zu kön-

nen. Um Feldinhomogenitäten zu verringern, sind die Öffnungen der Repeller- und Extraktor-Platte sowie der geerdeten Elektrode mit feinem Nickelnetz (Buckbee Mears, Transmission 88%) überzogen. Im Repeller-Bereich sind darüber hinaus mehrere Halb-Elektroden eingefügt, die über eine Spannungsteilerschaltung sowie Kondensatoren kontaktiert sind. Die die ES-Quelle verlassenden Ionen treten mittig zwischen diesen Platten in das Beschleunigungsgebiet ein. Die beschleunigenden elektrischen Felder werden durch gepulstes Anlegen von Potentialen (Hochspannungsschalter Behlke GHTS 60) von typischerweise $-1,50$ kV (Extraktor) und $-1,65$ kV (Repeller) erzeugt. Diese sind so gewählt, dass der Ort minimaler Unschärfe des Ionenpakets (*space focus*) in der Abbremsoptik des Photoelektronenspektrometers zu liegen kommt. Der Abstands $d_{s.foc.}$ des *space focus* zur letzten Elektrode des Wiley/McLaren-Beschleunigers ergibt sich nach [55] zu

$$d_{s.foc.} = 2 d_{Rep} K^{3/2} \left(1 - \frac{s_{Ex}}{d_{Rep}} \frac{1}{K + \sqrt{K}} \right) \quad \text{mit} \quad K = 1 + \frac{d_{Ex}}{d_{Rep}} \frac{E_{Ex}}{E_{Rep}} \quad (3.15)$$

Hierbei sind d_{Ex} und d_{Rep} die Dimensionen der ersten bzw. zweiten Beschleunigungsstufe und E_{Ex} sowie E_{Rep} die Beträge der in den entsprechenden Bereichen vorherrschenden elektrischen Felder.

Um hochaufgelöste Massenspektren zu erhalten, können die Ionen im elektrischen Feld des Reflektrons (R. M. Jordan, nach [56]) weich reflektiert werden. Sie werden dann im zweiten Ortsfokus am Reflektron-MCP-Detektor nachgewiesen. Auf diese Weise kann eine Auflösung von $M/\Delta M \sim 700$ erreicht werden. Bei Erdung aller Elektroden des Reflektrons und Detektion der Ionen am linearen MCP-Detektor hinter dem Detachmentgebiet kann mit dem experimentelle Aufbau eine typische Massenauflösung von $M/\Delta M \sim 550$ erreicht werden.

In ersten Messungen wurde, wie von de Heer und Milani [57] vorgeschlagen, zwischen Repeller- und Extraktor-Bereich eine zusätzliche feldfreie Driftstrecke eingefügt. Um damit eine nur geringfügig höhere Auflösung zu erzielen, muss der

Potentialunterschied zwischen Repeller und Extraktor allerdings um $> 25\%$ höher gewählt werden. Dies schlägt sich in einer breiteren Verteilung der kinetischen Energie der Ionen nieder, die beim gepulsten Abbremsen im Photoelektronenspektrometer nicht effizient kompensiert werden kann. Die dadurch reduzierte Anzahldichte der spektroskopierbaren Ionen erschwert dabei das photoelektronenspektroskopische Experiment, so dass von diesem Aufbau später wieder Abstand genommen wurde.

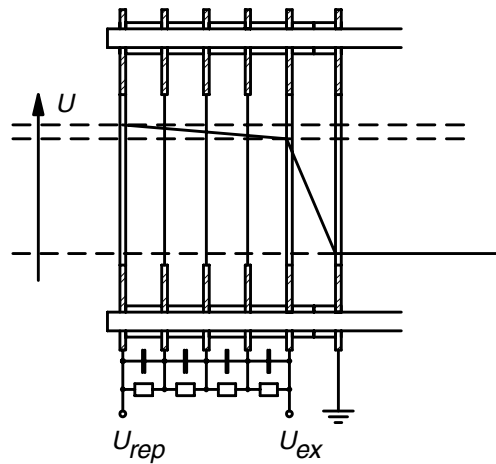


Abbildung 14: Schnittansicht der Beschleunigungsoptik des Flugzeit-Massenspektrometers. Die Spannungsteilerschaltung (Metallfilmwiderstände, $333\text{ k}\Omega$ (5%), 3 W) an den Halbleitern im Repellerbereich stellen ein möglichst homogenes elektrisches Feld sicher, während die Kondensatoren (Keramik, 120 pF , max. 8 kV_{DC}) die Schaltzeiten verringern. Die oberen und unteren Halbleitern sind durch Nickeldraht elektrisch leitend verbunden.

Die idealen Iontrajektorien zwischen der Beschleunigung in der Würfelkammer und dem Abbremsen und Fokussieren in das Detachmentgebiet, sowie die weitere Driftbewegung bis zum Linear-Ionendetektor befinden sich auf einer Geraden. Dennoch lässt sich die Transmission durch elektrostatische Ionen-Optiken weiter optimieren. Einzellinsen befinden sich in der Würfelkammer direkt hinter der Be-

schleunigungsregion, sowie im Adapterstück zwischen der Würfelkammer und dem Driftrohr. Eine Fokussierung der Ionen durch eine weitere Einzellinse im Adapterstück zwischen Driftrohr und Photoelektronenspektrometer (Vgl. Abb. 16) in die Abbremsoptik unterstützt außerdem das gepulste Abbremsen und erhöht die Ionendichte im Detachmentgebiet. Zwei Sätze elektrostatischer Ablenkeinheiten in der horizontalen und vertikalen Ebene befinden sich ebenfalls in der Würfelkammer, sowie im Adapterstück zwischen Würfelkammer und Flugrohr. Da die Normale des Reflektrons parallel zur Flugrohrachse steht, sind die vertikalen Ablenkelektroden außerdem notwendig, um die Ionentrajektorien bei Verwendung des Reflektrons auf den entsprechenden Ionendetektor zu lenken.

Da sowohl die ES- als auch die EI-Ionenquelle einen überwiegend homoatomaren bzw. -molekularen Ionenstrahl erzeugen können, ist die Verwendung eines Massenfilters im Allgemeinen nicht notwendig. Um dennoch eine Separation von z. B. durch Verunreinigungen der ES-Analyten verursachten Spezies aus dem Ionenstrahl zu ermöglichen, ist das Massenspektrometer mit einem pulsaren Massenfiter nach Störmer [58] auf dem Adapterstück zwischen Würfel und Flugrohr ausgestattet.

3.4 MCP-Ionendetektor

Die direkte Detektion des durch die auf einer Elektrode aufgesammelten Ionen hervorgerufenen Stroms ist wegen des geringen Betrags experimentell nicht möglich. Daher werden Elektronenvervielfacher eingesetzt, um aus einzelnen auf dem Detektor auftreffenden Ionen oder Elektronen durch Sekundärelektronenemission messbare Strompulse zu erzeugen. Als aktives Medium dienen Mikrokanalplatten (*engl. micro-channel-plates*, MCP). Die elektrisch mäßig leitenden Bleiglasplatten von rund 0,4 mm Dicke sind von einer Vielzahl feinsten Kanäle mit Durchmessern von $8\ \mu\text{m}$ durchzogen. Durch die zwischen Vorder- und Rückseite anliegende Potentialdifferenz werden die bei Auftreffen von Partikeln auf die Wände der Mikro-

kanäle erzeugten Sekundärelektronen erneut beschleunigt und wiederum verstärkt.

Der Aufbau der verwendeten Mikrokanalplatten-Detektoren ist in Abbildung 15 dargestellt: Ionen treten durch die mit Nickelnetz bespannte Abschirmelektrode und treffen auf die Vorderseite der ersten MCP (Proxitronic, 40 mm Mikrokanalplatten). Eine zweite MCP dient zur weiteren Verstärkung und zur Unterdrückung von Signalverbreiterungen durch sog. *ion feedback* [59]. Bei einer Potentialdifferenz von 1000 V pro MCP ergibt sich nach [59] ein Gesamtverstärkungsfaktor von $1. \times 10^7$. Die emittierten Sekundärelektronen verlassen den MCP-Stapel auf der Rückseite und werden auf die kegelförmige Anode beschleunigt. Der dort erzeugte Potentialunterschied zur Erde kann nun mit einem Oszilloskop gemessen werden. Um weitere Signalreflexionen und -verbreiterung bei der Auskopplung und Übertragung zu reduzieren, ist der Öffnungswinkel der Kegelanode und der sie umgebenden Abschirmung auf den Wellenwiderstand der 50Ω Signalleitung angepasst [60]. Die zur Detektion von Anionen und Elektronen angelegten Potentiale (ohne Nachbeschleunigung, Vgl. Abb. 15 a) betragen: $U_1 = 0 \text{ V}$, $U_2 = 1000 \text{ V}$, $U_3 = 2000 \text{ V}$ und $U_{\text{An}} = 2250 \text{ V}$.

3.5 Photoelektronenspektrometer

Die photoelektronenspektroskopische Untersuchung der massenselektierten Anionen, d. h. das Ablösen von Elektronen durch Laserbestrahlung und die Analyse deren kinetischer Energie, geschieht mit einem Flugzeitanalysator vom Typ „magnetische Flasche“. Abbildung 16 zeigt eine Schnittansicht des Sechsfachkreuzes und des dort montierten „Herzstücks“ des Photoelektronenspektrometers — das Detachmentgebiet mit der gepulst betriebenen Hochspannungs-Ionenabbremsoptik. Ferner ist aus der Abbildung ein Schnitt durch das Adapterstück zum Flugrohr des Massenspektrometers ersichtlich, in dem eine elektrostatische Ionenlinse untergebracht ist, die die zu untersuchenden Ionen in die Abbremsoptik des Photoelektronenspektrometers fokussiert.

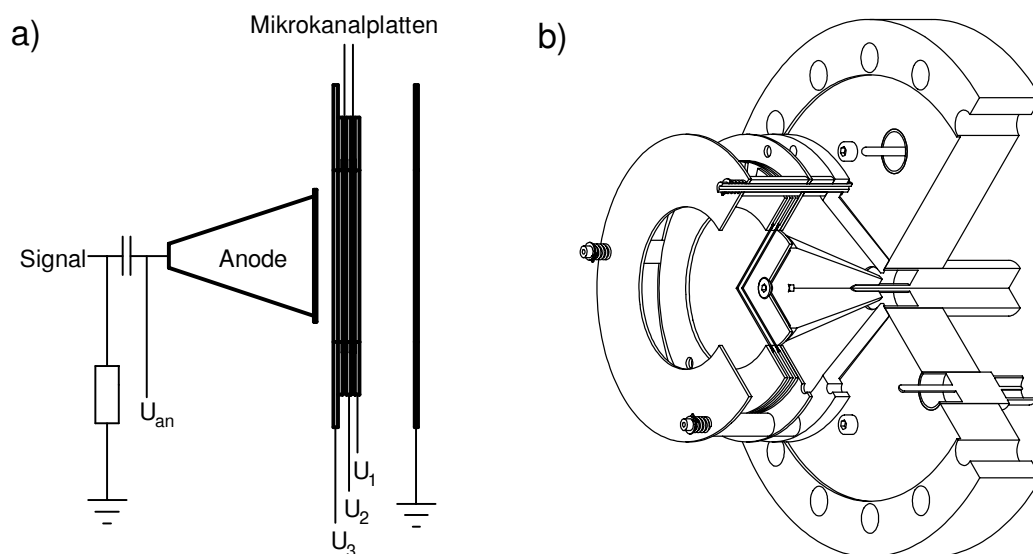


Abbildung 15: Sekundärelektronen-Detektor zum Nachweis von Ionen und Elektronen **a)** anliegende Potentiale und **b)** Schnittansicht durch den Detektor mit Mikrokanalplatten und Kegelelektrode (elektrische Anschlüsse sind nicht eingezeichnet).

Der verwendete experimentelle Aufbau ist in der Konzeption angelehnt an ein weiteres im Arbeitskreis Prof. Kappes aufgebautes System [61], welches zur (stationären, d. h. Grundzustands-) Photoelektronen- und Photodetachmentspektroskopie an mehrfach negativ geladenen Molekülionen mit ns-Pulslasern verwendet wird [62–66]. Die ersten „magnetische Flasche“ Flugzeitanalysatoren zur Photoelektronenspektroskopie an Anionen wurden von Cheshnovsky *et al.* [67] und Ganteför *et al.* [68] vorgestellt.

3.5.1 Magnetische Flasche

Die Bestimmung der kinetischen Energie der abgelösten Elektronen geschieht durch die Messung der Driftzeit auf einer definierten Strecke l . In konventionellen Spektrometern wird dazu ein Detektor in diesem Abstand zum Entstehungsort positioniert. Bei Verwendung dieses Aufbaus kann jedoch nur der Bruchteil der Elektro-

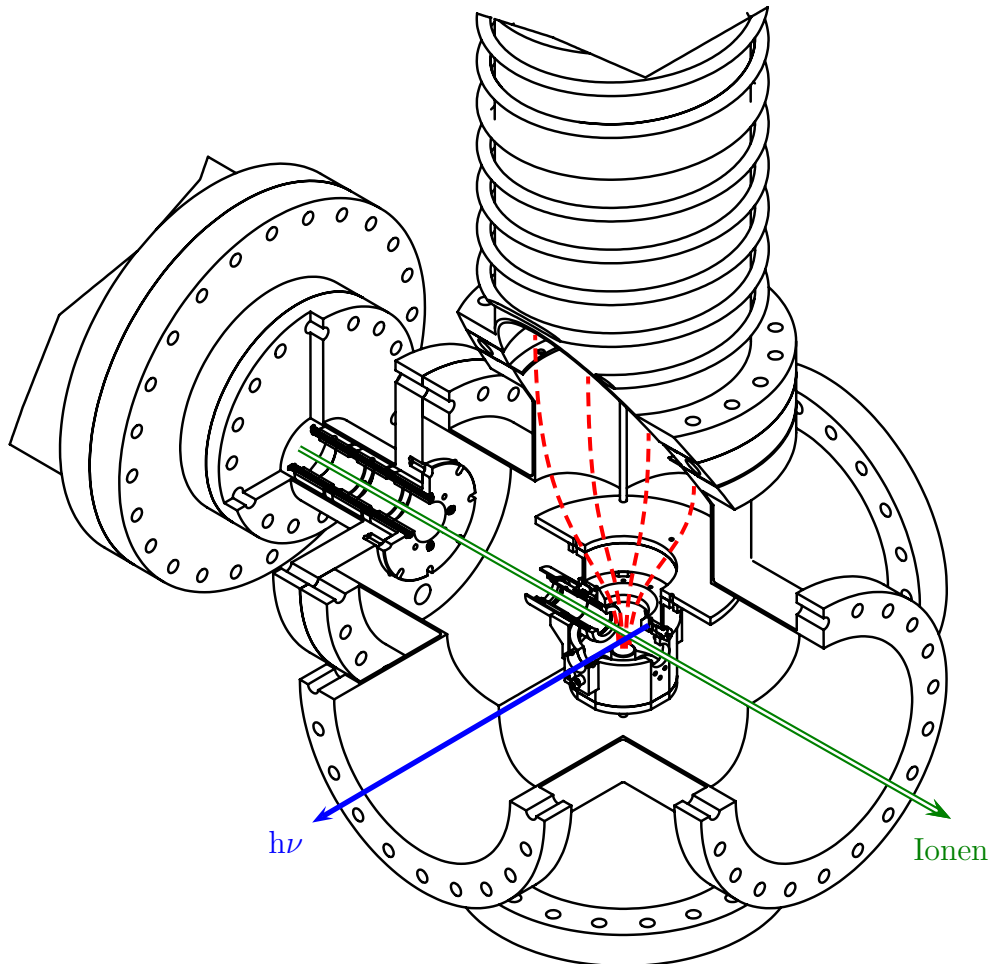


Abbildung 16: Schnittansicht des Detachmentgebiets: Ionen, die das Reflektorn passieren, werden durch die Einzellinse im Adapterstück in die Abbremsoptik fokussiert. Bestrahlung findet in der Detachmentzelle im starken divergenten Feld der magnetischen Flasche (gestrichelte Linien) statt. Der Ionendetektor und die Laserfenster sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

nen detektiert werden, der innerhalb des Akzeptanzwinkels emittiert wird. Je nach Symmetrie der auslaufenden Elektronenwelle und Polarisationsrichtung der Laserstrahlung werden so unter typischen Bedingungen (Driftlänge $l = 500$ mm, aktive Detektorfläche $A = \pi(20 \text{ mm})^2$, unter der Annahme einer s-Welle) nur etwa 0,4 % aller abgelösten Elektronen auf den Detektor abgebildet. Eine wesentlich höhere Transmission kann durch die von Kruit und Read [69] zur Spektroskopie an Edelgasen entwickelte (inverse) „magnetische Flasche“ erreicht werden: das Ablösen der Elektronen geschieht in einem divergenten Bereich hoher Magnetfeldstärke (Vgl. Abb. 16 und 17), das sich schnell ausdünt und in einen langgestreckten Bereich paralleler Feldlinien fortsetzt. Die abgelösten Elektronen folgen den magnetischen Feldlinien und können so über einen Raumwinkelanteil von nahezu $d\Omega = 2\pi$ auf dem Detektor abgebildet werden. Während des Übergangs vom Bereich starker Magnetfeldstärke in den Bereich des Führungsmagnetfelds hat die auf die Elektronen wirkende Lorentzkraft $e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ eine Komponente entlang der Spektrometerachse. Das führt dazu, dass sich die parallele Komponente der Driftgeschwindigkeit erhöht, während die Transversalgeschwindigkeit aufgrund der Erhaltung des magnetischen Moments abnehmen muss. Mit der daraus resultierenden Parallelisierung und Entspiralisierung der Trajektorien kann die Verbreiterung der Ankunftszeitverteilung am Elektronen-Detektor durch Verlängerung der Driftstrecke reduziert werden. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse von Trajektorienimulationen aus [69] für Emissionswinkelverteilungen bei verschiedenen Drehimpulsen ($\ell = 0, 1$) und Laserpolarisationsrichtungen (orthogonal und parallel zur Spektrometerachse) unter der Annahme einer Driftstrecke von $d = 500$ mm und einer Magnetfeldstärke von 1 T im Detachmentgebiet sowie einem Führungsmagnetfeld von 1 mT. Die relative Verbreiterung der Ankunftszeit (volle Halbwertsbreite, FWHM) liegt zwischen 0,17% und 0,89%. Berücksichtigt man, dass die Flugzeit sich proportional zu $E_{\text{kin}}^{-1/2}$ verhält, so ergibt sich eine relative Energieauflösung

$$\frac{\Delta E_{\text{kin}}}{E_{\text{kin}}} = \frac{2 \Delta T}{T} \quad (3.16)$$

von 0,34% bis 1,78%.

Positioniert man den Entstehungsort der Elektronen nicht im Bereich höchster Magnetfeldstärke, sondern in Flugrichtung zu geringeren Feldstärken verschoben, so können die in den dem Detektor entgegengesetzten Halbraum emittierten Elektronen im Magnetfeld reflektiert und ebenfalls zum Detektor geführt werden. Dadurch erhöht sich in dieser Spektrometerkonfiguration die Transmission weiter auf 100% ($d\Omega = 4\pi$).

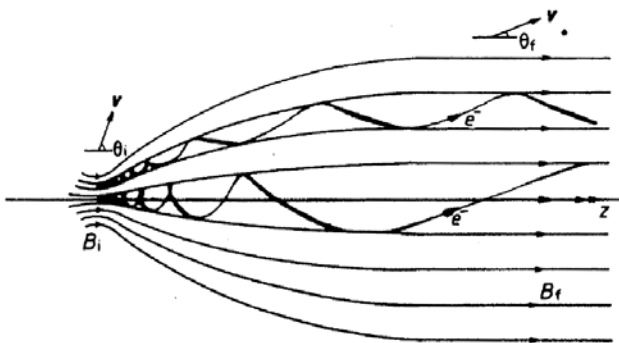


Abbildung 17: Elektronentrajektorien beim Übergang vom Bereich des starken Magnetfeldes (Detachmentgebiet) in den Bereich des Führungs-Magnetfeldes („Driftstrecke“). Abbildung entnommen aus [69].

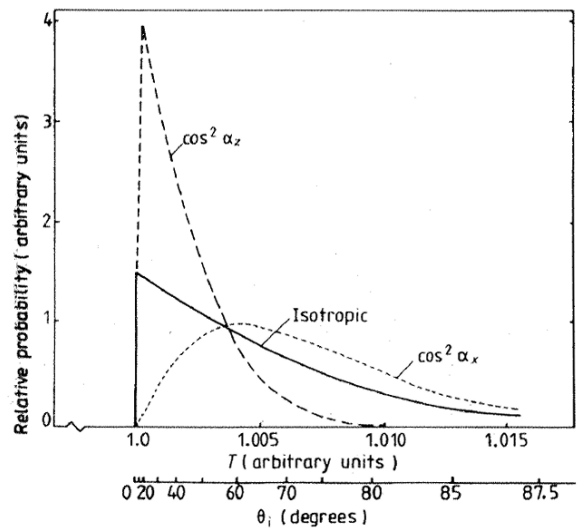


Abbildung 18: Simulierte Ankunftszeitverteilung der Elektronen am Detektor unter Annahme verschiedener Emissionswinkelverteilungen (Driftstrecke $l = 50$ cm). Abbildung entnommen aus [69].

3.5.2 Detachmentgebiet

Da in einem „magnetische Flasche“ Photoelektronenspektrometer Elektronen aller Emissionsrichtungen nachgewiesen werden, kommt es je nach Emissionswinkel zu einer Dopplerverschiebung der kinetischen Energie, die limitierend für die Auflösung dieses Spektromertyps ist. Um die Auflösung zu maximieren ist es daher essentiell, die Ionen im Schwerpunktssystem des Photoelektronenspektrometers auf minimale Geschwindigkeiten abzubremesen. Dies geschieht durch eine gepulst betriebene Hochspannungs-Ionenoptik, die in der Abbildung des Detachmentgebiets (Abb. 19, links) als aufgeschnittener Zylinder zu erkennen ist. Ferner ist auf dem Boden des Detachmentgebiets eine Halterung für einen Stapel aus zwei Ring-Dauermagneten (SmCo, Edmund Scientific, M31-571, $\varnothing_{i.d.} = 9,8 \text{ mm}$, $\varnothing_{o.d.} = 16,3 \text{ mm}$, $h = 3,7 \text{ mm}$) zu erkennen, der den Starkfeldbereich der „magnetischen Flasche“ erzeugt. Mit dem vom Hersteller angegebenen Oberflächenmagnetfeld von $B = 0,67 \text{ T}$ lässt sich im Detachmentgebiet (Abstand 6 mm) nach Biot-Savart [70] die magnetische Flussdichte zu etwa $B_i = 0,1 \text{ T}$ abschätzen. In einem weiter entwickelten Aufbau (Abb. 19, rechts) wurde die starre Halterung durch eine von außerhalb der Vakuumkammer über eine mechanische Durchführung höhenverstellbare Variante ersetzt, mit deren Hilfe der Abstand der Dauermagnete vom Mittelpunkt des Detachmentvolumens im Bereich zwischen 4 mm und 12 mm einstellbar ist. Damit lässt sich dort das Magnetfeld kontinuierlich zwischen $0,03 \text{ T}$ und $0,15 \text{ T}$ verändern.

Das Führungsmagnetfeld B_f wird durch eine Spule erzeugt, die um das Elektronenflugrohr gewickelt ist (Abb. 4). Durch einen variablen Strom von $I_{\text{err}} = 0,2 \dots 8,0 \text{ A}$ wird so eine magnetische Flussdichte von etwa $B_f = 1,7 \times 10^{-5} \text{ T} \dots 6,7 \times 10^{-4} \text{ T}$ induziert (bei etwa 120 Windungen auf einer Länge von $l = 1800 \text{ mm}$). Damit lässt sich das Verhältnis B_i/B_f zwischen Werten von 45 bis $8,8 \times 10^3$ variieren. In Anlehnung an [69] wurde ein Verhältnis von etwa $1 : 10^3$ gewählt, um sowohl Auflösung als auch die Transmissionswahrscheinlichkeit über einen weiten

Bereich kinetischer Energien zu optimieren.

Die Abschirmung des Erdmagnetfeldes und magnetischer Streufelder aus dem Laborraum wird im Bereich des Flugrohrs durch eine doppelte, aus μ -Metall gefertigte Abschirmung (Innendurchmesser $\varnothing_{i.d.,1} = 138$ mm, $\varnothing_{i.d.,2} = 146$ mm, Dicke jeweils $d = 1$ mm) und im Bereich des Sechsfachkreuzes durch eine aktive Kompensation mit zwei Sätzen orthogonal angeordneter Helmholtzspulen-Paare erreicht (Abschirmung und Kompensationsspulen sind in den Abbildungen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet). Des weiteren sind alle mechanischen Komponenten im Bereich des Photoelektronenspektrometers aus unmagnetischen Materialien (Edelstahl, Messing bzw. Kupfer) gefertigt. Durch eine Beschichtung aller Spektrometer-Oberflächen mit kolloidalem Graphit werden elektrische Streufelder („Kontakt-Potentiale“) reduziert.

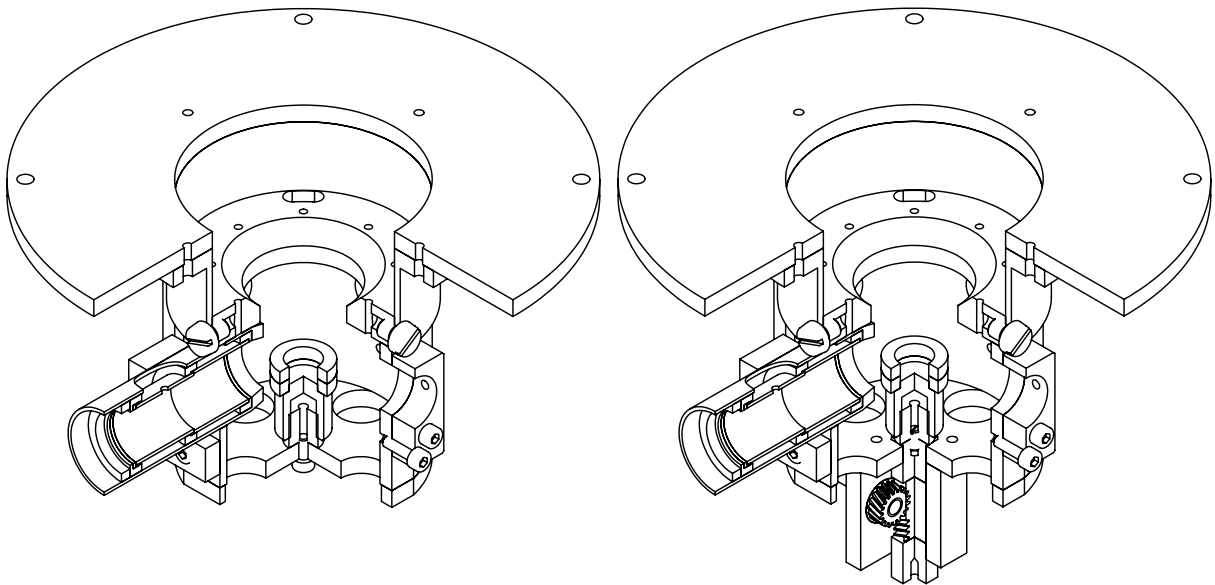


Abbildung 19: Detachmentgebiet mit fester (*links*) und höhenverstellbarer (*rechts*) Halterung für den Dauermagneten.

Die Abbremsoptik, die im verwendeten experimentellen Aufbau zum Einsatz kommt, wurde entwickelt, um neben der Verringerung der kinetischen Energie auch eine Reduktion der Messzeit zu erzielen, indem die Ionendichte im Interaktionsvolumen mit dem Laserstrahl durch gepulstes Fokussieren erhöht wird. Sie besteht aus zwei konzentrischen Zylindern (freier innerer Durchmesser $\varnothing_{i.d.} = 16$ mm, Gesamtlänge $l = 55$ mm), wobei das äußere Rohr als Abschirmung dient und ständig auf Erdpotential gehalten wird. Der innere Zylinder ist in zwei Bereiche halbiert, von denen der erste (in Flugrichtung der Ionen) seinerseits im Inneren durch Nickelnetze (Buckbee Mears, 88% Transmission) elektrisch feldfrei gehalten wird. Die zweite Hälfte ist zum Detachmentgebiet hin offen und wird durch die sich verjüngende Abschirmung begrenzt. Befinden sich die zu untersuchenden Ionen im feldfreien Bereich, wird der komplette innere Zylinder gepulst auf ein elektrisches Potential gebracht, das der kinetischen Energie der Ionen entspricht. Beim Verlassen der Abbremsoptik verlieren die Ionen kinetische Energie und werden durch die optimierte Geometrie des elektrischen Feldes in das Detachmentgebiet fokussiert. Kurz vor der Bestrahlung mit dem Laserpuls muss das Potential der gesamten Abbremsoptik wieder auf Erdniveau gebracht werden, um eine Wechselwirkung mit den erzeugten Elektronen zu verhindern. Um kurze Schaltzeiten (< 100 ns) zu gewährleisten, wird dazu ein schneller MOSFET-Hochspannungsschalter (Behlke, GHTS 60) verwendet. Die Simulation der Ionentrajektorien in Abbildung 20 mit dem Programm SIMION [50] veranschaulicht die fokussierende Wirkung der Ionenoptik.

In Abbildung 21 ist die Abnahme der Auflösung des Photoelektronenspektrometers mit zunehmender kinetischer Energie der untersuchten Ionen E_I dargestellt. Die absolute Verbreiterung der kinetischen Energie der bei der Grundzustandsionisierung von Iodid (${}^2P_{3/2} + e(\ell = 1) \leftarrow {}^1S_0$) mit $h\nu = 3,49$ eV Photonenenergie erzeugten Elektronen ΔE_e kann durch gepulstes Abbremsen mit der fokussierenden Abbremsoptik auf etwa 13 meV reduziert werden (Driftstrecke hier: 1,65 m).

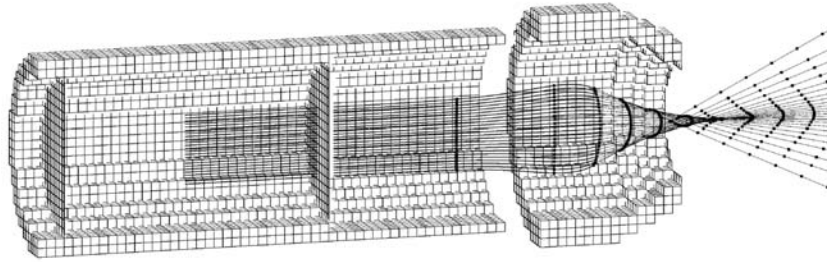


Abbildung 20: Simulation von Ionentrajektorien bei Verwendung der gepulsten Abbremsoptik.

Das entspricht einer relativen Verbreiterung von $< 3\%$. Nach Cheshnovsky *et al.* [67] verhält sich die absolute Verbreiterung wie

$$dE_e = m_e v_e dv_e = 2 \sqrt{2 m_e E_e} \sqrt{2 E_{\text{Ion}}/m_{\text{Ion}}} = 4 \sqrt{\frac{m_e}{m_{\text{Ion}}}} E_e E_{\text{Ion}} \quad (3.17)$$

Die experimentellen Werte lassen sich sehr gut durch die Wurzelfunktion anpassen (Abb. 21). Die geringfügigen Abweichungen von $< 0,8\%$ verdeutlichen, dass sonstige Verbreiterungsmechanismen nur eine marginale Rolle spielen.

3.5.3 Detektion

Der Nachweis der durch das Spektrometer transmittierten Elektronen geschieht analog zur Ionendetektion durch Sekundärelektronenvervielfachung mit Hilfe eines Dual-MCP Detektors (Vgl. Abschnitt 3.4). Die ausgekoppelten Signale werden mit Hilfe eines schnellen Vorverstärkers (EG&G Princeton Applied Research, VT 120 A, 200-fache Verstärkung, nicht-invertierend, Anstiegszeit ≤ 1 ns) verstärkt und mit einem invertierenden Diskriminator (FAST Comtec, 7011D) in kurze NIM*-Pulse umgewandelt.

*NIM ist die Abkürzung für den *Nuclear Instrumentation Module* Geräte- und Elektronik-Standard der U.S.-amerikanischen Atomenergie-Behörde.

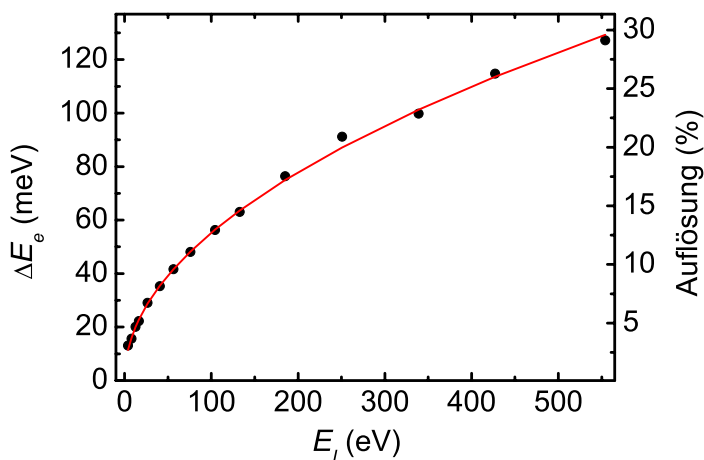


Abbildung 21: Kinetische Doppler-Verbreiterung des Photoelektronensignals (ΔE_e ; FWHM) und Auflösung des Photoelektronenspektrometers für Elektronen einer mittleren kinetischen Energie von 430 meV als Funktion der kinetischen Energie der emittierenden Ionen E_I .

Die Akkumulation der Einzelereignisse geschieht mit Hilfe des 500 MHz Multikanalzählers (FAST Comtec, MCS P7886e) und einer proprietären Software unter Windows 2000. Durch Kanalbündelung wird eine effektive Auflösung von 8 ns erzielt, die geringfügig höher ist als die Breite eines Einzelereignisses (5,4 ns FWHM, Vgl. Abb. 22).

Da der Multikanalzähler nur eine Digitalisierungstiefe von eins (bzw. nach Kanalbündelung von vier) besitzt, muss sichergestellt sein, dass innerhalb eines Einzelspektrums die Wahrscheinlichkeit von zwei Ereignissen zur selben Zeit hinreichend gering ist, um Sättigungseffekte zu unterbinden. Mit durchschnittlichen Zählraten von $\ll 1$ pro Einzelspektrum ist dies in jedem Fall sichergestellt.

Für ein Gesamtspektrum werden in der Regel zwischen ein und zwei Millionen Einzelspektren aufsummiert, wobei typischerweise etwa 25'000 — 50'000 einzelne Ereignisse registriert werden.

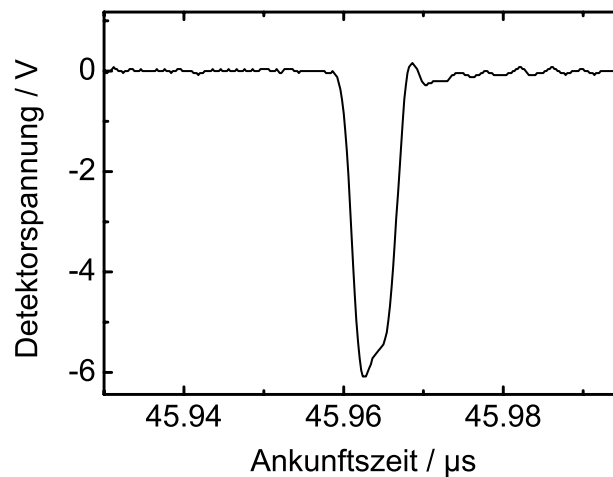


Abbildung 22: Einzelnes Zählereignis am Elektronendetektor nach Verstärkung mit dem schnellen Vorverstärker VT 120 A.

3.6 fs-Lasersystem

Zur zeitaufgelösten Femtosekunden Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie mit intensiven Laserpulsen steht das kommerzielle Kurzzeit-Lasersystem CPA-2001 der Firma Clark-MXR zur Verfügung. Es besteht aus einem selbstphasen-modulierten Er^{3+} -dotierten Faser-Oszillator, sowie einem regenerativen Verstärkersystem (Ti:Saphir, Vgl. Abb. 23), das am Ausgang Pulse einer Wellenlänge von 775 nm und 1 mJ Pulsenergie bei einer Wiederholrate von etwa 1 kHz und Pulsdauern von <150 fs (FWHM, sech^2) bereit stellt [71]. Für das spektroskopische Experiment kommen sowohl die Fundamentale (775 nm) als auch durch Frequenzkonversion erzeugte höhere Harmonische (388 nm und 258 nm) zum Einsatz. Zur Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung im optischen und nahen Infrarot (NIR) Bereich wurde in Kooperation mit Dr. A.-N. Unterreiner und M. Fies (Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie, Univ. Karlsruhe) ein nicht-kollinear gepumpter optisch parametrischer Oszillator aufgebaut. Die Funk-

tionsweisen werden im Folgenden erläutert.

Weiterhin stehen ein ArF-Excimerlaser mit einer Emissionswellenlänge von $\lambda = 193 \text{ nm}$ (ATLEX SP*ii*, Pulsdauer 2 ns, max. Pulsenergie 5 mJ, variable Wiederholrate 0-50 Hz), sowie ein ebenfalls gepulst betriebener Nd:YAG Laser mit Frequenzverdopplungs- und Verdreifachungseinheit (Continuum, Model 61-30, Fundamentale 1064 nm, zweite Harmonische 532 nm und dritte Harmonische 355 nm mit max. Pulsenergien von jeweils 500 mJ, 190 mJ, und 100 mJ bei einer Pulslänge von etwa 6-9 ns, 30 Hz) zur Spektroskopie und Kalibrierung des Photoelektronenspektrometers zur Verfügung. Auf die Funktionsweise der ns-Lasersysteme soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden.

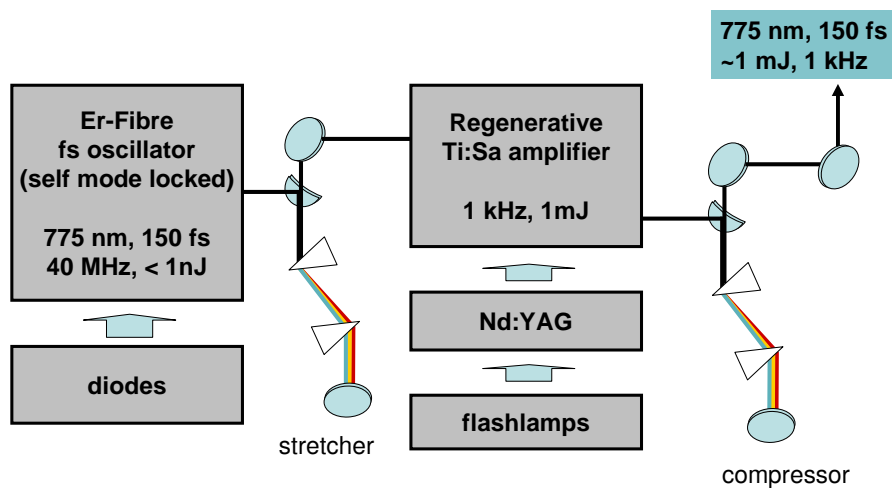


Abbildung 23: Schematischer Aufbau des kommerziellen Kurzzeitlaser-Systems Clark-MXR CPA-2001.

3.6.1 Femtosekunden Er^{3+} -Faser-Oszillator

Im Gegensatz zu Laserpulsen mit minimalen Pulsdauern im Bereich von Nanosekunden, sind Femtosekundenpulse, limitiert durch elektronische Schaltzeiten,

nicht durch externe Modulation der Güte der Laserkavität (Q-switch, *engl. quality switch*) zu erzielen. Stattdessen werden ultraschnelle Laserpulse durch Herstellung eines Phasenbezugs der in der Laserkavität umlaufenden Moden erzielt. Sind alle Moden zu einem Zeitpunkt $t = 0$ in Phase ($\Delta\phi_{ij}(t = 0) = 0$), so überlagern sie sich durch Interferenz zu einem Wellenpaket maximaler Amplitude und minimaler zeitlicher Breite (Pulsdauer). Einen solchen Laser bezeichnet man auch als „moden-“ oder „phasengekoppelt“ (*engl. mode locked*). Modenkopplung kann prinzipiell auf zwei Arten erreicht werden: *aktive*, z. B. durch akusto-optische oder elektro-optische Modulation [72], und *passive* Modenkopplung. Letztere Variante wird i. A. durch intensitätsabhängige Eigenschaften von Komponenten innerhalb der Laserkavität (z. B. sättigbare Absorber, Kerr-Effekt) erzielt [72].

Der Oszillator im CPA-2001 ist ein Er^{3+} -dotierter Faserlaser, der bei einer Wellenlänge von $1,55 \mu\text{m}$ (Pulsenergie $< 10 \text{ nJ}$) mit einer Wiederholrate von 40 MHz emittiert (Abb. 24, [73, 74]). Er wird kontinuierlich durch eine Diode bei einer Zentralwellenlänge von 980 nm (ca. 900 mW) gepumpt, die Einkopplung des Pumplichts in den Faser-Oszillator geschieht durch eine Faser-Zweigeinkopplung (*engl. wavelength-division multiplexing*). Durch selbst-startende additive Modenkopplung (*engl. additive-pulse modelocking*, APM, [75, 76]) wird der Phasenbezug passiv hergestellt. Dazu wird in den Verzögerungsplättchen ($2 \times \lambda/4$) im Laserresonator der Polarisationszustand des Lichts von linear nach elliptisch umgewandelt. Beim darauf folgenden Durchlaufen der Glasfaser wird dieses Ellipsoid durch eine Kombination von nichtlinearer Selbst- und Kreuzphasenmodulation gedreht (*engl. nonlinear polarization rotation*, [77]). Da der Polarisationszustand nach Durchlaufen der Glasfaser nun intensitätsmoduliert ist, kann die Transmission durch den doppelbrechenden Filter und den Isolator (der einen unidirektionalen Betrieb sicherstellt) durch justieren der $\lambda/4$ - und $\lambda/2$ -Plättchen auf die (wieder linear polarisierten) gekoppelten Moden im zentralen Teil des Spektrums beschränkt werden. Die nicht gekoppelten Moden werden dabei eliminiert. Über den Polarisations-

strahlteiler kann ein Teil des Lichts ausgekoppelt und nach zeitlicher Kompression in einem nicht-linearen Kristall (Lithiumniobat, LiNbO_3) frequenzverdoppelt (775 nm, < 1 nJ, Vgl. Abschnitt 3.6.3) werden.

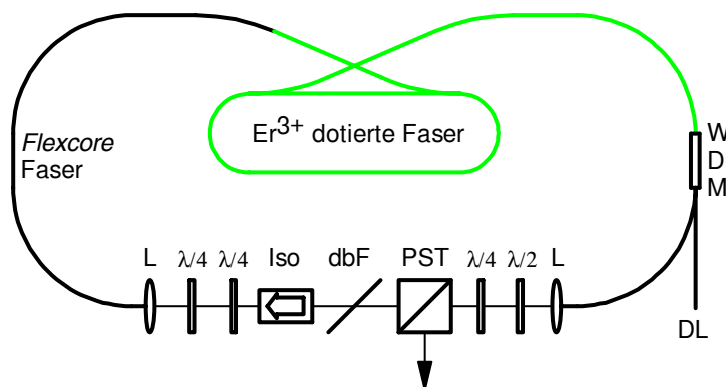


Abbildung 24: Er^{3+} -dotierter Faserlaser als passiv modengekoppelter Oszillator im CPA-2001 (nach [71]). DL: Dioden-Laser, WDM: *wavelength-division multiplex*-Einkopplung, L: Linse, Iso: optischer Isolator, dbF: doppel-brechender Filter, PST: Polarisations-Strahlteiler zur Auskopp- lung.

3.6.2 Regenerativer Verstärker (RGA)

Zur effizienten Durchführung spektroskopischer Messungen in der Gasphase sind die im Oszillator erzeugten Laserpulse von zu geringer Intensität (< 1 nJ), wes- halb eine anschließende Verstärkung notwendig ist. Im Clark-MXR CPA-2001 geschieht dies mit Hilfe eines regenerativen Verstärkersystems mit einem Ti^{3+} - dotierten Saphir-Kristall (Ti:Sa) als aktivem Medium. Um die Spitzenintensitäten auch während der Verstärkung unterhalb der Zerstörschwelle von Ti:Sa zu halten, ist eine zeitliche Aufweitung der Seedpulse vor dem eigentlichen Verstärkungsvor- gang nötig. Da die Puls-Verbreiterung unter Erhaltung der spektralen Komponen- ten nur durch die zeitliche Modulation der momentanen Frequenz möglich ist,

wird dieses Verfahren als *chirped pulse amplification* (CPA) bezeichnet [78–80]. Die verbreiterten Pulse werden durch Schalten der Pockelszelle mit einer Wiederholrate von etwa 1 kHz in den RGA eingekoppelt und dort mehrmals durch den mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser ($\lambda_{\text{SH}} = 532 \text{ nm}$, $< 25 \text{ mJ}$, Blitzlampen-gepumpte Z-Konfiguration) gepumpten Ti:Sa Kristall reflektiert. Während der typischerweise 4-5 Durchläufe durch den Kristall erreichen dabei die Pulse eine Sättigung, worauf sie durch erneutes Schalten der Pockelszelle aus dem RGA ausgekoppelt werden. Zuletzt werden die verstärkten aber geschirpten (also zeitlich verbreiterten) Pulse im Gitterkompressor auf eine Dauer von etwa 150 fs (FWHM, sech^2) komprimiert. Die maximale Intensität am Ausgang beträgt 1 mJ bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 775 \text{ nm}$.

3.6.3 Frequenzkonversion in nicht-linearen Medien

Die Einwirkung von Strahlung auf Materie induziert in ihr eine zeitabhängige Polarisation:

$$\mathbf{P}/\epsilon_0 = \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} : \mathbf{E}^2(t) + \dots \quad (3.18)$$

Wie man leicht sieht, folgt dabei der zeitlich veränderliche Anteil der Polarisation zweiter Ordnung in der Dipolnäherung der doppelten Frequenz des anregenden Feldes

$$\mathbf{P}^{(2)}/\epsilon_0 = \chi^{(2)} : \mathbf{E}^2(t) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}_0^2 \sin^2(\omega t) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}_0^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{\cos(2\omega t)}{2} \right) \quad (3.19)$$

welche wiederum als Erreger dipolarer Strahlung dieser Frequenz betrachtet werden kann. Die Suszeptibilität zweiter Ordnung ist ein Tensor dritter Stufe, der in Materialien ohne Inversionszentrum endliche Werte annimmt, welche daher zur Frequenzverdopplung (*engl. second harmonic generation*, SHG) eingesetzt werden können [72, 81].

Damit sich die an verschiedenen Punkten im nicht-linearen Medium emittierten zweiten Harmonischen nicht durch destruktive Interferenz gegenseitig auslö-

schen, müssen sie weiterhin an die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Erregerstrahlung (Fundamentale) adaptiert sein, was als Phasenanpassung bezeichnet wird. Da alle Medien Dispersion zeigen, und damit i.A. $n(\omega) \neq n(2\omega)$, werden im Labor zur Frequenzkonversion praktisch ausschließlich doppelbrechende Kristalle verwendet. Durch geeignete Wahl der Orientierung der Strahlachse des einfallenden Lichtes relativ zur optischen Achse des aktiven Mediums lässt sich so die Phasenanpassungsbedingung erfüllen. Da bei der SHG neben der Energie

$$\hbar\omega_i + \hbar\omega_i = \hbar\omega_f \quad (3.20)$$

auch der Impuls erhalten bleiben muss, folgt aus der Summe der Wellenvektoren

$$\mathbf{k}_i + \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f \quad (3.21)$$

die relative Orientierung der auslaufenden zur einfallenden Lichtwelle.

Mit dem zur Frequenzverdopplung der Fundamentalen (775 nm, 150 fs, max. 450 μ J) eingesetzten doppelbrechenden Kristall aus β -Barium-Borat (BaB_2O_4 , im Folgenden mit BBO abgekürzt) von 200 – 5000 μ m Dicke können bei einem Phasenanpassungswinkel von $30,2^\circ$ (Typ I, [82]) maximale Konversionseffizienzen von $\Phi = 0,5$ erreicht werden.

In einem zur SHG analogen Prozess (Summenfrequenz-Mischen, SFG [72]) kann in BBO (Typ I, Phasenanpassung $46,3^\circ$ [82]) weiterhin ein Photon der Fundamentalen mit einem Photon der zweiten Harmonischen zu 258 nm Strahlung konvertiert werden.

3.6.4 Nicht-kollinearer optisch parametrischer Verstärker (NOPA)

Durchstimmbare Kurzzeitpulse zur Anregung im optischen Bereich ($\lambda = 450 \dots 700$ nm und $870 \dots 1600$ nm) können zuletzt durch optisch parametrische Verstärkung (OPA) in einer zweistufigen nicht-kollinear gepumpten Konfiguration nach Riedle *et al.* (Abb. 25) erzeugt werden [83–85].

Ebenso wie die SHG (Vgl. Abschnitt 3.6.3) ist die OPA ein Prozess zweiter Ordnung. Treffen in einem nichtlinearen Kristall ($\chi^{(2)} \neq 0$) intensive kurzwellige Strahlung (ω_1 , „Pump“) und schwache langwellige Strahlung (ω_2 , „Seed“) aufeinander, so wird die Seedstrahlung verstärkt, indem aus einem Pump-Photon zwei Photonen mit den Frequenzen ω_2 und $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ erzeugt werden. Durch die Orientierung der Wellenvektoren \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 ergibt sich die Richtung der emittierten ω_3 Strahlung:

$$\mathbf{k}_3 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 \quad (3.22)$$

Auch bei der OPA müssen die Phasenanpassungsbedingungen (d. h. identische Phasengeschwindigkeiten der verschiedenen Frequenzen in den jeweiligen Ausbreitungsrichtungen im Kristall) erfüllt sein, da sonst destruktive Interferenz auftritt. Aufgrund von Dispersion ist im Allgemeinen jedoch durch Einstellen der Phasenanpassung in einem doppelbrechenden Kristall noch nicht sichergestellt, dass auch die Gruppengeschwindigkeiten der einzelnen Wellenpakete identisch sind — es tritt eine zeitliche Verbreiterung des verstärkten Pulses auf. Wie Gale *et al.* zeigen konnten [86], lässt sich dieser Effekt vermeiden, wenn der Winkel ϑ zwischen Pump- und Seedstrahl so eingestellt wird, dass die Gruppengeschwindigkeiten von Signal (um ω_2) und Idler (um ω_3) identisch werden. Dies ist aber gleichbedeutend mit der Optimierung der Phasenanpassung für einen breiten Spektralbereich, der nun *gleichzeitig* verstärkt werden kann. Die so erzeugten Pulse können daher durch Korrektur des Phasenbezugs auf Pulsdauern von weniger als 30 fs komprimiert werden.

Als Seed-Strahl wird im NOPA ein Weißlichtkontinuum verwendet, das durch Fokussierung eines geringen Teils der Pump-Strahlung (775 nm, ca. 1 μ J) in ein dünnes Saphir-Plättchen (Dicke 0,5 mm bzw. 1,0 mm) erzeugt wird [87]. Die hohe Intensität im Fokus führt aufgrund von Selbstphasenmodulation und -fokussierung sowie Prozessen höherer Ordnung zu einer spektralen Verbreiterung. Dabei werden dem Puls Anteile von ca. 300 nm bis 1000 nm beigemischt, die jedoch noch

von wesentlich geringerer Intensität sind, als die erzeugende 775 nm Strahlung. Außerdem ist dem Weißlicht ein stark positiver *chirp* aufgeprägt, d. h. die momentane Wellenlänge verschiebt sich im Verlauf des Pulses zu kleineren Werten. Dieses Weißlicht wird in der ersten Verstärkerstufe schwach in einen BBO-Kristall (Dicke 1 mm) fokussiert und dort zeitlich und räumlich mit der frequenzverdoppelten Pumpstrahlung (388 nm, max. 20 μJ , schwach fokussiert) überlagert, wodurch es zur parametrischen Verstärkung kommt. Der Winkel zwischen Pump- und Seedstrahl beträgt dabei $\vartheta = 2^\circ \dots 4^\circ$. Erneutes schwaches fokussieren der vorverstärkten Seedstrahlung in einen zweiten BBO-Kristall (Dicke 2 mm) und Überlagerung mit der ebenfalls schwach fokussierten Pumpstrahlung (388 nm, max. 55 μJ) ergibt dabei im sichtbaren Spektral-Bereich durchstimmbare Pulse von bis zu 20 μJ Energie. Aufgrund des *chirps* des Weißlichtkontinuums und weiterer Verbreiterung durch Dispersion in den transmissiven Optiken sind die NOPA-Pulse zeitlich aufgeweitet. Durch anschließende Komprimierung in einem Prismenkompressor [88] aus zwei SF11-Prismen (Abstand 15 \dots 20 cm) kann ihre Dauer auf < 30 fs reduziert werden.

3.6.5 Optische Aufbauten

Die relative Verzögerung der beiden Laserpulse bei Anregungs/Abfrage-Experimenten („Pump/Probe“) wird durch mechanische Variation einer der beiden optischen Wege realisiert (Abb. 27). Zur Durchführung von Messungen mit Anregung durch die Fundamentale des CPA-2001 (775 nm) und Abfrage durch die zweite Harmonische (388 nm) wird die Fundamentale teilweise in einem nichtlinearen Kristall (100 μm BBO) frequenzverdoppelt. Die Verdopplungseffizienz kann dabei durch Variation der Phasenanpassung (Verkipfung des Kristalls) kontinuierlich variiert werden. Während die Fundamentale durch einen sich anschließenden dichroitischen Spiegel transmittiert wird, wird die zweite Harmonische auf zwei Spiegel reflektiert, die auf einer Linearverschiebeeinheit (Nanomover, Melles Griot) mon-

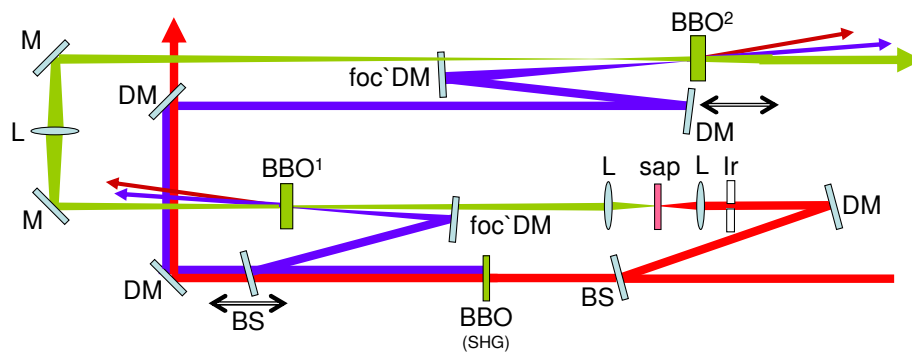


Abbildung 25: Optischer Aufbau des zweistufigen NOPA zur Erzeugung durchstimmbarer Kurzzeitpulse im Wellenlängenbereich von $\lambda = 450 \dots 700 \text{ nm}$ und $\lambda = 870 \dots 1600 \text{ nm}$ aus 775 nm Strahlung (BS: Strahlteiler, sap: Saphir-Scheibe, M: Silber-Spiegel, DM: dichroitischer Spiegel, foc`DM: konkaver dichroitischer Spiegel, L: Linse, BBO: nicht-linearer β -Barium-Borat Kristall).

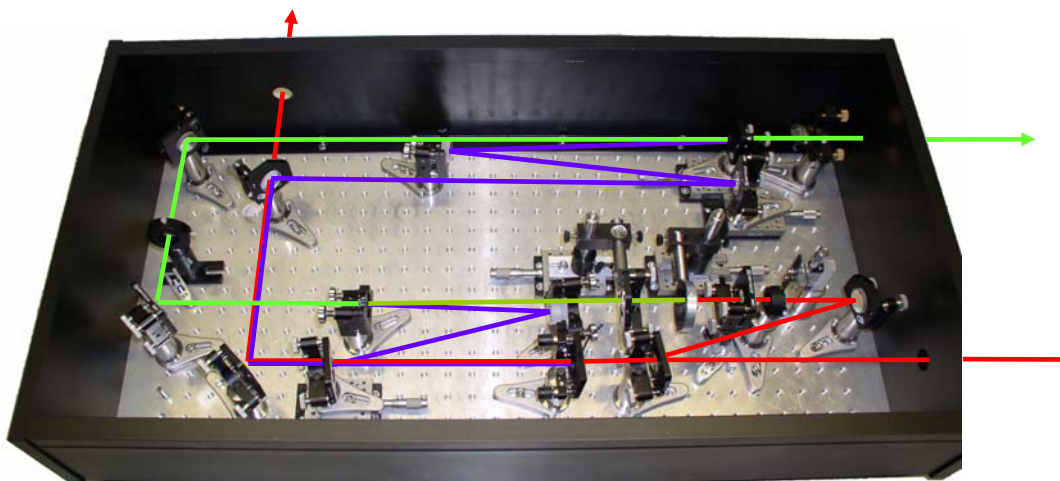


Abbildung 26: Fotografie des zweistufigen NOPA.

tiert sind. Durch Bewegung dieser beiden Spiegel lässt sich so der optische Weg für die 388 nm Strahlung relativ zur 775 nm Strahlung mit einer mechanischen Genauigkeit von 50 nm ($\cong 2 \times 167$ as) verändern, ohne die Achse des reflektierten Probe-Strahls zu verändern. Nach Rekombination in einem weiteren dichroitischen Spiegel werden die beiden Strahlen kollinear durch ein CaF_2 -Fenster (Edmund Optics, Dicke 5 mm) in das Photoelektronenspektrometer eingekoppelt.

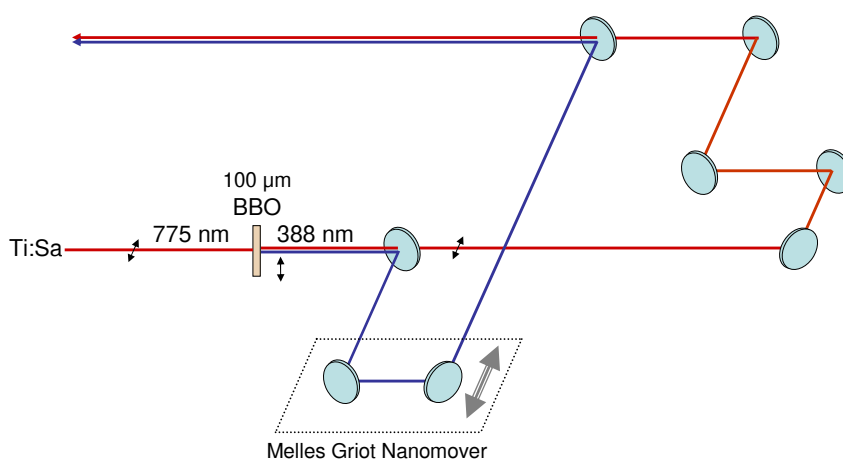


Abbildung 27: Optischer Aufbau zur Pump/Probe-Spektroskopie mit 775 nm/388 nm Licht. Die Zeitverzögerung ist Computer-gesteuert mit Hilfe der Linearverschiebeeinheit (Nanomover, Melles Griot) einstellbar.

Zur Anregung mit durchstimmbarer Strahlung aus dem NOPA wird ein ähnlicher Aufbau verwendet. Restliche Intensität der im Verdopplungsprozess nicht konvertierten Fundamentalwellenlänge wird über dichroitische Spiegel aus dem NOPA ausgekoppelt (Vgl. Abb. 25 und 26). Nach der sich anschließenden Frequenzverdopplung findet ebenfalls eine variable mechanische Verzögerung statt, bevor Pump- und Probe-Strahl wieder in einem dichroitischen Spiegel kollinear rekombiniert werden.

3.6.6 Charakterisierung

Die experimentelle Zeitauflösung kann analog zur Photoelektronenspektroskopie in einem Pump-/Probe-Aufbau bestimmt werden. Dazu wird die Effizienz des Summenfrequenz-Mischprozesses (*up-conversion*) der beiden Laserpulse in BBO als Funktion der relativen Zeitverzögerung Δt bestimmt (Abb. 28). Wie in Abbildung 27 wird ein Teil der Fundamentalwellen frequenzverdoppelt, die beiden Wellenlängen werden durch einen dichroitischen Spiegel separiert und über die Linearverschiebeeinheit zeitlich relativ zueinander verschoben. Da die horizontale Polarisation des Pumpstrahls bei der Frequenzverdopplung um 90° gedreht wird, zur Summenfrequenzmischung im BBO-Kristall (Typ I) aber parallele Polarisation notwendig ist, wird die Drehung in einem $\lambda/2$ -Plättchen rückgängig gemacht. Nach Rekombination durch einen dichroitischen Spiegel werden Anteile beider Laserpulse in $100\ \mu\text{m}$ BBO zu Strahlung von $258\ \text{nm}$ Wellenlänge gemischt. Dieses Licht wird erneut durch zwei dichroitische Spiegel von der erzeugenden Strahlung abgetrennt und die Intensität $I_{258\ \text{nm}}(\Delta t)$ mit Hilfe einer schnellen UV-Photodiode (GaP, Laser Components) gemessen. Das Signal ist dabei proportional zur Faltung der zeitlichen Einhüllenden von sowohl Pump- als auch Probe-Puls.

$$I_{258\ \text{nm}}(\Delta t) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{388\ \text{nm}}(t) \times I_{775\ \text{nm}}(t - \Delta t) dt \quad (3.23)$$

Um das Signal-zu-Rauschen Verhältnis der Kreuzkorrelationsmessung zu verbessern, können die Amplituden der beiden Erzeugenden durch Variation der Phasenanpassungsbedingungen im ersten Verdopplungsschritt, sowie durch Abschwächung mit einem kontinuierlich veränderlichen Filter eingestellt werden. Abbildung 29 (links) zeigt die Abhängigkeit des Kreuzkorrelationssignals von der Verzögerungszeit *ohne* das in Abbildung 28 dargestellte CaF_2 -Fenster. Die volle Halbwertsbreite der angepassten Gauß-Funktion ($R^2 = 0,9988$) beträgt $\tau = 258\ \text{fs}$ (FWHM). Nach Einfügen des Fensters (Dicke $5\ \text{mm}$) in den Strahlengang um eine

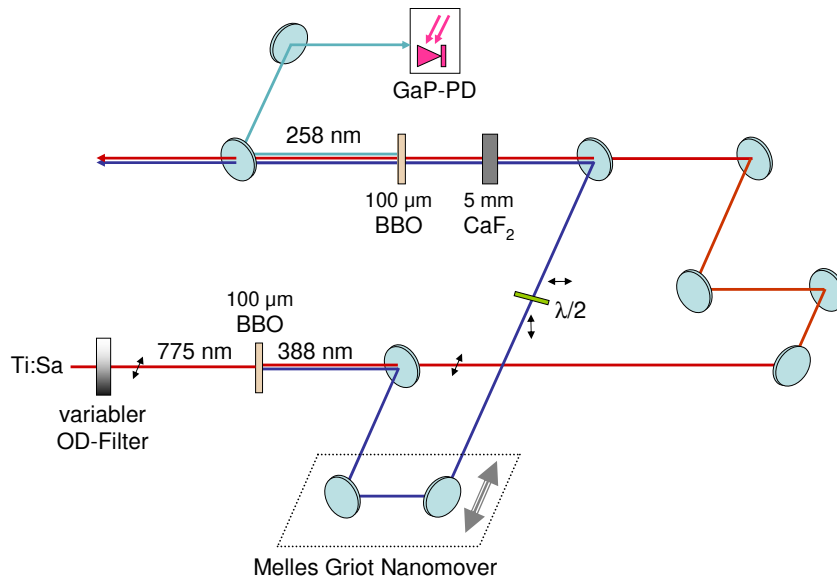


Abbildung 28: Optischer Aufbau zur Bestimmung der experimentellen Zeitauflösung (Kreuzkorrelation) für die Pump/Probe-Spektroskopie mit 775 nm/388 nm.

etwaige Verbreiterung der experimentellen Funktion durch Gruppenlaufzeitunterschiede der einzelnen Pulse zu berücksichtigen, ergibt die Messung eine innerhalb des statistischen Fehlers identische Breite von $\tau = 251$ fs (Gauß, $R^2 = 0,9978$, Abb. 29 rechts). Während dieser Effekt also vernachlässigbar ist, wird allerdings aufgrund der Dispersion im Fenster und der daraus resultierenden unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen der relative Nullpunkt um etwa 2 ps verschoben (nicht in Abb. 29 dargestellt). Wird zur Anpassung statt des Gauß-Profiles die sech^2 -Funktion verwendet, ergeben sich jeweils rund 10 fs kleinere Halbwertsbreiten.

Eine Bestimmung der Kreuzkorrelation durch Messung der Intensität von *above threshold detachment* (ATD, durch $(388 \text{ nm} + 775 \text{ nm})$ Photonen) mit dem Pho-

toelektronenspektrometer ergibt einen ähnlichen Wert für die Zeitauflösung, aufgrund der größeren experimentelle Schwierigkeiten allerdings mit einem größeren Fehlerintervall.

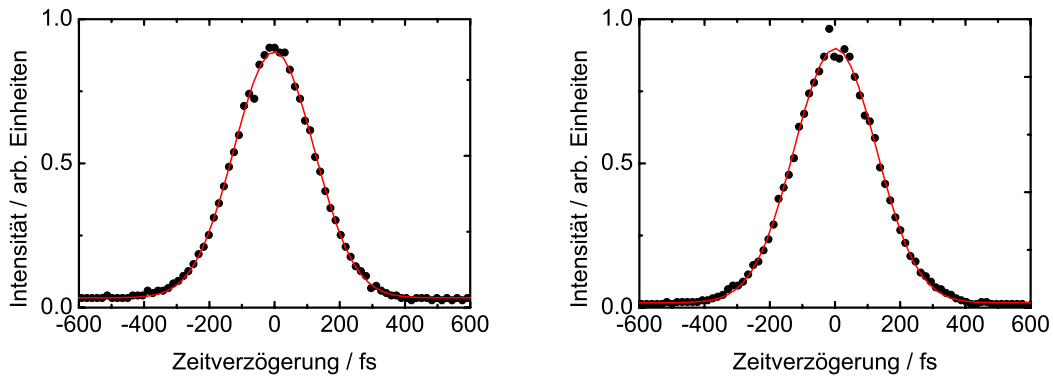


Abbildung 29: *links:* Kreuzkorrelationssignal zwischen Pump- (775 nm) und Probe-Strahl (388 nm) zur Bestimmung der experimentellen Zeitauflösung. *rechts:* Die zusätzliche Verbreiterung der Kreuzkorrelation durch Dispersion im CaF₂-Fenster vor dem BBO-Kristall ist vernachlässigbar (Vgl. Abb. 28).

3.7 Zeitgebung

Die zeitliche Steuerung des Kurzzeit-Photoelektronenspektroskopie-Experiments ist an das Trigger-Signal (Abb. 30, „Master“) gekoppelt, das vom Laser-System zeitgleich mit der Auskopplung des Lichtpulses aus dem regenerativen Verstärker ausgegeben wird. Es wird zur Aktivierung des ersten Zeitgebers verwendet („ZG 1“, Stanford Research System SRS, DG 535), der die Hochspannungsschalter des Flugzeitmassenspektrometers und zeitgleich das Oszilloskop zur Aufnahme der Massenspektren aktiviert. Rund 20 μ s vorher wird die Ionenfalle geöffnet (Vgl. Abschnitt 3.1.2), so dass die gespeicherten Ionen in die Abzugsoptik extrahiert werden. Mit Beginn der Aufnahme der Massenspektren wird auch Zeitgeber 2

(SRS, DG 535) getriggert, der nach etwa $95 \mu\text{s}$ die gepulste Hochspannung zur Speisung der Abbremsoptik schaltet. (Die konkreten Werte sind eine Funktion des Masse-zu-Ladungsverhältnisses m/z der zu untersuchenden Ionen. Die Angaben entsprechen typischen Werten für Ionen mit $m/z \approx 720 \text{ amu}$) Bei Verwendung des Massefilters kann dieser, referenziert auf den Startzeitpunkt des massenspektroskopischen Experiments, ebenfalls durch Zeitgeber 2 ausgelöst werden. Das Start-Signal zur Messung der Elektronenflugzeit in der magnetischen Flasche an den Multikanalzähler („P7886e“) wird zeitgleich mit dem Master-Trigger ausgelöst. Da die Wiederholrate des Experiments konstant ist, kann die massenspektroskopische Präparation der Ionen zeitlich auf einen Laserpuls bezogen durchgeführt werden, die anschließende photoelektronenspektroskopische Untersuchung erfolgt hingegen mit dem „nächsten“ Laserpuls.

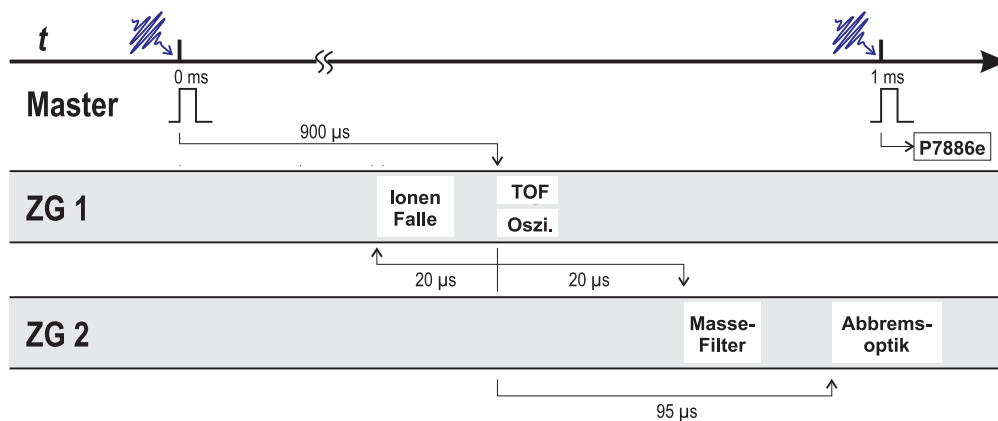


Abbildung 30: Zeitliche Kontrolle des Photoelektronenspektroskopie-Experiments bei Verwendung des Clark-MXR CPA-2001 als Master-Oszillator (ZG: Zeitgeber). Die Wiederholrate des experimentellen Zyklus' beträgt ca. 1 kHz.

3.8 Automatisierung

Zur automatisierten Aufnahme von Pump/Probe-Photoelektronenspektren mit variabler Verzögerung zwischen dem Anregungs- und dem Abfrage-Laserpuls wurde ein Messprogramm mit Hilfe des graphischen Programmiersystems LabView (National Instruments, Version 7.1) erstellt. Nach manueller Optimierung des Ionensignals und der Zeitgebung der Hochspannungs-Ionenabbremsoptik, sowie der Einstellung der optimalen zeitlichen und räumlichen Überlappung von abgebremstem Ionenpaket und Laserpulsen, kann es verwendet werden, um die weitere Aufnahme der Photoelektronenspektren weitgehend selbständig zu übernehmen.

Nach Eingabe des gewünschten Zeitrahmens der Verzögerungszeiten der beiden Lichtpulse relativ zueinander, startet das Programm die Akquisition der Elektronenspektren über die Datenerfassungskarte (FAST 7886e) im Mess-PC. Nach einem ebenfalls einstellbaren Zeitintervall (von typischerweise etwa zwei Minuten) stoppt das LabView-Skript die Aufnahme der Elektronenspektren, unterbricht die über den GPIB-Bus ferngesteuerte HV-Spannungsversorgung der Abbremsoptik (Bertan, Serie 225) und misst die Intensität des (jetzt nicht mehr abgebremsten) Ionensignals am Oszilloskop zum Zweck der späteren Normierung. Anschließend wird die Aufnahme der Elektronenspektren fortgesetzt und die Bestimmung der Ionenintensität nach der vorgegebenen Zeit sequentiell so lange wiederholt, bis die endgültige Messdauer (von üblicherweise 5 bis 30 Minuten) für das Photoelektronenspektrum erreicht ist. Zuletzt wird das Spektrum auf Festplatte geschrieben, sowie der Mittelwert und die Standardabweichung der Amplitude des Ionensignals zusammen mit der aktuellen Pump/Probe-Verzögerungszeit und dem Dateinamen des Elektronenspektrums in einer Log-Datei festgehalten. Nach Einstellung der neuen Pump/Probe-Verzögerungszeit über Ansteuerung der Verschiebeeinheit (Nanomover, Melles Griot) über die serielle Schnittstelle wird die Aufnahme der Photoelektronenspektren nach der oben beschriebenen Methode so lange wiederholt, bis die maximale Pump/Probe-Verzögerung erreicht wurde.

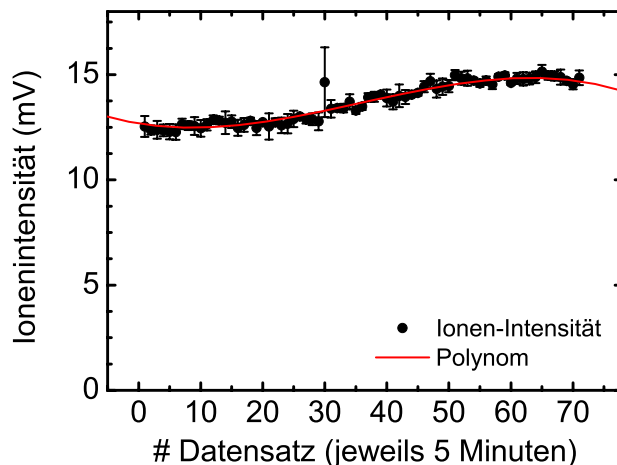


Abbildung 31: Automatisiert gemessene Ionenintensität einer insgesamt rund vierstündigen Messung, wobei die einzelnen Datenpunkte einer jeweils 5-minütigen Akkumulation entsprechen. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen der Varianz der Intensität innerhalb dieses Zeitintervalls.

Abbildung 31 zeigt die so erfasste Ionen-Intensität über den Zeitraum einer gesamten Pump/Probe-Messung. Die einzelnen Datenpunkte entsprechen der Standardabweichung des in vier Einzelmessungen erfassten Ionensignals für eine gegebene Anregungs/Abfrage-Verzögerungszeit. Daraus lässt sich eine mittlere relative Schwankung des Ionensignals $\Delta I/I$ von $\sim 3\%$ bestimmen. Die rote Linie ist die Anpassung eines Polynoms dritter Ordnung und dient nur der Führung des Auges.

Über ein weiteres Programm kann die Log-Datei später automatisiert extrahiert und eine Normierung der einzelnen Photoelektronenspektren auf die zur Messzeit verfügbare mittlere Ionenintensität durchgeführt werden.

3.9 Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Photoelektronenspektrometers werden idealerweise Linien atomarer Übergänge verwendet, da einerseits nicht das Problem der Identifizierung

einzelner Schwingungsübergänge auftritt und andererseits die atomaren Elektronenaffinitäten (z. B. aus Photodetachment-Messungen, [89, 90]) und Anregungsenergien (Spin-Bahn-Kopplungskonstanten [91]) sehr präzise bekannt sind.

	Elektronenaffinität / eV ($^2\text{P}_{3/2} \leftarrow ^1\text{S}_0$)	Spin-Bahn-Kopplung / cm^{-1} $J(3/2) \rightarrow J'(1/2)$
Chlor	3,612 724(27)	882,35
Brom	3,363 588 0(20)	3 685,24
Iod	3,059 038(10)	7 603,15

Tabelle 1: Elektronenaffinitäten (entnommen aus [90]) und Spin-Bahn-Kopplungskonstanten (im neutralen Atom, entnommen aus [91]) einiger Halogene.

Mit Hilfe der Elektronenstoßionierungs-Quelle (Vgl. Abschnitt 3.2) können aus halogeniertem Methan (CHCl_3 , CH_2Br_2 , CH_3I) intensive Halogenid-Ionenstrahlen erzeugt werden, die mit den verfügbaren Lasern (Vgl. Abschnitt 3.6) zur Erzeugung von Elektronen mit kinetischen Energien zwischen 140 meV und 3,38 eV eingesetzt werden (Vgl. Abb. 32).

Die kinetische Energie lässt sich aus der Flugzeit t im Photoelektronenspektrometer (Driftstrecke l) einfach berechnen

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \frac{m_e l^2}{t^2} \quad (3.24)$$

Als relevante Fehlerquellen kommen in Frage:

- Fehler bei der Bestimmung der Driftstrecke ($\Delta l = l - l'$),
- elektrische Felder innerhalb des Photoelektronenspektrometers (die durch sog. „Kontakt-Potentiale“ hervorgerufen werden, E_0),

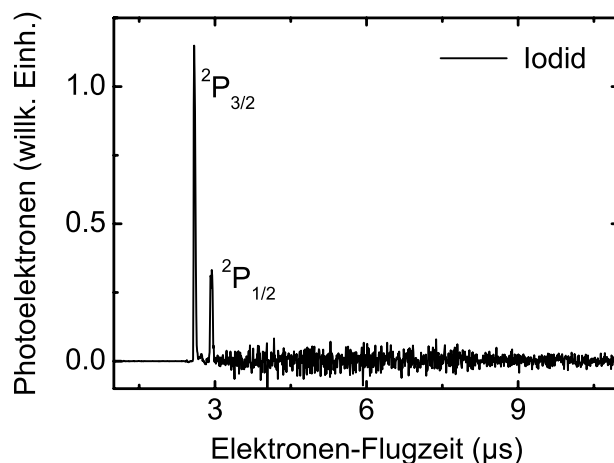


Abbildung 32: Untergrundkorrigiertes Photoelektronenspektrum von Iodid-Anionen bei einer Detachmentwellenlänge von $\lambda = 193$ nm (ArF-Excimer Laser) zur Kalibrierung des Spektrometers.

- Ungenauigkeit in der Bestimmung des Zeit-Nullpunkts (insbesondere durch elektronische Schaltzeiten und Signallaufzeiten, $\Delta t = t - t_0$) und ein konstantes zeitliches Offset zwischen dem Trigger-Puls zur Akquisition der Photoelektronen Ankunftszeitverteilung und der tatsächlichen Auskopplung des Lichtpulses aus dem regenerativen Verstärkersystem, sowie eine
- Abweichung der tatsächlichen Driftzeit vom „freien“ Wert durch die Anwesenheit der magnetischen Flasche.

Um diese (kleinen) Fehler zu berücksichtigen, wird die Gleichung zur Kalibrierung des Spektrometers zu folgender Form erweitert

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \frac{m_e (l + l')^2}{(t - t_0)^2} + E_0 = \frac{B}{(t - t_0)^2} + E_0 \quad (3.25)$$

Die Parameter B , t_0 und E_0 werden durch Anpassung der Gleichung (3.25) an experimentell ermittelte Ankunftszeiten regelmäßig bestimmt. Der Vergleich der mit diesen Parametern kalibrierten Photoelektronenspektren von PtBr_4^{2-} ergibt

auch für höhere kinetische Energien (verifiziert bis $E_{\text{kin}} = 6,2 \text{ eV}$) eine gute Übereinstimmung mit publizierten Spektren [92, 93].

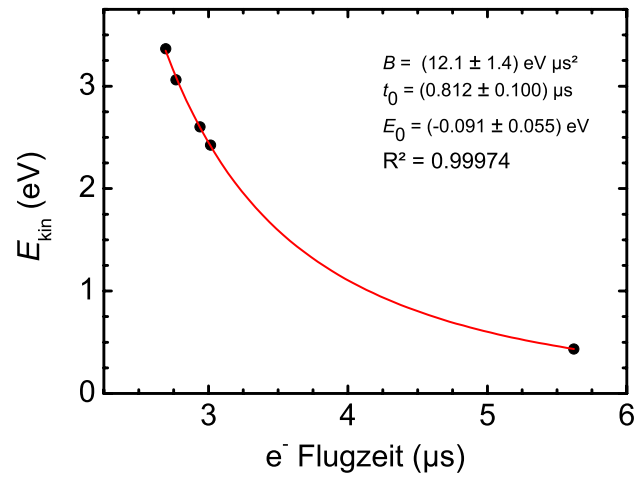


Abbildung 33: Anpassung von Gleichung (3.25) an experimentell ermittelte Elektronen-Ankunftszeiten zur Bestimmung der Parameter B , t_0 und E_0 .

4 Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie an einfach negativ geladenen Fullerenionen C_{60}^-

Seit der Entdeckung des Buckminster-Fullerens durch Kroto, Curl und Smalley im Jahr 1985 [94] und der Isolierung makroskopischer Mengen fünf Jahre später durch Krätschmer und Huffman [95], hat eine rasante Entwicklung in der experimentellen Untersuchung dieser Substanz eingesetzt, und das Buckminster-Fulleren C_{60} zu einem der wohl am besten charakterisiertesten Moleküle gemacht. Dabei ist der Fokus längst von astrophysikalischen Fragestellungen [96–98] gewichen und hat sich zu einem breiten allgemeinen experimentellen und theoretischen Interesse gewandelt. Die Ursachen hierfür sind vielfältig. Alleine die außergewöhnliche runde, fußballartige Geometrie hat zu einer Vielzahl von Vorschlägen praktischer Anwendungen geführt, die oftmals auf die Adaptierung bekannter struktureller Eigenschaften aus dem makro- und mesoskopischen in den Nanometer-Maßstab [99–101] hin zielen („Nanotechnologie“). Den Anstoß zu einer weit größeren Anzahl von sowohl experimentellen als auch theoretischen Arbeiten hat aber die außergewöhnliche elektronische Struktur gegeben, der die hohe Symmetrie des Moleküls zu Grunde liegt. Diese Untersuchungen haben einerseits zu einem tieferen allgemeinen theoretischen Verständnis großer Moleküle und zur Verbesserungen der Methoden zur Beschreibung derselben geführt (z. B. [102]). Andererseits erlaubt aber gerade die exzellente Charakterisierung der geometrischen und insbesondere der elektronischen Eigenschaften der Fullerene, Vorschläge zu einem immer breiteren Einsatz in der Entwicklung neuartiger Materialien [103, 104] sowie in Nano-Elektronik und Optoelektronik [105–107].

4.1 Kurzzeit-Spektroskopie an Fullerenen

Die *zeitaufgelöste* Spektroskopie an Fullerenen erlaubt Experimente zur Vertiefung des Verständnisses der Dynamik von Ladungs- und Energietransfer in großen

Molekülen. Dies ist einerseits von fundamentalem Interesse, aber auch ein wichtiger Beitrag zur Beschreibung von Prozessen, wie sie beispielsweise in Fullerenbasierten *single molecule devices* von Relevanz sein können. Dies hat in den letzten 15 Jahren zu einer breit gefächerten Vielfalt an Experimenten an Fullerenen in den verschiedensten Umgebungen geführt. Ultimatives Limit bei der Charakterisierung der *intrinsischen* Eigenschaften der Fullerene ist jedoch die Untersuchung der isolierten Moleküle in der Gasphase, da hier Einflüsse von Nachbarmolekülen auf die Relaxationsdynamiken und -pfade, sowie konkurrierende Prozesse, die zur Zerstörung der Probe führen (photoinduzierte chemische Reaktionen mit der Umgebung, Polymerisation, etc.), ausgeschlossen werden können.

In der Literatur finden sich bisher ausschließlich zeitaufgelöste Messungen an *neutralen* Fullerenen. Dabei kommen sowohl Untersuchungen der transienten Absorption, als auch der zeitaufgelösten Fluoreszenz in Lösung [108, 109] und an isoliertem C_{60} in der Edelgas-Matrix [110, 111, 109] übereinstimmend zum Schluss, dass die Relaxation der S_3 - und S_2 -Zustände in den tiefsten elektronisch angeregten Singulett-Zustand S_1 auf einer Zeitskala von rund 50 ps durch innere Konversion (*internal conversion*, IC) abläuft. Einstimmigkeit herrscht auch über die Lebensdauer des S_1 -Zustands, die im Bereich von $\tau = 1, 2 \dots 1, 4$ ns angegeben wird, und die durch effizientes *intersystem crossing* (ISC) in das Triplett-Band limitiert ist. Weiter finden sich in der Literatur Messungen der transienten Absorption [112] und Lumineszenz [113] von Fulleren-Filmen. Die Interpretation dieser Spektren beschränkt sich allerdings auf die Angabe von charakteristischen Zeitskalen, dezidierte Angaben von Lebensdauern konkreter Zustände werden nicht gemacht. Auf die experimentellen Probleme, die aus der photoinduzierten Zersetzung bei der Spektroskopie an Filmen resultieren, wird in [114, 115] näher eingegangen.

Die Möglichkeiten zu zeitaufgelösten Messungen in der Gasphase sind dagegen beschränkt, da Absorptionsmessungen aufgrund der geringen Zielmoleküldichten nicht möglich sind, und i. d. R. Elektronenemission oder Fragmentation (von Io-

nen) als Sensor der Dynamik herangezogen werden müssen. Als Ein-Photonen-Prozesse (im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich) stehen diese Kanäle aber den neutralen Fullerenen bei Raumtemperatur nicht offen, so dass zum jetzigen Zeitpunkt lediglich die Ergebnisse eines einzigen Ultrakurzzeit Pump/Probe-Experiments an C_{60} in der Gasphase publiziert wurden [116, 117]. Dabei wird in einem Ein-Photonen-Prozess ($\lambda = 400$ nm) der elektronische Dipol-Übergang h_u (HOMO) $\rightarrow t_{1g}$ (LUMO + 1) in heißem C_{60} angeregt ($T = 770$ K), und nach einer veränderlichen Pump/Probe-Verzögerungszeit mit Hilfe eines intensiven Pulses im nahen IR (800 nm) ionisiert. Drei NIR-Photonen führen dabei zur Population verschiedener Rydberg-Zustände, die darauf hin durch ein viertes Photon aus dem selben Laserpuls ins Vakuum angeregt werden. Wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist, dass zur Population der Rydberg-Zustände dem Fulleren-Käfig thermische Energie entnommen werden muss, um die Gesamtenergiebilanz auszugleichen. Bei Verwendung von kaltem C_{60} sind keine Rydberg-Zustände im Photoelektronenspektrum zu beobachten. Ferner wird in [116] der Schluss gezogen, dass die Lebensdauer des durch den (blauen) Pump-Puls angeregten t_{1g} -Einteilchen-Zustands (LUMO + 1) mindestens mehrere Pikosekunden betragen muss. Als potentieller Relaxationskanal wird eine Kopplung an den t_{1u} -Zustand (LUMO) durch innere Konversion vorgeschlagen.

Einen weiteren indirekten Hinweis auf die Zeitskala der Kopplung der Bewegung von Elektronen und Kernen in isoliertem C_{60} liefern Photoelektronen- und Fragmentations-Massenspektren, die auf Multiphotonen-Prozessen basieren, die durch intensive kurze Laserpulse verschiedener zeitlicher Breite hervorgerufen werden. In [118–120] wird beschrieben, dass die Bestrahlung sublimierter Fullerene mit Pulsen von 25 fs Länge ($\lambda = 790$ nm) bei einer Energiedichte von 20 J/cm² zu einer sequentiellen Elektronenemission bis C_{60}^{5+} führt. Eine Fragmentation der monokationischen Fullerene ist dabei nicht zu beobachten, die höher geladenen Molekülionen zeigen lediglich ein schwach ausgeprägtes Abdampfen neutraler Kohlenstoff-

Dimere. Im Gegensatz dazu führt die Verwendung von 5 ps Laserpulsen der gleichen Energiedichte zu einer erheblich stärkeren Fragmentation auch des Monokations bis C_{40}^+ , ebenfalls durch Evaporation neutraler C_2 -Einheiten. Aus diesen Messungen lassen sich untere und obere Schranken der Zeitskala der elektronischen Relaxation durch Elektron/Phonon-Kopplung von 25 fs bzw. 5 ps angeben. Eine konkrete Aussage zur Lebensdauer einzelner elektronisch angeregter Zustände ist anhand dieser Experimente allerdings nicht möglich.

Zuletzt wurde die Lebensdauer des T_1 -Zustands von C_{60} in der Gasphase mit ns-Pulslasern untersucht. Wie schon früh bekannt wurde [121, 122], führt die Anregung von sublimierten neutralen Fullerenen durch einen intensiven Laserpuls im statischen elektrischen Beschleunigungsfeld eines Flugzeit-Massenspektrometers zu einer verzögerten Elektronenemission (Thermoionisierung), die sich in der charakteristischen, inhomogen verbreiterten Signalform in den Massenspektren bemerkbar macht. Dabei klingt die Intensität zu hohen Flugzeiten exponentiell mit einer Lebensdauer im Bereich von einigen Mikrosekunden ab. In der Arbeit von Héden *et al.* [123] wurde das mit Hilfe eines N_2 -Lasers (337 nm, 4 ns) photoangeregte C_{60} in einem Pump/Probe-Experiment nach einer Verzögerungszeit zwischen $0,3 \mu s$ und $6 \mu s$ mit einem zweiten UV-Laserpuls bestrahlt (ArF, 193 nm). Dieser ist in der Lage, den T_1 -Zustand in einem Ein-Photonen Prozess direkt zu ionisieren, während die Ionisierung aus dem elektronischen Grundzustand (S_0) zwei Photonen benötigt. Dadurch ist in den Massenspektren neben den aufgrund der verzögerten Elektronenemission verbreiterten Signale noch ein weiteres schmales Ionensignal zu beobachten, das in seiner Intensität direkt die T_1 -Population widerspiegelt. In zwei Experimenten wurde für eine abgeschätzte Schwingungsanregung der Fullerene von $E_{\text{vib}} = 15 \text{ eV}$ bzw. 30 eV die nahezu konstante Lebensdauer zu $\tau(T_1) = 1,3 \pm 0,1 \mu s$ bzw. $1,4 \pm 0,1 \mu s$ bestimmt.

Durch die Verwendung der zweiten bis vierten Harmonischen eines gepulsten Nd:YAG Lasers (mit Pulsdauern im Nanosekunden-Bereich, 532 nm, 355 nm und

266 nm) als Pump-Laser und zusätzlicher Variation der inneren Energie der Fullerene vor der Photo-Anregung durch Veränderung der Quelltemperatur, konnten Tomita *et al.* in einem ansonsten identischen Pump/Probe-Experiment zeigen [124], dass die Lebensdauer des T_1 -Zustands im Bereich geringerer Schwingungsanregungen exponentiell von diesen abhängt. Für Energien im Bereich zwischen $E_{\text{vib}} = 4,6 \dots 9,6 \text{ eV}$ ergaben sich dabei Lebensdauern von $2 \mu\text{s}$ bis 40 ns . Die ermittelte charakteristische Energie zur Beschreibung des exponentiellen Verhaltens der Triplett-Lebensdauer nach

$$\tau = \beta \times \exp(-\alpha E_{\text{vib}}) \quad (4.1)$$

beträgt $\alpha = 0,76 \text{ eV}^{-1}$, der präexponentielle Faktor $\beta = 78,3 \mu\text{s}$. Die Ergebnisse dieser Arbeit stehen allerdings in klarem Widerspruch zu [123], so dass die Klärung der Frage nach der tatsächlichen Lebensdauer des T_1 -Zustands und der Abhängigkeit von der inneren Energie weiterer Experimente bedarf.

4.2 Elektronische Struktur von C_{60}^-

4.2.1 Elektronischer Grundzustand

Die geometrische und elektronische Struktur des neutralen Fulleren $C_{60}^{(0)}$ wurde schon früh Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Dank der hohen molekularen Symmetrie (I_h), und der daraus folgenden Redundanz vieler innerer Koordinaten, war es bereits 1994 möglich, das Schwingungsspektrum im elektronischen Grundzustand durch eine extensive Untersuchung auf der Grundlage von HF-SCF, Störungstheorie (MP2) und Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Verwendung verschiedener Funktionale (LDA, BLYP und B3-LYP) zu berechnen [125]. Dabei zeichnete sich bereits ab, dass DFT bei Verwendung des B3-LYP Funktionals und einer Basis von mindestens 6-31G* oder TZ2P-Qualität für das Fullerene C_{60} eine hervorragende Übereinstimmung der berechneten harmonischen

Schwingungsspektren mit den experimentellen Daten liefert. Der mittlere Fehler der Schwingungsenergien betrug lediglich $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ [125].

Auch die ersten Schritte zur Interpretation der elektronischen Anregungsspektren des neutralen Fulleren im UV/Vis-Bereich gelangen Mitte der 90er Jahre durch den Einsatz semi-empirischer Methoden (CNDO/S) [126]. Qualitativ anspruchsvollere *ab initio* Rechnungen (DFT mit dem BP-86 bzw. dem B3-LYP Funktional in einer 6-31G+s Basis) lieferten dabei 1998 die bis heute exaktesten publizierten Anregungsenergien und Oszillatorstärken der elektronisch dipol-erlaubten $S_0(^1A_g) \rightarrow S_n(^1T_{1u})$ Übergänge [127]. Aus der Anpassung eines aus den berechneten Anregungsenergien simulierten Spektrums an das experimentell gefundene Absorptionsspektrum von C_{60} in Hexan wurde eine systematische Rot-Verschiebung der theoretischen Anregungsenergien gegenüber den experimentellen Werten von $\sim 350 \text{ meV}$ gefunden. In welchem Ausmaß systematische Fehler der theoretischen Methode einerseits und solvatochrome Effekte andererseits für diese Verschiebung verantwortlich sind, wurde nicht abschließend geklärt.

Wesentlich komplizierter gestaltet sich die Berechnung der Struktur des *reduzierten* Buckminsterfulleren C_{60}^- , da die Überschussladung in der Einteilchen-Näherung das dreifach entartete t_{1u} -LUMO des neutralen Moleküls besetzt, was nach Jahn und Teller [128] zu einer spontanen Symmetrierniedrigung führt (Vgl. Abb. 34). Die Jahn-Teller (JT) aktiven Moden sind in diesem Fall die acht H_g -Moden. Damit beginnen jedoch die Probleme, da die Gruppentheorie nicht vorherzusagen vermag, zu welcher Untergruppe (von I_h) diese Symmetrie-Erniedrigung erfolgt. Spektroskopische Untersuchungen und theoretische Vorhersagen erlauben bislang auch keine eindeutige Aussage. Das hat dazu geführt, dass sich in der Literatur Argumentationen finden, die für (statisch verzerrte) Grundzustands-Strukturen plädieren, die sowohl nach der D_{2h} (in polaren Umgebungen [129]), der D_{5d} [130–132], als auch nach der D_{3d} [133–135] irreduziblen Darstellung transformieren. Die Geometrien in den entsprechenden Punktgruppen erhält man dabei

durch Verzerrung der ikosahedralen Käfigstruktur entlang der C_2 , C_5 bzw. C_3 -Achse [136]. Eine ausführliche Diskussion des JT-Effekts von C_{60} in verschiedenen Ladungszuständen findet sich beispielsweise in [137].

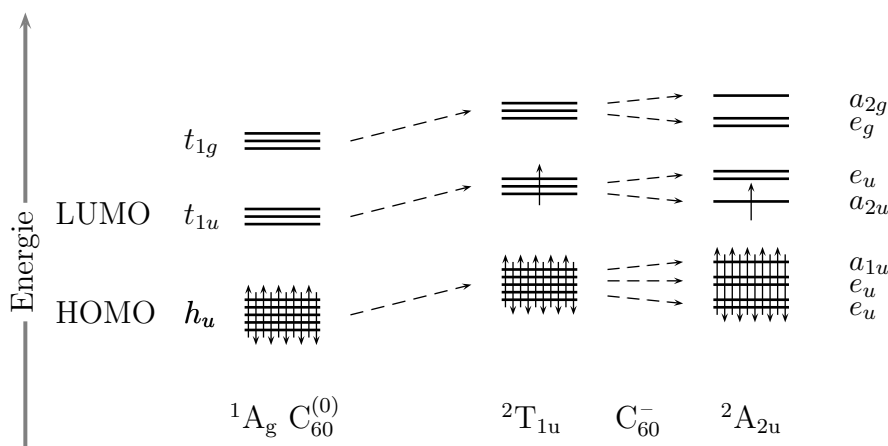


Abbildung 34: Statischer Jahn-Teller Effekt im Buckminster-Fulleren nach Reduktion. Die Geometrie des C_{60}^- ist aufgrund der Verzerrung symmetrierniedrig und transformiert hier nach D_{3d} .

Neben dem Bild einer statischen Verzerrung gibt es jedoch auch Hinweise auf einen *dynamischen* Jahn-Teller-Effekt. Bildlich gesprochen bedeutet dies die direkte Interkonversion zwischen den Minima der verschiedenen Symmetrien (D_{2h} , D_{3d} und D_{5d}) auch im Schwingungsgrundzustand über die Potentialhyperfläche hinweg bzw. das Tunneln durch die begrenzenden Barrieren hindurch. Notwendige Voraussetzung für das Vorliegen eines solchen Effektes ist eine hinreichend kleine Verzerrung, und damit eine geringe Aufspaltung der resultierenden Energieniveaus. Mit verschiedenen Methoden berechnete (statische) JT-Aufspaltungen für unterschiedliche Symmetrien werden in der Literatur zwar zwischen 24 meV (DFT in der Lokalen Spin Dichte-Näherung (LSDA) [131]) und 87 meV (Unrestricted Hartree-Fock [136]) angegeben. Im Gegensatz dazu stehen aber Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) Messungen an kalten Lösungen von elektrochemisch reduzierten Fullerenen, bei denen die geringfügige Verbreiterung des g-Faktors von $\Delta g = -0,003$ auf eine

Aufspaltung von lediglich $\sim 8,6$ meV hinweist [138]. In diesem Fall wäre der Betrag der Stabilisierungsenergie $E_{J.T.} \ll k_B T$ (bei Raumtemperatur), was als starker Hinweis auf das Vorliegen eines dynamischen JT-Effekts interpretiert werden darf. Weiterhin gelang es Kato, Kodama und Shida [139], das Fluoreszenzspektrum von ebenfalls elektrochemisch reduziertem C_{60}^- in Dichlormethan nach Anregung mit einem Nd:YAG Laser zu vermessen. Dabei zeigt sich, dass sich die Bandenstruktur der Fluoreszenz im Bereich von $6\,000\text{ cm}^{-1}$ bis $9\,000\text{ cm}^{-1}$ spiegelbildlich zum strukturierten Anregungsspektrum zwischen $9\,000\text{ cm}^{-1}$ und $14\,000\text{ cm}^{-1}$ verhält. Auch dies wird als Hinweis auf einen dynamischen JT-Effekt diskutiert, auch wenn dieser Befund letztlich nur die Interpretation der strukturierten Absorptionsbanden als Ergebnis zweier separater elektronischer Zustände, wie von Negri *et al.* vorgeschlagen [140], ausschließt.

Um die Ergebnisse der zeitaufgelösten photoelektronenspektroskopischen Messungen interpretieren zu können, wurden von Dr. Christof Hättig am Institut für Nanotechnologie (Forschungszentrum Karlsruhe[†]) in einer Kooperation quantenchemische *ab initio* Rechnungen am Monoanion C_{60}^- durchgeführt. Dazu wurde ausgehend von der Geometrie des neutralen Fulleren eine Strukturoptimierung mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des TURBOMOLE Programmpakets [141] durchgeführt. Um einen Kompromiss zwischen der bestmöglichen Beschreibung der Austausch-Wechselwirkung einerseits und der Elektronen-Korrelation andererseits zu finden, wurde das B3-LYP Hybridfunktional [142] verwendet. Als Basis wurde der korrelations-konsistente *triple zeta* Dunning-Basissatz cc-pVTZ [143] verwendet. Die Symmetrie wurde auf die irreduzible Darstellung D_{3d} beschränkt, wobei in Übereinstimmung mit den DFT-Ergebnissen (GGA-Funktional und DZVP Basis) von Green *et al.* [134] ein lokales Minimum gefunden wurde. Eine Auflistung der errechneten Kern-Koordinaten sowie die Energien der Einteilchen-Orbitale findet sich in den Anhängen A.1 und A.2 ab Seite 167.

[†]*jetzt*: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Theoretische Chemie

4.2.2 Angeregte Zustände

Weiterhin wurde die energetische Lage der elektronisch angeregten (Dublett-)Zustände in C_{60}^- in der Struktur des Minimums in D_{3d} -Symmetrie berechnet. Dazu wurde zeitabhängige Dichtefunktional-Theorie [144, 145] mit dem B3-LYP Funktional in der cc-pVTZ Basis verwendet. Eine tabellarische Übersicht der einzelnen (dipol-erlaubten und verbotenen) Übergänge findet sich im Anhang A.3. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Abbildung 35 grafisch zusammengefasst.

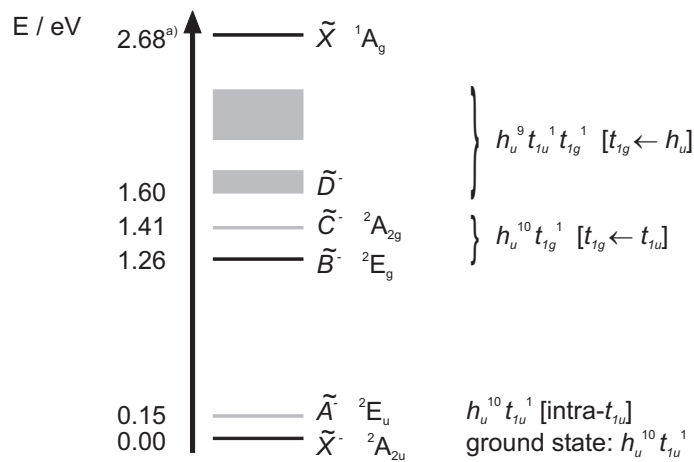


Abbildung 35: Elektronisch angeregte Zustände von C_{60}^- . Die angegebenen Energien spiegeln das Ergebnis der *ab initio* Berechnungen wider. Die verwendete Nomenklatur der Einteilchen-Zustände und Übergänge (*rechts*) entspricht denen in neutralem C_{60} in I_h -Symmetrie. Der schwarz eingezeichnete Zustand ist durch eine dipolare Anregung aus dem elektronischen Grundzustand zugänglich, die grau eingezeichneten Zustände sind dagegen dunkel. a) Die adiabatische Elektronenaffinität entspricht dem experimentell ermittelten Wert aus [146].

Bei einer Energie von lediglich etwa 150 meV befindet sich ein elektronisch angeregter Zustand, der durch die JT-Aufspaltung der t_{1u} -Orbitale des neutralen C_{60} (LUMO) rationalisiert werden kann. Formal entspricht seine elektronische Konfiguration einer Umbesetzung innerhalb der resultierenden Orbitale ($a_{2u} \rightarrow e_u$).

Auch der $t_{1u} \rightarrow t_{1g}$ Übergang ist durch den JT-Effekt aufgespalten, und so finden sich hier ebenfalls zwei elektronisch angeregte Zustände ($\tilde{B}^- [{}^2E_g]$ und $\tilde{C}^- [{}^2A_{2g}]$) bei Energien von 1,26 eV bzw. 1,41 eV. Höher angeregte elektronische Zustände, die (analog zum neutralen C_{60}) in erster Näherung durch Anregung aus den h_u -Orbitalen in die t_{1u} und t_{1g} Orbitale beschrieben werden können, liegen bei Energien $> 1,6$ eV. Allerdings nimmt hier der Einteilchen-Charakter zugunsten von Mehr-Elektronen-Anregungen schon erheblich ab (Vgl. Anhang A.3). Die Energien der Zustände bis zu Anregungsenergien von $E_{\text{exc}} \leq 1,6$ eV wurden in der mit DFT optimierten Geometrie von Ch. Hättig ferner durch zeitabhängige *coupled cluster* Rechnungen in der *resolution of the identity* Näherung (RI-CC2, [147, 148]) mit maximalen Abweichungen von weniger als 200 meV bestätigt.

Als wichtiges Ergebnis der *ab initio* Rechnungen kann festgehalten werden, dass im Bereich der verfügbaren Anregungsenergie von $h\nu = 1,6$ eV nur der Übergang $a_{2u} \rightarrow e_g$ elektronisch dipol-erlaubt ist. Dies ist in in Abbildung 35 durch den *schwarzen* Balken veranschaulicht, dipol-verbotene Übergänge sind hingegen grau eingezeichnet.

Die berechnete $\tilde{B}^- [{}^2E_g]$ Anregungsenergie ist in sehr guter Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Gasphasen-Absorption von 1,16 eV [135], die durch resonanzverstärktes Multiphotonen-Detachment an thermalisierten C_{60}^- -Ionen ($T = 298$ K) am Speicherring ELISA bestimmt wurde. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment beträgt lediglich 100 meV. Dies deckt sich auch mit den positiven Erfahrungen, die bei der Berechnung angeregter Zustände höherer monoanionischer Fullerene mit Hilfe zeitabhängiger DFT bei Verwendung des B3-LYP Funktionals gemacht wurden [61, 65]. In Anbetracht der Tatsache, dass die berechneten Übergänge in *neutralen* C_{60} eine systematische Verschiebung von 350 meV aufweisen [127], deutet dies möglicherweise auf eine zusätzliche Fehlerkompensation bei der Berechnung der Anregungsenergien der *anionischen* Fullerene hin.

Die Energie angeregter Quartett-Zustände wurde in dieser Arbeit nicht berechnet, allerdings lässt sich aus der Betrachtung der Einteilchen-Konfiguration leicht ableiten, dass es keine zum \tilde{B}^- bzw. \tilde{C}^- komplementären Quartett-Zustände geben kann. Weiterhin finden sich in einer Publikation von Negri *et al.* elektronische Anregungsenergien auf der Grundlage von semi-empirischen Pariser-Pople-Parr Rechnungen [140]. Für den niedrigsten $Q_1 [^4G_u]$ Zustand wird diese mit 2,67 eV angegeben. Wenn man allerdings den Fehler der Energien der mit der selben Methode berechneten angeregten Dublett-Zustände betrachtet, kann dieser Wert nur als vager Anhaltspunkt für die tatsächliche Energie des tiefsten Quartett-Zustands verstanden werden.

4.3 Zeitaufgelöste Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie

Abbildung 36 zeigt das Photoelektronenspektrum von C_{60}^- bei gleichzeitiger Einstrahlung ($\Delta t_{\text{pump-probe}} = 0$ fs) der Fundamentalen bei 775 nm (Pulsenergie 140 μJ) und der zweiten Harmonischen bei 388 nm (20 μJ). Die untersuchten Ionen wurden durch Elektrospray-Ionisierung einer 1 mM Lösung von kommerziell erworbenem C_{60} (Alfa-Aesar, Karlsruhe) in *o*-Dichlorbenzol erzeugt. Ihr wurden mehrere Äquivalente des organischen Elektronen-Donors Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE, Strem Chemicals, [149]) zugesetzt, um die Fullerene bereits im Ausgangsanalyten zu reduzieren. Dies stellt eine sehr effiziente Methode zur Generierung intensiver Ionenstrahlen von Fullerenanionen in verschiedenen Ladungszuständen [150, 62, 65] dar, und beruht auf dem niedrigen Ionisierungspotential von TDAE [151]. Als Trockengas wurde ein schwacher Fluss von Stickstoff (Messer Group) bei Raumtemperatur angelegt, die Flussrate des Analyten betrug $\sim 250 \mu\text{l/h}$.

Der intensivste beobachtbare Übergang im Photoelektronenspektrum bei einer Bindungsenergie von $E_{\text{BE}} = (2,70 \pm 0,05)$ eV entspricht dem vertikalen Detachmentprozess in den elektronischen Grundzustand des Neutralen. Die gefundene Energie ist in guter Übereinstimmung mit dem bekannten Literaturwert von

$(2,683 \pm 0,008)$ eV [146]. Zu höheren Bindungsenergien schließt sich eine Schwingungsprogression an, die durch die zwei totalsymmetrischen Moden $A_g(1)$ bei 484 cm^{-1} und $A_g(2)$ (1452 cm^{-1}), sowie weiteren vibronischen Übergängen unter Beteiligung der acht JT-aktiven H_g -Moden, verursacht wird [152, 153, 146]. Die Form der Schwingungsprogression ist stark temperaturabhängig und wurde von Wang *et al.* durch ns-Photoelektronenspektroskopie untersucht [153, 146]. Durch Vergleich mit den publizierten Spektren lässt sich die Raum-Temperatur der Ionen in diesem Experiment bestätigen.

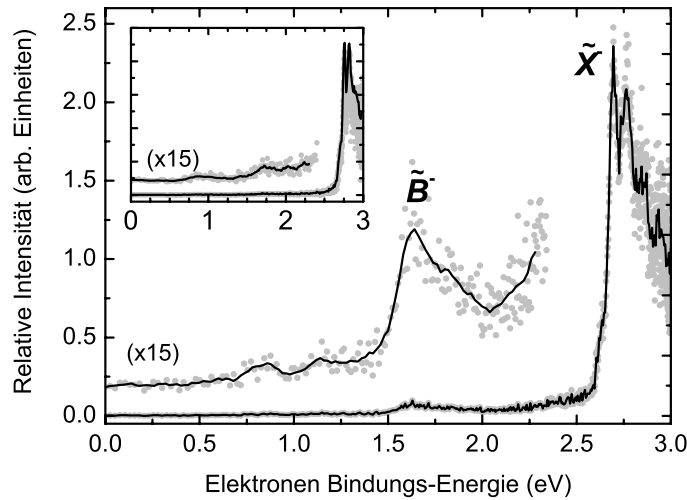


Abbildung 36: Pump/Probe-Photoelektronenspektrum von C_{60}^- bei gleichzeitiger Einstrahlung ($\Delta t_{\text{pump-probe}} = 0$) der $\lambda = 775\text{ nm}$ (*pump*) und $\lambda = 388\text{ nm}$ (*probe*) Laserpulse. Die eingefügte Abbildung zeigt das Photoelektronenspektrum nach Blockieren des Pump-Laserstrahls unter ansonsten identischen Bedingungen.

Neben dem \tilde{X}^- Zustand ist im Spektrum in Abbildung 36 ein zusätzliches, mit \tilde{B}^- bezeichnetes Signal bei Bindungsenergien zwischen $E_{\text{BE}} = 1,5 \dots 2,0\text{ eV}$ zu beobachten. Wie aus der eingefügten Grafik ersichtlich ist, verschwindet es bei Blockieren des Pump-Laserstrahls ($\lambda = 775\text{ nm}$). Da die Intensität ferner unter Variation der Pump-Laser-Intensität linear skaliert, muss es durch einen Ein-

Photonen-Absorptionsprozess hervorgerufen sein, dem das Detachment mit einem weiteren Photon von $\lambda = 388$ nm folgt. Anhand der Ergebnisse der *ab initio* Berechnungen (Vgl. Abschnitt 4.2.2), lässt es sich eindeutig dem angeregten 2E_g Zustand zuordnen. Diese Zuweisung wird ferner durch die Differenz zur adiabatischen Elektronenaffinität (\tilde{X}^-) von $\Delta E = (1, 1 \pm 0, 1)$ eV bestätigt, die innerhalb des Fehlers auch mit der experimentell beobachteten vertikalen Energie dieses Übergangs übereinstimmt [135].

Über die Transiente \tilde{B}^- hinaus zeichnen sich weitere schwache Strukturen bei Bindungsenergien von $E_{BE} \sim 0,8$ eV und $\sim 1,2$ eV ab. Sie sind nicht durch die Pump-Strahlung hervorgerufen und skalieren quadratisch mit der Intensität des Probe-Laserpulses ($\lambda = 388$ nm). Um diese Zwei-Photonen Prozesse möglichst schwach zu halten, wurde die Puls-Intensität der zweiten Harmonischen (*probe*) so gering wie möglich gewählt, ohne dabei die Funktionsfähigkeit des Experiments zu beeinträchtigen. Blockiert man weiterhin den Pump-Laserstrahl, so ist zu beobachten, dass sich auch dann ein schwaches Signal bei der Bindungsenergie der Transienten \tilde{B}^- abzeichnet. Dies deutet darauf hin, dass der durch Absorption eines 388 nm Photons populierte angeregte Zustand auf der Skala der Autokorrelation des Pump-Laser-Pulses (~ 280 fs) in den \tilde{B}^- Zustand zerfällt.

Die systematische Variation der Zeitverzögerung zwischen dem Pump- und dem Probe-Laserpuls, wie in Abschnitt 3.6.5 diskutiert, ergibt die in Abbildung 37 dargestellten Photoelektronenspektren. Um Schwankungen der Intensität der Ionenquelle auszugleichen, wurden alle Einzelspektren auf die Intensität des Grundzustands-Detachment Signals (\tilde{X}^-) im Bereich von Bindungsenergien zwischen $E_{EB} = 2,65 \dots 2,9$ eV (entsprechend Elektronen-Flugzeiten von $t_{TOF} \sim 5,0 \dots 7,0$ μ s) normiert. Bei einer Elektronen-Flugzeit von etwa 3 μ s ist das transiente Signal des \tilde{B}^- Zustands zu beobachten.

Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass die Pump/Probe-Photoelektronenspektren keine Anzeichen weiterer angeregter Zustände zeigen. Insbesondere sind weder

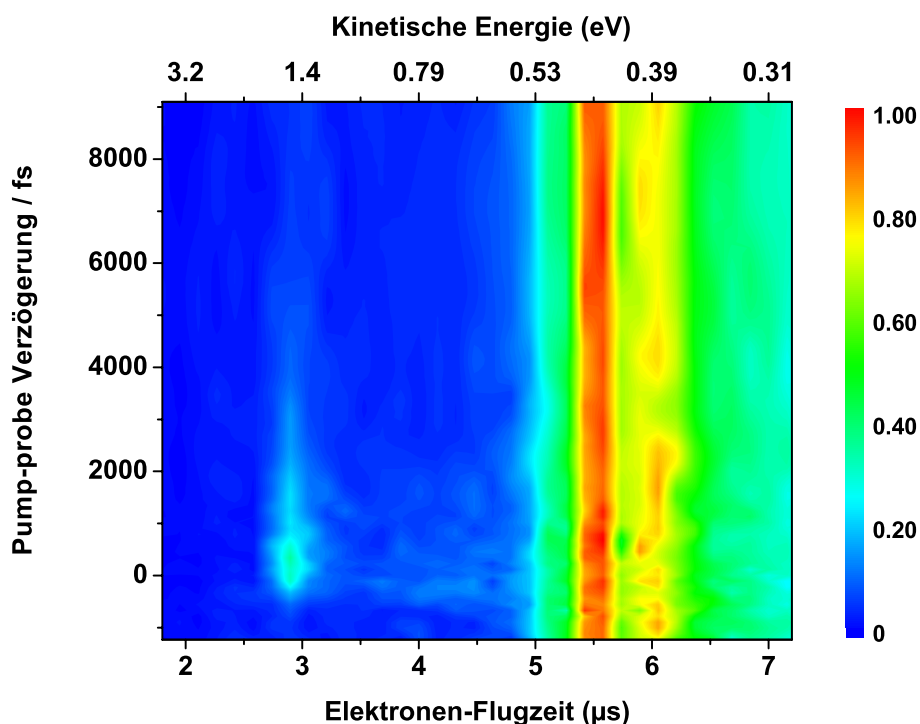


Abbildung 37: Kontur-Diagramm der Abhängigkeit des Photoelektronenspektrums von C_{60}^- von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrage-Laserpuls.

langlebige Signale mit einer Lebensdauer jenseits der dargestellten maximalen Verzögerungszeit zu beobachten, noch ist in den Spektren ein zeitabhängiges Signal zu sehen, dass sich auf der Zeitskala des \tilde{B}^- Zerfalls aufbaut. Daher kann davon ausgegangen werden, dass an der experimentell zugänglichen Dynamik nur der erwähnte elektronisch angeregte Zustand, sowie der elektronische Grundzustand beteiligt sind. Dennoch kann eine Relaxation in einen weiteren Zwischenzustand (etwa den \tilde{A}^- Zustand) nicht ausgeschlossen werden, sofern dieser in einem ultraschnellen Zerfallsprozess an den Grundzustand gekoppelt ist. In diesem Fall wäre die spektroskopische Signatur nicht unterscheidbar, da der Zwischenzustand zu

allen beobachteten Zeiten praktisch nicht populiert wäre.

Die Spektren sind linear in Bezug auf die Flugzeit-Domäne (anstelle der Energie-Domäne) aufgetragen. Dies hat den Grund, dass Elektronen-Flugzeit und kinetische Energie in einem nicht-linear Bezug stehen. Daher ist die Umwandlung mit der Jacobi-Transformation verbunden [61], die die Intensität der *späten* Elektronen (kleine kinetische Energie) überproportional skaliert. Um das Signal des angeregten Zustands (bei kurzen Flugzeiten) deutlicher darzustellen wurde daher auf eine Linearisierung der Energieskala verzichtet.

4.3.1 Transientes Signal des \tilde{B}^- Zustands

Die Integration der durch das Detachment des \tilde{B}^- [2E_g] Zustands hervorgerufenen Intensitäten in den Photoelektronenspektren im Bereich von Bindungsenergien zwischen $E_{BE} = 1,5 \dots 2,0$ eV als Funktion der Pump/Probe-Verzögerungszeit ist in Abbildung 38 durch schwarze Punkte dargestellt. Die rote Kurve ist eine Anpassung eines (einfach) exponentiellen Zerfalls (Gl. (4.2)), der sich proportional zur Population des angeregten Zustands verhält. Er beginnt zum Zeitnullpunkt ($\Delta t_{\text{pump/probe}} = 0$ fs) bei einer Amplitude von I_0 , um mit der Zerfallskonstante τ_{el} abzunehmen. Für Verzögerungen $\Delta t < 0$ fs ist die Besetzung des angeregten Zustands Null.

Um der experimentellen Zeitauflösung Rechnung zu tragen, ist die Exponentialfunktion darüber hinaus mit einer Gauß-Funktion der Breite τ_{instr} (FWHM) gefaltet. Diese Breite wurde durch *up-conversion* in BBO bestimmt (Vgl. Abschnitt 3.6.6), die Ergebnisse der korrespondierenden Messung sind in der eingefügten Grafik rechts oben in Abbildung 38 dargestellt (die Einheiten der Abszisse sind fs). Der ermittelte Wert von $\tau_{instr} = 280$ fs floss bei der Anpassung der Gleichung (4.2) als Konstante ein. Neben diesen zeitlich veränderlichen Termen zur Beschreibung der Dynamik des angeregten Zustands enthält die Anpassungsfunktion einen zeitunabhängigen Anpassungsparameter c .

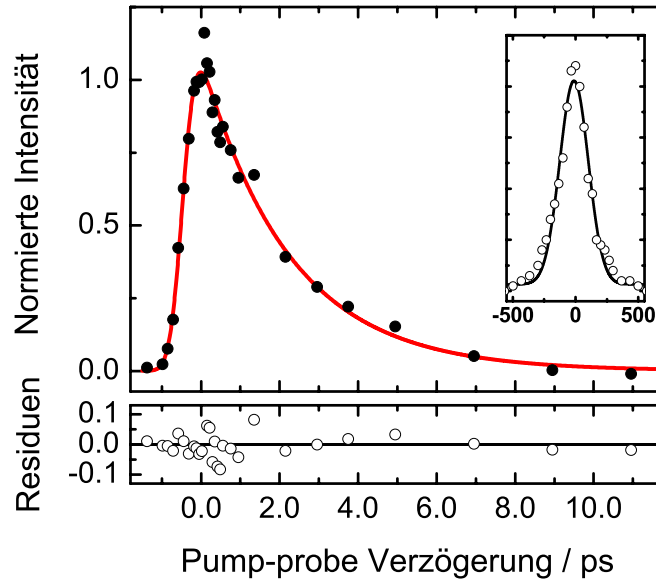


Abbildung 38: Zeitabhängigkeit des transienten Photoelektronensignals im Bereich von $E_{BE} = 1,5 \dots 2,0$ eV. Die Anpassung ergibt eine Lebensdauer des \tilde{B}^- -Zustands von $(2,2 \pm 0,2)$ ps. Die eingefügte Abbildung (die Einheiten auf der Abszisse sind fs) zeigt die Kreuzkorrelation des Pump- und Probe-Laserpulses, die die ansteigende Flanke der Transiente definiert. *Unten:* Die Residuen ergeben sich als Differenz der experimentellen Daten und dem Wert der Anpassungsfunktion für die entsprechenden Pump/Probe-Verzögerungszeiten.

$$I(\Delta t) = I_0 \times \int_0^{\infty} \exp \left\{ - \left(2\sqrt{\ln 2} \frac{t - \Delta t}{\tau_{instr}} \right)^2 \right\} \times \exp \left\{ - \frac{t}{\tau_{el}} \right\} dt + c \quad (4.2)$$

Ein etwaiger Fehler bei der Bestimmung des Zeitnullpunkts (also des Zeitpunkts maximaler zeitlicher Überlappung zwischen Pump- und Probe-Puls) kann in der Anpassung berücksichtigt werden, indem die Verzögerungszeit Δt in Gleichung (4.2) nach der Integration durch den Ausdruck $\Delta t' - t_0$ substituiert wird. $\Delta t'$ entspricht dann der nominalen Verzögerung, während t_0 den tatsächlichen Zeitnullpunkt definiert. Durch die Anpassung der so modifizierten Gleichung an die

experimentellen Werte kann die Lebensdauer des elektronisch angeregten \tilde{B}^- Zustands ermittelt werden. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt sie sich zu $\tau_{el} = 2,2 \pm 0,2$ ps.

Da die Zeitskala des Zerfalls der elektronischen Anregung wesentlich größer ist, als die Breite der Kreuzkorrelation, kann die ansteigende Flanke in erster Näherung nur durch letztere beschrieben werden. Eine *Anpassung* von τ_{instr} als freiem Parameter ergibt eine ähnliche experimentelle Zeitauflösung wie die Bestimmung durch *up-conversion* (s. o.), die relative Unsicherheit ist hier aufgrund der geringeren Anzahl von Messwerten allerdings wesentlich größer. Der Einfluss auf die Zeitkonstante des elektronischen Zerfallsprozesses τ_{el} ist dabei innerhalb des Fehlerbereichs nicht signifikant.

Der Betrag des zeitunabhängigen Parameters c wurde ebenfalls durch Anpassung bestimmt. Er beträgt rund 5% der maximalen Amplitude des zeitabhängigen Signals (bei $\Delta t = 0$ fs). In Abbildung 38 wurde er bereits abgezogen, die Amplitude der Anpassung wurde daraufhin normiert. Außerdem wurde die Zeitskala des Pump/Probe-Signals um den Betrag t_0 verschoben (s. o.), der ebenfalls durch die Anpassung bestimmt wurde.

Die Residuen ergeben sich als die Differenz der experimentell gefundenen Intensitäten des transienten Signals zur Fit-Funktion. Sie sind in Abbildung 38 (*unten*) als nicht ausgefüllte Kreise eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass sie keine systematische Variation mit der Verzögerungszeit mehr aufweisen, sondern statistisch verteilt sind. Der maximale Betrag liegt in der Größenordnung von 10% der Intensität des dynamischen Signals, dies entspricht etwa dem statistischen Fehler.

4.3.2 Relaxationsmechanismus

Der Zerfall des elektronisch angeregten \tilde{B}^- Zustands auf einer Zeitskala von Piko-sekunden deutet auf eine Relaxation durch innere Konversion (*engl. internal conversion, IC*) hin. Diese Umwandlung der elektronischen Energie in Schwingungs-

energie des Kohlenstoff-Käfigs kann in Anlehnung an die Nomenklatur der Festkörperphysik auch als Elektron/Phonon-Streuung im intramolekularen Grenzfall bezeichnet werden. Sie ist ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegungen, also der durch den Energieoperator der Kerne vermittelten Kopplung der (rein) elektronischen Zustände in der adiabatischen Näherung.

Aufgrund der geringen elektronischen Zustandsdichte im Bereich der Anregung kann eine Relaxation durch Elektron/Elektron-Streuung, also der Verteilung der Anregungsenergie in einem dichten Band elektronischer Zustände ohne Umverteilung von Energie in die Bewegung der Kerne, ausgeschlossen werden. Ebenfalls ausgeschlossen werden kann die Relaxation in einen Zustand höheren Spins (*hier*: Quartett) durch *intersystem crossing* (ISC). Die für einen solchen Prozess notwendige Kopplung der beteiligten Spinfunktionen durch Spin/Bahn-Kopplung ist typischerweise sehr schwach, so dass ISC üblicherweise auf einer Zeitskala von Nanosekunden oder langsamer abläuft. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der *ab initio* Rechnungen: der elektronisch angeregte 2E_g Zustand ist in einem Einteilchen Bild durch nur ein einzelnes ungepaartes Elektron gekennzeichnet — eine komplementäre Quartett-Konfiguration ist also nicht existent. Auch wenn die tatsächliche Anregungsenergie des niedrigsten Quartett-Zustands in C_{60}^- nicht bekannt ist, liegt die tiefste Dublett-Konfiguration, für die ein komplementärer Quartett-Zustand möglich ist (Einteilchen-Konfiguration $29 e_u^3 12 a_{1u}^2 30 e_u^4 19 a_{2u}^1 31 e_u^1$), bei einer berechneten Anregungsenergie von $E = 1,662$ eV (Vgl. Anhang A.3). Den entsprechenden High-Spin Zustand erwartet man nach der Hund'schen Regel aufgrund der Austauschwechselwirkung zu geringfügig niedrigeren Energien verschoben. Dies ist auch im Einklang mit dem bereits weiter oben erwähnten Ausbleiben langlebiger Signale in den Pump/Probe-Photoelektronenspektren.

Einen weiteren Beitrag zum Zerfall der elektronischen Anregung durch radiative Prozesse kann man aus dem inversen Einstein-Koeffizienten des dipolaren Übergangs $\tilde{X}^- \rightarrow \tilde{B}^-$ abschätzen. Ausgehend von der berechneten Oszillatorstärke von

$f_{12} = 0,048$ (siehe Anhang A.3) berechnet sich der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission A_{21} nach [154] zu

$$A_{21} = \frac{g_1}{g_2} \times \frac{\omega_{21}^2 \cdot e^2}{2\pi\epsilon_0 m_e c^3} \times f_{12} \quad (4.3)$$

Mit der Winkelfrequenz des Übergangs $\omega_{21} = E/\hbar = 1,92 \times 10^{15}$ Hz erhält man damit eine Lebensdauer für den strahlenden Zerfall von $\tau_{\text{rad}} = 1/A_{21} = 300$ ns, womit auch dieser als signifikanter Zerfallskanal vernachlässigt werden kann.

4.3.3 Nicht-adiabatische Kopplung

Auf den ersten Blick mag die starke Elektron/Phonon-Wechselwirkung beim Zerfall des \tilde{B}^- Zustands in C_{60}^- verwundern, steht sie doch im Gegensatz zur äußerst *schwachen* Kopplung bei der Relaxation der HOMO-LUMO-Anregung im neutralen C_{60} . Hier ist die Relaxation des (über die durch paritätserlaubten Übergänge in höhere Zustände populierte) S_1 -Zustands mit einer Lebensdauer von $\tau = 1,3 \pm 0,1$ ns durch *intersystem crossing* in das Band der Triplett-Zustände limitiert. Dieser Wert definiert eine untere Schranke für die Lebensdauer der inneren Konversion, womit in erster Näherung die vibronische Kopplung an den elektronischen Grundzustand um mindestens drei Größenordnungen niedriger sein muss als im Anion.

Eine anschauliche Ursache kann in der Tatsache begründet liegen, dass das Fulleren-Anion der spontanen Jahn-Teller Verzerrung unterliegt, die den Ursprung ihrerseits auch in einer Kopplung von Elektronen- und Kernbewegungen findet. Es bleibt aber die Frage, in wie weit sich die Verhältnisse im elektronisch *angeregten* C_{60} unterscheiden, da dieses ja auch keine abgeschlossenen Schalen mehr aufweist, und deshalb ebenfalls eine Symmetrierniedrigung eingehen sollte. In wie fern der unterschiedliche Charakter des Final-Zustands der beiden verglichenen inneren Konversionsprozesse (Relaxation in einen hochsymmetrischen *closed shell* Endzustand im Neutralen gegenüber einem JT-verzerrten *open shell* Zustand im

Anion, die aber in beiden Ladungszuständen aus einem angeregten *open shell* Zustand erfolgt) maßgeblich ist, muss daher zunächst Spekulation bleiben.

Beschreibung nach Bixon und Jortner Um die Stärke der vibronischen Kopplung zu quantifizieren, soll ein von Bixon und Jortner [24] entwickeltes Modell bemüht werden. Es beschreibt den Zerfall der elektronischen Anregung durch innere Konversion als die zeitliche Propagation eines optisch präparierten Wellenpakets der gekoppelten Zustände nullter Ordnung. Demnach ist es nicht möglich, durch eine dipolare Störung eine alleinige Anregung des (optisch zugänglichen) vibronischen Zustands φ_s der Gesamtenergie E_s zu erreichen. Stattdessen ist dieser an die dichte Mannigfaltigkeit vibronischer Zustände $\{\varphi_i\}$ gekoppelt, die in der adiabatischen Näherung einer anderen (dunklen) elektronischen Wellenfunktion zugeordnet werden können.

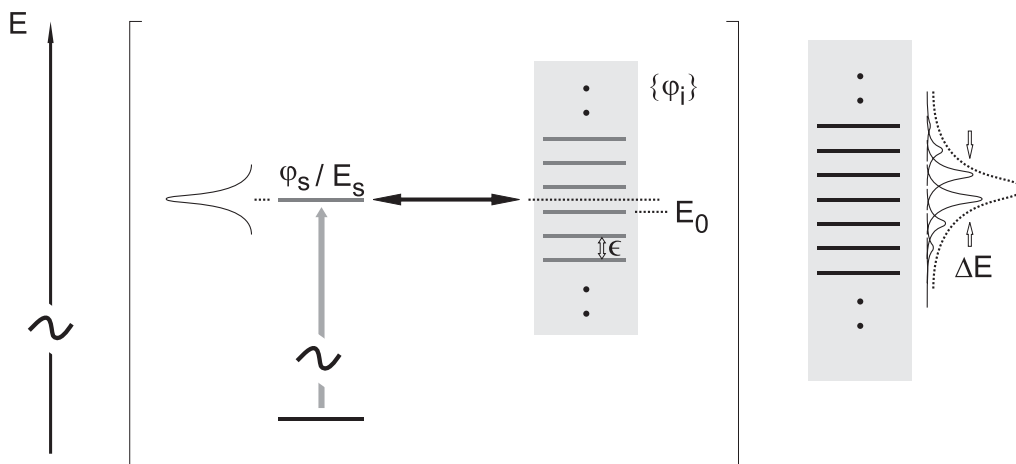


Abbildung 39: Beschreibung der vibronischen Kopplung nach Jortner und Bixon [24]. Durch die nicht-adiabatische Wechselwirkung mischen die Zustände nullter Ordnung (in der Klammer *links*) zu einem Band neuer Zustände (*rechts*). Der Anteil der vibronischen Wellenfunktion φ_s an diesen Zuständen erster Ordnung bestimmt die Oszillatorstärke für den Übergang aus dem Grundzustand. Die Einhüllende der einzelnen Übergänge bestimmt die aus der nicht-adiabatischen Kopplung resultierende Verbreiterung ΔE .

Die Energie des dem φ_s Zustand nächsten vibronischen Zustand aus dem betrachteten Quasi-Kontinuum sei E_0 , die Differenz zweier benachbarter Gesamtschwingungszustände ϵ (Vgl. Abb. 39). In linearer Störungstheorie können nun die Zustände (erster Ordnung) der Energien E_n als Linearkombination der ursprünglichen adiabatischen Zustände entwickelt werden als

$$\Psi_n = a_n \varphi_s + \sum_i b_i^n \varphi_i \quad (4.4)$$

Die Koeffizienten der einzelnen Wellenfunktionen des angekoppelten Quasi-Kontinuums b_i^n werden dabei durch das Kopplungsmatrixelement $v_i = \langle \varphi_s | \hat{H} | \varphi_i \rangle$ bestimmt. Unter der Annahme, dass die Kopplung von φ_s an die verschiedenen vibronischen Zustände $\{\varphi_i\}$ konstant ist, ergeben sie sich mit $v = \langle v_i \rangle$ aus der Säkulargleichung

$$\begin{pmatrix} E_s & v & v & v & \cdots \\ v & \cdot & & & \\ v & & E_i & & 0 \\ v & & & \cdot & \\ \vdots & & 0 & & \cdot \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_n \\ \cdot \\ b_i^n \\ \cdot \\ \vdots \end{pmatrix} = E_n \cdot \begin{pmatrix} a_n \\ \cdot \\ b_i^n \\ \cdot \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Dies ist äquivalent zum folgenden Satz linearer Gleichungen

$$(E_s - E_n) a_n + v \sum_i b_i^n = 0 \quad (4.6)$$

$$(E_i - E_n) b_i^n + v a_n = 0 \quad i=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.7)$$

Damit sind die Energien der gekoppelten Zustände E_n mit der Definition der Energiedifferenz $\alpha = E_s - E_0$ bestimmt durch

$$\left[E_s - E_n + v^2 \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{E_n - E_s + \alpha - i\epsilon} \right] a_n = 0 \quad (4.8)$$

Es soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass die Energien der „neuen“ Zustände jeweils zwischen zwei benachbarten adiabatischen Zuständen nullter

Ordnung zu liegen kommen. Dies ist eine allgemein gültige Folge der störungstheoretischen Behandlung des Problems.

Der Linearkoeffizient a_n der Wellenfunktion φ_s ist dann durch die Normierung der Gesamtwellenfunktionen gegeben

$$a_n^2 + \sum_i (b_i^n)^2 = 1 \quad (4.9)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke aus Gleichung (4.7) in Gleichung (4.9) und Vereinfachung mit $\gamma_n = (E_n - E_s + \alpha)/\epsilon$ sieht man leicht, dass gilt:

$$a_n^2 = \left(1 + \frac{v^2}{\epsilon^2} \sum_i \frac{1}{(\gamma_n - i)^2} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

Der Wert der Summe für alle Werte von $i = -\infty \dots + \infty$ ist

$$\sum_i (\gamma_n - i)^{-2} = \pi^2 / \sin^2(\pi\gamma_n) \quad (4.11)$$

womit sich Gleichung (4.10) in folgenden Ausdruck umformen lässt

$$a_n^2 = \left[1 + \frac{\pi^2 v^2}{\epsilon^2} (1 + \cot^2(\pi\gamma_n)) \right]^{-1} \quad (4.12)$$

Einen ähnlichen trigonometrischen Ausdruck erhält man durch die Umformung von Gleichung (4.8) und Summation über alle möglichen Werte von i

$$E_s - E_n - (\pi v^2 / \epsilon) \cot(\pi\gamma_n) = 0 \quad (4.13)$$

Damit lässt sich Gleichung (4.12) endgültig vereinfachen in

$$a_n^2 = v^2 [(E_n - E_s)^2 + v^2 + (\pi v^2 / \epsilon)^2]^{-1} \quad (4.14)$$

Dieser Ausdruck ist nun interessant, da die Wahrscheinlichkeit eines photoinduzierten Übergangs in einen der gekoppelten Zustände ebenfalls proportional zu a_n^2 ist. Damit beschreibt Gleichung (4.14) die Form der verbreiterten Lorentzlinie mit einer Halbwertsbreite von

$$\Delta E = [v^2 + (\pi v^2 / \epsilon)^2]^{1/2} \quad (4.15)$$

Im Grenzfall einer hohen Schwingungszustandsdichte im Quasi-Kontinuum des dunklen Zustands ($\nu \gg \epsilon$) vereinfacht sich diese Breite zu

$$\Delta E = \pi\nu^2/\epsilon \quad (4.16)$$

Im Folgenden soll die zeitliche Entwicklung des Wellenpakets betrachtet werden. Auf das sich im Grundzustand befindliche Molekül $|\Psi_0(t=0)\rangle$ wirke in der Zeit $0 \leq t \leq t_1$ die zeitabhängige Störung $\hat{H}_R(t) = e\hat{x} \cdot E(t)$ ein, so dass die Entwicklung der Wellenfunktion mit Hilfe des Propagators $\hat{U}(t)$ geschrieben werden kann als

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\Psi_0(0)\rangle \quad (4.17)$$

Aus der zeitabhängigen Störungstheorie folgt die Beschreibung des Wellenpakets als Superposition der in Gleichung (4.4) und folgende hergeleiteten vibronisch gekoppelten Zustände Ψ_n

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n |\Psi_n\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \int_0^{t_1} dt' \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_n t'\right) eE(t') \langle \Psi_n | \hat{x} | \Psi_0 \rangle \quad (4.18)$$

Um den Zerfall der elektronischen Anregung durch innere Konversion zu beschreiben, betrachtet man die Zeitabhängigkeit der Amplitude des Zustands nullter Ordnung φ_s im Wellenpaket

$$\langle \varphi_s | \Psi(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \mu_{s0} \int_0^{t_1} dt' E(t') \sum_n a_n^2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_n (t - t')\right) \quad (4.19)$$

Hierbei ist, wie bereits weiter oben angedeutet, das Dipolmatrixelement $\mu_{n0} = e \cdot \langle \Psi_n | \hat{x} | \Psi_0 \rangle$ der optischen Anregung $|\Psi_0\rangle \rightarrow |\Psi_n\rangle$, ausgehend vom Dipolmatrixelement $\mu_{s0} = e \cdot \langle \varphi_s | \hat{x} | \Psi_0 \rangle$ bestimmt durch

$$\mu_{n0} = a_n \mu_{s0} \quad (4.20)$$

In der Arbeit von Bixon und Jortner [24] werden nun die Koeffizienten a_n^2 in der Summe durch den Ausdruck aus Gleichung (4.14) substituiert, eine Näherung für die Energieeigenwerte der Zustände erster Ordnung eingeführt

$$E_n = E_s + n\epsilon \quad n=0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (4.21)$$

und anschließend die Summation durch eine Integration über n in den Grenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ ersetzt. Die Wahl dieser Näherung für die Energieeigenwerte wurde bereits weiter oben plausibilisiert, um die Integration durchführen zu dürfen, muss ferner gelten

$$v \gg \epsilon \quad (4.22)$$

und

$$t - t' \ll \hbar/\epsilon \quad (4.23)$$

Damit erhält man die zeitabhängige Amplitude des Zustands φ_s

$$\langle \varphi_s | \Psi(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \mu_{s0} \int_0^{t_1} dt' E(t') \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_s(t-t')\right) \exp\left(-\frac{\pi v^2}{\epsilon \hbar}(t-t')\right) \quad (4.24)$$

Mit der Abkürzung $\tau = \epsilon \hbar / 2\pi v^2$ kann dies umgeformt werden zu

$$\begin{aligned} \langle \varphi_s | \Psi(t) \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \mu_{s0} \exp\left(-\frac{t-t_1}{2\tau}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_s t\right) \\ &\quad \int_0^{t_1} dt' E(t') \exp\left(\frac{t'-t_1}{2\tau}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_s t'\right) \end{aligned} \quad (4.25)$$

Relevant ist nun die Wahrscheinlichkeit das Molekül im Zustand φ_s anzutreffen, die nach der Born'schen Interpretation dem Betragsquadrat der Amplitude entspricht

$$\begin{aligned} \omega_s(t, E) &= |\langle \varphi_s | \Psi(t) \rangle|^2 = \frac{\mu_{s0}^2}{\hbar^2} \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right) \\ &\quad \times \int_0^{t_1} \int_0^{t_1} dt' dt'' E(t') E(t'') \exp\left(\frac{t'+t''-2t_1}{2\tau}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_s(t''-t')\right) \end{aligned} \quad (4.26)$$

Bereits hier wird deutlich, dass die Abnahme der Population des φ_s Zustands durch einen einfach exponentiellen Zerfall mit der Lebensdauer τ beschrieben wird. In [24] wird nun weiter ausgeführt, dass dieser Ausdruck nur für ein bestimmtes (zeitlich moduliertes) elektrisches Feld gilt, und dass über das Produkt $E(t')E(t'')$ gemittelt werden muss. Daher wird die Korrelation $\Phi(t', t'')$ eingeführt mit

$$\Phi(t' - t'') = \Phi(t', t'') = \langle E(t')E(t'') \rangle \quad (4.27)$$

Weiter wird argumentiert, dass unter der Bedingung, dass die spektrale Verteilung der Anregungsquelle breiter ist als die verbreiterte Linie (Vgl. Gl. (4.16)), die Intensität der Quelle im relevanten Energiebereich als konstant angesehen werden darf. Daher darf die Korrelationsfunktion als Fouriertransformierte dieser Intensitätsverteilung durch eine Delta-Funktion ersetzt werden. Durch die Substitution

$$\Phi(t', t'') \rightarrow \frac{8\pi I_0}{c} \times \delta(t' - t'') \quad (4.28)$$

vereinfacht sich Gleichung (4.26) zu

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_s(t, E) &= \frac{8\pi I_0 \mu_{s0}^2}{\hbar^2 c} \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right) \\ &\times \int_0^{t_1} \int_0^{t_1} dt' dt'' \delta(t'' - t') \exp\left(\frac{t'+t''-2t_1}{2\tau}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_s(t''-t')\right) = \end{aligned} \quad (4.29)$$

$$= \frac{8\pi I_0 \mu_{s0}^2}{\hbar^2 c} \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right) \int_0^{t_1} dt' \exp\left(\frac{t'-t_1}{\tau}\right) = \quad (4.30)$$

$$= \frac{8\pi^2 I_0 \mu_{s0}^2}{\hbar^2 c} \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau}\right) \tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right)\right] \quad (4.31)$$

Für kurze Anregungszeiten ($t_1 \ll \tau$) können τ und der Ausdruck in den eckigen Klammern gekürzt werden.

Wie erwartet, verhält sich die aus dieser Herleitung erhaltene Lebensdauer umgekehrt proportional zur Linienbreite aus Gleichung (4.16)

$$\Delta E \cdot \tau = \frac{\pi v^2}{\epsilon} \times \frac{\epsilon \hbar}{2\pi v^2} = \frac{\hbar}{2} \quad (4.32)$$

Anwendung auf die Relaxation in C_{60}^- Um das nicht-adiabatische Kopplungsmatrixelement für den Zerfall der elektronischen Anregung aus dem \tilde{B}^- Zustand in den Grundzustand von C_{60}^- nach dem Modell von Bixon und Jortner zu berechnen, wird die mittlere Energie zwischen zwei benachbarten Schwingungszuständen im elektronischen Grundzustand bei der relevanten Anregungsenergie benötigt.

Diese setzt sich aus der inneren (thermischen) Energie des Fullerenanions vor der Bestrahlung (abzüglich der Nullpunkt-Schwingungsenergie) sowie der Photonenenergie zusammen.

$$E' = E_{\text{int}} - E_0 + h\nu \quad (4.33)$$

Mit dem optimierten Satz der harmonischen Schwingungsfrequenzen der Normalmoden in (neutralem) C_{60} , der aus einer Kombination experimentell bestätigter Werte und (für nicht mit spektroskopischen Methoden zugängliche Moden) mit *ab initio* Methoden berechneter Werte besteht [155], wurde die innere Energie bei Raumtemperatur zu $E_{\text{int}}(T = 298 \text{ K}) = 10,536 \text{ eV}$ bestimmt, die Nullpunkt-Schwingungsenergie beträgt $E_0 = 10,041 \text{ eV}$ (Vgl. Abb. 40). Eine etwaige thermische Population des ersten elektronisch angeregten Zustands wird in dieser Argumentation nicht berücksichtigt, sie ist jedoch auch bei Raumtemperatur vernachlässigbar gering ($< 0,3\%$).

Ausgehend von dieser thermischen Energie und der Pump-Photonenenergie von $h\nu = 1,6 \text{ eV}$, lässt sich die Schwingungszustandsdichte im elektronischen Grundzustand mit dem selben Satz harmonischer Schwingungsenergien in der Näherung nach Haarhoff [156] berechnen (Vgl. Abb. 41). Der mittlere Abstand zweier benachbarter vibratorischer Zustände, also die inverse Zustandsdichte bei einer Energie von $2,095 \text{ eV}$ beträgt damit $\sim 2,5 \times 10^{-28} \text{ cm}^{-1}$. Mit der experimentell bestimmten Lebensdauer von $\tau = 2,2 \text{ ps}$ und $\tau = \epsilon\hbar/2\pi\nu^2$ erhält man damit ein nicht-adiabatisches Kopplungsmatrixelement von $\nu = 1,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-1}$.

Für die innere Konversion des (dunklen) S_1 -Zustands in den elektronischen Grundzustand S_0 in *neutralem* C_{60} lässt sich auf analogem Weg eine Kopplungskonstante berechnen. Bei einer Anregungsenergie von $1,94 \text{ eV}$ [111] ist eine obere Schranke für die IC-Rate durch das hoch effiziente ISC in das dichte Band von Triplett-Zuständen mit einer Lebensdauer von $\tau' \approx 1,4 \text{ ns}$ definiert [108, 111, 112]. Unter Verwendung der, in Analogie zum oben beschriebenen Vorgehen bestimmten, Schwingungszustandsdichte bei dieser Anregungsenergie zuzüglich der inneren

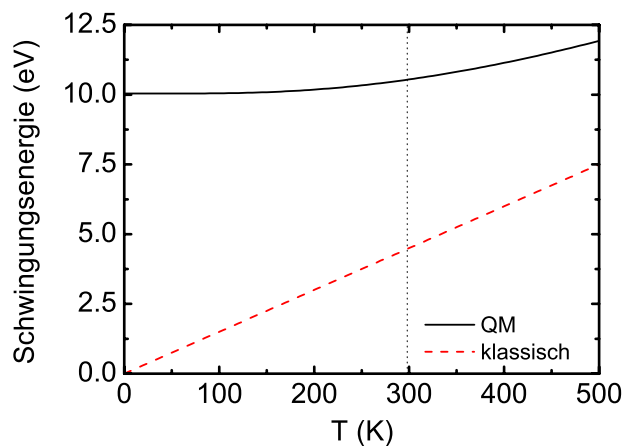


Abbildung 40: Innere Energie des Fullerenes C_{60} unter Annahme der Normalmoden als (klassische bzw. quantenmechanische) harmonische Oszillatoren als Funktion der Temperatur T .

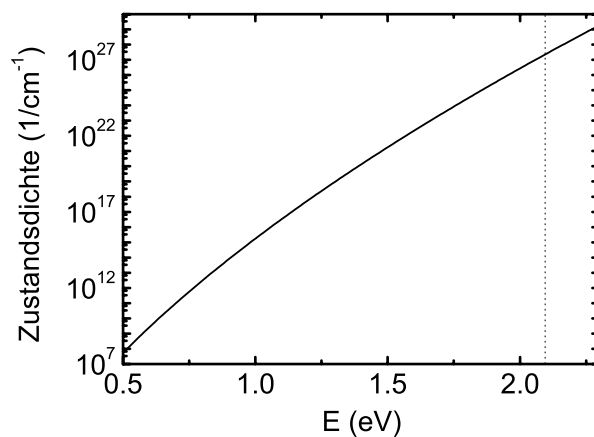


Abbildung 41: Schwingungszustandsdichte im elektronischen Grundzustand von C_{60} als Funktion der Anregungs-Energie E (relativ zur Nullpunkt-Schwingungsenergie) in der Näherung nach Haarhoff [156].

Energie bei Raumtemperatur von $\rho = 5 \times 10^{30} \text{ 1/cm}^{-1}$ erhält man damit ein Kopplungsmatrixelement von $v' \leq 1.1 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-1}$. Die vibronische Wechselwirkung ist damit also mindestens etwa drei Größenordnungen kleiner als die Kopplung des angeregten Dublett-Zustands \tilde{B}^- an den \tilde{X}^- Grundzustand im einfach negativ geladenen Fulleren C_{60}^- . Eine erhöhte Elektron/Phonon-Kopplung in Jahn-Teller verzerrten Fullerenanionen wurde auch bereits in theoretischen Arbeiten zu supraleitenden Alkali-Fullerid Festphasen vorhergesagt [152, 157].

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der Fehler der harmonischen Näherung bei der Berechnung der Schwingungszustandsdichte signifikant ist, auch wenn es sich dabei aufgrund der großen Zahl von Schwingungen und der unbekanntem Anharmonizitäten um die einzig praktikable Möglichkeit zur semiquantitativen Diskussion handelt. Dennoch kann es sich daher bei der berechneten Kopplung nur um eine grobe Abschätzung handeln. Ferner fließen in das Kopplungsmatrixelement $v = \langle \varphi_s | \hat{H} | \varphi_i \rangle$ die *vibronischen* Zustände φ_s und φ_i ein. In der adiabatischen Näherung handelt es sich also nicht um den rein elektronischen Anteil der vibronischen Wechselwirkung, statt dessen um das Produkt aus diesem und dem entsprechenden Franck-Condon-Faktor des Schwingungsübergangs. Dies legt, wie bereits weiter oben angedeutet, den Schluss nahe, dass die unterschiedliche Kopplung im neutralen bzw. einfach negativ geladenen Fulleren aus der Jahn-Teller-Verzerrung resultiert, und dass der rein elektronische Anteil von v und v' eine geringere Abweichung zeigt. Stattdessen wäre der Unterschied in den Kopplungsmatrixelementen ein Resultat der Aktivierung der acht H_g -symmetrischen Moden im Anion, die nach der Symmetrierniedrigung ebenfalls nach dem totalsymmetrischen Charakter transformieren und damit durch nicht verschwindende Franck-Condon-Faktoren im Mittel zu einer erhöhten vibronischen Wechselwirkung beitragen. Um diese Frage auch quantitativ zu diskutieren werden weitergehende quantenchemische Rechnungen notwendig sein, die mit den momentan zur Verfügung stehenden Mitteln jedoch noch nicht realisierbar sind. Aus *experimenteller* Sicht

wären weiterhin Untersuchungen am Anion unter Verwendung eines durchstimmbaren Anregungslasers im NIR-Bereich wünschenswert, so dass auch der Einfluss der Schwingungsenergie im elektronisch angeregten Zustand \tilde{B}^- aufgeklärt werden kann. Eine elektronische Anregung *ohne* zusätzliche Schwingungsanregung sollte sich dabei aufgrund der wesentlich geringeren Schwingungszustandsdichte im Endzustand der Relaxation in einer signifikant erhöhten Lebensdauer niederschlagen.

5 Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie an Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen



5.1 Mehrfach geladene Anionen

Multianionen wie CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} oder PO_4^{3-} sind in kondensierter Phase ubiquitär und sowohl für industrielle Anwendungen im großen Maßstab als auch auf einer mikroskopischen Größenskala in physiologisch relevanten Prozessen aus der Chemie nicht wegzudenken. Bei näherer Betrachtung mag dies verwundern, da die Destabilisierung zweier, nicht durch Kernladungen abgeschirmter Überschussladungen gleichen Vorzeichens im Abstand der Länge einer „durchschnittlichen“ chemischen Bindung bereits mehr als 10 eV beträgt, und damit typische Elektronenaffinitäten um ein Vielfaches übersteigt. Die erwähnte Allgegenwärtigkeit muss daher in der Stabilisierung der sich abstoßenden Überschussladungen durch Gegenionen (z. B. im Kristall oder in Lösung) und/oder einer dielektrischen Matrix zu finden sein, sofern das Wirt-Molekül nicht in der Lage ist, die Wechselwirkung durch räumliche Separation der Ladungen abzuschwächen (wie es z. B. in „großen“, mehrfach negativ geladenen Molekülen, wie vielfach deprotonierten Oligonukleotiden teilweise der Fall ist). Die Frage nach einer quantitativen Beschreibung der intrinsischen Stabilität multianionischer Systeme unter isolierten Bedingungen (im Hochvakuum) drängt sich daher auf.

Die erste Arbeit, in der von der experimentellen Beobachtung isolierter Dianionen berichtet wird, datiert auf das Jahr 1966. In dieser behaupten Stuckey und Kiser, Resonanzen der zweifach negativ geladenen atomaren Ionen von Fluor, Chlor, Brom und Sauerstoff mit einer Lebensdauer von jeweils mindestens 10^{-4} s in einem Omegatron nachgewiesen zu haben [158]. Diese Arbeiten werden aber bis heute kontrovers diskutiert, und in einer Reihe von Reaktionen wird ver-

sucht, die experimentellen Befunde als Artefakte zu erklären (z. B. [159–161]). Im Gegenteil ist heute der allgemeine Tenor, dass Atome aufgrund der sehr hohen Coulomb-Repulsion generell *nicht* in der Lage sind, zwei Überschussladungen zu binden [162], die berechneten Lebensdauern entsprechender Resonanzen liegen im Bereich von Femtosekunden [163]. Dies hat dazu geführt, dass stattdessen mittlerweile eine Publikation von Dougherty aus dem Jahr 1969 regelmäßig als die erste „echte“ Beobachtung isolierter Multianionen zitiert wird [164]. Sie berichtet von der Bildung des zweifach negativ geladenen Dimers von Benzol[cd]pyrene-6-one durch Elektronenstoß-Ionisierung.

Seit dieser Zeit hat ein regelrechter Boom auf dem Gebiet der mehrfach negativ geladenen Molekül-Ionen eingesetzt, und Verbesserungen der experimentellen Methoden, vor allem im Bereich der Massenspektrometrie, haben ein weitergehendes Verständnis gefördert und die Suche nach den kleinsten molekularen Dianionen weiter stimuliert. Die Gesamtzahl der Publikationen auf diesem Teilgebiet der Physikalischen Chemie ist insbesondere in den vergangenen zehn Jahren dramatisch angestiegen und wächst weiterhin, so dass der Versuch eines Überblicks an dieser Stelle unvollständig bleiben muss. Dennoch soll eine grobe Übersicht anhand der Richtung weisenden Veröffentlichungen gegeben werden.

Durch gepulste Erzeugung von mehrfach geladenen Metall-Clustern (Au_n^{2-} , Pb_n^{2-} und Pb_n^{3-}) konnten in einem Ablationsexperiment [165] die geometrischen Schwellen zur (auf der Zeitskala des Experiments) stabilen Anlagerung von Überschussladungen bestimmt und im Kontext elektrostatischer Modelle interpretiert werden. Ebenfalls durch Laser-Desorption wurden die ersten Fulleren-Dianionen erzeugt [166], was im selben Jahr auch durch Anlagerung langsamer Elektronen an gespeicherte Fulleren-Monoanionen [167] und später durch reaktive Stöße derselben mit atomarem Natrium-Dampf [168] erreicht wurde. Als besonders effiziente Möglichkeit zur Generierung intensiver Ionenstrahlen kleiner Multianionen stellte sich allerdings die Elektrospray-Ionisierung heraus [169], die in der Entwicklung einer

Reihe spektroskopischer Experimente mündete.

Besondere Erwähnung verdienen die ersten photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen aus der Arbeitsgruppe von L. S. Wang, die einen direkten Einblick in die elektronische Struktur der mehrfach geladenen Molekülanionen erlauben und mittlerweile in eine Vielzahl von Arbeiten an verschiedenen kleineren zweifach und höher negativ geladenen Molekülanionen gemündet haben. Dazu zählen z. B. Untersuchungen an Dicarboxylaten, mikrosolvatisierten Sulfat-Ionen, vier- und sechsfach koordinierten Übergangsmetall-Komplexen, an biologische Systeme angelehnte $\text{Fe}_n\text{S}_m^{2-}$ -Dianionen, etc. [92, 93, 170–172]).

Parallel dazu wurde in der Gruppe von M.M. Kappes ein Molekularstrahl-Experiment entwickelt, um in weiteren spektroskopischen Messungen zusätzliche Informationen über isolierte Multianionen zu erhalten. Dazu zählt neben rein massenspektrometrischen Untersuchungen an mehrfach geladenen Alkalihalogenid-Clustern [173] die Photodissoziationsspektroskopie sowie *kinetic energy release* (KER) Messungen an Übergangsmetallhalogenid-Komplexanionen nach Anregung im sichtbaren Bereich [174, 175].

Eine Erweiterung dieses Flugzeit-Massenspektrometers mit einem „magnetische Flasche“ Elektronenanalysator [61] erlaubte die Realisierung zusätzlicher photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen (z. B. an Fullerendianionen [62, 65], Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen [63] und mehrfach negativ geladenen Oligonukleotiden [64]). Darüber hinaus wurden durch die Verwendung eines durchstimmbaren Lasersystems auch erste Photodetachment-Messungen zur Untersuchung des Schwellenverhaltens der Ablösung der zweiten Überschussladung in PtBr_4^{2-} möglich [66].

Auf einer längeren experimentellen Zeitskala (von Millisekunden bis hin zu einigen hundert Sekunden) bietet sich die Fouriertransform-Massenspektrometrie (FT-ICR) zur Untersuchung des durch verschiedene Arten der Aktivierung (stoß- oder photoinduziert) initiierten oder spontanen Elektronenverlusts an. Dazu wird

die Abnahme der Intensität gespeicherter Multianionen als Funktion der Speicherzeit, des Fallen-Vakuums sowie einer eventuellen Anregungswellenlänge und -intensität gemessen [63, 176–180]. Weiterhin wurde an diesem Experiment der kollisionsinduzierte Ladungstransfer mehrfach negativ geladener Molekülionen (Fullerendianionen) auf neutralen Gase (SF_6) untersucht [181, 182]. Ähnliche Versuche an gespeicherten Ionen werden darüber hinaus auch in anderen Arbeitsgruppen durchgeführt [183, 184]

Eine ungewöhnlichere Methode zur Bestimmung der Dynamik des spontanen zeitabhängigen Zerfalls von Dianionen stellt die Messung in einem Speicherring für Ionen dar. An einem solchen Experiment (dem Speicherring ELISA in Aarhus) wurde ebenfalls der spontane Elektronenverlust von zweifach negativ geladenen Fullerenionen untersucht [185].

Mit dem im Rahmen dieser Arbeit konstruierten experimentellen Aufbau wird nun zum ersten Mal die Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie angeregter Zustände mit Femtosekunden-Zeitauflösung an isolierten und massenselektierten Multianionen möglich.

5.1.1 Elektronenverlust und Fragmentation

Wie bereits oben angedeutet können mehrfach negativ geladene Molekülionen Zerfallsprozessen auf einer weiten Zeitskala unterliegen, die zu thermodynamisch stabileren Produkten führen können. Um diese Dynamik der metastabilen Zustände (Resonanzen) zu verstehen, aber auch um das teilweise Vorliegen *stabiler* Multianionen (wie es im Grenzfall großer räumlicher Ausdehnung leicht nachzuvollziehen ist) zu beschreiben, ist die Betrachtung der relevanten Potentialflächen für ein Verständnis der verschiedenen möglichen Zerfallskanäle nötig.

Abbildung 42 zeigt in der linken Hälfte die potentielle Energie als Funktion einer Normalmode, die den Zerfall eines Dianions in zwei einfach geladene Fragmente beschreibt. Für große Abstände Q entlang dieser Koordinate kann das Potenti-

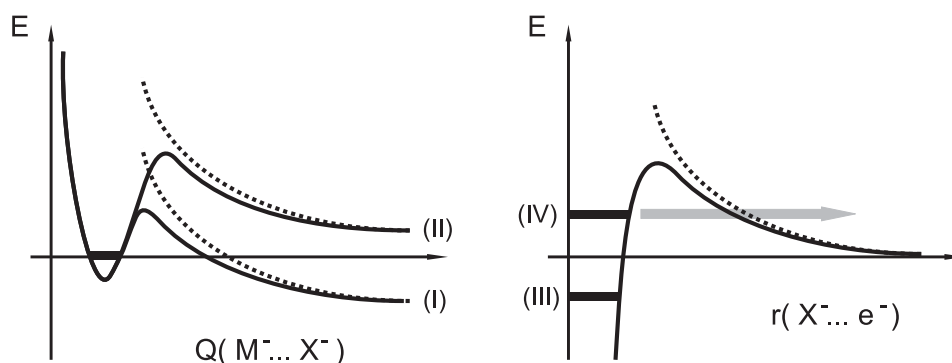


Abbildung 42: Potentiale zweifach negativ geladener Ionen bezüglich der Dissoziation in zwei einfach geladene Fragmente (*links*) bzw. der Emission/Anlagerung eines Elektrons (*rechts*).

al durch die repulsive Coulomb-Wechselwirkung zweier negativer Punkt-Ladungen (sowie evtl. einem attraktiven Polarisationssterm) beschrieben werden. Dieser mündet erst für hinreichend kleine Abstände aufgrund der einsetzenden chemischen Bindung in ein Minimum. Im Fall (I) ist die Energie des *gebundenen* Multianions höher als der asymptotische Grenzwert für große Abstände (unterer Potentialverlauf), die Dissoziation des damit metastabil gebundenen Zustands wird allerdings durch die Reaktionsbarriere verhindert. Aufgrund der hohen Kernmassen ist ein Durchtunneln der Barriere ein vergleichsweise sehr langsamer Prozess, experimentell wurde er bisher nicht untersucht. Im Gegensatz dazu veranschaulicht Fall (II), dass die Dissoziation des Multianions gegen die aufgetragene Koordinate stabil ist. Auch hier muss zur Fragmentation neben der reinen Dissoziationsenergie zusätzliche Energie aufgebracht werden, um die Reaktionsbarriere zu überwinden. Ist jedoch der höchste Punkt der Barriere überschritten, wird diese Energiedifferenz in Form von Translationsenergie der Fragmente wieder frei. Die Betrachtung des Abdampfens *neutraler* Fragmente soll hier nicht diskutiert werden, da sie im Allgemeinen (und insbesondere im Fall *kleiner* Multianionen, die an dieser Stelle von Interesse sind) energetisch ungünstig ist, da durch den Zerfall eine Delokalisierung

der Überschussladungen und Minimierung ihrer Repulsion weiter eingeschränkt wird.

In der rechten Hälfte von Abbildung 42 ist der Versuch dargestellt, die Wechselwirkung eines freien Elektrons mit dem einfach negativ geladenen Rumpf des Wirt-Moleküls darzustellen. Für große Abstände r ist sie, in Analogie zum Fall der ionischen Fragmentation, durch die Coulomb-Wechselwirkung (sowie eine mögliche Polarisierung des Rumpfs und einen Zentrifugalterm) dominiert. Für kleine Abstände setzt jedoch im klassischen Bild die Korrelation der Elektronenbewegungen ein, und eine Bindung im Feld der positiv geladenen Atomkerne kann zustande kommen. Streng genommen lässt sich dieses Potential jedoch nicht mehr durch eine eindimensionale parametrische Abhängigkeit in r beschreiben. Es ist stattdessen einerseits anisotrop, weiterhin aber auch nicht-lokal, d. h. abhängig von der kinetischen Energie des auf den ionischen Rumpf zulaufenden Elektrons. Mögliche dianionische Zustände sind daher nur durch ihre relative Energie zum freien asymptotischen Grenzwert für $r \rightarrow \infty$ als schwarze Balken eingezeichnet. Auch hier lassen sich zwei Fälle unterscheiden: in ersterem (eingezeichnet als (III)) liegt der dianionische Grundzustand energetisch günstiger als der des Monoanions sowie eines zusätzlichen freien Elektrons (ohne kinetische Energie), das Dianion ist also ohne vorherige Anregung gegenüber spontanem Elektronenverlust stabil. Es wurde jedoch auch gefunden, dass Multianionen die am schwächsten gebundene Überschussladung durch die repulsive Coulomb-Barriere (RCB) metastabil binden (Fall (IV)).

Die Lebensdauer einer solchen *shape* Resonanz aufgrund von Tunnel-Emission eines Elektrons durch die RCB hindurch (grau unterlegter Pfeil in Abb. 42) hängt stark von der Transmissionswahrscheinlichkeit der RCB ab. In der Näherung nach Wentzel, Kramers und Brillouin (WKB-Näherung) ist sie proportional zum sogenannten WKB-Integral [186] und nähert sich mit zunehmender Energie (bis zum Erreichen des Maximums der RCB) dem Wert eins an. In einer ersten Ab-

schätzung lässt sich die inverse Lebensdauer eines metastabilen Multianions durch Berechnung der Transmissionswahrscheinlichkeit (bei der entsprechenden Energie des Streuzustands) und Multiplikation mit einer „Anklopfate“ beschreiben, die die Frequenz angibt, mit der das auslaufende Elektron versucht, durch die RCB hindurch zu tunneln. Diese Beschreibung des metastabilen Zerfalls geht auf ein bereits 1928 von G. Gamow entwickeltes Modell des spontanen α -Zerfalls, also der Emission eines He^{2+} Teilchens aus einem radioaktiven, positiv geladenen Kern [186, 187] zurück.

5.1.2 Ab initio Beschreibung der elektronischen Struktur

Prinzipiell ist die Beschreibung gebundener, also gegenüber spontanem Elektronenverlust stabiler molekularer Anionen M^{q-} in einem Ladungszustand mit $q \geq 2$ mit denselben theoretischen Methoden möglich, wie sie auch für andere Ladungszustände (z. B. im neutralen Fall) verwendet werden. Bei der Berechnung elektronischer wie geometrischer Eigenschaften unter Verwendung von *ab initio* Verfahren zur näherungsweisen Lösung der Schrödinger-Gleichung und der Interpretation der Ergebnisse muss allerdings mit der nötigen Vorsicht vorgegangen werden.

Ein generelles Problem bei der Beschreibung mehrfach negativ geladener Molekülonen stellt die Elektronen-Korrelation dar. Sie ist aufgrund der fehlenden Abschirmung der Überschussladungen durch die Kernladungen maßgeblich an der Ausbildung gebundener multianionischer Zustände beteiligt und trägt daher signifikant zu den charakteristischen energetischen Größen wie Elektronenaffinitäten oder Detachmentenergien bei. Um diese Werte quantitativ zu berechnen sind daher post Hartree-Fock Methoden nötig, die in der Lage sind, der Korrelation Rechnung zu tragen. Da aber *stabile* Multianionen in der Regel größere molekular Gebilde sind, entfällt die Option der Verwendung von Multi-Referenz Methoden oftmals aus Gründen der Praktikabilität. Einen Ausweg stellt die Dichtefunktionaltheorie dar, die die Korrelation mit Hilfe parametrisierter Funktionale bei einem akzep-

tablen Rechenaufwand zu berücksichtigen vermag. Auch hier stellt sich jedoch bei der Wahl des Austausch/Korrelations-Funktional das Problem der Selbst-Wechselwirkung der Überschussladungen, die ebenfalls einen nicht zu vernachlässigenden Fehler verursachen kann, insbesondere bei der Berechnung von Größen, bei denen verschiedene Ladungszustände betrachtet werden müssen (Elektronenaffinität, etc.). Es hat sich in der Vergangenheit gezeigt, dass das B3-LYP Hybrid-Funktional (das die Selbstwechselwirkung durch die partielle Berücksichtigung der exakten Austauschenergie vermindert) in der Lage ist, akzeptable Ergebnisse zu liefern [62, 65]. In wie fern dies ein Resultat der Kompensation verschiedener Fehler ist, kann aber an dieser Stelle nicht diskutiert werden. Bei der Wahl einer geeigneten Basis zur Entwicklung der Wellenfunktion ist anzumerken, dass diese generell eine ausreichende Anzahl von Polarisationsfunktionen und diffusen Funktionen beinhalten sollte, um der Aufweitung der Elektronendichte in anionischen Zuständen Rechnung zu tragen.

Enthalten die zu untersuchenden Molekül-Multianionen zudem schwere Elemente (wie z. B. Übergangsmetall-Atome) kommen zu den bereits beschriebenen Problemen relativistische Effekte hinzu. Dabei lassen sich die sog. skalaren relativistischen Effekte durch die Verwendung entsprechend optimierter *frozen core* Potentiale berücksichtigen. Die quantitative Behandlung weiterer relativistischer Effekte wie Spin-Bahn Kopplung, wie sie beispielsweise für dianionische Übergangsmetallhalogenid-Komplexe relevant wird, muss aber durch eine (störungstheoretische) Erweiterung des Hamilton-Operators erfasst werden. Die resultierenden Spin-Bahn Kopplungs-Energien können bis zu einigen 100 meV betragen [188, 189].

Anders stellt sich die Situation für *metastabile* Multianionen dar. Hier ist die Anwendung von „herkömmlichen“ *ab initio* Methoden problematisch zu sehen, da diese generell nicht in der Lage sind, transiente Zustände zu beschreiben. Statt dessen führt im Grenzfall einer beliebig großen Basis die Kopplung des Streuzu-

stands an das Kontinuum zur Konvergenz der Wellenfunktion in der quasi „oxidierten“ Form mit einem freien Elektron. Eine systematische Verkleinerung der Basis kann, wie von Sommerfeld beschrieben [190], dazu genutzt werden, die Energien der Kontinuumszuständen in der Rechnung künstlich zu erhöhen, um dadurch eine Wechselwirkung mit dem Streuzustand zu verhindern. Dadurch wird die Einteilchen-Wellenfunktion mit dem höchsten Energie-Eigenwert gezwungen, sich am molekularen Rumpf zu lokalisieren und dort eine optimale Verteilung anzunehmen. Quantitative Vorhersagen sind mit diesem Ansatz allerdings erst möglich, wenn der Einfluss der systematischen Verkleinerung der Basis auf die zu berechnenden Größen verstanden ist. Konkrete Vorhersagen wurden mit dieser Methode daher nicht gemacht, sie ist eher als Erklärung des auf den ersten Blick widersprüchlichen Befunds zu verstehen, dass *ab initio* Rechnungen von Streuzuständen überhaupt in einen scheinbar optimalen gebundenen Zustand konvergieren können.

Adäquate Methoden zur quantitativen Vorhersage der Linienbreiten dianionischer Streuzustände und damit deren Lebensdauern basieren auf der Streutheorie und sind entsprechend aufwändig. Für kleinere dianionische Systeme wurden solche Rechnungen durch Einführung eines absorbierenden imaginären Potentials in den Hamiltonian durchgeführt, wobei die verwendeten Methoden weiterhin zur Beschreibung der Elektronen-Korrelation mit Multi-Referenz-Verfahren kombiniert wurden [191–194]. Für größere molekulare Systeme (mit mehr als etwa zehn Atomen der Hauptgruppen-Elemente) ist dieser Ansatz allerdings mit der momentan zur Verfügung stehenden Rechenleistung nicht mehr praktikabel und wurde bisher nicht publiziert.

5.2 Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen

Eines der ersten molekulare Multianionen, dessen elektronische Metastabilität in der Gasphase direkt experimentell nachgewiesen wurde, ist das Kupfer-Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanion $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Dabei handelt es sich um ein

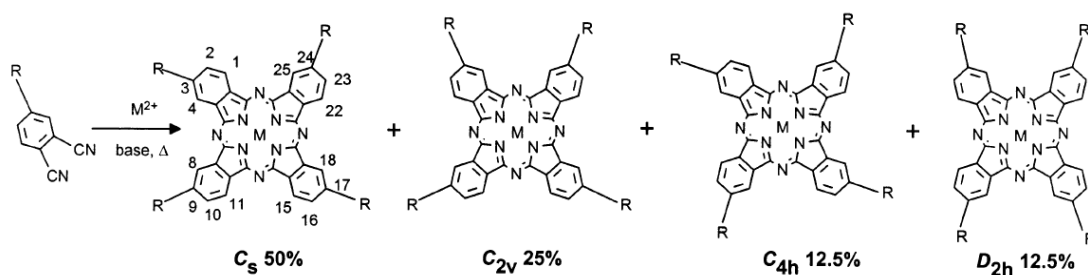


Abbildung 43: Substitutionsisomere und zugehörige Punktgruppen der Phthalocyanin-Tetrasulfonate. Die relativen Häufigkeiten geben die symmetriebedingte Wahrscheinlichkeit der Bildung an, kinetische Effekte bei der Synthese sind nicht berücksichtigt.

planares Molekül mit einem ausgedehnten aromatischen Gerüst, das durch Substitution vier Sulfonsäuregruppen trägt, die in wässriger Lösung unter geeigneten Bedingungen deprotoniert vorliegen (Vgl. Abb. 43).

L. S. Wang *et al.* konnten 1999 durch (Ein-Photonen-Detachment) Photoelektronenspektroskopie zeigen, dass das durch Elektrospray-Ionisierung in einem Flugzeitmassenspektrometer erzeugte Tetraanion überschüssige Coulomb-Abstoßung von $\sim 0,9$ eV zu binden vermag, und sowohl eine negative vertikale Detachmentenergie als auch eine negative adiabatische Elektronenaffinität besitzt [195]. Eine ausführlichere Untersuchung [171] ergab, dass die vier Zusatzladungen auf den Sulfonat-Gruppen lokalisiert sind und die elektronische Struktur des aromatischen Rings zu höheren Energien verschieben. Die relative Lage der einzelnen Orbitale wird dabei nicht wesentlich verändert, so dass die Photoelektronenspektren des Tetraanions und des (an einer Sulfonsäuregruppe protonierten) Trianions bis auf eine Verschiebung auf der Bindungsenergie-Achse nahezu identisch aussehen. Die Höhe der Coulomb-Barriere im Tetraanion wurde aus den Photoelektronenspektren zu $E_{RCB}^{(4-)} \sim 3,5$ eV abgeschätzt.

Die Kinetik des spontanen Elektronen-Detachments von $[CuPc(SO_3)_4]^{4-}$ und $[NiPc(SO_3)_4]^{4-}$ aus dem (metastabilen) elektronischen Grundzustand wurde in

	1. Gruppe	2.	3.	4.
C_s	3,414	3,195	3,545	3.696
C_{2v}	3,742	3,233	(2)	(1)
C_{4h}	3,723	(1)	(1)	(1)
D_{2h}	3,547	(1)	(1)	(1)

Tabelle 2: Coulomb-Destabilisierung ΔE_{rep} (in eV) der auf den Sulfonatgruppen der verschiedenen Isomere lokalisierten Zusatzladungen in $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Die erste Gruppe ist die in Abbildung 43 für das jeweilige Isomer rechts oben dargestellte, die weiteren sind die im Uhrzeigersinn nachfolgenden Gruppen. Die Werte basieren auf den mit Hilfe des *mmplus* Kraftfelds optimierten Strukturen. Zahlen in Klammern geben an, dass die Abstoßung symmetriebedingt einen identischen Wert annimmt, wie für die Gruppe mit der entsprechenden Nummer.

der Gruppe von M. M. Kappes in einer Penning-Ionenfalle untersucht [63]. Erstaunlicherweise folgt der Zerfall einer biexponentiellen Kinetik. Dieses Ergebnis konnte durch das Entstehen verschiedener Substitutionsisomere in der Synthese durch Kondensation (siehe Abb. 43) rationalisiert werden. Die Raten für den (einfach exponentiellen) Zerfall der verschiedenen entstandenen Isomere betragen dabei auf Grund der unterschiedlichen Transmissionswahrscheinlichkeiten der jeweiligen RCBs zwischen $k = 3,0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $k' = 1,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Der Einfluss der unterschiedlichen Coulomb-Repulsionsenergien erweist sich jedoch als weniger dramatisch, da die Destabilisierung des am schwächsten gebundenen Elektrons (Vgl. Tab. 2) um lediglich $\Delta E_{\text{rep}} \sim 195 \text{ meV}$ variiert. Diese Interpretation der Zerfallskinetik konnte außerdem durch Untersuchungen an mit präparativer Hochdruck-Chromatographie (HPLC) unterschiedlich angereicherter Isomerenmische der Nickel-Verbindung evaluiert werden.

Neben dem Ladungsverlust aus dem elektronischen Grundzustand wurde auch die *photoinduzierte* Elektronen-Emission in der Penning-Falle untersucht [179].

Es zeigt sich, dass die Absorption in den intensiven Banden im Spektralbereich zwischen 550 nm und 700 nm (Q-Bande) sowie im nahen UV (*Soret*-Bande) den Elektronenverlust verstärkt und daher die Messung des Zerfalls zur Bestimmung der Gasphasen-Absorptionsspektren dienen kann. Dabei wurde im Bereich der Q-Bande ein maximaler Absorptionsquerschnitt von etwa $\sigma_{\text{abs}} \sim 3,5 \text{ \AA}^2$ gefunden. Ein Problem bei der Interpretation der Spektren stellt allerdings die nichtlineare Leistungsabhängigkeit dar, die in Kombination mit der geringen experimentellen Zeitauflösung (im Bereich von Millisekunden) den tatsächlichen Detachment-Mechanismus verschleiert. In wie fern der relevante Zeitrahmen von rund $100 \mu\text{s}$ in einem gepulsten Molekularstrahl-Experiment [196] weitere Schlüsse erlaubt, bleibt abzuwarten.

Mit einer experimentellen Zeitauflösung in der Größenordnung von hundert Femtosekunden erlaubt hier die Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie hingegen einen direkten Einblick in die Elektronenverlustdynamik angeregter Zustände. Darüber hinaus ermöglichen diese spektral- und zeitaufgelösten Messungen eine Untersuchung weiterer ladungserhaltender Relaxationsprozesse. Neben diesen fundamentalen Fragestellungen besteht allerdings auch ein generelles Interesse an der Vertiefung des Verständnisses der Photodynamik „nackter“ und substituierter Phthalocyaninverbindungen, wie sie beispielsweise für die Entwicklung nichtlinearer Schalter [197–199] und organischer Photovoltaik-Elemente [199–201], oder auch für die Phototherapie [202] in der Krebs-Medizin von Interesse sind.

5.3 Kupfer-Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen

5.3.1 Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie

Die untersuchten Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen wurden durch Elektrospray Ionisierung einer 0,1 mM Lösung von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in einem Gemisch aus Wasser und Methanol (1:2) erzeugt. Die tiefblaue Lösung wurde dabei bei

einem angelegtem Potentialunterschied zwischen der Sprüh- und der Desolvatationskapillare von ungefähr $U_{\text{ES}} = 2,0 \text{ kV}$ mit einer Flussrate von $\sim 15 \mu\text{l/h}$ in einem schwachen N_2 -Strom vernebelt. Um die metastabilen Ionen möglichst wenig durch Kollisionen mit Restgasmolekülen aufzuheizen und damit thermisch zu Elektronenverlust anzuregen, wurde die Amplitude der RF-Spannung im Bereich des Ionen-Trichters und der Ionen-Führung vergleichsweise niedrig ($U_{\text{pp}} \sim 30 \text{ V}$) gewählt. Die massenspektroskopische Auftrennung erfolgte bei einer Beschleunigungsspannung von etwa $U_{\text{Repeller}} = 1,79 \text{ kV}$ bevor die kinetische Energie der Ionen mit Hilfe der gepulsten Abbremsoptik auf $E_{\text{kin}} < 50 \text{ eV}$ reduziert und die langsamen Ionen im Detachmentgebiet mit den relativ zueinander verzögerten Femtosekundenlaserpulsen ($\lambda_1 = 775 \text{ nm}$, $E_1^{\text{Puls}} = 150 \mu\text{J}$; $\lambda_2 = 388 \text{ nm}$, $E_2^{\text{Puls}} = 15 \mu\text{J}$) bestrahlt wurden. Eine positive Verzögerungszeit bedeutet dabei, dass die gepulste Fundamentele zuerst auf die massenselektierten Ionen trifft.

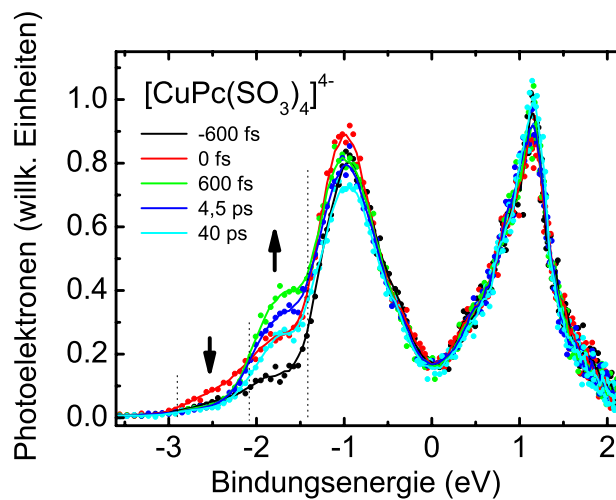


Abbildung 44: Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Verzögerungszeiten.

Bei Elektronenzählraten von etwa 20 Ereignissen pro Sekunde wurden die Photoelektronenspektren über ein bis zwei Millionen Einzelspektren (15–30 Minuten) pro Verzögerungszeit aufsummiert. Um Langzeit-Fluktuationen der Intensität der Ionenquelle in der Auswertung zu berücksichtigen, wurde die Messung der Photoelektronenspektren im Abstand von zwei Minuten zur automatisierten Bestimmung der (dann nicht durch die gepulste Abbrems-Optik reduzierten) Ionenintensität unterbrochen und die einzelnen Photoelektronenspektren später auf die mittlere gemessene Ionenanzahl normiert. Die Parameter zur Erzeugung und Untersuchung der Tetraanionen sind für die Phthalocyaninderivate unterschiedlicher Metallzentren, sowie für die freie Base weitgehend identisch. In den folgenden Abschnitten werden daher nur etwaige Abweichungen dargestellt.

Abbildung 44 zeigt einige Anregungs/Abfrage-Spektren von $[CuPc(SO_3)_4]^{4-}$ in der Bindungsenergie-Domäne der Photoelektronen bei verschiedenen Verzögerungszeiten. Die Elektronen-Bindungsenergie E_{BE} ergibt sich dabei nach

$$E_{BE} = h\nu - E_{kin} \quad (5.1)$$

aus der kinetischen Energie E_{kin} sowie der zur Ablösung der Elektronen aufgebrauchten Photonenenergie von $h\nu = 3,20$ eV. Die Punkte sind die auf die Ionenintensität normierten und in die Energiedomäne transformierten Rohdaten, während die durchgezogenen Linien den gleitenden Mittelwert über fünf jeweils benachbarte Datenpunkte repräsentieren. Es ist zu erkennen, dass für kleine Zeitdifferenzen eine schwach ausgeprägte Schulter im Bereich von $E_{BE} = -2,9 \dots -2,0$ eV sichtbar ist, die nach kurzer Zeit verschwindet. In dieser Zeit gewinnt das transiente Photoelektronensignal zwischen $E_{BE} = -2,0 \dots -1,4$ eV an Intensität, um später wieder langsam abzuklingen. Der größte Anteil (bei der gegebenen Laserleistung $> 80\%$) der mit einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 2,0$ eV („ $E_{BE} = 1,2$ eV“) registrierten Elektronen hingegen hängt nicht von der Intensität der Laserstrahlung ab, durch zusätzliche Einstrahlung des Anregungs-Lasers lässt sich dieses Signal allerdings weiter erhöhen. Da dieses Signal nur bei der Spektroskopie der

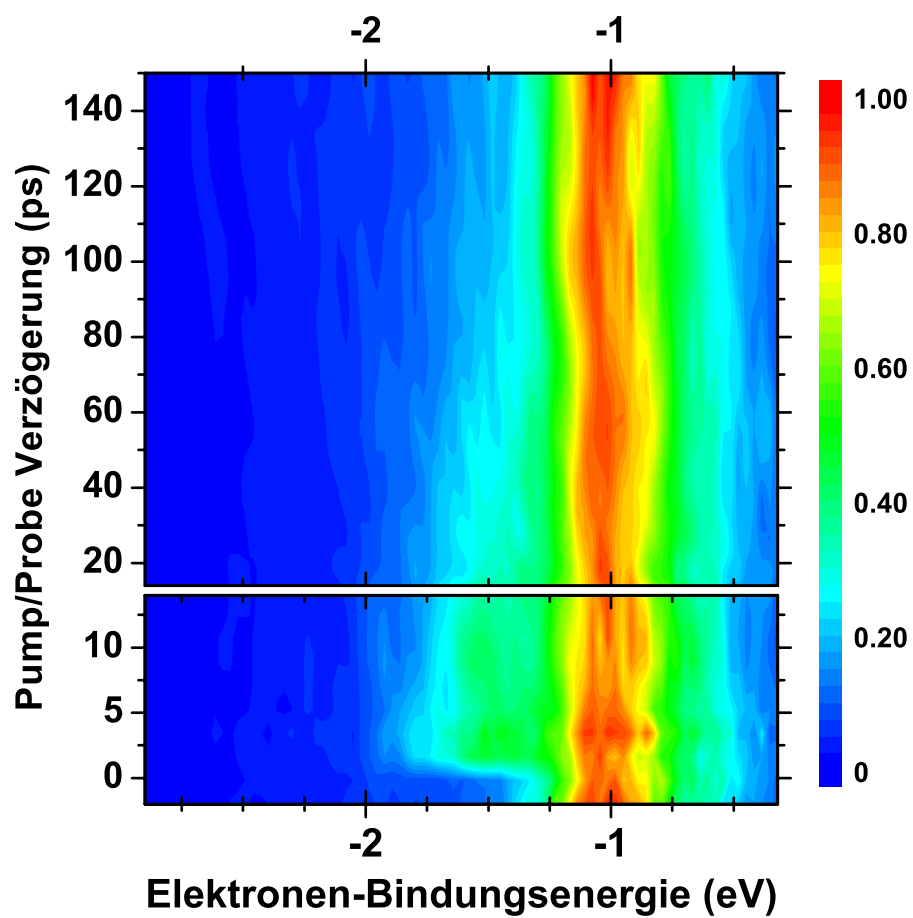


Abbildung 45: Pump/Probe-Photoelektronenspektren von [CuPc(SO₃)₄]⁴⁻.

metastabilen Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen beobachtet wurde, kann es dem spontanen Elektronenverlust aus dem schwingungsmäßig heißen elektronischen Grundzustand des Tetraanions zugeordnet werden. Dies lässt sich weiterhin durch Variation der Abbremsparameter bestätigen, wobei eine geringere kinetische Energie der Ionen zu einem längeren Aufenthalt im Nachweisvolumen des Photoelektronenspektrometers führt. Dies hat wiederum eine Erhöhung der Elektronenausbeute zur Folge.

In Abbildung 45 sind die in die Elektronen-Bindungsenergie domäne transformierten Photoelektronenspektren als Funktion der Pump/Probe-Verzögerung in Form eines Konturgraphen dargestellt. Die Spektren sind bis zu Bindungsenergien von $E_{BE} \leq 0$ eV dargestellt, da Detachment-Kanäle bei höheren Energien (in elektronisch angeregte Endzustände des Trianions) durch die RCB unterdrückt sind. Um die verschiedenen Zeitskalen der einzelnen Dynamiken zu verdeutlichen, wurde die Ordinate unterbrochen und in zwei unterschiedlich lange Verzögerungs-Bereiche unterteilt. Ein von der Anregungs/Abfrage-Verzögerung nahezu unabhängiges Detachmentsignal ist bei Bindungsenergien um $E_{VDE} = (-0,99 \pm 0,20)$ eV zu erkennen. Die geringfügigen, aus Abbildung 44 ersichtlichen Schwankungen entsprechen etwa dem Größtfehler (s. u.) und enthalten keine extrahierbare systematische Zeitabhängigkeit.

Um die Zeitkonstanten der einzelnen Relaxationskanäle zu bestimmen, wurden einzelne Energie-Bereiche der Photoelektronenspektren integriert und in den Abbildungen 46 und 47 als Funktion der Pump/Probe-Verzögerung dargestellt. In Abbildung 46 sind die Integrale über den Bereich von $E_{BE} = -2,95$ eV bis $-2,09$ eV aufgetragen, die integrierten Intensitäten in Abbildungen 47 erstrecken sich über den Bereich von $E_{BE} = -2,09$ eV bis $-1,42$ eV. Die in den Abbildungen verwendeten unterschiedliche Symbole entsprechen dabei in verschiedenen Messreihen erfasste Datenpunkte, die eingezeichneten Fehler sollen im Folgenden durch die Berechnung des Größtfehlers abgeschätzt werden. Die Zahl der aus einem an-

geregten Zustand abgelösten Elektronen $N(e^-)$ berechnet sich aus der Anzahl der zur Verfügung stehenden Ionen N_{Ion}^0 nach

$$N(e^-) = N_{\text{Ion}}^* \times [1 - \exp(-\sigma_{\text{det}} \Phi_{\text{probe}})] \quad (5.2)$$

$$N_{\text{Ion}}^* = N_{\text{Ion}}^0 \times [1 - \exp(-\sigma_{\text{abs}} \Phi_{\text{pump}})] \quad (5.3)$$

Die Wahrscheinlichkeiten für die Absorption bzw. das Elektronen-Detachment ist dabei durch das Lambert-Beer-Gesetz mit den Wirkungsquerschnitten σ_{abs} und σ_{det} sowie den integralen Photonenflüssen Φ_{pump} und Φ_{probe} des Anregungs- bzw. Abfrage-Laserpulses gegeben. N_{Ion}^* beschreibt die Anzahl der durch den Pump-Schritt erzeugten elektronisch angeregten Ionen, wobei eine etwaige Dynamik der Anregung in dieser einfachen Betrachtung nicht enthalten ist. Da sich sowohl der Anregungs- als auch der Abfrage-Prozess nicht in der Sättigung befinden, können die jeweiligen Exponentialterme durch eine Reihenentwicklung beschrieben werden, so dass die Ausdrücke in Klammern in den Gleichungen (5.2) und (5.3) durch lineare Terme in Φ_i ersetzt werden können:

$$N(e^-) \approx N_{\text{Ion}}^0 \cdot \sigma_{\text{abs}} \Phi_{\text{pump}} \cdot \sigma_{\text{det}} \Phi_{\text{probe}} \quad (5.4)$$

Mit dem Größtfehler

$$\Delta N(e^-) = \left| \frac{\partial N(e^-)}{\partial N_{\text{Ion}}^0} \right| \Delta N_{\text{Ion}}^0 + \left| \frac{\partial N(e^-)}{\partial \Phi_{\text{pump}}} \right| \Delta \Phi_{\text{pump}} + \left| \frac{\partial N(e^-)}{\partial \Phi_{\text{probe}}} \right| \Delta \Phi_{\text{probe}} \quad (5.5)$$

ist leicht zu erkennen, dass sich die relativen Fehler der Anregungs- und Abfrage-Laserintensität $\Delta \Phi_i / \Phi_i$ (die zu jeweils 3% abgeschätzt werden), sowie die nicht-kompensierbare Schwankung der Ionenintensität (die in Analogie zu Abschnitt 3.8 hier mit 4% abgeschätzt wird) zu einem gesamten relativen Größtfehler von 10% addieren. Dieser Fehler ist als Fehlerbalken in den Abbildungen 46 und 47 eingezeichnet.

Die Dynamik des transienten Photoelektronensignals lässt sich vollständig durch einen in drei Schritte gegliederten, jeweils einfach exponentiellen sequentiellen Zer-

fall (mit den Zerfallsraten k_i) beschreiben. Mit der Lösung der einfachen Differentialgleichungen

$$\frac{dA_1}{dt} = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ -k_1 A_1 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (5.6)$$

$$\text{mit } A_1(t < 0) = 0 \text{ und } A_1(t = 0) = A_1^0 \quad (5.7)$$

und

$$\frac{dA_2}{dt} = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ k_1 A_1 - k_2 A_2 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (5.8)$$

$$\text{mit } A_2(t \leq 0) = 0 \quad (5.9)$$

und

$$\frac{dA_3}{dt} = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ k_2 A_2 - k_3 A_3 & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \quad (5.10)$$

$$\text{mit } A_3(t \leq 0) = 0 \quad (5.11)$$

lässt sich eine allgemeine Anpassungsfunktion $F(t)$ ableiten, die mit den energieabhängigen Abbildungs-Wahrscheinlichkeiten $\sigma_i(E)$ zur Beschreibung des transienten Anteils des Photoelektronensignals verwendet wird:

$$F(t, E) = \sum_i \sigma_i(E) \times A_i(t) \quad (5.12)$$

Nach Faltung dieser Funktion mit einer Gauß-Glockenkurve der Breite ω zur Berücksichtigung der experimentellen Zeitaufösung und Addition eines Satzes von der Verzögerungszeit unabhängiger, von der Energie jedoch abhängiger Konstanten (um nicht eliminiertes Hintergrund-Signal zu berücksichtigen) erhält man das

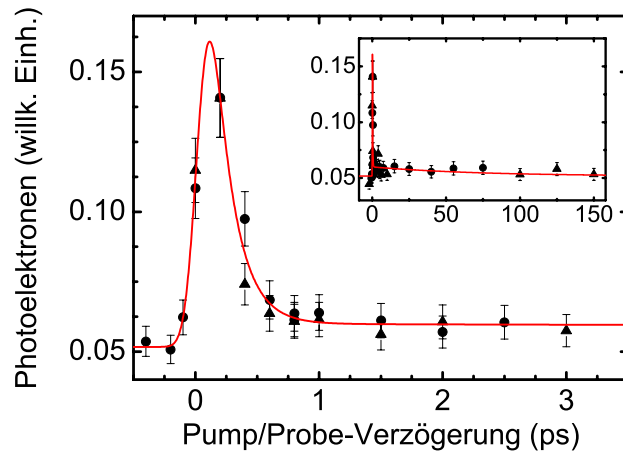


Abbildung 46: Zeitliche Entwicklung des ersten integralen transienten Photoelektronensignals von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ zwischen $E_{\text{BE}} = -2,95 \text{ eV}$ und $-2,09 \text{ eV}$ sowie die Anpassung der modellierten Kinetik.

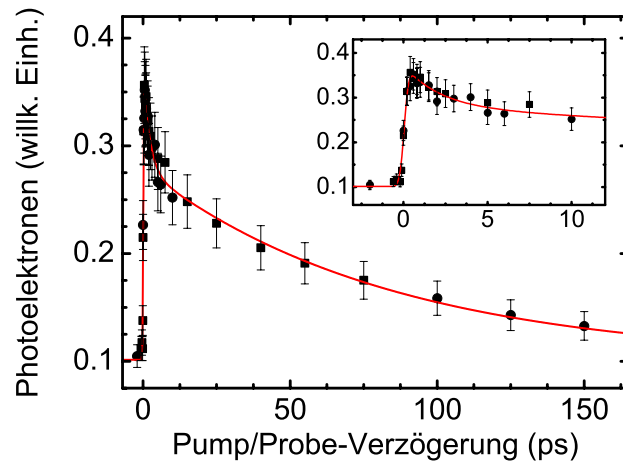


Abbildung 47: Zeitliche Entwicklung des zweiten integralen transienten Photoelektronensignals von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ zwischen $E_{\text{BE}} = -2,09 \text{ eV}$ und $-1,42 \text{ eV}$ sowie die Anpassung der modellierten Kinetik.

Pump/Probe-Photoelektronenspektrum $S(E, t)$ mit

$$S(E, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \exp \left(-\ln(2) \cdot \left(\frac{2(t-t')}{\omega} \right)^2 \times F(t, E) \right) + \text{const.}(E) \quad (5.13)$$

Zur Beschreibung der Transienten T_j wird die reine Zeitabhängigkeit der über den jeweils relevanten Energiebereich integrierten Spektralfunktion verwendet:

$$T_j(t) = \int_{E_1}^{E_2} dE S(E, t) \quad (5.14)$$

Aus der Anpassung der ersten Transienten in Abbildung 46 nach der Methode der kleinsten Fehler-Quadrate (rote Linie) erhält man eine Lebensdauer des ersten angeregten Zustands von $\tau_1 = 1/k_1 = (172 \pm 20)$ fs. Die auf diesem Weg ermittelte Breite der Gauß-Funktion beträgt $\omega = (72 \pm 12)$ fs und ist damit schmaler als die durch *up-conversion* ermittelte Kreuzkorrelation von Pump- und Probepuls von $\tau \sim 250$ fs (Vgl. Kapitel 3.6.6, Seite 59 ff.). Damit lässt sich für die tatsächliche Lebensdauer durch die experimentelle Zeitauflösung eine obere Grenze von $\tau_1' \leq 250$ fs angeben. Die geringe verbleibende transiente Intensität für größere Verzögerungszeiten lässt sich durch Einsetzen der aus der Anpassung der zweiten Transiente (siehe unten) ermittelten Lebensdauern für die nachfolgenden Relaxationsschritte beschreiben. Da sich die erhaltenen integralen Amplituden jedoch im Bereich der experimentellen Fehler bewegen, ist eine direkte Bestimmung der Zerfallsraten durch Anpassung nicht möglich.

Die zweite Transiente (Abb. 47) wurde ebenfalls an das beschriebene Modell angepasst, wobei die Zerfallsrate des ersten Schrittes und die Breite der Gauß-Funktion durch die aus der ersten Anpassung ermittelten Werte als konstant vorausgesetzt wurden. Die entsprechende Amplitude des initialen Zerfalls verschwindet dabei innerhalb des experimentellen Fehlers. Für die nachfolgenden Relaxationen wurden Lebensdauern von $\tau_2 = (2, 1 \pm 0, 6)$ ps und $\tau_3 = (83 \pm 11)$ ps gefunden. Eine über das Drei-Zustands Modell hinaus gehende Zeitabhängigkeit des transi-

enten Photoelektronensignals wurde nicht beobachtet. Eine Verschiebung des Integrationsbereichs der einzelnen Transienten hat in der Anpassung lediglich einen Einfluss auf die Amplituden der einzelnen Exponentialfunktionen, die Zeitkonstanten bleiben innerhalb der Fehlergrenzen erhalten.

5.3.2 Elektronische Struktur

Die Energien der angeregten Zustände des (metastabilen) Sulfonat-Tetraanions sind mit *ab initio* Methoden, wie oben beschrieben, nicht mit praktikablem Aufwand zugänglich. Aus den (Grundzustands-)Photoelektronenspektren von Wang *et al.* und dem Vergleich der Absorptionsspektren unterschiedlich substituierter Phthalocyanin-Derivate (in kondensierter Phase) ist jedoch bekannt, dass die elektronische Struktur des Tetraanions bis zu Energien von einigen Elektronenvolt bis auf eine systematische Verschiebung im Wesentlichen der des unsubstituierten neutralen Kupfer-Phthalocyanins entspricht [171, 195]. In Anbetracht der Fehlergrenzen der berechneten Anregungsenergien wird daher an dieser Stelle zur Interpretation der Photoelektronenspektren auf die Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen an den unsubstituierten neutralen Molekülen zurück gegriffen.

Zur Berechnung der elektronischen Anregungsenergien wurde eine Geometrieoptimierung der Phthalocyanine mit dem Dichtefunktional BP86 und einer TZVPP-Basis in der RI-Näherung durchgeführt. Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde dazu die vorhandene D_{4h} -Symmetrie ausgenutzt. Mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie wurden die ersten zwei Anregungen in allen irreduziblen Darstellungen berechnet. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt, eine detaillierte Auflistung der Ergebnisse findet sich in Anhang B.1. Soweit möglich werden diese Ergebnisse mit den bereits publizierten Rechnungen von Liao und Scheiner (Spin-beschränkte Dichtefunktionalrechnung (RKS) unter Verwendung des VWN-B-P-Funktional und einer triple- ζ Basis mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion, [203]) sowie experimentellen Daten verglichen.

In Abbildung 48 sind die den Kohn-Sham Spin-Orbitalen von CuPc zugehörigen Einteilchen-Energien dargestellt. Damit ist der elektronische Grundzustand von

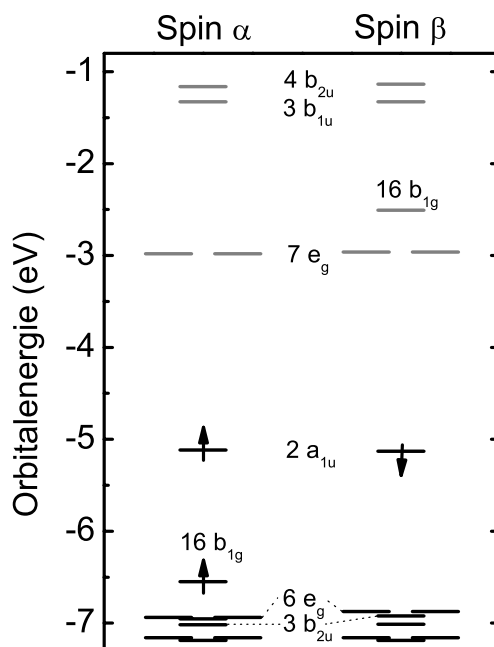


Abbildung 48: Spin-polarisierte Kohn-Sham Einteilchen-Energien von CuPc.

CuPc in Übereinstimmung mit [203] ein Dublett-Zustand der Symmetrie ${}^2B_{1g}$. Die Linearkombinationen der am aromatischen Phthalocyanin-Gerüst lokalisierten HOMO-LUMO-Anregungen $2a_{1u}(\alpha) \rightarrow 7e_g(\alpha)$ und $2a_{1u}(\beta) \rightarrow 7e_g(\beta)$ bilden jeweils einen elektronisch angeregten Zustand bei vertikalen Anregungs-Energien von $E({}^2\tilde{A}) = 1,100$ eV und $E({}^2\tilde{C}) = 2,032$ eV. Während die Oszillatorstärke für die Anregung in den ersten Zustand gering ist ($f < 0,001$), ist die zweite Anregung mit einer Oszillatorstärke von $f \sim 0,8$ für die intensive blaue Farbe der Verbindung verantwortlich.

Zwischen diesen beiden elektronischen Anregungen befindet sich ein weiterer Zustand bei einer berechneten Energie von $E({}^2\tilde{B}) = 1,809$ eV (1,57 eV, [203]).

Er entspricht der *charge-transfer* SOMO-LUMO Anregung $16b_{1g} \rightarrow 7e_g$ und ist paritätsverboten. Weitere Übergänge erfolgen erst ab einer Anregungs-Energie von 2,700 eV. Im betrachteten Energie-Bereich wurde nur ein Quartett-Zustand gefunden. Er entspricht einer formalen $2a_{1u}(\beta) \rightarrow 7e_g(\alpha)$ Anregung und befindet sich bei einer Energie von $E(^4\tilde{X}) = 1,400$ eV.

In den RKS-Anregungsrechnungen nach Liao und Scheiner führt die HOMO-LUMO Anregung in CuPc zu *einem* elektronisch angeregten Dublett-Zustand bei $E = 1,46$ eV, wobei der in [203] zitierte experimentelle Wert bei $E = 1,75$ eV liegt. Aus dem 1970 von Edwards und Gouterman publizierten Gasphasen-Absorptionsspektrum an sublimiertem (heißem) Kupfer-Phthalocyanin (s. Abb. 49, [204]) lässt sich eine adiabatische Anregungsenergie von $E_{(0-0)}^Q = 1,89$ eV extrahieren. Dieser Übergang ist der Einzige im sichtbaren Spektralbereich und zeigt eine durch einen vibronischen Übergang hervorgerufene blauverschobene Schulter bei $E_{(1-0)}^Q = 2,07$ eV. Die von Kordel *et al.* gemessene Gasphasen-Absorption von ebenfalls durch ES erzeugten $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ Tetraanionen zeigt ein nur geringfügig verschobenes Absorptionsmaximum der Q-Bande von $E_{(0-0)}^Q = 1,88$ eV [179].

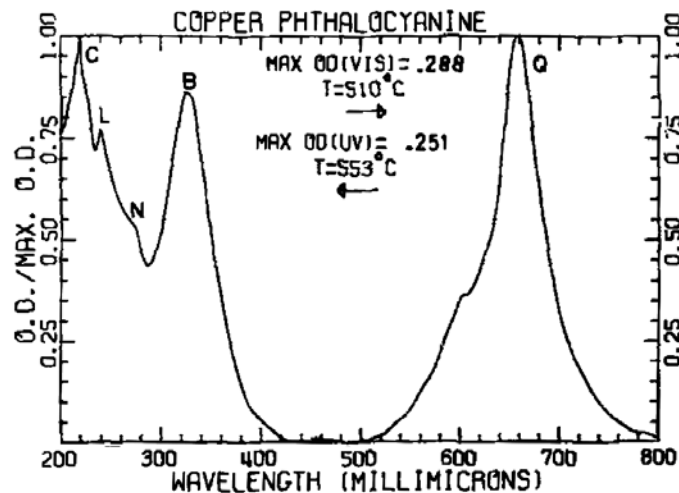


Abbildung 49: Gasphasen-Absorptionsspektrum von heißem Kupfer-Phthalocyanin. Spektrum entnommen aus [204].

Die elektronisch stabilste Konfiguration nach Entfernung des am schwächsten gebundenen Elektrons lautet $\dots (6 e_g)^4 (2 a_{1u})^2$, wobei sich das $16 b_{1g}$ Orbital zu höheren Energien über das HOMO verschiebt. Aufgrund dieser starken Reorganisation der elektronischen Struktur und des Mehrteilchen-Charakters einiger elektronischer Anregungen (Vgl. Anhang B.1) ist es nicht eindeutig möglich, durch Betrachtung der Einteilchen-Zustandsdichte vorherzusagen, ob die verschiedenen elektronisch angeregten Zustände des CuPc durch das Photodetachment des am schwächsten gebundenen Elektrons in das Kontinuum des elektronischen Grundzustand des Kations überführt werden, oder ob das Kation in einem angeregten Zustand zurück bleibt. Diese Frage ließe sich nur durch eine aufwändige Rechnung der Wirkungsquerschnitte für die entsprechenden Kontinuums-Übergänge klären und ist für ein Molekül dieser Größe momentan nicht realisierbar.

5.3.3 Interpretation

Das Elektronensignal bei einer Bindungsenergie von $E_{BE} \approx -0,99$ eV resultiert aus dem vertikalen Detachment des Tetraanions mit einem Photon der zweiten Harmonischen ($\lambda = 388$ nm) in den elektronischen Grundzustand des Trianions. Die vertikale Detachmentenergie E_{VDE} weicht um nahezu 0,4 eV von dem aus den von Wang *et al.* publizierten Spektren extrahierbaren Wert von $E_{VDE} \sim -0,6$ eV [171, 195] ab. Innerhalb der Summe der Fehlergrenzen der beiden Experimente ist sie aber in Übereinstimmung mit dem Wert von $-0,72$ eV in [61, 63]. Die Ursachen können zum Teil aus einer Variation der Isomeren-Zusammensetzung innerhalb der verschiedenen Arbeiten resultieren, liegen jedoch sicherlich auch in der Extrapolation der Kalibrationskurve des Elektronenspektrometers aus einem Bereich niedrigerer kinetischer Energien begründet (Vgl. Abschnitt 3.9). Dies führt zu einer verhältnismäßig großen experimentellen Unsicherheit *absoluter* Bindungsenergien in diesem Bereich. Der Fehler von *Energiedifferenzen* ist wegen der Kompensation linearer Anteile einer etwaigen Verschiebung der Energieskala wesentlich

geringer. Zusätzliche (asymmetrische) Verbreiterungseffekte können außerdem aus einer höheren Temperatur der Ionen in diesen Messungen resultieren. Einen Einfluss der elektrischen Felder der Kurzzeit-Pulse aufgrund des AC Stark-Effekts kann bei den verwendeten Leistungsdichten hingegen vernachlässigt werden. Weitere elektronisch angeregte Zustände des Trianions sind durch das Detachment bei $\lambda = 388$ nm aufgrund der Coulomb-Barriere von $E_{\text{RCB}} \sim 3,5$ eV nicht zu erreichen, so dass in den Spektren keine zusätzlichen Übergänge bei tieferen Bindungsenergien beobachtet werden können. Dasselbe gilt für das gesamte Detachment mit einem Photon der Fundamentalen ($\lambda = 775$ nm). Dies ist in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen, mit Nanosekunden-Pulslasern gemessenen Photoelektronenspektren [63, 171, 195].

Die Beobachtung einer dreifach exponentiellen Zerfalldynamik mit Zeitkonstanten zwischen maximal 250 fs und etwa 80 ps nach Anregung bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 775$ nm legt den Schluss nahe, dass an der Relaxationsdynamik insgesamt drei Zustände gleicher Spinmultiplizität beteiligt sind, die durch einen inneren Konversionsprozess sequentiell ineinander übergehen. Bei dem hier vorgeschlagenen Relaxations-Mechanismus werden Einflüsse des Substitutionsmusters der Sulfonatgruppen auf die Zeitkonstanten der einzelnen Zerfallsschritte vernachlässigt. Dies scheint eine schwerwiegende Annahme zu sein, da die Isomerie einen signifikanten Einfluss auf die Raten des spontane Elektronen-Autodetachments der Tetraanionen aus dem elektronischen Grundzustand zeigt [63]. Hinweise für einen geringeren Einfluss auf die elektronenemissions-freie Relaxation liegen aber zum einen in den nahezu identischen Absorptionsspektren der substituierten und unsubstituierten Phthalocyanine, die auf eine geringfügige Beteiligung der Sulfonatgruppen an den relevanten Molekülorbitalen schließen lässt. Zum anderen zeigt die Relaxationsdynamik des Nickel-Phthalocyanins (siehe unten) einen einfach exponentiellen Zerfall, obwohl auch dieses Molekülion in einer Mischung verschiedener Substitutionsisomere vorliegt, womit zumindest ein *zwingender* Einfluss

ausgeschlossen werden kann. Ebenfalls ausgeschlossen wird die Beteiligung von Quartett-Zuständen an der Relaxationsdynamik, da der Zerfall der elektronischen Anregung relativ schnell und *vollständig* vollzogen wird. Dies kann durch die identischen Grenzwerte der transienten Intensitäten für große positive wie negative Verzögerungszeiten gezeigt werden.

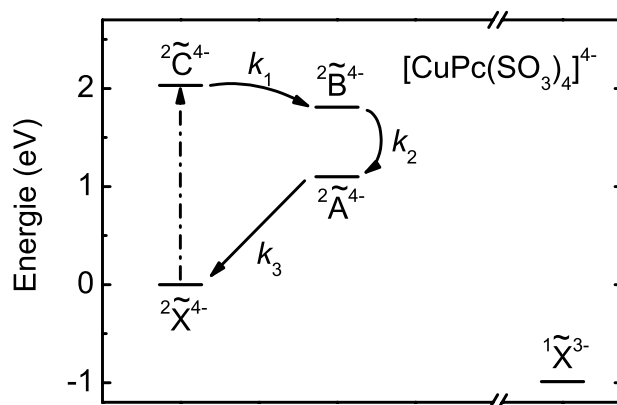


Abbildung 50: Angeregte Zustände und Relaxationsmechanismus in $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach elektronischer Anregung bei 775 nm. Die eingezeichneten Anregungsenergien des Tetraanions entsprechen dabei den berechneten Werten.

Die direkt nach der Anregung ablösbaren, mit der höchsten kinetischen Energie emittierten Elektronen besitzen eine im Mittel um $\Delta E = 1,53 \text{ eV}$ geringere Bindungsenergie als die aus dem elektronischen Grundzustand emittierte Elektronen und sind über einen Energiebereich von nahezu 900 meV dispergiert. Dies ist konsistent mit der mit Abstand größten Oszillatorstärke bei der Anregung in den ${}^2\tilde{\text{C}}^{4-}$ -Zustand (Q-Bande). Aufgrund der längeren Wellenlänge der Anregungsstrahlung verglichen mit dem Absorptionsmaximum muss die Anregung in eine schwingungsheiße Seitenbande erfolgen (Vgl. Abb. 49), wobei der Kernbewegung im Anregungsschritt Energie entzogen wird.

Die Depopulation erfolgt mit $\tau'_1 \leq 250 \text{ fs}$ auf der Zeitskala der experimentellen Zeitauflösung in einen weiteren elektronisch angeregten Zustand (${}^2\tilde{\text{B}}^{4-}$, Vgl.

Abb. 50). Um zu klären, in wie fern eine konische Durchschneidung diesen ultraschnellen inneren Konversionsprozess verursacht, sind weitere Berechnungen an den Potentialhyperflächen der beteiligten angeregten Zustände notwendig. Dem initialen Zerfall folgt ein erneuter Übergang in einen weiteren elektronisch angeregten Zustand (${}^2\tilde{A}^{4-}$) mit einer Lebensdauer von $\tau_2 = 2,1$ ps, wobei die gefundene Rate typisch für einen „konventionellen“ IC-Prozess ist. Ebenfalls auf innere Konversion deutet die abschließende Relaxation in den elektronischen Grundzustand mit einer Lebensdauer von $\tau_3 = (83 \pm 11)$ ps hin.

Die vollständige Umverteilung der elektronischen Anregungsenergie in Schwingungsenergie auf einer beobachteten Zeitskala von weniger als 100 Pikosekunden ist in Einklang mit dem Ausbleiben signifikanter Lumineszenz in Lösung [205]. Eine obere Grenze für die Quantenausbeute für *intersystem crossing* in langlebige Quartett-Zustände kann anhand dieser Messungen mit maximal 2% abgeschätzt werden — höhere, auf einer Zeitskala von rund 100 ps verbleibende transiente Intensitäten würden den experimentellen Fehler übersteigen. Da keine Elektronen aus spontanem Tunneldetachment angeregter Zustände beobachtet werden konnten (Vgl. Abschnitt 5.1.1), kann für die Tunnelrate der angeregten Zustände eine obere Grenze angegeben werden, die jeweils einem Bruchteil der Raten für die innere Konversion entspricht.

Die Bestimmung der Energien der an der Relaxation beteiligten elektronisch angeregten Zustände ist nicht eindeutig möglich, da nicht bekannt ist, in welche elektronische Konfiguration des Trianions die einzelnen Detachmentprozesse führen. Da die kinetische Energie der aus dem ${}^2\tilde{B}^{4-}$ Zustand abgelösten Elektronen einerseits der kinetischen Energie der aus dem ${}^2\tilde{A}^{4-}$ Zustand abgelösten Elektronen entspricht, umgekehrt aber die berechnete Anregungsenergie-Differenz von ${}^2\tilde{B}^{4-}$ und ${}^2\tilde{C}^{4-}$ geringer ist als die Differenz der ${}^2\tilde{B}^{4-}$ und ${}^2\tilde{A}^{4-}$ Zustände, kann davon ausgegangen werden, dass das Detachment des ${}^2\tilde{B}^{4-}$ -Zustands in einen elektronisch angeregten Zustand des Trianions führt, während das Detachment der ${}^2\tilde{C}^{4-}$ und

$^2\tilde{\text{A}}^{4-}$ Zustände jeweils in den elektronischen Grundzustand des Trianions mündet.

Eine schematische Darstellung des Relaxationsprozesses mit den beteiligten Zuständen sowie Relaxationspfaden und -raten ist in Abbildung 50 dargestellt. Die eingezeichneten Energien der elektronisch angeregten Zustände des Tetraanions entsprechen dabei den in Abschnitt 5.3.2 berechneten Werten.

5.4 Nickel-Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen

5.4.1 Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie

Die isolierten Nickel-Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen wurden analog zu den Ionen des Kupfer-Phthalocyanins erzeugt, massenspektrometrisch aufgetrennt und spektroskopisch untersucht. Zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie wurde die frequenzverdoppelte Strahlung des Kurzzeitlasers mit $\lambda = 388 \text{ nm}$ ($12 \mu\text{J}$) als Abfrage-Laserpuls durch Ein-Photonendetachment verwendet.

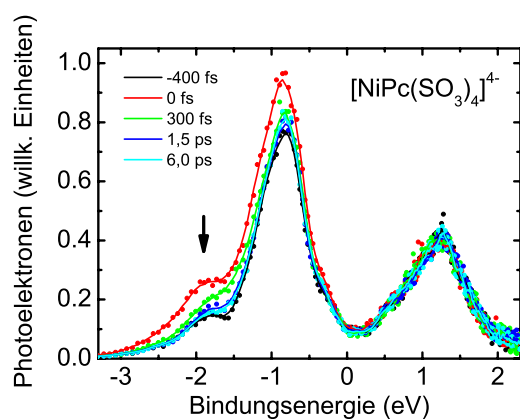


Abbildung 51: Zeitaufgelöste Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei verschiedenen Anregungs-/Abfrage-Verzögerungszeiten.

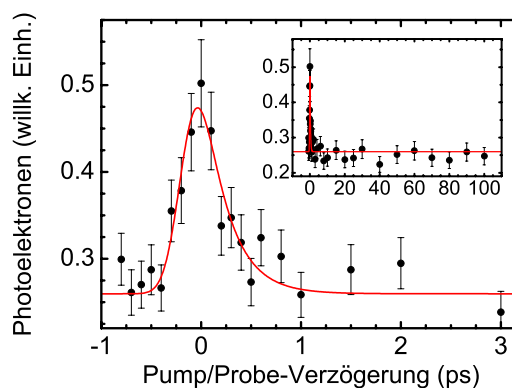


Abbildung 52: Zeitliche Entwicklung des transienten Photoelektronensignals von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und Anpassung der modellierten Kinetik.

Die Messung der Pump/Probe-Photoelektronenspektren mit der Fundamentalen als Anregungs-Puls erwies sich als schwieriger als im Fall des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, da zu einer signifikanten Population des angeregten Zustands von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wesentlich höhere Anregungs-Pulsenergien notwendig waren (775 nm, 450 μJ). Dies deckt sich mit einer, im Gegensatz zum blauen Kupfer-Phthalocyanin eher grünlichen Farbe der Nickel-Verbindung, die auf einer Blau-Verschiebung der Q-Bande beruht. In wässriger Lösung beträgt sie rund 10 nm [206], während die Verschiebung der Gasphasen-Absorption des unsubstituierten Nickel-Phthalocyanins mit $\Delta\lambda = 7$ nm angegeben wird [204]. In einem Absorptionsexperiment an gespeicherten $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ Tetraanionen fanden Kordel *et al.* hingegen eine Verschiebung von lediglich $\Delta\lambda = 3$ nm [179]. Die aufgrund des reduzierten Absorptionsquerschnitts bei 775 nm notwendige hohe Anregungs-Pulsenergie führt zu einem konkurrierenden Zwei-Photonen Detachmentprozess, der das Verhältnis der Signalintensitäten der vom angeregten Zustand abgelösten Elektronen zum Signal durch Grundzustandsdetachment (mit einem Photon der zweiten Harmonischen bzw. dem Zwei-Photonen-Detachment durch den Pump-Puls) weiter verkleinert.

Abbildung 51 zeigt Pump/Probe-Photoelektronenspektren bei ausgewählten Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfrage-Puls. Die Spektren sind auf die während der Akkumulation der Photoelektronenspektren mehrfach gemessenen Ionenintensitäten normiert und in die Energie-Domäne transformiert. Der Berechnung der Bindungsenergie liegt dabei die Annahme eines Detachments mit einem Photon der Fundamentalen ($h\nu = 3,2$ eV) zu Grunde.

Die Pump/Probe-Photoelektronenspektren werden durch ein Signal bei $E_{\text{BE}} = -0,9$ eV dominiert, das bei gleichzeitiger Einstrahlung beider Laserpulse zu niedrigeren Bindungsenergien geringfügig verbreitert erscheint. Daneben ist für Verzögerungszeiten um den Nullpunkt ein verstärktes Elektronensignal zwischen Bindungsenergien von $E_{\text{BE}} = -3,0$ eV bis $-1,5$ eV zu beobachten. Diese verstärkte Emission verschwindet bereits für nur geringfügig positive Verzögerungszei-

ten. Neben diesen bereits beschriebenen Signalen werden außerdem, analog zu $[CuPc(SO_3)_4]^{4-}$, Elektronen mit einer kinetischen Energie von $E_{kin} = 2,0$ eV (bei einer nominalen Bindungsenergie von $E_{BE} = 1,2$ eV) beobachtet. Diese Elektronen werden ebenfalls auch nach Abschalten der Laserstrahlung detektiert.

Die Abhängigkeit des integralen transienten Photoelektronensignals zwischen $E_{BE} = -3,00 \dots -1,55$ eV als Funktion der Anregungs/Abfrage-Verzögerung ist in Abbildung 52 durch schwarze Punkte dargestellt. Der eingezeichnete abgeschätzte Fehler beträgt 12% des jeweiligen absoluten Werts und enthält Beiträge aufgrund der Schwankung der Ionenintensität um den zeitlich Mittelwert, Schwankungen der Laserleistung über die Dauer der Akkumulation der einzelnen Spektren, sowie durch Drift der Laserstrahlen hervorgerufene Streuung der Ergebnisse (Vgl. Abschnitt 5.3.1). Die rote Linie ist die Anpassung des weiter oben beschriebenen einfach exponentiellen Zerfalls ab $\Delta t = 0$, die mit einer Gauß-Funktion der vollen Halbwertsbreite ω gefaltet wurde. Die Bestimmung der Lebensdauer, der Breite der Gauß-Funktion, der maximalen Amplitude sowie des zeitunabhängigen Offsets wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Die ermittelte Verbreiterung beträgt $\omega = (119 \pm 45)$ fs, etwa die Hälfte der Breite der tatsächlichen experimentellen Funktion. Die ermittelte Lebensdauer von $\tau_1 = (249 \pm 72)$ fs definiert daher nur eine obere Schranke der tatsächlichen Lebensdauer von $\tau'_1 \leq 250$ fs.

5.4.2 Elektronische Struktur

Auch für das unsubstituierte Nickel-Phthalocyanin wurden die ersten zwei Anregungsenergien aller irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe D_{4h} berechnet. Aufgrund der geschlossenschaligen elektronischen Struktur wurden diese *ab initio* Rechnungen Spin-beschränkt durchgeführt. Die weiteren Details der Berechnungen sind mit jenen an CuPc identisch (Struktur-Optimierung und zeitabhängige Störungstheorie) und bereits in Abschnitt 5.3.2 ausführlich dargestellt.

In Abbildung 53 ist die Valenzstruktur als Ergebnis dieser Dichtefunktionalrech-

nungen dargestellt. Die Symmetrie des Grundzustand ist $^1A_{1g}$. Im Gegensatz zu der von Liao und Scheiner publizierten elektronischen Struktur [203] ist eine deutliche Separation der Einteilchen-Zustände zwischen HOMO $- 1$ und LUMO $+ 1$ zu erkennen. Im [203] hingegen ist das LUMO von b_{1g} -Symmetrie und nahezu isoenergetisch mit dem entarteten $7 e_g$ -Zustand, weiterhin ist das $6 e_g$ -Orbital (HOMO $- 1$) wesentlich tiefer abgesenkt.

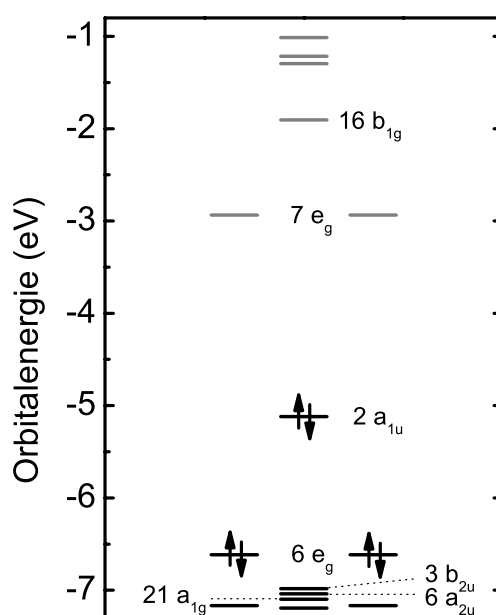


Abbildung 53: Kohn-Sham-Orbitalenergien von NiPc.

Die energetisch niedrigste, auf dem aromatischen Ring lokalisierte Anregung aus dem $2 a_{1u}$ (HOMO) in das zweifach entartetet $7 e_g$ -Orbital (LUMO) erfolgt bei einer Energie von $E_Q = 2,047 \text{ eV}$ (Vgl. Anhang B.2). Auch hier ist dieser Übergang mit einer Oszillatorstärke von $f \sim 0,8$ für die intensive Färbung der Substanz verantwortlich (Q-Bande, s. Abb. 49). Die nächst höhere vertikale Anregung ($21 a_{1g} \rightarrow 16 b_{1g}$) ist paritätsverboten und befindet sich bei einer Energie von $E = 2,195 \text{ eV}$. Sie besitzt *charge-transfer* Charakter vom aromatischen

Ring auf das zentrale Metallatom. Neben weiteren dunklen angeregten Zuständen existiert eine optisch erlaubte $\pi-\pi^*$ -Anregung bei $E = 3,454$ eV. Sie stellt den dominanten Beitrag zur charakteristischen *Soret*-Bande im nahen UV-Bereich (B-Bande). Die Mannigfaltigkeit der Triplett-Zustände beginnt bei einer Energie von $E(^3\tilde{X}^{4-}) = 1,437$ eV mit einer formalen $2a_{1u}(\beta) \rightarrow 7e_g(\alpha)$ Anregung.

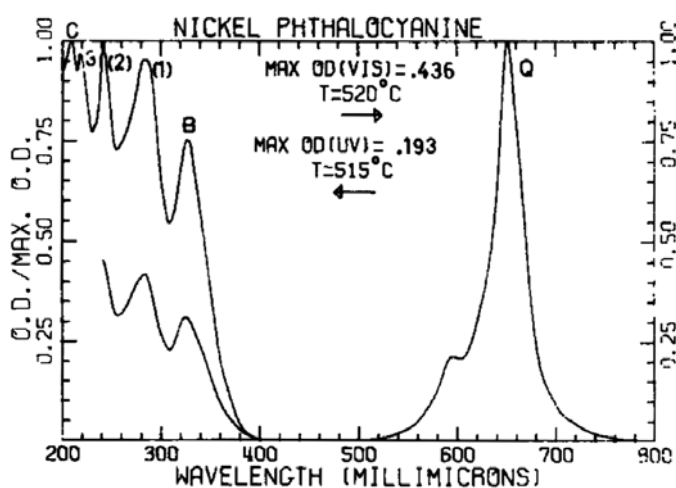


Abbildung 54: Gasphasen-Absorptionsspektrum von heißem Nickel-Phthalocyanin. Spektrum entnommen aus [204].

Die deutlich geringere Separation und Verschiebung der energetischen Abfolge der Einteilchen-Zustände in [203] führt dazu, dass sich die Energie der Q-Banden Absorption hier zu 1,50 eV ergibt (experimenteller Wert: 1,85 eV [203]). Der resultierende Zustand ist ebenfalls der tiefste elektronisch angeregte Singulett-Zustand.

Die aus den Gasphasen-Absorptionsspektren von Edwards und Gouterman extrahierbare adiabatische Anregungsenergie beträgt $E_{(0-0)}^Q = 1,90$ eV, die Schulter bei $E_{(1-0)}^Q = 2,09$ eV wird als vibronische Anregung interpretiert [204]. Das Maximum der Gasphasenabsorption des sulfonierten $[NiPc(SO_3)_4]^{4-}$ Tetraanions liegt nach Kordel *et al.* bei $E_{(0-0)}^Q = 1,89$ eV [179].

5.4.3 Interpretation

Aufgrund des geringeren Absorptionsquerschnitts bei der Pump-Wellenlänge von $\lambda = 775 \text{ nm}$ war die Messung an $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ gegenüber den anderen Phthalocyaninderivaten deutlich erschwert. Die einfache elektronische Struktur im relevanten Energiebereich lässt allerdings nur den Schluss zu, dass durch den Pump-Puls eine optische Anregung in der Q-Bande in den tiefsten angeregten Zustand ${}^1\tilde{A}^{4-}$ induziert wird. Durch die *hot band* Anregung wird dabei die kinetische Energie der Kerne reduziert.

Die Analyse des transienten Photoelektronen-Signals ergibt, dass die elektronische Anregungsenergie auf der Skala der experimentellen Zeitauflösung durch eine ultraschnelle innere Konversion mit $\tau_1' \leq 250 \text{ fs}$ in Schwingungsenergie der Kerne umgewandelt wird. Weitere elektronisch angeregte Zustände, insbesondere eine Population der Triplett-Mannigfaltigkeit durch *intersystem crossing*, sind aus dem gleichen Grund, wie bereits im vorhergehenden Abschnitt (Kapitel 5.3.3) diskutiert, an diesem Relaxationsmechanismus nicht beteiligt. Neben dem reduzierten Absorptionsquerschnitt ist vermutlich auch diese ultraschnelle Relaxation für die niedrige gemessene transiente Intensität verantwortlich.

Der scheinbare Anstieg des Grundzustand-Detachmentsignals für geringe Verzögerungszeiten lässt sich durch das verbreiterte Photoelektronensignal erklären, das aus dem Detachment des angeregten Zustands resultiert. Aufgrund der höheren Energie des Ausgangszustands ist neben dem Übergang in den elektronischen Grundzustand weiterhin ein Übergang in einen angeregten Zustand des Trianions möglich, der zu langsameren Elektronen führt, die das Grundzustands-Detachmentsignal überlagern. Beim Detachment des Tetraanions im elektronischen Grundzustand ist dieser Kanal aufgrund der repulsiven Coulombbarriere von $E_{\text{RCB}} \sim 3,5 \text{ eV}$ unterdrückt.

5.5 Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen (freie Base)

5.5.1 Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie

Ebenso wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, wurden die Tetraanionen des vierfach deprotonierten Phthalocyanin-Tetrasulfonats durch Elektrospray-Ionisierung einer 0,1 mM Lösung des Natriumsalzes in Wasser/Methanol (10:90) erzeugt. Zur Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie wurde die Fundamentale ($\lambda = 775$ nm) als Anregungslaserpuls mit einer Pulsenergie von $100 \mu\text{J}$ sowie die zweite Harmonische mit einer Abfragewellenlänge von 388 nm (Pulsenergie $5 \mu\text{J}$) verwendet. Die Zeitverzögerung wurde zwischen $-1\,000$ fs und $+100$ ps variiert, wobei die einzelnen Datenpunkte über jeweils rund 600 000 Einzelspektren aufsummiert wurden (entsprechend einer jeweiligen Messzeit von 10 Minuten).

Ausgewählte Photoelektronenspektren sind in Abbildung 55 im Bindungsenergiebereich von $-4,2$ eV bis $+2,2$ eV dargestellt. Bei einer Energie von $E_{\text{VDE}} = -0,85$ eV ist das vertikale Detachment aus dem elektronischen Grundzustand des Tetraanions in den elektronischen Grundzustand des Trianions zu beobachten. Zu höheren kinetischen Energien (kleineren Bindungsenergien) verschoben sind bereits bei negativen Pump/Probe-Verzögerungszeiten schwache Signale zu beobachten. Sie skalieren quadratisch mit der Intensität des Abfragelaserpulses und sind auf Zwei-Photonen-Detachmentprozesse zurückzuführen. Für positive Verzögerungszeiten ist eine verstärkte Elektronenemission im Bereich von Bindungsenergien von $E_{\text{BE}} = (-2,33 \pm 0,20)$ eV und $(-1,78 \pm 0,20)$ eV sichtbar (Pfeile in Abb. 55). Die integrale transiente Intensität im Elektronen-Bindungsenergiebereich zwischen $E_{\text{BE}} = -2,80$ eV und $-1,45$ eV ist in Abbildung 56 gegen die Verzögerungszeit aufgetragen (schwarze Punkte).

Überraschenderweise erscheint in den Anregungs/Abfrage-Photoelektronenspektren ein intensives Elektronensignal bei $E_{\text{BE}} = (0,77 \pm 0,05)$ eV, obwohl das Detachment in diesem Energiebereich sowohl für die Fundamentale als auch die zwei-

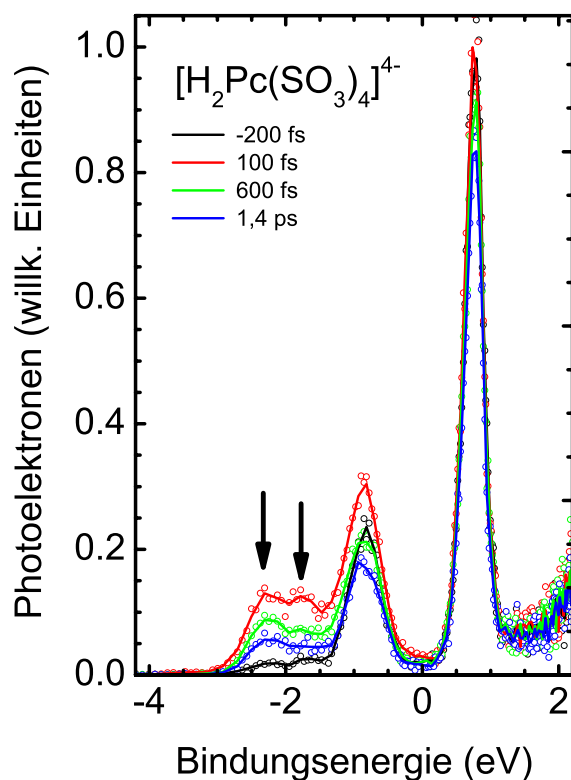


Abbildung 55: Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Verzögerungszeiten ($\lambda_{\text{pump}} = 775 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{probe}} = 388 \text{ nm}$).

te Harmonische durch die repulsive Coulomb-Barriere der Höhe $E_{\text{RCB}} \approx 3,5 \text{ eV}$ unterdrückt sein sollte [195, 171]. Darüber hinaus werden diese Elektronen mit einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = (2,43 \pm 0,05) \text{ eV}$ auch bei alleiniger Einstrahlung des Anregungslasers beobachtet. Die intensitätsabhängige Bestimmung der Signalstärke $I(\Phi)$ ergibt, dass die Elektronen aus einem Ein-Photonen-Prozess resultieren, der gemäß Gleichung (5.15) für Pulsenergien Φ von mehr als $150 \mu\text{J}$ Sättigungsverhalten zeigt (Vgl. Abb. 58):

$$I = I_0 \cdot (1 - \exp(-\Phi/\Phi_0)) \quad (5.15)$$

Die Darstellung der (stationären, mit nur einem einzelnen Laserpuls erzeugten)

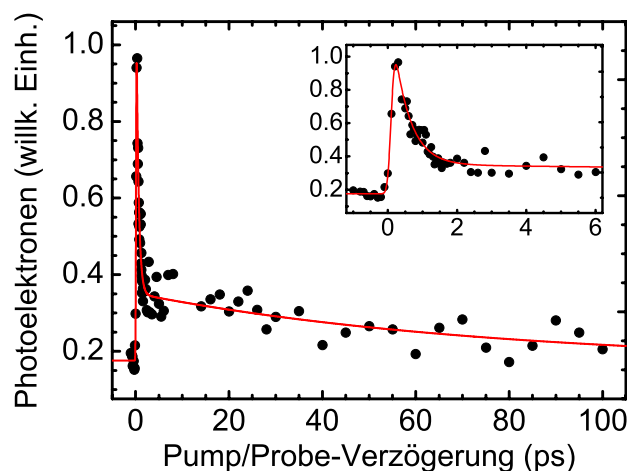


Abbildung 56: Zeitliche Entwicklung des integralen transienten Photoelektronensignals von $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$ zwischen $E_{BE} = -2,80 \dots -1,45$ eV und Anpassung der modellierten Kinetik.

Photoelektronenspektren bei Detachmentwellenlängen von $\lambda = 775$ nm (Pulsenergie $150 \mu J$), 388 nm ($10 \mu J$) sowie 258 nm ($6 \mu J$) in der Domäne der *kinetischen* Energie in Abbildung 57 zeigt, dass das beschriebene Photoelektronensignal ohne signifikante Verschiebung in allen drei Spektren zu beobachten ist (gestrichelte Linie).

Um die Kinetik des Zerfalls der elektronischen Anregung aufzuklären, ist in Abbildung 59 das Verhältnis der um Bindungsenergien von $E_{BE} = (-2,33 \pm 0,20)$ eV bzw. $E_{BE} = (-1,78 \pm 0,20)$ eV lokalisierten integralen Detachmentsignale (nach Abzug der für negative Zeiten gemessenen Untergrundintensitäten) gegen die Anregungs/Abfrage-Verzögerung aufgetragen. Die Darstellung der Ordinate wurde logarithmisch gewählt, so dass Veränderungen des Verhältnisses zu größeren und kleineren Werten in einem jeweils gleich großen Ausschlag in beide Richtungen resultiert. Es zeigt sich jedoch, dass die zwei Photoelektronen-Signale von der Verzögerungszeit nahezu unabhängig in gleicher Intensität auftreten. Dies spiegelt auch die Anpassung einer Gerade deutlich wieder, deren Steigung nahezu verschwin-

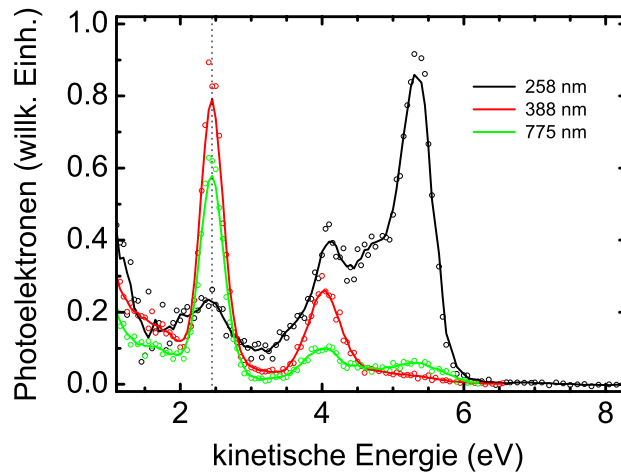


Abbildung 57: Photoelektronenspektren von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei Verwendung der Fundamentalen, sowie der zweiten und dritten Harmonischen als Detachment-Wellenlänge.

det (rote Linie). Diese synchrone Modulation der gemessenen Photoelektronen-Intensitäten bedeutet, dass den beiden Signalen ein Übergang aus dem selben Anfangszustand in zwei unterschiedliche Endzustände zu Grunde liegt. Weiterhin ergibt die Betrachtung der zeitabhängigen Verbreiterung des Grundzustand-Detachmentsignals um $E_{\text{BE}} = (-1, 20 \pm 0, 20)$ eV, dass auch diesem Photoelektronensignal ein Detachmentprozess aus demselben Start-Zustand in einen weiteren (dritten) angeregten Zustand des Trianions zu Grunde liegt.

Auf Grund dieser Befunde wurde die Dynamik in Abbildung 56 in Analogie zum Zerfall der elektronischen Anregung in CuPc durch eine sequentielle Population zweier elektronischer Zustände mit den jeweiligen Lebensdauern τ_1 und τ_2 angepasst:



Die durch Anpassung des Modells nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelten Werte betragen $\tau_1 = (468 \pm 44)$ fs und $\tau_2 = (70 \pm 16)$ ps (rote Kurve in Abb. 56).

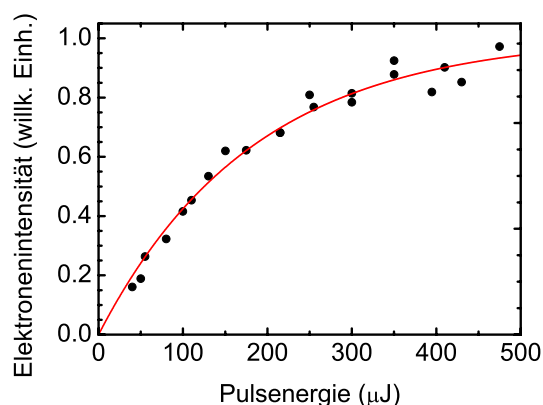


Abbildung 58: Intensität des Elektronensignals mit $E_{\text{kin}} = 2,4 \text{ eV}$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 775 \text{ nm}$.

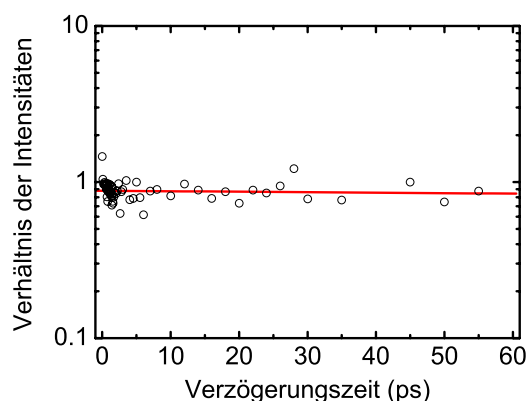


Abbildung 59: Intensitätsverhältnis des transienten Signals bei Bindungsenergien von $E_{\text{BE}} = (-2,33 \pm 0,20) \text{ eV}$ bzw. $E_{\text{BE}} = (-1,78 \pm 0,20) \text{ eV}$.

5.5.2 Elektronische Struktur

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, wurde auch die elektronische Struktur der freien Base des unsubstituierten Phthalocyanins H_2Pc (mit zwei Wasserstoffatomen in der Mitte des aromatischen Gerüsts) mit Grundzustands- sowie zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie untersucht. Wegen der gebrochenen Symmetrie, die auf der Anwesenheit der zwei Wasserstoff-Atome im Zentrum des aromatischen Rings beruht, wurden die Berechnungen auf die Punktgruppe D_{2h} beschränkt. Die weiteren Details sind identisch mit denen der Rechnungen an $CuPc$ und $NiPc$ (s. Abschnitte 5.3.2 und 5.4.2).

Die mit dem B3-LYP Funktional berechneten Orbital-Energien in einem Bereich von $E = -7,5 \dots -0,5 \text{ eV}$ sind in Abbildung 60 dargestellt. Populierte Orbitale sind dabei durch schwarze Balken dargestellt, während virtuelle Orbitale durch graue Balken repräsentiert werden.

Die überwiegende geometrische Ähnlichkeit der unterschiedlichen Phthalocyanine spiegelt sich auch in deren elektronischer Struktur wider. Auf Grund der

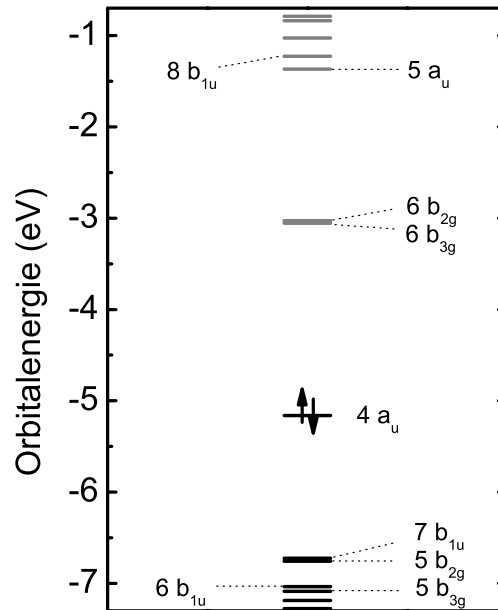


Abbildung 60: Kohn-Sham Orbital-Energien für H_2Pc .

gebrochenen Symmetrie spaltet das $7 e_g$ Orbital (das LUMO in $CuPc$ und $NiPc$) allerdings im H_2Pc in zwei nahezu isoenergetische Einteilchen-Zustände ($6 b_{2g}$ und $6 b_{3g}$) auf, die das niedrigste unbesetzte, sowie das nächst höhere Orbital stellen. Das voll besetzte HOMO ist auch im Fall der freien Base von a_u Symmetrie. Aus der deutlichen HOMO-LUMO Separation resultiert ein totalsymmetrischer Singulett-Grundzustand 1A_g .

Die Absorption der Q-Bande ist ebenfalls auf Grund der Symmetrie-Erniedrigung in zwei Bereiche aufgespalten. Der erste Übergang (${}^1\tilde{A}$) liegt bei einer Anregungsenergie von $E_{Q1} = 2,009$ eV und entspricht der Einteilchen-Anregung $4 a_u \rightarrow 6 b_{2g}$ (Vgl. Anhang B.3). Bei einer nur 22 meV höheren Energie liegt die $4 a_u \rightarrow 6 b_{3g}$ Anregung (${}^1\tilde{B}$). Beide Übergänge sind optisch erlaubt und besitzen jeweils eine Oszillatorstärke von $f \sim 0,4$. Die Energien der entsprechenden komplementären angeregten Triplet-Zustände liegen erheblich niedriger und betragen $E({}^3\tilde{X}) = 1,118$ eV

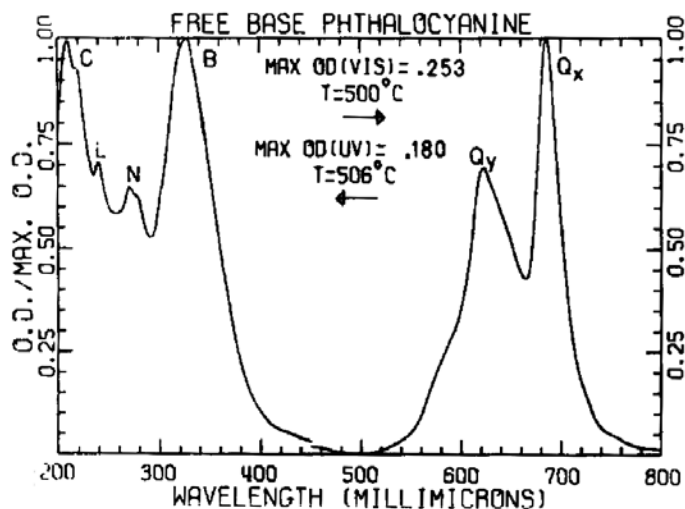


Abbildung 61: Gasphasen-Absorptionsspektrum von heißem Phthalocyanin (freie Base). Spektrum entnommen aus [204].

bzw. $E(^3\tilde{A}) = 1,210$ eV. Die nächst höheren angeregte Singulett-Zustände befinden sich erst im nahen UV bei Energien von $E = 3,048$ eV bzw. $3,243$ eV. Sie sind ebenfalls optisch erlaubt ($7b_{1u} \rightarrow 6b_{3g}/6b_{2g}$) und stellen den größten Beitrag zur *Soret*-Bande. Auch hier lassen sich durch Spin-Umkehr Triplett-Konfigurationen der Energie $E(^3\tilde{B}) = 2,763$ eV und $E(^3\tilde{C}) = 2,803$ eV erzeugen.

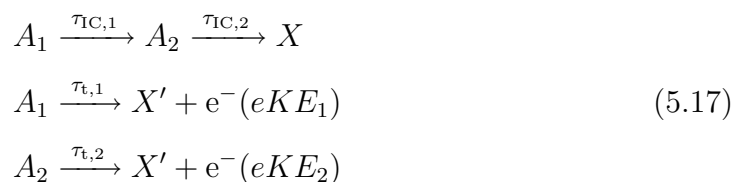
5.5.3 Interpretation

Die beobachtete zweifach exponentielle Zerfallskinetik der angeregten Zustände sowie die berechnete elektronische Struktur legen den Schluss nahe, dass die ersten zwei angeregten Singulett-Zustände für die beobachtete Dynamik verantwortlich sind. Da die entsprechenden Triplett-Konfigurationen von wesentlich geringerer Energie sind, kann wegen des daraus resultierenden extrem kleinen Kopplungsmatrixelementes *intersystem crossing* als Zerfallskanal ausgeschlossen werden. Dies ist auch in Übereinstimmung mit dem Ausbleiben langlebiger Zustände in den Pump/Probe-Photoelektronenspektren.

Entsprechend der (statistischen) Orientierung der Phthalocyanin-Tetraanionen relativ zur Polarisations- und Ausbreitungsrichtung des Pump-Laserstrahls wird dabei im Anregungsschritt der Übergang in einen der beiden Zustände bzw. eine Linearkombination dieser Zustände erzeugt. Da die Zerfallsdynamik auf zwei charakteristischen Zeitskalen abläuft ist eine schnelle *reversible* Interkonversion der beiden elektronisch angeregten Zustände ausgeschlossen, statt dessen zerfällt die Population des höher liegenden ${}^1\tilde{B}^{4-}$ Zustands irreversibel durch einen nicht-adiabatischen Prozess in den ${}^1\tilde{A}^{4-}$ Zustand. Im Gegensatz zur zeitlichen Auflösung der Relaxationsdynamik ist allerdings eine *energetische* Auflösung der beiden angeregten Zustände nicht möglich, die Energiedifferenz muss daher — in Übereinstimmung mit den berechneten Anregungsenergien — innerhalb der experimentellen Auflösung liegen.

Neben der Relaxation der angeregten Zustände durch innere Konversion tritt (im Gegensatz zu den substituierten Nickel- oder Kupferphthalocyanin Tetraanionen) bei $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ein signifikant erhöhter spontaner Elektronenverlust aus elektronisch angeregten Zuständen auf (Vgl. Abschnitt 5.1.1). Die experimentell ermittelte kinetische Energie der emittierten Elektronen von $E_{\text{kin}} = 2,43 \text{ eV}$ ist innerhalb des experimentellen Fehlers in Übereinstimmung mit einem Autodetachment des ${}^1\tilde{B}^{4-}$ bzw. ${}^1\tilde{A}^{4-}$ Zustands. Da die experimentelle Auflösung keine Separation der angeregten Zustände zulässt, kann jedoch nicht geklärt werden, ob die spontane Elektronenemission aus einem oder möglicherweise auch aus beiden Zuständen auftritt.

Um den Zerfall der angeregten Zustände vollständig zu beschreiben, muss das kinetische Modell aus Abschnitt 5.5.1 gemäß Gleichung (5.17) erweitert werden:



Die zwei zusätzlichen Relaxationspfade beschreiben dabei den spontanen Elektronenverlust mit den kinetischen Energien $eK E_i$ in den Grundzustand des Trianions. Weiterhin muss bei der Anpassung berücksichtigt werden, dass sowohl A_1 als auch A_2 eine endliche Population zum Zeitpunkt $t = 0$ besitzen, die aus der *hot band* Anregung in der Q-Bande resultiert. Da die transienten Elektronensignale der beiden angeregten Zustände jedoch einerseits überlappen (und damit eine getrennte Beschreibung der Kinetiken nicht möglich ist) und andererseits auch weder das Verhältnis der relativen Detachmentquerschnitte der angeregten Zustände noch die initialen Werte von $A_i(t = 0)$ bekannt sind, ist eine separate Bestimmung der Raten der einzelnen Elementarschritte aus den vorliegenden Daten nicht möglich. Die effektive Zerfallsdynamik lässt sich aber auf die in Abbildung 56 angepasste Funktion zurück führen. Die aus der Anpassung in Abschnitt 5.5.1 ermittelten Lebensdauern setzen sich dabei aus den Lebensdauern für das spontane Auto-detachment und für die Relaxation durch innere Konversion gemäß

$$\tau_i = \frac{\tau_{IC,i} \tau_{t,i}}{\tau_{IC,i} + \tau_{t,i}} \quad (5.18)$$

zusammen.

Unter der Annahme, dass der spontane Tunnel-Elektronenverlust auch im oberen Bereich der repulsiven Coulomb-Barriere durch das WKB-Modell beschrieben werden darf und damit primär durch die Elektrostatik der Multianionen definiert ist, lassen sich aus dem Vergleich der für die unterschiedlichen Zentralatome gefundenen Relaxationszeiten grobe Abschätzungen zur Tunnelrate aus den betrachteten angeregten Zuständen folgern. Da sowohl für $[NiPc(SO_3)_4]^{4-}$ als auch für $[CuPc(SO_3)_4]^{4-}$ die ultraschnelle Umverteilung der elektronischen Anregungsenergie aus dem durch die Absorption in der Q-Bande angeregten Zustand auf einer Zeitskala von einigen 10 bis 250 Femtosekunden die Elektronenemission vollkommen unterdrückt, kann für letztere Rate eine obere Grenze von $k_{\text{tunnel,max}} \leq 10^{13} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. In $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$ kann hingegen Tunnelverlust beobachtet werden. Da die relevanten angeregten Zustände nahezu isoenergetisch sind, muss

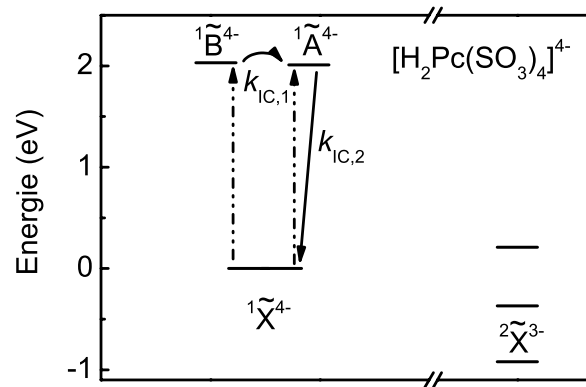


Abbildung 62: Angeregte Zustände und Relaxationsmechanismus in $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]_4^-$ nach elektronischer Anregung bei 775 nm. Die Relaxationsprozesse des Tetraanions durch spontane Elektronenemission in den elektronischen Grundzustand des Trianions mit den Raten $k_{t,i}$ sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

das Tunnel-Autodetachment daher in kürzerer Zeit als 70 ps geschehen (da sonst der angeregte ${}^1\tilde{B}$ Zustand relaxiert wäre, ohne dass Tunnel-Elektronen zu beobachten wären) aber langsamer als in 470 fs ablaufen (da sich sonst die komplette Relaxation durch Tunnel-Elektronenverlust vollziehen würde und somit keine weitere transiente Population von ${}^1\tilde{A}$ mehr zu beobachten wäre). Somit muss die tatsächliche Tunnelrate nach Anregung in der Q-Bande zwischen $k_{\text{tunnel}} = 1,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $2,1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ liegen.

Eine grafische Darstellung der Anregungen und Relaxationen ist in Abbildung 62 dargestellt. Auf die Darstellung der Autodetachmentprozesse durch Tunnelelektronenverlust wurde in der Grafik aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

5.6 Vergleich der Ergebnisse

Die Pump/Probe-Photoelektronenspektren der vierfach negativ geladenen, mit vertikalen Detachmentenergien von jeweils $E_{\text{VDE}} \approx -1,0 \text{ eV}$ metastabil gebun-

denen Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen $[MPc(SO_3)_4]^{4-}$ (mit $M = Cu, Ni$ und H_2) wurden nach *hot band* Anregung in der charakteristischen intensiven Q-Bande bei $\lambda_{\text{pump}} = 775$ nm gemessen. Als Detachmentwellenlänge wurde die zweite Harmonische des Ti:Sa-Lasersystems (bei $\lambda_{\text{probe}} = 388$ nm) verwendet.

Es zeigt sich, dass sowohl für die Kupfer- als auch für die Nickelverbindung der direkt angeregte Zustand die elektronische Anregungsenergie durch einen ultraschnellen nicht-adiabatischen Übergang mit $\tau_1 \leq 250$ fs (teilweise) in Schwingungsenergie umverteilt, und damit dem spontanen Elektronenverlust der Überschussladung durch Tunneln durch die repulsive Coulombbarriere entgeht. Für die Nickelverbindung wurde eine direkte Relaxation in den elektronischen Grundzustand gefunden, wo hingegen die Kupferverbindung auf Grund der offenschaligen elektronischen Konfiguration und der daraus resultierenden höheren elektronischen Zustandsdichte die jeweils nächst tiefer liegenden angeregte Dublett-Zustände an der inneren Konversion beteiligen kann. Diese dunklen Zustände zerfallen ebenfalls durch innere Konversion sequentiell bis in den Grundzustand mit Lebensdauern von $\tau_2 = (2,1 \pm 0,6)$ ps und $\tau_3 = (83 \pm 11)$ ps.

Im Gegensatz zu den vierzählig symmetrischen Metall-Phthalocyaninen ist die Q-Banden Absorption in $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$ auf Grund der erniedrigten Symmetrie aufgespalten. Die *hot band* Anregung führt im Ensemble damit zur Population zweier Zustände bzw. einer Linearkombination derselben. Auch hier werden Relaxationsraten der angeregten Zustände von $\tau_1 = (468 \pm 44)$ fs und $\tau_2 = (70 \pm 16)$ ps gefunden. Neben der Relaxation durch innere Konversion findet allerdings auch der spontane Zerfall durch Emission eines Elektrons statt, wobei die emittierte Ladung die repulsive Coulombbarriere durchtunnelt. Anhand der gefundenen Relaxations-Lebensdauern lässt sich die Rate der Tunnel-Emission zwischen $k_{\text{tunnel}} = 1,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ und $2,1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ bestimmen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Promotion wurde ein Experiment zur ultraschnellen zeitaufgelösten spektroskopischen Untersuchung massenselektierter Ionen unter Hochvakuum-Bedingungen konzipiert, realisiert und charakterisiert. Es stellt den ersten Aufbau zur Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie an isolierten, durch Elektrospray-Ionisierung erzeugten Teilchen dar. Als verwendete Laser kommen das kommerzielle Kurzzeit-Lasersystem CPA 2001 (1 kHz, 1 W, 775 nm, Clark-MXR) in Kombination mit verschiedenen Frequenzkonversions-Schemata in nichtlinearen Prozessen, sowie ein selbstgebauter nicht-kollinear gepumpter optisch parametrischer Verstärker (NOPA) zur Erzeugung durchstimmbarer Kurzzeitpulse im Sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich zum Einsatz. Um eine effiziente Aufnahme der Spektren zu gewährleisten, ist das Flugzeit-Photoelektronenspektrometer mit einer „magnetischen Flasche“ ausgestattet, die die Abbildung aller emittierten Elektronen auf den Detektor erlaubt.

Die erste spektroskopische Untersuchung galt dem einfach negativ geladene Fullerenanion C_{60}^- . Nach optisch erlaubter Anregung in einen angeregten Schwingungszustand der energetisch höherliegenden Komponente des Jahn-Teller aufgespaltenen HOMO-LUMO-Übergangs ($\tilde{X}^- \rightarrow \tilde{B}^-$) konnte die Lebensdauer des \tilde{B}^- Zustands zu 2.2 ps bestimmt werden. Die Relaxation geschieht durch direkte innere Konversion (IC) in den elektronischen Grundzustand. Dies steht im klaren Gegensatz zur Depopulation des ersten angeregten S_1 -Zustands in *neutralem* C_{60} durch intersystem crossing (ISC) auf einer Nanosekunden-Zeitskala. Die Differenz in den entsprechenden nicht-adiabatischen Kopplungsmatrixelementen (für die IC in den elektronischen Grundzustand) von mindestens drei Größenordnungen deutet auf die Aktivierung der acht H_g symmetrischen Moden im Jahn-Teller verzerrten Anion hin, die zu einer Maximierung der Anzahl möglicher (d. h. durch nicht-verschwindende Franck-Condon Faktoren charakterisierter) vibronischer Relaxationskanäle führt.

Weiterhin wurde die zeitaufgelöste Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie verwendet, um die elektronische Relaxation der unter Hochvakuum-Bedingungen isolierten Phthalocyanin-Tetrasulfonat Tetraanionen $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$ und H_2) nach Anregung in der intensiven Q-Bande zu untersuchen. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zeigten bereits in der Vergangenheit, dass diese Multianionen auf Grund der erhöhten Coulomb-Destabilisierung der Überschussladungen nur als metastabile Teilchen (sog. *shape* Resonanz) existieren. Da der spontane Tunnelelektronenverlust der Tetraanionen durch die Coulombbarriere hindurch auch unter isolierten Bedingungen zum spontanen Zerfall aus dem „elektronischen Grundzustand“ führt, stellt sich die Frage nach den vorherrschenden Relaxationsmechanismen elektronisch angeregter Konfigurationen. Es konnte gezeigt werden, dass $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ durch einen ultraschnellen Relaxationsprozess ($\tau_1 \leq 250 \text{ fs}$) in der Lage sind, zusätzliche elektronische Anregungsenergie durch innere Konversion in Schwingungsenergie umzuwandeln, um damit einem spontanen Autodetachment aus angeregten Zuständen mit einer entsprechend erhöhten Tunnelrate zu entgehen. Während sich die Relaxation in der geschlossenschaligen Nickelverbindung direkt in den elektronischen Grundzustand vollzieht, besitzt $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ eine höhere elektronische Zustandsdichte, so dass die innere Konversion insgesamt zwei weitere angeregte Zustände involviert, die jeweils mit Lebensdauern von $\tau_2 = (2,1 \pm 0,6) \text{ ps}$ und $\tau_3 = (83 \pm 11) \text{ ps}$ sequentiell zerfallen. Im Gegensatz dazu ist die innere Konversion in $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wesentlich langsamer, was in der kondensierten Phase bekanntermaßen zu einer erhöhten Lumineszenz führt. Im isolierten Teilchen ist ein konkurrierender Relaxationsprozess der angeregten Zustände die Folge, wobei sich die Relaxation in Form von spontaner Tunnelelektronenemission durch die repulsive Coulombbarriere hindurch vollzieht. Aus den vorgestellten Experimenten konnte die Rate für diesen Relaxations-Prozess mit $k_{\text{tunnel}} = 1,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ bis $2,1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden.

Für die Zukunft sollten aus dieser Arbeit weitergehende Entwicklungen des zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie-Experiments resultieren, um weitere Einblicke in die untersuchten Systeme zu erlangen, und die Methode als Routinewerkzeug zur Untersuchung isolierter Molekülonen zu etablieren. Auf der experimentellen Seite wäre dabei eine erhöhte Zeitauflösung wünschenswert, die zum einen durch Verwendung des (im Vergleich zum verwendeten Pump-Lasersystems) breitbandigeren NOPA (nicht-kollinear gepumpter parametrischer Verstärker) und zum anderen durch Kompression der Ti:Sa-Laserpulse in einem Kapillarkompressor erzielt werden kann. Weiterhin sollte das NOPA-Lasersystem routinemäßig als Anregungsquelle zum Einsatz kommen, um damit anregungsenergieabhängige (und damit schwingungsenergieabhängige) Bestimmungen von Lebensdauern zu ermöglichen und selektiver spezifische elektronische Übergänge pumpen zu können.

Insbesondere die Untersuchungen am isolierten Fullerenanion sollten mit längerwelligen Anregungspulsen wiederholt werden, um den Einfluss der Schwingungsanregung im ${}^2\tilde{B}^-$ Zustand auf die innere Konversionsrate zu untersuchen, und die Gültigkeit des Modells von Jortner und Bixon zu überprüfen. Die dramatisch anwachsende Schwingungszustandsdichte im Anregungsenergiebereich sollte sich dabei in der Messung eines signifikanten Effekts niederschlagen. Die Phthalocyanin-Tetraanionen sollten auf Grund ihrer starken Absorption im Sichtbaren ein gutes Modellsystem darstellen, um die Anwendung des NOPA als Pumplaser einzuführen. Dabei sollten die Pump/Probe-Messungen an der Nickelverbindung ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis der transienten Population durch die Anregung bei erhöhten Absorptionsquerschnitten liefern. Für die freie Base ist die Untersuchung der Dynamik nach selektiver Anregung des Q_x - bzw. Q_y -Übergangs nahe liegend. Zuletzt wäre eine Trennung der verschiedenen Substitutionsisomere der Tetrasulfonate durch präparative chromatographische Methoden wünschenswert, um die Unabhängigkeit der betrachteten elektronenemissionsfreien Relaxationspfade vom Substitutionsmusters sicherzustellen.

Literatur

- [1] A. H. Zewail, *Science* **242** (4886), 1645, 1988.
- [2] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni und D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 523, 1996.
- [3] R. Parson und J. Faeder, *Science* **276**, 1660, 1997.
- [4] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni und D. M. Neumark, *Science* **276**, 1775, 1997.
- [5] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni und D. M. Neumark, *Faraday Discuss.* **108**, 101, 1997.
- [6] L. Lehr, M. T. Zanni, C. Frischkorn, R. Weinkauff und D. M. Neumark, *Science* **284**, 635, 1999.
- [7] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky und D. M. Neumark, *Science* **306** (5296), 669, 2004.
- [8] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky und D. M. Neumark, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15283, 2005.
- [9] C. Frischkorn, M. T. Zanni, A. V. Davis und D. M. Neumark, *Faraday Discuss.* **115**, 49, 2000.
- [10] F. Muntean, M. S. Taylor, A. B. McCoy und W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.* **121** (12), 5676, 2004.
- [11] R. Mabbs, K. Pichugin, E. Surber und A. Sanov, *J. Phys. Chem.* **121** (1), 265, 2004.
- [12] A. E. Bragg, R. Wester, A. V. Davis, A. Kammrath und D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 767, 2003.

- [13] C. Frischkorn, A. E. Bragg, A. V. Davis, R. Wester und D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **115** (24), 11185, 2001.
- [14] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath und D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **121** (8), 3515, 2004.
- [15] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky und D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **121** (20), 10015, 2004.
- [16] A. E. Bragg, J. R. R. Verlet, A. Kammrath, O. Cheshnovsky und D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **122**, 054314, 2004.
- [17] G. Ganteför, S. Kraus und W. Eberhardt, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **88-91**, 35, 1998.
- [18] M. Niemitz, P. Gerhardt, G. Ganteför und Y. D. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 99, 2003.
- [19] S. Minemoto, J. Müller, G. Ganteför, H. J. Münzer, J. Boneberg und P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.* **84** (16), 3554, 2000.
- [20] N. Pontius, P. S. Bechthold, M. Neeb und W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **84** (6), 1132, 2000.
- [21] N. Pontius, G. Lüttgens, P. S. Bechthold, M. Neeb und W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.* **115** (22), 10479, 2001.
- [22] N. Pontius, P. S. Bechthold, W. Neeb und W. Eberhardt, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **114-116**, 163, 2001.
- [23] N. Pontius, M. Neeb, W. Eberhardt, G. Lüttgens und P. S. Bechthold, *Phys. Rev. B* **67**, 035425, 2003.
- [24] M. Bixon und J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **48** (2), 715, 1968.

-
- [25] G. A. Worth und L. S. Cederbaum, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 127, 2004.
- [26] W. Domcke, D. R. Yarkony und H. Koppel (Hrsg.), *Concial Intersections*. World Scientific Publishing, Singapore, 1. Aufl. 2004.
- [27] A. Einstein, *Ann. Phys.* **14** (S1), 164, 1905.
- [28] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104, 1934.
- [29] S. Lochbrunner, J. J. Larsen, J. P. Shaffer, M. Schmitt, T. Schultz, J. G. Underwood und A. Stolow, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **112**, 183, 2000.
- [30] V. Blanchet, M. Z. Zgierski und A. Stolow, *J. Chem. Phys.* **114**, 1194, 2001.
- [31] A. Stolow, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 89, 2003.
- [32] M. Yamashita und J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **88** (20), 4671, 1984.
- [33] M. Yamashita und J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **88** (20), 4451, 1984.
- [34] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson und M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **49** (5), 2240, 1968.
- [35] L. L. Mack, P. Kralik, A. Rheude und M. Dole, *J. Chem. Phys.* **52** (10), 4977, 1970.
- [36] J. B. Fenn, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **42** (33), 3871, 2003.
- [37] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong und C. M. Whitehouse, *Science* **246** (4926), 64, 1989.
- [38] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong und C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **9** (1), 37, 1990.
- [39] J. B. Fenn, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **4** (7), 524, 1993.

- [40] R. B. Cole (Hrsg.), *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*. Wiley-Interscience, Berlin 1997.
- [41] J. V. Iribarne und B. A. Thomson, *J. Phys. Chem.* **64**, 2287, 1976.
- [42] S. A. McLuckey, G. J. Van Berkel, G. L. Glish, E. C. Huang und J. D. Henion, *Anal. Chem.* **63** (4), 375, 1991.
- [43] E. Teloy und D. Gerlich, *Chem. Phys.* **4** (3), 417, 1974.
- [44] D. Gerlich und G. Käfer, *Astrophys. J.* **347** (2), 849, 1989.
- [45] S. A. Shaffer, K. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth und R. D. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **11**, 1813, 1997.
- [46] L. D. Landau und E. M. Lifshitz, *Theoretical Physics*. Pergamon, Oxford, 1. Aufl. 1960.
- [47] D. Gerlich, *Adv. Chem. Phys.* **82**, 1, 1992.
- [48] H. G. Dehmelt, *Advan. At. Mol. Phys.* **3**, 53, 1967.
- [49] T. Wytttenbach, P. R. Kemper und M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom.* **212**, 13, 2001.
- [50] D. A. Dahl. SIMION 3D, Version 7.0, Idaho National Engineering and Environmental Laboratory 2000.
- [51] A. C. Gill, K. R. Jennings, T. Wytttenbach und M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom.* **195**, 685, 2000.
- [52] E. De Hoffmann und V. Stroobant, *Mass Spectrometry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Chichester, 2. Aufl. 2001.
- [53] H. Budzikiewicz und M. Schäfer (Hrsg.), *Massenspektrometrie*. Wiley-VCH, Weinheim, 5. Aufl. 2005.

-
- [54] W. C. Wiley und I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26** (12), 1150, 1955.
- [55] S. Gilb, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 2001.
- [56] B. A. Mamyrin, V. I. Karataev, D. V. Shimikk und V. A. Zagulin, *Sov. Phys.-JEPT* **37**, 45, 1973.
- [57] W. A. De Heer und P. Milani, *Rev. Sci. Instrum.* **62** (3), 670, 1991.
- [58] C. W. Störmer, S. Gilb, J. Friedrich, D. Schooss und M. M. Kappes, *Rev. Sci. Instrum.* **69** (4), 1661, 1998.
- [59] J. L. Wiza, *Nucl. Instrum. Methods* **162**, 587, 1979.
- [60] G. Beck, *Rev. Sci. Instrum.* **47** (7), 849, 1976.
- [61] O. T. Ehrler, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH) 2002.
- [62] O. T. Ehrler, J. M. Weber, F. Furche und M. M. Kappes, *Phys. Rev. Lett.* **91** (11), 113006, 2003.
- [63] K. Arnold, T. S. Balaban, M. N. Blom, O. T. Ehrler, S. Gilb, O. Hampe, J. E. van Lier, J. M. Weber und M. M. Kappes, *J. Phys. Chem.* **107** (6), 794, 2003.
- [64] J. M. Weber, I. N. Ioffe, K. M. Berndt, D. Löffler, J. Friedrich, O. T. Ehrler, A. S. Danell, J. H. Parks und M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (27), 8585, 2004.
- [65] O. T. Ehrler, F. Furche, J. M. Weber und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **122** (9), 94321, 2005.
- [66] D. Löffler, J. M. Weber und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **123** (22), 224308, 2005.

- [67] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft und R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 2131, 1987.
- [68] G. Ganteför, K. H. Meiwes-Broer und O. Lutz, *Phys. Rev. A* **37**, 2716, 1988.
- [69] P. Kruit und F. H. Read, *J. Phys. E* **16**, 313, 1983.
- [70] Ch. Gerthsen und H. Vogel, *Physik*. Springer, Berlin, Heidelberg, 19. Aufl. 1997.
- [71] Clark-MXR, Inc. *CPA-2001 User Manual*. Dexter, MI (US), 4.1. Aufl., May 2002. <http://www.cmxr.com>.
- [72] C. Rullière (Hrsg.), *Femtosecond Laser Pulses*. Springer Science + Business Media, New York, 2. Aufl. 2005.
- [73] K. Tamura, E. P. Ippen, H. A. Haus und L. E. Nelson, *Opt. Lett.* **16** (13), 1080, 1993.
- [74] G. Lenz, K. Tamura, H. A. Haus und E. P. Ippen, *Opt. Lett.* **20** (11), 1289, 1995.
- [75] H. A. Haus, E. P. Ippen und K. Tamura, *IEEE J. Quantum Electron.* **30**, 200, 1994.
- [76] H. A. Haus, K. Tamura, L. E. Nelson und E. P. Ippen, *IEEE J. Quantum Electron.* **31**, 591, 1995.
- [77] M. Hofer, M. E. Fermann, F. Haberl, M. H. Ober und A. J. Schmidt, *Opt. Lett.* **16** (7), 502, 1991.
- [78] P. Bado, M. Bouvier und S. Coe, *Opt. Lett.* **12**, 319, 1987.
- [79] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pesset und G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electron.* **24** (2), 398, 1988.

-
- [80] G. Vaillancourt, T. B. Norris, J. S. Coe, P. Bado und G. A. Mourou, *Opt. Lett.* **15** (6), 317, 1990.
- [81] R. W. Ditchburn, *Light*. Academic Press, London, New York, San Francisco, 3. Aufl. 1976.
- [82] A. V. Smith. SNLO non-linear optics, Sandia National Laboratories Albuquerque, NM 87185-1423.
- [83] T. Wilhelm, J. Piel und E. Riedle, *Opt. Lett.* **22** (19), 1494, 1997.
- [84] J. Piel, M. Beutter und E. Riedle, *Opt. Lett.* **25** (3), 180, 2000.
- [85] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Spörlein und W. Zinth, *Appl. Phys. B* **71**, 457, 2000.
- [86] G. M. Gale, M. Cavallari, T. J. Driscoll und F. Hache, *Opt. Lett.* **20** (14), 1562, 1995.
- [87] M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, M. S. Armas und D. K. Negus, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 2229, 1995.
- [88] J. D. Kafka und T. Bear, *Opt. Lett.* **12** (6), 401, 1987.
- [89] H. Hotop und W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14** (3), 731, 1985.
- [90] T. Andersen, H. K. Haugen und H. Hotop, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28** (6), 1511, 1999.
- [91] J. E. Sansonetti und W. C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34** (4), 1559, 2005.
- [92] X. B. Wang und L. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **83** (17), 3402, 1999.
- [93] L. S. Wang und X. B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2339, 2000.

- [94] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature* **318** (6042), 162, 1985.
- [95] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *Nature* **347** (6291), 354, 1990.
- [96] H. W. Kroto und M. Jura, *Astron. Astrophys.* **263** (1-2), 275, 1992.
- [97] T. J. Millar, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **259** (3), P35, 1992.
- [98] S. Leach, *Planet. Space Sci.* **43** (10-11), 1153, 1995.
- [99] H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos und P. L. McEuen, *Nature* **407** (6800), 57, 2000.
- [100] J. W. Kang und H. J. Hwang, *Nanotechnol.* **15** (5), 614, 2004.
- [101] T. Coffey und J. Krim, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 186104, 2006.
- [102] W. Andreoni, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49**, 405, 1998.
- [103] S. Subramoney, *Adv. Mater.* **10** (15), 1157, 1998.
- [104] M. Prato. Fullerene materials. In E. Hirsch (Hrsg.), *Fullerenes and Related Structures*, volume 199 of *Topics in Current Chemistry*, 173. Springer, Berlin, Heidelberg 1999.
- [105] L. W. Tutt und T. F. Boggess, *Progr. Quant. Electr.* **17** (4), 299, 1993.
- [106] N. S. Sariciftci, *Progr. Quant. Electr.* **19** (2), 131, 1995.
- [107] K. K. Likharev, *Proc. IEEE* **87** (4), 606, 1999.
- [108] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki und S. Kuroshima, *Chem. Phys. Lett.* **181** (6), 501, 1991.

-
- [109] A. G. Stepanov, M. T. Portella-Oberli, A. Sassara und M. Chergui, *Chem. Phys. Lett.* **358** (5-6), 516, 2002.
- [110] A. Sassara, G. Zerza, V. Ciulin, M. T. Portella-Oberli, J. D. Ganiere, B. Deveaud und M. Chergui, *J. Lumin.* **83-4**, 29, 1999.
- [111] A. Sassara, G. Zerza, M. Chergui, V. Ciulin, J. D. Ganiere und B. Deveaud, *J. Chem. Phys.* **111** (2), 689, 1999.
- [112] V. M. Farztdinov, A. L. Dobryakov, Y. E. Lozovik, Y. A. Matveets, S. A. Kovalenko und G. Marowsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. C* **10** (1-4), 235, 1998.
- [113] D. Dick, X. Wei, S. Jeglinski, R. E. Benner, Z. V. Vardeny, D. Moses, V. I. Srdanov und F. Wudl, *Phys. Rev. Lett.* **73** (20), 2760, 1994.
- [114] S. B. Fleischer, B. Pevzner, D. J. Dougherty, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus und A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* **69** (3), 296, 1996.
- [115] S. B. Fleischer, B. Pevzner, D. J. Dougherty, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus und A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* **71** (9), 1277, 1997.
- [116] M. Boyle, M. Hedén, C. P. Schulz, E. E. B. Campbell und I. V. Hertel, *Phys. Rev. A* **70**, 051201, 2004.
- [117] M. Boyle, T. Laarmann, K. Hoffmann, M. Heden, E. E. B. Campbell, C. P. Schulz und I. V. Hertel, *Eur. Phys. J. D* **36** (3), 339, 2005.
- [118] E. E. B. Campbell, K. Hansen, K. Hoffmann, G. Korn, M. Tchaplyguine, M. Wittmann und I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **84** (10), 2128, 2000.
- [119] E. E. B. Campbell, K. Hoffmann und I. V. Hertel, *Eur. Phys. J. D* **16** (1), 345, 2001.

- [120] K. Hansen, K. Hoffmann und E. E. B. Campbell, *J. Chem. Phys.* **119** (5), 2513, 2003.
- [121] E. E. B. Campbell, G. Ulmer und I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **67** (15), 1986, 1991.
- [122] E. E. B. Campbell, G. Ulmer und I. V. Hertel, *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters* **24** (1), 81, 1992.
- [123] M. Hedén, A. V. Bulgakov, K. Mehlig und E. E. B. Campbell, *J. Chem. Phys.* **118** (16), 7161, 2003.
- [124] O. Echt, S. N. Yao, R. P. Deng und K. Hansen, *J. Phys. Chem. A* **108** (34), 6944, 2004.
- [125] P. J. Stephens, F. J. Delvin, C. F. Chabalowski und M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **98** (45), 11623, 1994.
- [126] F. Negri und G. Orlandi, *Z. Phys. Chem.* **200** (1-2), 85, 97.
- [127] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, F. H. Hennrich und M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (20), 5052, 1998.
- [128] H. A. Jahn und E. Teller, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **161** (905), 220, 1937.
- [129] H. Kondo, T. Momose und T. Shida, *Chem. Phys. Lett.* **237** (1-2), 111, 1995.
- [130] D. R. Lawson, D. L. Feldheim, C. A. Foss, P. K. Dorhout, C. M. Elliott, C. R. Martin und B. Parkinson, *J. Electrochem. Soc.* **139** (7), L68, 1992.
- [131] V. de Coulon, J. L. Martins und F. Reuse, *Phys. Rev. B* **45** (23), 13671, 1992.
- [132] R. D. Bolskar, S. H. Gallagher, R. S. Armstrong, P. A. Lay und C. A. Reed, *Chem. Phys. Lett.* **247** (1-2), 57, 1995.

-
- [133] K. Tanaka, M. Okada, K. Okahara und T. Yamabe, *Chem. Phys. Lett.* **193** (1), 101, 1992.
- [134] W. H. Green, S. M. Gorun, G. Fitzgerald, P. W. Fowler, A. Ceulemans und B. C. Titeca, *J. Phys. Chem.* **100** (36), 14892, 1996.
- [135] S. Tomita, J. U. Andersen, E. Bonderup, P. Hvelplund, B. Liu, S. Brønsted Nielsen, U. V. Pedersen, J. Rangama, K. Hansen und O. Echt, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 053002, 2005.
- [136] N. Koga und K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **196** (12), 191, 1992.
- [137] C. C. Chancey und M. C. M. O'Brien, *The Jahn-Teller Effect in C₆₀ and other icosahedral complexes*. Princeton University Press, Princeton, Chichester 1997.
- [138] T. Kato, T. Kodama, M. Oyama, S. Okazaki, T. Shida, T. Nakagawa, Y. Matsui, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Yamauchi und Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **186** (1), 35, 1991.
- [139] T. Kato, T. Kodama und T. Shida, *Chem. Phys. Lett.* **205** (4-5), 405, 1993.
- [140] F. Negri, G. Orlandi und F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (8), 2909, 1992.
- [141] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162** (3), 165, 1989.
- [142] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 1372, 1996.
- [143] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **90** (2), 1007, 1989.
- [144] F. Furche und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **117**, 7433, 2002.
- [145] F. Furche und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **121**, 12772, 2004. (E).

- [146] X. B. Wang, H. K. Woo und L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **123** (5), 051106, 2005.
- [147] C. Hättig und F. Weigend, *J. Chem. Phys.* **113**, 5154, 2000.
- [148] C. Hättig und H. Kasper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 2111, 2002.
- [149] H. Brederock, F. Effenberger und H. J. Brederock, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **5** (11), 971, 1966.
- [150] O. Hampe, M. Neumaier, M. N. Blom und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **354** (3), 303, 2002.
- [151] N. Wiberg, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **7** (10), 766, 1968.
- [152] O. Gunnarsson, H. Handschuh, P. S. Bechthold, B. Kessler, G. Ganteför und W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.* **74** (10), 1875, 1995.
- [153] X. B. Wang, C. F. Ding und L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **110** (17), 8217, 1999.
- [154] R. C. Hilborn, *Am. J. Phys.* **50** (11), 982, 1982.
- [155] J. Menéndez und J. B. Page. Vibrational spectroscopy of C₆₀. In M. Cardona und G. Güntherodt (Hrsg.), *Light Scattering in Solids VIII*, Berlin 2000. Springer.
- [156] P. C. Haarhoff, *Mol. Phys.* **7** (2), 101, 1963.
- [157] Y. Asai und Y. Kawaguchi, *Phys. Rev. B* **46** (2), 1265, 1989.
- [158] W. K. Stuckey und R. W. Kiser, *Nature* **211** (5052), 963, 1966.
- [159] J. H. Fremlin, *Nature* **212** (5069), 1453, 1966.

-
- [160] W. A. Chupka, D. Spence und C. M. Stevens. In *Argonne National Lab Report ANL-75-3*, 126 1974.
- [161] J. H. Bowie und B. J. Stapleton, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (21), 6480, 1976.
- [162] M. K. Scheller, R. N. Compton und L. S. Cederbaum, *Science* **270** (5239), 1160, 1995.
- [163] A. Dreuw und L. S. Cederbaum, *Chem. Rev.* **102**, 181, 2002.
- [164] R. C. Dougherty, *J. Chem. Phys.* **50** (4), 1896, 1969.
- [165] C. Störmer, J. Friedrich und M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **206** (1), 63, 2001.
- [166] R. L. Hettich, R. N. Compton und R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **67** (10), 1242, 1991.
- [167] P. A. Limbach, L. Schweikhard, K. A. Cowen, M. T. McDermott, A. G. Marshall und J. V. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (18), 6795, 1991.
- [168] B. Liu, P. Hvelplund, S. B. Nielsen und S. Tomita, *Phys. Rev. Lett.* **92** (16), 168301, 2004.
- [169] A. T. Blades und P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (23), 10761, 1994.
- [170] L. S. Wang, C. F. Ding, X. B. Wang, J. B. Nicholas und B. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.* **81** (13), 2667, 1998.
- [171] X. B. Wang, K. Ferris und L. S. Wang, *J. Phys. Chem.* **104**, 25, 2000.
- [172] X. Yang, X. B. Wang, E. R. Vorpapel und L. S. Wang, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **101** (51), 17588, 2004.
- [173] J. Friedrich, P. Weis, J. Kaller, R. L. Whetten und M. M. Kappes, *Eur. Phys. J. D* **9** (1–4), 269, 1999.

- [174] J. Friedrich, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 2001.
- [175] J. Friedrich, S. Gilb, O. T. Ehrler, A. Behrendt und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117** (6), 2635, 2002.
- [176] P. Weis, O. Hampe, S. Gilb und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **321** (5), 426, 2000.
- [177] M. N. Blom, O. Hampe, S. Gilb, P. Weis und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **115** (8), 3690, 2001.
- [178] J. Hartig, M. N. Blom, O. Hampe und M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **229** (1), 93, 2003.
- [179] M. Kordel, D. Schooss, S. Gilb, M. N. Blom, O. Hampe und M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **108** (22), 4830, 2004.
- [180] B. Concina, M. Neumaier, O. Hampe und M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **252** (2), 110, 2006.
- [181] M. Neumaier, O. Hampe und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **123** (7), 074318, 2005.
- [182] M. Neumaier, O. Hampe und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **123** (19), 199902, 2005. (E).
- [183] A. Herlert und L. Schweikhard, *Int. J. Mass Spectrom.* **229** (1), 19, 2003.
- [184] A. Lassesson, N. Walsh, F. Martinez, A. Herlert, G. Marx und L. Schweikhard, *Eur. Phys. J. D* **34** (1), 73, 2005.
- [185] S. Tomita, J. U. Andersen, H. Cederquist, B. Concina, O. Echt, J. S. Forster, K. Hansen, B. A. Huber, P. Hvelplund, J. Jensen, B. Liu, B. Manil, L. Maunoury, S. B. Nielsen, J. Rangama, H. T. Schmidt und H. Zettergren, *J. Chem. Phys.* **124** (2), 024310, 2006.

-
- [186] F. Schwabl, *Quantum Mechanics*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 3. Aufl. 2005.
- [187] G. Gamow, *Z. Phys.* **52**, 510, 1928.
- [188] T. Sommerfeld, S. Feuerbacher, M. Pernpointner und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **118** (4), 1747, 2003.
- [189] M. Pernpointner, J. Breidbach und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **122** (6), 064311, 2005.
- [190] T. Sommerfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (6), 1119, 2002.
- [191] T. Sommerfeld, U. V. Riss, H. D. Meyer und L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. Lett.* **79** (7), 1237, 1997.
- [192] T. Sommerfeld, *J. Phys. Chem. A* **104** (38), 8806, 2000.
- [193] R. Santra und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **117** (12), 5511, 2002.
- [194] S. Feuerbacher, T. Sommerfeld, R. Santra und L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **118** (14), 6188, 2003.
- [195] X. B. Wang und L. S. Wang, *Nature* **400**, 245, 1999.
- [196] A. Glöß *et. al.* (in Vorbereitung) 2006.
- [197] B. K. Nayar und C. S. Winter, *Opt. Quant. Electron.* **22** (4), 297, 1990.
- [198] N. J. Long, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **34**, 21, 1995.
- [199] N. B. Mc Keown, *Phthalocyanine Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, Melbourne, 1. Aufl. 1998.
- [200] D. Wöhrle und D. Meissner, *Adv. Mater.* **3** (3), 129, 1991.
- [201] H. Hoppe und N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **19** (7), 1924, 2004.

- [202] R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* **24**, 19, 1995.
- [203] M.-S. Liao und S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **114** (22), 9780, 2001.
- [204] L. Edwards und M. Gouterman, *J. Mol. Spectros.* **33**, 292, 1970.
- [205] D. Eastwood, L. Edwards, M. Gouterman und J. Steinfeld, *J. Mol. Spectros.* **20**, 381, 1966.
- [206] M. Fournier, C. Pépin, D. Houde, R. Ouellet und J. E. van Lier, *Photochem. Photobiol. Sci.* **3**, 120, 2004.

Abbildungsverzeichnis

1	Photodetachment nach Koopmans.	11
2	Vibronische Übergänge beim Photodetachment.	13
3	Anregungs/Abfrage-Photoelektronenspektroskopie (schematisch) . . .	15
4	Experimenteller Aufbau (Massen- und Photoelektronenspektrometer)	18
5	Elektrospray-Ionisierung (schematisch)	21
6	Dreiviertel-Schnittansicht der Elektrospray-Ionenquelle.	24
7	Potentiale rotationssymmetrischer Ringelektroden	27
8	Elektrische Beschaltung des Ionenrichters	29
9	Erzeugung der symmetrischen RF-Hochspannung	30
10	Simulierte Ionen-Trajektorien durch den Trichter	31
11	Transmission des Ionenrichters	32
12	Speichereffizienz der zylindrischen Ionenfalle	32
13	Technische Zeichnung der Elektronenstoßionierungs-Quelle.	35
14	Beschleunigungsoptik des Flugzeit-Massenspektrometers	37
15	MCP-Ionendetektor (schematisch und technische Zeichnung)	40
16	Schnittansicht des Detachmentgebiets	41
17	Elektronentrajektorien in der magnetischen Flasche	43
18	Simulierte Ankunftszeitverteilung der Elektronen	43
19	Vergrößerte Abbildung des Detachmentgebiets	45
20	Simulation von Ionentrajektorien in der Abbremsoptik	47
21	Doppler-Verbreiterung und Auflösung des Elektronenspektrometers	48
22	Einzelnes Zählereignis am Elektronendetektor	49
23	Schematischer Aufbau Clark-MXR CPA-2001	50
24	Er ³⁺ -Faseroszillator	52
25	NOPA (optischer Aufbau)	57
26	NOPA (Fotografie)	57
27	Optischer Aufbau zur Messung von Pump/Probe-Spektren	58

28	Optischer Aufbau zur Messung der Kreuzkorrelation	60
29	Experimentelle Zeitauflösung	61
30	Zeitliche Kontrolle des Experiments	62
31	Ionenintensität als Funktion der Zeit	64
32	Photoelektronenspektrum von Iodid-Anionen	66
33	Kalibrierung	67
34	Jahn-Teller Verzerrung des reduzierten Fulleren C_{60}^-	75
35	Elektronisch angeregte Zustände	77
36	Pump/Probe-Photoelektronenspektrum von C_{60}^-	80
37	Zeitabhängige Photoelektronenspektren	82
38	Transientes Photoelektronensignal	84
39	Beschreibung der vibronischen Kopplung nach Jortner und Bixon	88
40	Innere Energie von C_{60}	95
41	Schwingungszustandsdichte in C_{60}	95
42	Potentiale zweifach negativ geladener Ionen	103
43	Substitutionsisomere der Phthalocyanin-Tetrasulfonate	108
44	Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[CuPc(SO_3)_4]^{4-}$	111
45	Pump/Probe-Photoelektronenspektren (<i>Kontur-Diagramm</i>)	113
46	Zeitliche Evolution der ersten Transiente	117
47	Zeitliche Evolution der zweiten Transiente	117
48	Orbitalenergien von CuPc	120
49	Absorptionsspektrum von CuPc	121
50	Relaxation nach Anregung bei 775 nm	124
51	Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[NiPc(SO_3)_4]^{4-}$	126
52	Zeitliche Evolution der ersten Transiente	126
53	Orbitalenergien von CuPc	129
54	Absorptionsspektrum von NiPc	130
55	Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$	133

56	Zeitliche Evolution der Transiente	134
57	Photoelektronenspektren von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	135
58	Intensität des Elektronensignals bei $E_{\text{kin}} = 2,4 \text{ eV}$	136
59	Intensitätsverhältnis der transienten Signale	136
60	Orbitalenergien von H_2Pc	137
61	Absorptionsspektrum von H_2Pc	138
62	Relaxation nach Anregung bei 775 nm	141

A Ergebnisse der Dichtefunktional-Rechnungen am Fullerenanion C_{60}^-

A.1 Geometrie

Aufgelistet sind die kartesischen Koordinaten der 60 Kohlenstoffatome des Fullerenanions C_{60}^- (in Å), wie sie für die Geometrie-optimierte Struktur des elektronischen Grundzustands ${}^2A_{2u}$ aus Dichtefunktionalrechnungen mit dem B3-LYP Funktional und der cc-pVTZ Basis erhalten wurden. Die Symmetrie-Punktgruppe des Moleküls ist D_{3d} .

#	x (Å)	y (Å)	z (Å)	#	x (Å)	y (Å)	z (Å)
1	-0.724	-1.220	3.249	31	-2.294	2.671	-0.245
2	-1.419	-0.017	3.249	32	-1.166	3.322	0.245
3	-0.695	1.237	3.249	33	0.000	3.495	-0.590
4	0.695	1.237	3.249	34	1.166	3.322	0.245
5	1.419	-0.017	3.249	35	2.294	2.671	-0.245
6	0.724	-1.220	3.249	36	3.027	1.747	0.590
7	1.168	-2.319	2.411	37	3.460	0.651	-0.245
8	0.000	-2.998	1.903	38	3.460	-0.651	0.245
9	-1.168	-2.319	2.411	39	3.027	-1.747	-0.590
10	-2.296	-2.158	1.607	40	2.596	-1.499	-1.903
11	-3.017	-0.909	1.607	41	1.425	-2.171	-2.411
12	-2.592	0.148	2.411	42	0.721	-3.068	-1.607
13	-2.596	1.499	1.903	43	-0.721	-3.068	-1.607
14	-1.425	2.171	2.411	44	-1.425	-2.171	-2.411
15	-0.721	3.068	1.607	45	-2.596	-1.499	-1.903
16	0.721	3.068	1.607	46	-2.592	-0.148	-2.411

17	1.425	2.171	2.411	47	-3.017	0.909	-1.607
18	2.596	1.499	1.903	48	-2.296	2.158	-1.607
19	2.592	0.148	2.411	49	-1.168	2.319	-2.411
20	3.017	-0.909	1.607	50	0.000	2.998	-1.903
21	2.296	-2.158	1.607	51	1.168	2.319	-2.411
22	2.294	-2.671	0.245	52	2.296	2.158	-1.607
23	1.166	-3.322	-0.245	53	3.017	0.909	-1.607
24	0.000	-3.495	0.590	54	2.592	-0.148	-2.411
25	-1.166	-3.322	-0.245	55	1.419	0.017	-3.249
26	-2.294	-2.671	0.245	56	0.695	-1.237	-3.249
27	-3.027	-1.747	-0.590	57	-0.695	-1.237	-3.249
28	-3.460	-0.651	0.245	58	-1.419	0.017	-3.249
29	-3.460	0.651	-0.245	59	-0.724	1.220	-3.249
30	-3.027	1.747	0.590	60	0.724	1.220	-3.249

A.2 Orbital-Energien

Im folgenden findet sich eine Auflistung von Einteilchen-Energien der Valenzstruktur des elektronischen Grundzustands ${}^2A_{2u}$, wie sie für C_{60}^- in der Minimum-Struktur (Vgl. Anhang A.1) aus den Dichtefunktionalrechnungen erhalten wurden. Zur Berechnung wurde das B3-LYP Austausch/Korrelations-Funktional in der korrelations-konsistenten Dunning-Basis cc-pVTZ verwendet.

Molekül- orbital	α -Spin		β -Spin	
	#	Energie (eV)	#	Energie (eV)
11 a_{2g}	0	0,838	0	0,866
31 e_g	0	0,557	0	0,776

31 e_u	0	-0,449	0	-0,417
19 a_{2u}	1	-1,288	0	-0,433
30 e_u	2	-3,102	2	-3,006
12 a_{1u}	1	-3,137	1	-3,132
29 e_u	2	-3,268	2	-3,180

A.3 Anregungs-Energien

Dargestellt sind die jeweils ersten zwei Übergänge aller in der Punktgruppe D_{3d} enthaltenen Charaktere für das einfach negativ geladenen Fulleren C_{60}^- . Der zeitabhängigen Dichtefunktional Rechnung liegt die vollständig relaxierte Geometrie des Anions zu Grunde. Verwendet wurde das B3-LYP Funktional und die cc-pVTZ Basis im TURBOMOLE-Programmpaket (s. o.).

Übergänge der irreduziblen Darstellung A_{1g}

#	Energie (eV)	Oszillatorstärke	Beteiligte Orbitale
1	1,827 308	0,000 000	30 $e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (57,8\%)$ 30 $e_u(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (39,3\%)$
2	2,032 800	0,000 000	29 $e_u(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (67,0\%)$ 30 $e_u(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (15,6\%)$ 30 $e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (10,2\%)$

Übergänge der irreduziblen Darstellung A_{2g}

#	Energie (eV)	Oszillatorstärke	Beteiligte Orbitale
1	1,662 220	0,000 000	29 $e_u(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (43,4\%)$ 29 $e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (36,8\%)$

			$30 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (8,5\%)$
			$12 a_{1u}(\beta) \rightarrow 19 a_{2u}(\beta) - (3,9\%)$
2	1,838 842	0,000 000	$30 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (57,8\%)$
			$30 e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (28,0\%)$
			$29 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (7,0\%)$

Übergänge der irreduziblen Darstellung E_g

#	Energie (eV)	Oszillatorstärke	Beteiligte Orbitale
1	0,154 722	0,000 000	$19 a_{2u}(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (100\%)$
2	1,634 837	0,000 000	$30 e_u(\beta) \rightarrow 19 a_{2u}(\beta) - (30,7\%)$
			$30 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (16,2\%)$
			$12 a_{1u}(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (15,3\%)$
			$12 a_{1u}(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (13,2\%)$
			$30 e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (11,2\%)$
			$29 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (4,8\%)$

Übergänge der irreduziblen Darstellung A_{1u}

#	Energie (eV)	Oszillatorstärke	Beteiligte Orbitale
1	1,414 799	0,000 000	$19 a_{2u}(\alpha) \rightarrow 11 a_{2g}(\alpha) - (99,5\%)$
2	2,570 724	0,000 000	$29 e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_g(\alpha) - (22,7\%)$
			$29 e_g(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (18,5\%)$
			$28 e_g(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (18,3\%)$
			$29 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_g(\beta) - (15,1\%)$
			$30 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_g(\beta) - (5,7\%)$
			$10 a_{2g}(\beta) \rightarrow 19 a_{2u}(\beta) - (3,5\%)$
			$29 e_u(\alpha) \rightarrow 32 e_g(\alpha) - (3,1\%)$
			$29 e_u(\beta) \rightarrow 32 e_g(\beta) - (2,2\%)$

$$30 e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_g(\alpha) - (2,1\%)$$

Übergänge der irreduziblen Darstellung A_{2u}

#	Energie (eV)	Oszillatorstärke	Beteiligte Orbitale
1	2,430 535	0,010 939	$19 a_{2u}(\alpha) \rightarrow 21 a_{1g}(\alpha) - (72,6\%)$ $30 e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_g(\alpha) - (7,4\%)$ $30 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_g(\beta) - (3,1\%)$ $12 a_{1u}(\beta) \rightarrow 11 a_{2g}(\beta) - (2,7\%)$ $30 e_g(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (2,4\%)$ $29 e_g(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (2,2\%)$
2	2,637 058	0,000 730	$19 a_{2u}(\alpha) \rightarrow 21 a_{1g}(\alpha) - (25,0\%)$ $30 e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_g(\alpha) - (17,9\%)$ $30 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_g(\beta) - (11,2\%)$ $20 a_{1g}(\beta) \rightarrow 19 a_{2u}(\beta) - (8,0\%)$ $30 e_g(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (6,7\%)$ $12 a_{1u}(\alpha) \rightarrow 11 a_{2g}(\alpha) - (5,4\%)$ $30 e_g(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (5,2\%)$ $12 a_{1u}(\beta) \rightarrow 11 a_{2g}(\beta) - (4,7\%)$ $29 e_g(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (4,0\%)$ $28 e_g(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (2,2\%)$

Übergänge der irreduziblen Darstellung E_u

#	Energie (eV)	Oszillatorstärke	Beteiligte Orbitale
1	1,263 010	0,048 100	$19 a_{2u}(\alpha) \rightarrow 31 e_g(\alpha) - (97,6\%)$
2	2,452 646	0,010 161	$19 a_{2u}(\alpha) \rightarrow 32 e_g(\alpha) - (38,9\%)$ $19 a_{2u}(\alpha) \rightarrow 33 e_g(\alpha) - (33,3\%)$ $30 e_u(\alpha) \rightarrow 31 e_g(\alpha) - (4,9\%)$

$$30 e_u(\beta) \rightarrow 31 e_g(\beta) - (3,6\%)$$

$$12 a_{1u}(\alpha) \rightarrow 31 e_g(\alpha) - (2,7\%)$$

$$30 e_g(\beta) \rightarrow 19 a_{2u}(\beta) - (2,2\%)$$

$$10 a_{2g}(\beta) \rightarrow 31 e_u(\beta) - (1,6\%)$$

$$10 a_{2g}(\alpha) \rightarrow 31 e_u(\alpha) - (1,4\%)$$

$$12 a_{1u}(\beta) \rightarrow 31 e_g(\beta) - (1,1\%)$$

$$29 e_u(\beta) \rightarrow 11 a_{2g}(\beta) - (1,0\%)$$

B Ergebnisse der Dichtefunktional-Rechnungen an unsubstituierten Phthalocyaninen

B.1 Kupfer-Phthalocyanin

Anregungsenergien

Symmetrie	#	Energie (eV)	Oszillator- stärke	Beteiligte Orbitale
A _{1g}	1	3,055	0,000	6 e _g (β) → 7 e _g (β) – (45%) 6 e _g (α) → 7 e _g (α) – (35%)
	2	3,379	0,000	5 e _g (α) → 7 e _g (α) – (43%) 5 e _g (β) → 7 e _g (β) – (39%)
A _{2g}	1	2,911	0,000	6 e _g (β) → 7 e _g (β) – (41%) 6 e _g (α) → 7 e _g (α) – (32%)
	2	2,922	0,000	13 b _{2g} (β) → 16 b _{1g} (β) – (58%) 14 b _{2g} (β) → 16 b _{1g} (β) – (25%)
B _{1g}	1	2,799	0,000	20 a _{1g} (β) → 16 b _{1g} (β) – (91%)
	2	2,944	0,000	2 a _{1u} (α) → 3 b _{1u} (α) – (44%) 2 a _{1u} (β) → 3 b _{1u} (β) – (42%)
B _{2g}	1	2,852	0,000	6 e _g (β) → 7 e _g (β) – (35%) 6 e _g (α) → 7 e _g (α) – (28%)
	2	3,126	0,000	2 a _{1u} (α) → 4 b _{2u} (α) – (36%) 2 a _{1u} (β) → 4 b _{2u} (β) – (29%)
E _g	1	2,578	0,000	16 b _{1g} (α) → 7 e _g (α) – (40%) 6 e _g (β) → 16 b _{1g} (β) – (27%)
	2	2,700	0,000	16 b _{1g} (α) → 7 e _g (α) – (59%)
A _{1u}	1	3,906	0,000	30 e _u (β) → 7 e _g (β) – (53%)

				$30 e_u(\alpha) \rightarrow 7 e_g(\alpha) - (44\%)$
	2	3,978	0,000	$30 e_u(\alpha) \rightarrow 7 e_g(\alpha) - (53\%)$
				$30 e_u(\beta) \rightarrow 7 e_g(\beta) - (45\%)$
A_{2u}	1	3,619	0,000	$3 b_{2u}(\beta) \rightarrow 16 b_{1g}(\beta) - (97\%)$
	2	3,650	0,000	$30 e_u(\beta) \rightarrow 7 e_g(\beta) - (45\%)$
				$30 e_u(\alpha) \rightarrow 7 e_g(\alpha) - (41\%)$
B_{1u}	1	1,809	0,000	$2 a_{1u}(\beta) \rightarrow 16 b_{1g}(\beta) - (100\%)$
	2	3,696	0,000	$30 e_u(\beta) \rightarrow 7 e_g(\beta) - (50\%)$
				$30 e_u(\alpha) \rightarrow 7 e_g(\alpha) - (44\%)$
B_{2u}	1	3,501	0,000	$5 a_{2u}(\beta) \rightarrow 16 b_{1g}(\beta) - (61\%)$
				$6 a_{2u}(\beta) \rightarrow 16 b_{1g}(\beta) - (39\%)$
	2	3,925	0,000	$30 e_u(\beta) \rightarrow 7 e_g(\beta) - (57\%)$
				$30 e_u(\alpha) \rightarrow 7 e_g(\alpha) - (38\%)$
E_u	1	1,100	0,000	$2 a_{1u}(\alpha) \rightarrow 7 e_g(\alpha) - (51\%)$
				$2 a_{1u}(\beta) \rightarrow 7 e_g(\beta) - (48\%)$
	2	2,032	0,821	$2 a_{1u}(\beta) \rightarrow 7 e_g(\beta) - (49\%)$
				$2 a_{1u}(\alpha) \rightarrow 7 e_g(\alpha) - (46\%)$

B.2 Nickel-Phthalocyanin

Anregungsenergien

Symmetrie	#	Energie (eV)	Oszillator- stärke	Beteiligte Orbitale
A_{1g}	1	3,258	0,000	$6 e_g \rightarrow 7 e_g (96\%)$
	2	3,736	0,000	$5 e_g \rightarrow 7 e_g (95\%)$
A_{2g}	1	2,867	0,000	$13 b_{2g} \rightarrow 16 b_{1g} (59\%)$
				$14 b_{2g} \rightarrow 16 b_{1g} (26\%)$
	2	2,906	0,000	$6 e_g \rightarrow 7 e_g (84\%)$

B _{1g}	1	2,195	0,000	21 a _{1g} → 16 b _{1g} (96%)
	2	3,045	0,000	6 e _g → 7 e _g (95%)
B _{2g}	1	2,944	0,000	6 e _g → 7 e _g (99%)
	2	3,416	0,000	2 a _{1u} → 4 b _{2u} (96%)
E _g	1	2,307	0,000	6 e _g → 16 b _{1g} (63%) 4 e _g → 16 b _{1g} (32%)
	2	3,218	0,000	21 a _{1g} → 7 e _g (99%)
A _{1u}	1	4,091	0,000	30 e _u → 7 e _g (98%)
	2	4,734	0,000	2 b _{1u} → 16 b _{1g} (100%)
A _{2u}	1	4,110	0,002	30 e _u → 7 e _g (96%)
	2	4,315	0,000	3 b _{2u} → 16 b _{1g} (99%)
B _{1u}	1	2,402	0,000	2 a _{1u} → 16 b _{1g} (100%)
	2	4,114	0,000	30 e _u → 7 e _g (99%)
B _{2u}	1	4,098	0,000	30 e _u → 7 e _g (99%)
	2	4,291	0,000	6 a _{2u} → 16 b _{1g} (50%) 5 a _{2u} → 16 b _{1g} (50%)
E _u	1	2,047	0,802	2 a _{1u} → 7 e _g (95%)
	2	3,454	0,006	3 b _{2u} → 7 e _g (91%)

B.3 Phthalocyanin (freie Base)

Anregungsenergien

Symmetrie	#	Energie (eV)	Oszillator- stärke	Beteiligte Orbitale
A _g	1	3,258	0,000	5 b _{2g} → 6 b _{2g} (100%)
	2	3,401	0,000	4 a _u → 5 a _u (82%)
B _{1g}	1	3,050	0,000	5 b _{2g} → 6 b _{3g} (99%)
	2	3,440	0,000	4 a _u → 8 b _{1u} (94%)

B Dichtefunktionalrechnungen an Phthalocyanin

B _{2g}	1	3,494	0,000	24 b _{1g} → 6 b _{3g} (99%)
	2	4,122	0,000	32 a _g → 6 b _{2g} (99%)
B _{3g}	1	3,517	0,000	24 b _{1g} → 6 b _{2g} (99%)
	2	4,015	0,000	32 a _g → 6 b _{3g} (98%)
A _u	1	3,746	0,000	28 b _{3u} → 6 b _{3g} (98%)
	2	3,983	0,000	28 b _{2u} → 6 b _{2g} (98%)
B _{1u}	1	3,810	0,002	28 b _{3u} → 6 b _{2g} (98%)
	2	3,955	0,001	28 b _{2u} → 6 b _{3g} (97%)
B _{2u}	1	2,009	0,406	4 a _u → 6 b _{2g} (91%)
	2	3,048	0,057	7 b _{1u} → 6 b _{3g} (93%)
B _{3u}	1	2,031	0,446	4 a _u → 6 b _{3g} (94%)
	2	3,243	0,005	7 b _{1u} → 6 b _{2g} (92%)

Publikationsliste

- [1] F. Friedrich, S. Gilb, O. T. Ehrler, A. Behrendt, and M. M. Kappes „Electronic photodissociation spectroscopy of isolated IrX_6^{2-} (X = Cl, Br)“, *J. Chem. Phys.*, **117** (6), 2635-44, 2002.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1490921>
- [2] K. Arnold, T. S. Balaban, M. N. Blom, O. T. Ehrler, S. Gilb, O. Hampe, J. E. van Lier, J. M. Weber, and M. M. Kappes „Electron Autodetachment from Isolated Nickel and Copper Phthalocyanine-Tetrasulfonate Tetraanions: Isomer Specific Rates“, *J. Phys. Chem.*, **107** (6), 794-803, 2003.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp022141o>
- [3] O. T. Ehrler, J. M. Weber, F. Furche, and M. M. Kappes „Photoelectron Spectroscopy of C_{84} Dianions“, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (11), 113006, 2003.
(siehe auch: *Virt. J. Nano. Sci. Technol.*, **8** (12), 2003.)
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.113006>
- [4] J. M. Weber, I. N. Ioffe, K. N. Berndt, D. Löffler, J. Friedrich, O. T. Ehrler, A. S. Danell, J. H. Parks, and M. M. Kappes „Photoelectron Spectroscopy of Isolated Multiply Negatively Charged Oligonucleotides“, *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (27), 8585-89, 2004.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja049736c>
- [5] D. Liu, A. B. Seuthe, O. T. Ehrler, X. Zhang, T. Wyttenbach, J. F. Hsu, and M. T. Bowers „Oxytocin-Receptor Binding: Why Divalent Metals are Essential“, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (7), 2004-5, 2005.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja046042v>

- [6] O. T. Ehrler, F. Furche, J. M. Weber, and M. M. Kappes „Photoelectron spectroscopy of fullerene dianions C_{76}^{2-} , C_{78}^{2-} , and C_{84}^{2-} “, *J. Chem. Phys.*, **122** (9), 094321, 2005.
(siehe auch: *Virt. J. Nano. Sci. Technol.*, **11** (10), 2005.)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1859272>
- [7] S.-S. Jester, P. Weis, M. Hillenkamp, O. T. Ehrler, A. Böttcher, and M. M. Kappes „Quantifying electron transfer during hyperthermal scattering of C_{60}^+ from Au(111) and *n*-alkylthiol self-assembled monolayers“, *J. Chem. Phys.*, **124** (14), 144704, 2006.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2184309>
- [8] O. T. Ehrler, J. P. Yang, C. Hättig, A.-N. Unterreiner, H. Hippler, and M. M. Kappes „Femtosecond pump/probe photoelectron spectroscopy of isolated C_{60} negative ions“, *J. Chem. Phys.*, **125** (7), 074312, 2006.
(siehe auch: *Virt. J. Ultrafast Sci.*, **5** (9), 2006.)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2244557>

Dank

..sagen möchte ich an dieser Stelle all jenen, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- *Prof. M. M. Kappes* für die anspruchsvolle Themenstellung, die ausgezeichnete Betreuung und das große entgegengebrachte Vertrauen während der Arbeit.
- Ein besonderer Dank geht an *Dr. Ji-Ping Yang* für die gute Zusammenarbeit an der Anlage und viele interessante Diskussionen, nicht nur zur Kurzzeit-Spektroskopie. An dieser Stelle auch Dank an *Albert Sugiharto* und *Esther Oger*, die sich als Diplomand und HiWi um das Femtosekunden-Experiment verdient gemacht haben, sowie *Christian Rensing* und *Katja Matheis*, die sich der weiteren Entwicklung der Apparatur widmen werden.
- *Prof. Christof Hättig* für die Rechnungen am Fullerenanion.
- *Helge Brands* und *Dr. Andreas Unterreiner* für die Kooperation rund um das Kurzpuls-Lasersystem.
- Allen weiteren Kollegen am Lehrstuhl II: *Katharina Arnold, Katarina Bickel, Dr. Artur Böttcher, Alexia Glöß, Dr. Oliver Hampe, Moritz Heil, Dr. Frank Hennrich, Stefan Jester, Mattias Kordel, Dr. Sergej Lebedkin, Anne Lechten, Daniel Löffler, Oliver Kiowski, Dr. Sharali Malik, Marco Neumaier, Dr. Matti Oron, Dr. Detlef Schooß, Ninette Stürzl, Lars Walter* und *Dr. Patrick Weis*.
- Den Angestellten des Instituts: *Herrn E. Kretzschmar, Herrn K. Stree, Herrn*

G. Zerrath, Frau R. Fischer, Frau D. Wagner, Herrn F. Imhoff, sowie allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und deren Leiter *Herrn D. Waltz* für ihre Hilfe in technischen Angelegenheiten.

— *Prof. Mike Bowers* and his group at UCSB — especially *Dengfeng Liu* and *Jeff Hsu* — for a great time in California.

— Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie für die Unterstützung von Studium und Promotion.

Nicht-adiabatische Wechselwirkungen sind inhärent mit dem Konzept der Potentialhyperflächen verbunden und liegen einer Vielzahl chemischer Reaktionen zu Grunde. Durch die technischen Entwicklungen zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse wurden auf der Femtosekundenskala zeitaufgelöste Betrachtungen von Relaxationsprozessen in Clustern und Molekülen nach photoinduzierter Anregung möglich. In der vorliegenden Arbeit wird die Anregungs/Abfrage-Photoelektronenspektroskopie auf die Untersuchung elektronischer Dynamik in massenselektierten Molekülen unter Hochvakuum-Bedingungen angewendet, wodurch die Beobachtung intramolekularer elektronischer Relaxation unter Ausschluss jeglicher Wechselwirkung der untersuchten Teilchen zur umgebenden Matrix möglich ist. Mit den an massenselektierten Fullerenanionen und metastabilen Phthalocyanintetrasulfonat-Tetraanionen durchgeführten Messungen werden Ergebnisse zur elektronischen Relaxationsdynamik an den bislang größten untersuchten Molekülen unter isolierten Bedingungen vorgestellt.

ISBN-13: 978-3-86644-088-3

ISBN-10: 3-86644-088-X

www.uvka.de