

**Systematische Untersuchung
der ultraschnellen Relaxationsdynamik
in isolierten Multianionen
nach Photoanregung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich
vorgelegte

DISSERTATION

von

Dipl.–Chem. Christian Rensing

aus

Hamburg

Dekan: Prof. Dr. Stefan Bräse

Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

Korreferent: Priv. Doz. Dr. Andreas-N. Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Oktober 2010

Tine & meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	5
2.1	Mehrfach geladene Anionen	5
2.2	Photoelektronenspektroskopie	8
2.3	Interpretation der Photoelektronenspektren	8
2.4	Zeitaufgelöste Messungen	11
3	Experiment	15
3.1	Aufbau der Anlage	15
3.1.1	Ionenquelle	15
3.1.2	Massenspektrometer	19
3.1.3	Photoelektronenspektrometer	22
3.1.4	Pumpenkonfiguration	25
3.2	Optische Aufbauten	26
3.2.1	fs-Lasersystem	26
3.2.2	Frequenzkonversion	27
3.2.3	NOPA	28
3.2.4	Aufbau des Pump-Probe-Experiments	30
4	Durchführung und Auswertung	35
4.1	Zeitgebung	35
4.2	Automatisierung	37
4.3	Kalibrierung	38
4.4	Auswertung und Darstellung der Ergebnisse	38
4.5	Globale Anpassung	40
4.5.1	Matrixschreibweise	40
4.5.2	Kinetisches Modell und Populationsprofil C	41
4.5.3	Berechnung der Matrix A : lineare Anpassung	42

4.5.4	Nicht-lineare Anpassung der Kinetikparameter (k_i, t_0)	43
4.5.5	Graphische Darstellung der Ergebnisse	46
4.5.6	Diskussion und Interpretation	48
4.5.7	Vorteile der globalen Anpassung	51
5	Hexabromoiridat(IV)–Dianion: $[\text{IrBr}_6]^{2-}$	53
5.1	Einleitung	53
5.2	Zeitaufgelöste Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie	55
5.2.1	Ergebnisse	55
5.2.2	Kinetisches Modell	58
5.3	Diskussion	62
5.3.1	Energiezustände und RCB	62
5.3.2	Dynamik der angeregten Zustände	64
5.3.3	Photodissoziation	66
5.4	Quantenchemische Rechnungen	68
5.5	RRKM–Theorie	69
5.6	Zusammenfassung	71
6	Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen: $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	73
6.1	Tunnelemission aus angeregten elektronischen Zuständen	76
6.2	Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion („freie Base“): $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	77
6.2.1	Zeitaufgelöste Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie	77
6.2.2	Kinetisches Modell	78
6.2.3	Diskussion	79
6.3	Zink–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion: $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	80
6.3.1	Zeitaufgelöste Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie	81
6.3.2	Kinetisches Modell	84
6.3.3	Diskussion	85
6.4	Nickel–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion: $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	89
6.4.1	Zeitaufgelöste Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie	89
6.4.2	Kinetisches Modell	90
6.4.3	Spektral entfaltete Pump–Probe–Photoelektronenspektren	92
6.4.4	Diskussion	92
6.5	Vergleich und Diskussion der Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen	96
6.6	Zusammenfassung	99

7 Höhere Fulleren–Dianionen:	
C_n^{2-}, $n = 76, 78, 84, 86, 88, 90, 96$	101
7.1 Herstellung der höheren Fulleren–Dianionen	101
7.2 Zeitaufgelöste Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie	102
7.2.1 Ergebnisse	102
7.2.2 Kinetisches Modell	104
7.2.3 Spektral entfaltete Pump–Probe–Photoelektronenspektren	108
7.3 Diskussion	109
7.3.1 PE–Spektren und energetische Lage der angeregten Zustände	110
7.3.2 Dynamik der angeregten Zustände	111
7.3.3 Quantengrößeneffekt der Lebensdauer des angeregten Zustands	112
7.4 Zusammenfassung	114
8 Zusammenfassung und Ausblick	117
Literaturverzeichnis	121
Anhang	127
I Quellcode der „globalen Anpassung“ in Mathematica	127
Lebenslauf	135
Publikationsliste	137
Danksagung	139

Abbildungsverzeichnis

1	Potentialkurven eines zweifach negativ geladenen Ions bezüglich Dissoziation bzw. Elektronenemission	5
2	Photoelektronenspektren bei unterschiedlichen Photonenenergien zur Bestimmung der AEA, VDE und RCB	9
3	Schematische Potentialkurven eines Dianions zur Interpretation von Photoelektronenspektren	10
4	Schematisches Energiediagramm eines 2-Niveau-Systems zur Illustration der Prozesse in einem Pump-Probe-Experiment	12
5	Schematische Darstellung der Apparatur	16
6	Schematische Darstellung der ESI-Quelle	17
7	Schematische Darstellung des ESI-Prozesses	18
8	Schematische Darstellung der Beschleunigungsregion	20
9	Schematische Darstellung des MCP-Detektors	21
10	Schematische Darstellung der Detachmentgebiets	23
11	Elektronentrajektorien in der „magnetischen Flasche“	24
12	Optischer Aufbau des zweistufigen NOPA	29
13	Schematische Darstellung des Pump-Probe-Aufbaus: (775/258 nm)	31
14	Schematische Darstellung des Pump-Probe-Aufbaus: (NOPA/388 nm)	32
15	Schematische Darstellung des Pump-Probe-Aufbaus: (775/388 nm)	33
16	Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs eines Photoelektronenspektroskopie-Experiments	36
17	Kalibrierung des Photoelektronenspektrometers	39
18	Matrix-Vektor-Schreibweise zur Veranschaulichung der globalen Anpassung	41
19	Vektorisierung und Aufbau der Jacobi-Matrix	45
20	3-D-Darstellungen der Matrix \mathbf{Y}	47
21	Schematische Darstellung eines 3-Niveau-Systems zur Beschreibung des verwendeten kinetischen Modells	48

22	3-D-Darstellungen der Matrix CA	48
23	Darstellungen der Matrix C (Populationsprofile) und Matrix A (Spektren der angeregten Zustände)	49
24	3-D-Darstellungen der Matrix R	50
25	ns-Photoelektronenspektrum von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ bei einer Photonenenergie von 266 nm ($h\nu = 4.66$ eV)	54
26	Photodissoziationsspektrum von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$	54
27	Differenz-PE-Spektren von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ bei verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten im Vergleich zum Grundzustands-PE-Spektrum	56
28	Konturdiagramm der transienten Intensitäten und des Grundzustandsausbleichens nach Photoanregung von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$	57
29	Integrierte transiente Intensitäten als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit nach Photoanregung von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$	59
30	Kinetisches Modell zur Beschreibung der Relaxationsdynamik nach Photoanregung in $[\text{IrBr}_6]^{2-}$	59
31	Dynamik des verzögerten unimolekularen Zerfalls von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$	61
32	Potentialkurve entlang der Dissoziationskoordinate $d[\text{IrBr}_5^- \cdots \text{Br}^-]$	67
33	Unimolekulare Zerfallsrate k_{RRKM} der Dissoziation $[\text{IrBr}_6]^{2-} \rightarrow [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^-$ sowie die entsprechende Lebensdauer als Funktion der RCB-Höhe	71
34	Strukturformel der Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen	74
35	Schematische Darstellung des Elektronen-Tunnelprozesses aus einem angeregten elektronischen Zustand	76
36	Transiente PE-Spektren von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q_y -Banden-Anregung (620 nm)	78
37	Integrierte transiente Intensitäten als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit im $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Q_y -Banden-Anregung (620 nm)	79
38	Integrierte transiente Intensitäten als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit im $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Q' -Banden-Anregung (590 nm)	80
39	Transiente PE-Spektren von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q -Banden-Anregung	82
40	Transiente PE-Spektren von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q' -Banden-Anregung	82

41	PE-Spektren von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q' -Banden-Anregung zum Vergleich der relativen Intensitäten	83
42	Integrierte transiente Intensitäten als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit im $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	84
43	Schematisches Energiediagramm der Relaxationsprozesse im $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Q -Banden-Anregung	86
44	Oszillationen der transienten Intensitäten im $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei kleinen Pump-Probe-Verzögerungszeiten	88
45	Transiente PE-Spektren von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q' -Banden-Anregung (600 nm)	90
46	Transiente PE-Spektren von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q -Banden-Anregung (660 nm)	91
47	Entfaltete PE-Spektren der elektronischen Zustände von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Q' - und Q -Banden-Anregung	93
48	Grundzustands-PE-Spektren von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei verschiedenen Photonenenergien	93
49	Schematisches Energiediagramm der Relaxationsprozesse im $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Q' - und Q -Banden-Anregung	97
50	Abhängigkeit der Tunnelelektronen-Anzahl von der experimentell bestimmten Lebensdauer in Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen sowie ein verallgemeinertes Relaxationsmodell	99
51	Pump-Probe-Photoelektronenspektrum nach Photoanregung mit 1.6 eV im Vergleich zum Grundzustandsdetachment von C_{84}^{2-}	103
52	Transientes Differenz-Photoelektronenspektrum von C_{84}^{2-} nach Photoanregung mit 1.6 eV	104
53	Konturdiagramme der Pump-Probe-Spektren höherer Fulleren-Dianionen C_n^{2-} , mit $n = 76, 78, 84$ und 86	105
54	Konturdiagramme der Pump-Probe-Spektren höherer Fulleren-Dianionen C_n^{2-} , mit $n = 88, 90$ und 96	106
55	Integrierte transiente Intensitäten als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit am Beispiel von C_{84}^{2-}	107
56	Ergebnis der globalen Anpassung an einen Datensatz Differenz-Pump-Probe-Spektren von C_{84}^{2-}	107

57	Abhängigkeit der Lebensdauer des angeregten Zustands von der Fulleren-Käfiggröße	108
58	Entfaltete PE-Spektren der höheren Fulleren-Dianionen C_n^{2-} , mit $n = 76, 78, 84$ und 86	109
59	Entfaltete PE-Spektren der höheren Fulleren-Dianionen C_n^{2-} , mit $n = 88, 90$ und 96	110
60	Größenquantisierungseffekt ($\log k$ als Funktion des HOMO-LUMO- Abstands ΔE) der höheren Fulleren-Dianionen	114

Tabellenverzeichnis

1	Vergleich der vertikalen Detachmentenergien von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$	63
---	--	----

1 Einleitung

Photochemische Prozesse (d. h. chemische Umwandlungen als Folge der Wechselwirkung von Materie mit Photonen) besitzen eine große Bedeutung in Natur und Technik: Beispiele sind z. B. die Energieumverteilung bei der Photosynthese nach Lichtabsorption, die schnelle Relaxation nach UV-Anregung in der DNA sowie die photoinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung beim Sehprozess im Retinal. Im technischen Bereich spielen photochemische Prozesse z. B. in der (organischen) Photovoltaik oder in der Medizin bei der Tumorbekämpfung durch die photodynamische Therapie (PDT, engl. *photodynamic therapy*) eine wichtige Rolle. Entsprechend wichtig ist es, die in den molekularen Bausteinen ablaufenden elementaren Schritte nach der Anregung durch Licht zu verstehen. Viele dieser Prozesse laufen auf einer Zeitskala von Pikosekunden (ps) oder Femtosekunden (fs) ab. Mit der Entwicklung von Kurzzeitlaser-Systemen wurde es möglich, Dynamiken in Molekülen auf dieser Zeitskala direkt, d. h. in der Zeitdomäne spektroskopisch zu untersuchen [1, 2]. Durch die Anregungs-Abfrage-Spektroskopie (engl. *pump-probe*) können photoinduzierte dynamische Energie- und Ladungs-Transferprozesse in definierten Zeitabständen beobachtet werden. Dazu erfolgt mit einem ersten Laserpuls (Pump) eine Anregung in einen energiereicheren Zustand des Moleküls. Der angeregte Zustand kann anschließend mit einem zweiten Laserpuls abgefragt werden, indem die Population dieses Zustands im Spektrum abgebildet wird. Durch Variation des zeitlichen Abstands beider Pulse und die Aufnahme mehrerer dieser „Schnappschüsse“ ist es somit möglich, die ablaufende Relaxationsdynamik direkt zu verfolgen. Die Anpassung eines kinetischen Modells an die transienten Änderungen im Spektrum erlaubt die Ermittlung von Relaxationsraten und spektroskopischen Signaturen der beteiligten Zustände. Die Untersuchung photodynamischer Prozesse in isolierten Molekülen (unter Vakuumbedingungen) ermöglicht es, die intrinsische molekulare Dynamik ohne intermolekulare Wechselwirkungen (z. B. durch Solvatation oder den Einfluss einer festen Matrix) zu messen. Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie ist es möglich, direkt Informationen über die zeitabhängige elektronische Struktur des Systems zu erhalten. Die Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie ist daher ein ideales Werkzeug, um elektronische Relaxationsdynamiken zu untersuchen.

Erste Ergebnisse zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie an isolierten Anionen wurde 1996 von der Gruppe um D. Neumark publiziert [3], die die photoinduzierte Dissoziation von I_2^- untersuchten. In der hiesigen Arbeitsgruppe wurde die Methode der Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie von O. T. Ehrler mit einer Elektrospray-Ionenquelle (ESI, engl. *electrospray ionization*) erweitert [4], die es erlaubt, große und/oder mehrfach geladene Moleküle schonend in die Gasphase zu überführen. Dadurch war es möglich, höhere Intensitäten von komplexen (sowie z. T. zeitgleich labilen) geladenen Verbindungen zur spektroskopischen Untersuchung zu erzeugen. Erste Messungen wurden an dem Fulleren-Anion C_{60}^- durchgeführt [5], wobei gezeigt werden konnte, dass nach Anregung des ersten erlaubten Übergangs das System schnell ($\tau \sim 2$ ps) durch Innere Konversion (IC, engl. *internal conversion*) in den elektronischen Grundzustand relaxiert. Dies steht im Gegensatz zur effizienten Relaxation durch Intersystem Crossing (ISC), die im neutralen Fulleren auf einer Nanosekunden-Zeitskala beobachtet wurde [6]. Der Unterschied weist auf eine starke Abhängigkeit der beobachteten Photodynamik vom Ladungszustand hin. Mit dem Pump-Probe-Photoelektronenspektrometer war es zudem erstmals möglich, die ultraschnelle Photodynamik isolierter, mehrfach geladener Anionen in der Gasphase zu untersuchen [4, 7]. Bis zum jetzigen Zeitpunkt wurden keine vergleichbaren Messungen in anderen Arbeitsgruppen durchgeführt. Als erstes multianionisches System wurden Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen $[MPC(SO_3)_4]^{4-}$ mit $M = Cu, Ni$ und H_2 ausgewählt. Durch Grundzustands-Photoelektronenspektroskopie-Messungen war bekannt, dass sich diese Moleküle metastabil bezüglich Elektronenverlust verhalten [8]. Aus massenspektrometrischen Untersuchungen in einer Ultrahochvakuum-Ionenfalle konnte geschlossen werden, dass aus dem elektronischen Grundzustand des Nickel- und Kupfer-Komplexes Elektronen durch die repulsive Coulomb-Barriere tunneln können [9]. Bei der repulsiven Coulomb-Barriere (RCB) handelt es sich um ein elektrostatisches Potential in Multianionen, das durch die Wechselwirkung der Überschusselektronen hervorgerufen wird. Daher stellte sich die Frage, ob dieser Zerfallskanal auch aus angeregten elektronischen Zuständen auftritt und wie sich die Dynamik durch die zugeführte zusätzliche Überschussenergie verändert. Die ersten zeitaufgelösten Messungen zeigten, dass beide Systeme nach elektronischer Anregung hauptsächlich durch intramolekulare Relaxation stabilisiert werden und somit einer signifikant erhöhten Tunnelemission aus dem angeregten Zustand entgehen. Nur im Fall der „freien Base“ $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$ wurde nach Photoanregung Tunnelemission als dominierender Stabilisierungskanal beobachtet. Damit konnte erstmals ein Kurzzeit-Phänomen bei isolierten Multianionen beobachtet werden, das in einfach geladenen Anionen in der Gasphase nicht auftritt.

Durch die Entdeckung dieses neuen und außergewöhnlichen elektronischen Relaxationskanals in dem Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion stellte sich zwangsläufig die Frage, ob dieser Mechanismus auch in anderen multianionischen Systemen auftritt und ob es weitere Relaxationskanäle gibt, die spezifisch für Multianionen sind. Die Motivation für diese Dissertation bestand darin, einen möglichst umfassenden Überblick über die möglichen Zerfallskanäle in mehrfach geladenen isolierten Anionen nach Photoanregung zu geben und die zugrundeliegenden Mechanismen detailliert mittels zeitaufgelöster Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie aufzuklären. Daher sollten selektiv Multianionen ausgewählt werden, die durch ihre charakteristischen Stabilitätsmerkmale¹ unterschiedliche Relaxationskanäle aufweisen sollten.

Die ersten zeitaufgelösten Messungen auf dem Gebiet der Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen wurden (nur) bei einer Anregungsenergie durchgeführt, die stark rotverschoben zum Maximum der charakteristischen Q –Bande lag. Die Q – und Q' –Bande sind die ersten Absorptionsbanden der Phthalocyanine und die einzigen im sichtbaren Spektralbereich. Es stellte sich daher die Frage, ob und inwiefern sich die Relaxationsdynamik bei einer selektiven, resonanten Anregung im Maximum der Q bzw. Q' –Bande ändert. Dazu wurde eine Laserquelle benötigt, die Pulse durchstimmbarer Wellenlänge erzeugt. Durch die Optimierung eines NOPA (engl. *non-collinear optical parametric amplifier*) wurde es möglich, intensive durchstimmbare ultrakurze Laserpulse im sichtbaren Bereich zu erzeugen und die bisher untersuchten Phthalocyanin–Systeme nach selektiver, resonanter Anregung der Q bzw. Q' –Bande zu untersuchen. Zusätzlich zu diesen drei Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen wurde das entsprechende Zink–System untersucht, von dem aus fluoreszenzspektroskopischen Messungen in Lösung bekannt war [10], dass es, ähnlich der „freien Base“, eine relativ hohe Fluoreszenz–Quantenausbeute aufweist. Daher sollte durch diese Messungen die Vermutung überprüft werden [7], ob eine Korrelation zwischen der Tunnel–Quantenausbeute in isolierten Systemen und der Fluoreszenz–Quantenausbeute in Lösung existiert.

Neben den elektronisch metastabilen Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen existieren auch Multianionen, die Metastabilität in Bezug auf Fragmentation aufweisen. Dazu gehört das Hexabromoiridat(IV)–Dianion $[\text{IrBr}_6]^{2-}$, von dem bekannt ist, dass es trotz der zweifach negativen Überschussladung bei einer Größe von nur sieben Atomen keine spon-

¹ Isolierte Multianionen sind entweder stabil oder metastabil in Bezug auf Elektronenverlust bzw. Fragmentation. Die Metastabilität eines Multianions wird durch die repulsive Coulomb–Barriere ermöglicht, einem elektrostatischen Potential, das durch die Überschussladungen hervorgerufen wird. Eine ausführliche Diskussion zur Stabilität von Multianionen ist in Abschnitt 2.1 gegeben.

tane Elektronenemission aus dem Grundzustand zeigt [11]. Die elektronische Stabilität konnte durch Photoelektronenspektroskopie der Gruppe um L.-S. Wang über eine positive zweite adiabatische Elektronenaffinität ($AEA_2 \sim 1 \text{ eV}$) nachgewiesen werden. Bei hohen Photonendichten des Lasers war das Photoelektronenspektrum des $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ jedoch mit Beiträgen des Spektrums von atomarem Bromid überlagert. Daher stellte sich die Frage, ob es sich dabei um ein Fragmentationsprodukt handelt und wie dieses gebildet wird. Friedrich *et al.* führten in der hiesigen Arbeitsgruppe Photodissoziations-Messungen durch, um das Fragmentationsverhalten dieses Dianions nach Photoanregung im sichtbaren Spektralbereich zu untersuchen [12]. Durch massenspektrometrische Bestimmung der Fragmentintensitäten in Abhängigkeit von der Photonenenergie konnte gezeigt werden, dass der vorherrschende Fragmentationskanal nach Photoanregung im roten Spektralbereich vereinfacht über $[\text{IrBr}_6]^{2-} \xrightarrow{h\nu} [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^-$ dargestellt werden kann. Diese Messungen konnten jedoch nicht abschließend klären, aus welchem elektronischen Zustand die Dissoziation stattfindet und auf welcher Zeitskala diese abläuft. Daher war es das Ziel durch die zeitaufgelösten Pump-Probe-Messungen den Relaxationsmechanismus im Detail aufzuklären. Durch eine Anregung mit dem Pump-Laser bei 775 nm sollte die photoinduzierte Fragmentation initiiert werden, um anschließend mit dem Probe-Puls den Fortschritt der Dissoziation zu verfolgen.

Über die metastabilen Multianionen hinaus sollten auch stabile Systeme bezüglich ihrer Relaxationsdynamik analysiert werden. Von den höheren Fulleren-Dianionen (C_n^{2-} mit $n \geq 70$) ist aus photoelektronenspektroskopischen Messungen bekannt, dass diese elektronisch stabil sind und mit zunehmender Fulleren-Käfiggröße die adiabatische Elektronenaffinität ($AEA_2 > 0$) kontinuierlich zunimmt [13–16]. Zudem ist bekannt, dass die Relaxationsdynamik des S_1 -Zustands im C_{60} stark von dessen Ladungszustand abhängt [5]. Daher stellte sich die Frage, ob Fulleren-Dianionen dieser Tendenz folgend, noch kürzere Lebensdauern des S_1 -Zustands aufweisen als die des C_{60}^- und ob Größenquantisierungseffekte diesbezüglich beobachtet werden können.

2 Theorie

2.1 Mehrfach geladene Anionen

Kleine mehrfach geladene Anionen (MCAs, engl. *multiply charged anions*) wie Carbonat (CO_3^{2-}), Sulfat (SO_4^{2-}) und Phosphat (PO_4^{3-}) sind allgegenwärtig in polaren Lösungsmitteln wie Wasser, in denen die Überschussladungen durch Solvataion stabilisiert werden. Die Isolation dieser Multianionen in der Gasphase führt daher sofort zu einer Destabilisierung. Ohne Solvathülle oder Gegenionen bewirkt die intramolekulare Coulomb–Abstoßung der Überschussladungen, dass sich diese MCAs durch Fragmentierung oder durch spontanen Elektronenverlust stabilisieren.

Im Folgenden soll erläutert werden, welche Voraussetzungen in einem Multianion gegeben sein müssen, damit dieses in der Gasphase entweder stabil, metastabil oder instabil ist. Um die Stabilität eines Multianions beschreiben zu können, ist die Kenntnis der beteiligten Potentialflächen von großer Bedeutung. In Abbildung 1 sind die Potentialkur-

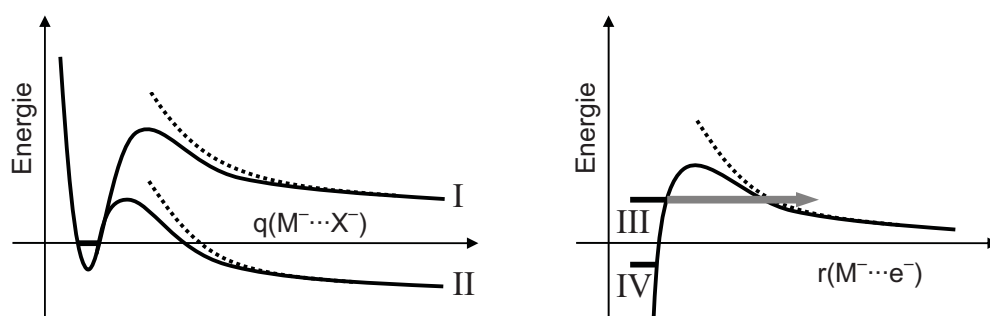


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Potentialkurven eines zweifach negativ geladenen Ions entlang der Dissoziationskoordinate q in zwei geladene Fragmente (links) bzw. entlang des Anion–Elektron–Abstands r (rechts). Die gepunktete Linie entspricht der Coulomb–Abstoßung.

ven eines Dianions bezüglich Fragmentierung (links) bzw. spontanem Elektronenverlust (rechts) schematisch dargestellt.

Das Diagramm auf der linken Seite beschreibt Potentialkurven entlang einer Schwingungsmode, die die Dissoziation in zwei geladene Fragmente $M^- \cdots X^-$ als Funktion deren Abstands q beschreibt. Bei kleinen Abständen existiert ein Minimum und somit eine chemische Bindung zwischen M^- und X^- . Für hinreichend große Separationen lässt sich die Potentialkurve sehr gut durch die Näherung der repulsiven Coulomb–Wechselwirkung¹ beschreiben. Der Bereich dazwischen ist durch eine Barriere gekennzeichnet, die repulsive Coulomb–Barriere (RCB) genannt wird. Diese ergibt sich aus einer Superposition einer repulsiven Wechselwirkung bei größeren Abständen und einer attraktiven Wechselwirkung im Bereich der chemischen Bindung.

Bezüglich der Stabilität eines Dianions sollen zwei Grenzfälle (I + II) diskutiert werden: Die Potentialkurve (I) beschreibt den Fall eines stabilen Dianions, dessen gebundener Grundzustand energetisch niedriger liegt als die Energie des asymptotischen Grenzwerts für große Abstände. Um das Molekül zu fragmentieren, muss nicht nur die Dissoziationsenergie² aufgewendet werden, sondern zusätzlich Energie, um die Reaktionsbarriere zu überwinden. Diese „überschüssige“ Energie wird beim Überwinden der Barriere als kinetische Energie der Fragmente frei. Somit ist eine Abschätzung der Barrierenhöhe durch Messung der kinetischen Energie der Fragmente nach der Dissoziation möglich [12]. Neben einer Dissoziation in anionische Fragmente wäre auch die Abspaltung von Neutralteilchen möglich. Da allerdings der Verlust neutraler Fragmente zu einer Erhöhung der Überschusselektronen–Dichte sowie einer Verminderung der Delokalisierbarkeit führen würde, ist dieser Prozess insbesondere bei kleinen MCAs energetisch nicht kompetitiv.

Liegt der gebundene Zustand energetisch höher als die potentielle Energie der separierten Fragmente, handelt es sich um ein metastabiles Dianion (II). Aufgrund der Potentialbarriere wird die Dissoziation dieses metastabilen Zustands jedoch verhindert. Als weiterer Stabilisierungsmechanismus käme auch das Tunneln durch die Barriere infrage. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess geht jedoch aufgrund der großen Masse der Fragmente gegen Null.

Das Diagramm auf der rechten Seite von Abbildung 1 beschreibt die potentielle Energie eines Dianions bezüglich der Koordinate der Elektronenemission bzw. Elektronenan-

¹ Die repulsive Coulomb–Wechselwirkung beschreibt die Kraft als Funktion des Abstands zweier Punktladungen.

² Die Dissoziationsenergie ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Dianions und der potentiellen Energie beider Fragmente bei $q \rightarrow \infty$.

lagerung. Dies entspricht der Wechselwirkung eines Elektrons mit dem einfach negativ geladenen Mutterion. Wie im zuvor diskutierten Fall kann die Potentialkurve durch die Coulomb–Wechselwirkung beschrieben werden. Bei geringeren Abständen r kann es zur Bindung der Elektronen im Feld der positiv geladenen Atomkerne kommen. Der genaue Verlauf der Potentialkurve kann streng genommen nicht mehr als eindimensionale Funktion von r dargestellt werden, da die potentielle Energie in diesem Bereich einerseits anisotrop ist und andererseits von der kinetischen Energie des Elektrons abhängt. Anhand des Diagramms soll die Stabilität zweier dianionischer Zustände (schwarze waagerechte Balken) diskutiert werden. Im Fall (III) liegt der dianionische Grundzustand energetisch höher als der asymptotische Grenzwert der potentiellen Energie des separierten Monoanions plus des freien Elektrons. Das Dianion verhält sich somit gegenüber Elektronenverlust metastabil, da das am schwächsten gebundene Überschusselektron nur durch die repulsive Coulomb–Barriere an der Emission gehindert wird. Daher können metastabile Multianionen auf der Zeitskala vieler Experimente spektroskopisch untersucht werden. Es kann jedoch auch das Tunneln eines Elektrons durch die RCB beobachtet werden (grauer Pfeil, siehe Abbildung 1, rechts). Die Rate dieses Prozesses hängt hauptsächlich von der Transmissionswahrscheinlichkeit des Elektrons durch die RCB ab und kann über die WKB–Näherung³ abgeschätzt werden [17]. Die Transmissionswahrscheinlichkeit ist demnach proportional zum WKB–Integral:

$$P \propto \exp \left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar} \cdot (V(x) - E)} dx \right) \quad (1)$$

Mit der „Anklopftrate“, die in einer klassischen Betrachtungsweise angibt, mit welcher Frequenz das Elektron versucht, die Barriere zu durchdringen, lässt sich die Tunnelrate als Produkt aus Transmissionswahrscheinlichkeit und Anklopftrate beschreiben.

Bei einem Dianion, das stabil gegenüber Elektronenverlust ist (IV), liegt der Grundzustand energetisch niedriger als die potentielle Energie des separierten Monoanions plus des freien Elektrons. Die Elektronenaffinität des oxidierten Molekülanions ist somit positiv. Um ein Überschusselektron aus dem Molekül zu entfernen, muss nicht nur die Bindungsenergie des Elektrons aufgebracht werden, sondern zusätzlich Energie, um die repulsive Coulomb–Barriere zu überwinden.

In Abschnitt 2.3 soll erläutert werden, wie die für Multianionen relevanten Daten adiabatische Elektronenaffinität (AEA), vertikale Detachmentenergie (VDE) sowie die Höhe

³ Die WKB–Näherung ist nach G. Wentzel, H. A. Kramers und L. Brillouin benannt und liefert eine Näherung für die Lösung der eindimensionalen, stationären Schrödinger-Gleichung.

der repulsiven Coulomb-Barriere direkt aus Photoelektronenspektren extrahiert werden können.

2.2 Photoelektronenspektroskopie

Die einfachste Möglichkeit, um die Energetik der Ablösung eines Elektrons aus einem Molekül zu beschreiben, ist das Modell nach Koopmans [18]. Nach Koopmans' Theorem lässt sich die Wellenfunktion des Moleküls vor und nach dem Photodetachment⁴ über Einteilchen-Wellenfunktionen beschreiben. Die Bindungsenergie eines gebundenen Elektrons i kann demnach als Energiedifferenz ΔE_i des ursprünglichen N -Elektronen-Grundzustands $E_{\text{Grundzustand}}^{(N)}$ und des nach dem Detachment oxidierten Endzustands $E_i^{(N-1)}$ geschrieben werden:

$$\Delta E_i = E_{\text{Grundzustand}}^{(N)} - E_i^{(N-1)} = -\epsilon_i \quad (2)$$

Die Energie ϵ_i des Einteilchen-Zustands, aus dem das Elektron i entfernt wird, entspricht in erster Näherung der dieser Energiedifferenz (siehe Gleichung 2). Nach Koopmans' Theorem wird in einem Photoelektronenspektrum somit die Einteilchen-Zustandsdichte abgebildet. In dieser Näherung werden jedoch während des Detachments eines Elektrons dessen Wechselwirkungen mit den im Molekül verbleibenden Elektronen vernachlässigt und die Elektronenhülle des oxidierten Moleküls als unverändert angesehen. Das bedeutet, dass durch das Ablösen eines Elektrons die Lage der Energieniveaus nicht beeinflusst wird, obwohl sich die Elektronen auf der Zeitskala des Detachmentprozesses reorganisieren können (engl. *frozen orbital approximation*). Durch die Vernachlässigung der Elektronenrelaxation sind die so ermittelten Orbitalenergien ϵ_i im Vergleich zu experimentell bestimmten Detachmentenergien prinzipiell zu niedrig.

2.3 Interpretation der Photoelektronenspektren

Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase ist generell an Kationen, Neutralteilchen und Anionen möglich. Bei der spektroskopischen Untersuchung von (Multi)-Anionen ergibt sich jedoch der Vorteil, dass sich das am schwächsten gebundene Elektron vergleichsweise leicht, d. h. mit niedrigeren Photonenenergien, ablösen lässt (im Vergleich zu neutralen oder positiv geladenen Molekülen). Dadurch kann die Ionisierung von Restgas mini-

⁴ Im Folgenden wird der englische Begriff *detachment*, d. h. das Ablösen eines Elektrons, als Anglizismus verwendet.

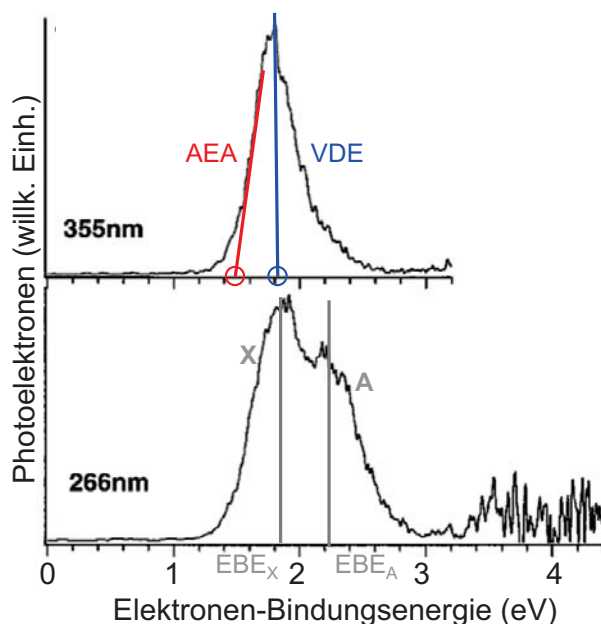


Abbildung 2: Photoelektronenspektren bei unterschiedlichen Photonenenergien zur Bestimmung der adiabatischen Elektronenaffinität (AEA), der vertikalen Detachmentenergie (VDE) sowie der Höhe der repulsiven Coulomb-Barriere (RCB). Die VDE entspricht der Bindungsenergie des Elektrons (EBE), das in den Grundzustand des Monoanions abgelöst wird (EBE_X). Die Abbildung wurde aus [19] entnommen und leicht modifiziert.

miert und eine Reduzierung des störenden Hintergrundsignals erreicht werden. Demnach müssen bei der Photoelektronenspektroskopie von (Multi)–Anionen keine zu hohen Ansprüche an die Vakuumbedingungen gestellt werden ($p \sim 10^{-7}$ bis 10^{-6} mbar).

Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt, besitzt die RCB eine große Bedeutung bei der Beschreibung der elektronischen Struktur isolierter Multianionen. Im Folgenden soll daher erläutert werden, wie durch Auswertung von Photoelektronenspektren quantitative Aussagen zum Potential bzgl. des Elektronendetachments getroffen werden können. Am Beispiel von PE–Spektren eines linearen Dicarboxylats ($^-OOC(CH_2)_nCOO^-$, mit $n = 3 - 10$) [19] soll gezeigt werden, wie sich die Höhe der RCB abschätzen lässt und wie die Werte für die adiabatische Elektronenaffinität (AEA) und die vertikale Detachmentenergie (VDE) direkt aus den Spektren bestimmt werden können. In Abbildung 2 sind Photoelektronenspektren dieses Dianions bei zwei Photonenenergien von 355 und 266 nm dargestellt. Während im PE–Spektrum bei einer Photonenenergie von 266 nm zwei Übergänge (X und A) deutlich zu erkennen sind, ist das Signal mit der höheren Bindungsenergie ($EBE_A \sim 2.2$ eV) im Spektrum bei 355 nm (3.49 eV) nicht mehr sichtbar. Die Photonenenergie ist

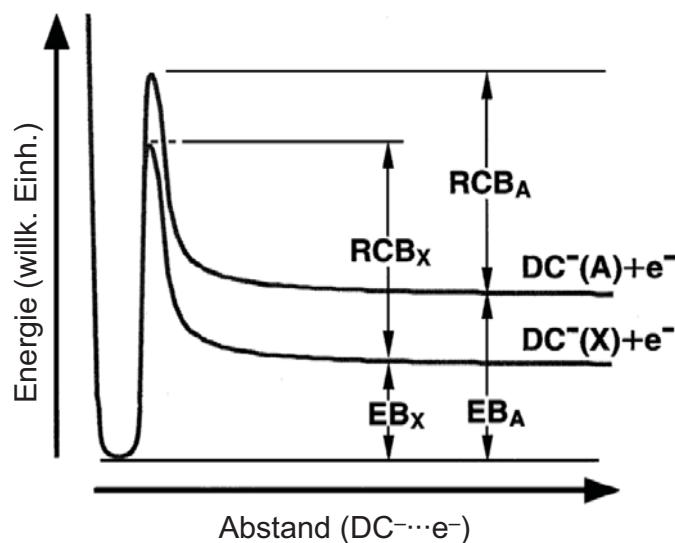


Abbildung 3: Schematische Potentialkurven eines Dianions beim Detachment eines Elektrons aus dem Grundzustand des Dianions in den monoanionischen Grundzustand X oder den angeregten Zustand A. Die Abbildung wurde aus [19] entnommen und leicht modifiziert.

zwar größer als die Bindungsenergie EBE_A des Elektrons, reicht jedoch nicht aus, um dieses über die RCB_A in den angeregten Zustand des Monoanions zu entfernen (siehe Abbildung 3). Somit lässt sich eine untere und obere Grenze für die Höhe der RCB abschätzen. Demnach muss die Barriere kleiner als 1.65 eV ($3.49 \text{ eV} - EBE_X$) und größer als 1.25 eV ($3.49 \text{ eV} - EBE_A$) sein. Die vertikale Detachmentenergie (VDE) entspricht dem Maximum des ersten Übergangs X (siehe Abbildung 2), d.h. einem Übergang aus dem Grundzustand des Dianions in den Schwingungszustand des Monoanion-Grundzustands mit dem größten Franck-Condon-Faktor. Die adiabatische Elektronenaffinität (AEA) wird aus dem auf die Abszisse extrapolierten Wert der Tangente am Wendepunkt der niederenergetischen Flanke des ersten Signals ermittelt. Diese entspricht dem Übergang in den Schwingungsgrundzustand des Monoanion-Grundzustands.

Im Photoelektronenspektrum können bei höheren Bindungsenergien weitere Peaks beobachtet werden, die Übergängen in elektronisch angeregte Zustände des oxidierten Moleküls zugeordnet werden können (z.B. Übergang A, siehe Abbildung 2). Somit wird durch die Photoelektronenspektroskopie an zweifach geladenen Anionen die elektronische Struktur der Monoanionen widerspiegelt, bzw. durch Messungen an Monoanionen die Struktur der Neutralteilchen.

2.4 Zeitaufgelöste Messungen

Wie im letzten Abschnitt erwähnt, kann durch Messung des (Grundzustands)–Photoelektronenspektrums eines Moleküls die vibronische⁵ Struktur der oxidierten Spezies (d. h. nach Ablösung eines Elektrons) direkt aus dem PE–Spektrum ausgelesen werden. Um Informationen über angeregte Zustände des zu untersuchenden Systems (d. h. des Ausgangsladungszustands) zu erhalten, sind 2–Photonen–Prozesse notwendig. Mithilfe von Pump–Probe–Experimenten ist es möglich, mit dem Anregungspuls (Pump) einen energetisch höherliegenden Zustand zu populieren, der mit einem zweiten Laserpuls (Probe) abgefragt werden kann. Das Prinzip der Pump–Probe–Messungen beruht auf der zeitlichen Variation dieser beiden Laserpulse relativ zueinander. Durch geeignete Wahl der Zeitabstände können Informationen über die zeitliche Entwicklung der Population (jeweils „Schnappschüsse“ der momentanen Population bei den gewählten Pump–Probe–Verzögerungszeiten) angeregter Zustände erhalten werden, da diese Zustände mit einer charakteristischen Ratenkonstante k_i relaxieren. Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist demnach über $\tau_i = 1/k_i$ gegeben. Der einfachste Fall, um den Prozess Photoanregung/Relaxation zu beschreiben, ist ein 2–Niveau–System, bestehend aus dem elektronischen Grundzustand und einem angeregten elektronischen Zustand (siehe Abbildung 4, links). Bei Photoanregung mit dem Pump–Puls erfolgt eine Depopulation des Grundzustands bei gleichzeitiger⁶ Population des angeregten Zustands. Die Population des angeregten Zustands kann durch den zweiten Laserpuls ermittelt werden. Die Relaxation zurück in den Grundzustand erfolgt z. B. durch Kopplung des angeregten Zustands an die Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands. Dieser als Innere Konversion (IC, engl. *internal conversion*) bezeichnete Relaxationskanal erfolgt häufig auf einer sub–ps– bis ps–Zeitskala (siehe u. a. Kapitel 5).

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zeitaufgelöste Messungen mittels Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie durchgeführt, d. h. die Abfrage eines angeregten Zustands erfolgte über die Messung dessen Photoelektronenspektrums. Da bei der Photoanregung ein Großteil der Moleküle im Grundzustand verbleibt, dominiert auch in den gemessenen Pump–Probe–Spektren das Grundzustandsdetachment. Das gemessene Pump–Probe–PE–Spektrum stellt somit eine Superposition der PE–Spektren aller im Relaxationspro-

⁵ Neben der elektronischen Struktur kann insbesondere bei Messungen an gekühlten Molekülen auch die Schwingungsstruktur aufgelöst werden.

⁶ Da der Anregungspuls eine endliche zeitliche Ausdehnung aufweist, kann bereits vor dem nominalen Nullpunkt (maximale zeitliche Überlappung beider Laserpulse) eine Population des angeregten Zustands beobachtet werden.

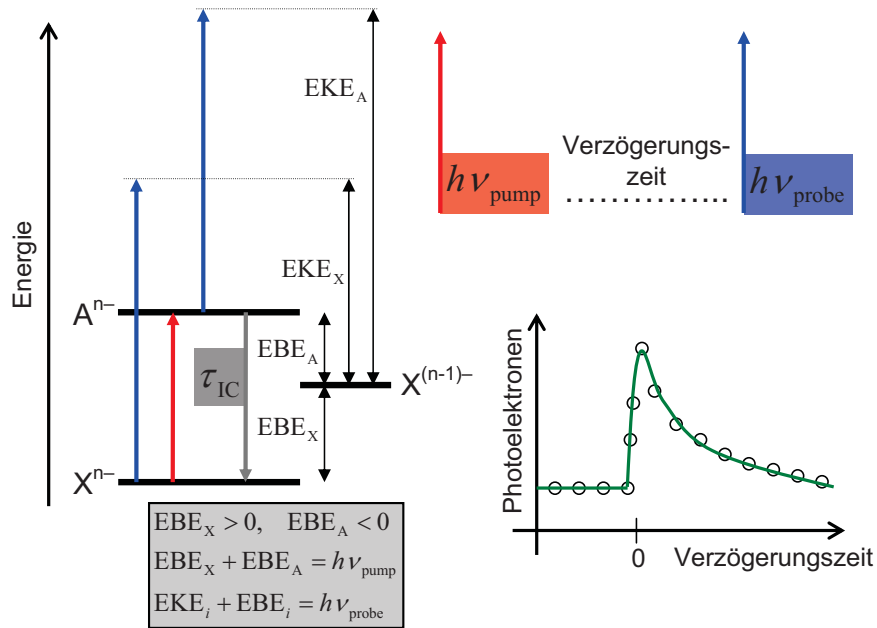


Abbildung 4: Schematisches Energiediagramm eines 2-Niveau-Systems zur Illustration der Prozesse in einem Pump-Probe-Experiment. Die blauen Pfeile kennzeichnen das Detachment eines Elektrons aus dem Grundzustand X^{n-} und dem angeregten Zustand A^{n-} , die schwarzen Doppelpfeile die kinetischen Energien der abgelösten Elektronen bzw. deren Bindungsenergien.

zess beteiligter Zustände (Grundzustand und angeregte elektronische Zustände) dar. In den meisten Fällen erscheinen jedoch die transienten (d. h. sich zeitlich verändernden) Übergänge im Spektrum bei niedrigeren Elektronen-Bindungsenergien, da die abgelösten Elektronen aus dem angeregten Zustand eine höhere kinetische Energie besitzen als die aus dem Grundzustand entfernten.

Wird die Intensität der transienten Peaks im Bindungsenergie-Spektrum integriert und als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit dargestellt (siehe Abbildung 4, rechts), spiegelt dies die zeitabhängige Population des angeregten Zustands wider. Um quantitative Aussagen über die Kinetik des Relaxationsprozesses treffen zu können, ist die Anpassung eines kinetischen Modells notwendig, das die transienten Änderungen des Spektrums vollständig beschreibt. Im Fall des bereits vorgestellten 2-Niveau-Systems lässt sich die transiente Populationsänderung des angeregten Zustands $|A\rangle$ durch eine einfache Differentialgleichung

$$\frac{dN^{|A\rangle}}{dt} = \begin{cases} 0, & \text{wenn } t < 0 \\ -k \cdot N^{|A\rangle}, & \text{wenn } t \geq 0, \end{cases} \quad (3)$$

unter folgenden Randbedingungen beschreiben: $N^{|\Lambda\rangle}(t < 0) = 0$ und $N^{|\Lambda\rangle}(t = 0) = N_0^{|\Lambda\rangle}$, wobei die elektronische Anregung zum Zeitpunkt $t = 0$ erfolgt. Unter Berücksichtigung der Detachmentquerschnitte $\sigma^{|\mathrm{i}\rangle}(E)$ der beteiligten Zustände $|\mathrm{i}\rangle$ ergibt sich eine idealisierte, allgemein gültige Spektralfunktion:

$$S(t, E) = \sum_i \sigma^{|\mathrm{i}\rangle}(E) \cdot N^{|\mathrm{i}\rangle}(t) \quad (4)$$

Um die zeitliche Ausdehnung der Laserpulse zu berücksichtigen, wird Gleichung 3 mit einer Gauß-Kurve (FWHM = ω) gefaltet. Unter Vernachlässigung eines möglichen zeitunabhängigen Hintergrundsignals gilt für die Anpassungsfunktion

$$I(t, E) = 4 \ln(2) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \left(\frac{(t - t')}{\omega} \right)^2 \right] \cdot S(t, E) dt' \quad (5)$$

Die Anpassung eines transienten Bereichs im Spektrum (von E_1 bis E_2) erfolgt durch Integration des entsprechenden Energiebereichs gemäß

$$I(t) = \int_{E_1}^{E_2} I(t, E) dE \quad (6)$$

nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Als Ergebnis werden die angepassten Größen k_i (Ratenkonstante der Relaxation aus Zustand $|\mathrm{i}\rangle$) bzw. $\tau_i = 1/k_i$ (Lebensdauer des entsprechenden Zustands) sowie ω (Zeitauflösung des Experiments) erhalten. Prinzipiell kann auch die gesamte spektrale Funktion (Gleichung 4) in einer sogenannten „globalen Anpassung“ beschrieben werden. Eine detaillierte Erklärung zur Vorgehensweise und den notwendigen Voraussetzungen zur Durchführbarkeit findet sich in Abschnitt 4.5.

3 Experiment

3.1 Aufbau der Anlage

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Photoelektronenspektrometer verwendet, das von Ehrler aufgebaut und bereits ausführlich beschrieben und charakterisiert worden war [4]. Die Apparatur ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt. In diesem Abschnitt soll nur ein kompakter Überblick über den experimentellen Aufbau gegeben werden, der sich in drei Hauptbereiche einteilen lässt: Überführung der Ionen in die Gasphase, Massenselektion der Ionen und Photodetachment dieser Ionen (Abschnitte 3.1.1 – 3.1.3).

3.1.1 Ionenquelle

Als Ionenquelle wird eine selbstgebaute Elektrospray-Ionisations-Quelle (ESI, engl. *electrospray ionization*) verwendet, die in Abbildung 6 schematisch dargestellt ist. Bei der Elektrospray-Ionisation handelt es sich um eine sehr schonende Methode, größere Moleküle möglichst fragmentationsfrei aus dem Lösungsmittel in die Gasphase zu überführen. Daher findet diese Methode häufig bei Biomolekülen oder bei mehrfach geladenen Anionen Anwendung. Im Rahmen der hier vorgestellten Dissertation wurde die ESI-Quelle verwendet, um (Multi)-Anionen (< 1 kDa) in die Gasphase zu überführen. Die zu untersuchenden Moleküle liegen dabei bereits in Lösung als Anionen vor oder werden im Lösungsmittel chemisch reduziert.

Die Elektrospray-Ionisation geht auf erste Arbeiten von Dole *et al.* Ende der 60-er Jahre zurück, in denen Molekularstrahlen von Makromolekülen (u.a. Polystyrol, 0.2–860 kDa) erzeugt wurden [20–22]. Anfang der 80-er Jahre wurde diese Methode erneut von Fenn und Mitarbeitern aufgegriffen und weiterentwickelt, indem die Ionenquelle mit einem Massenspektrometer gekoppelt wurde [23, 24]. Seit dieser Zeit entwickelte sich die Elektrospray-Ionisation auch in Verbindung mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC, engl. *high performance liquid chromatography*) zu einer unverzichtbaren Analytikmethode u.a. in der Biologie, Biochemie und Pharmazie. Fenn wurde im Jahr 2002 mit dem Nobelpreis für Chemie für seine Arbeiten ausgezeichnet.

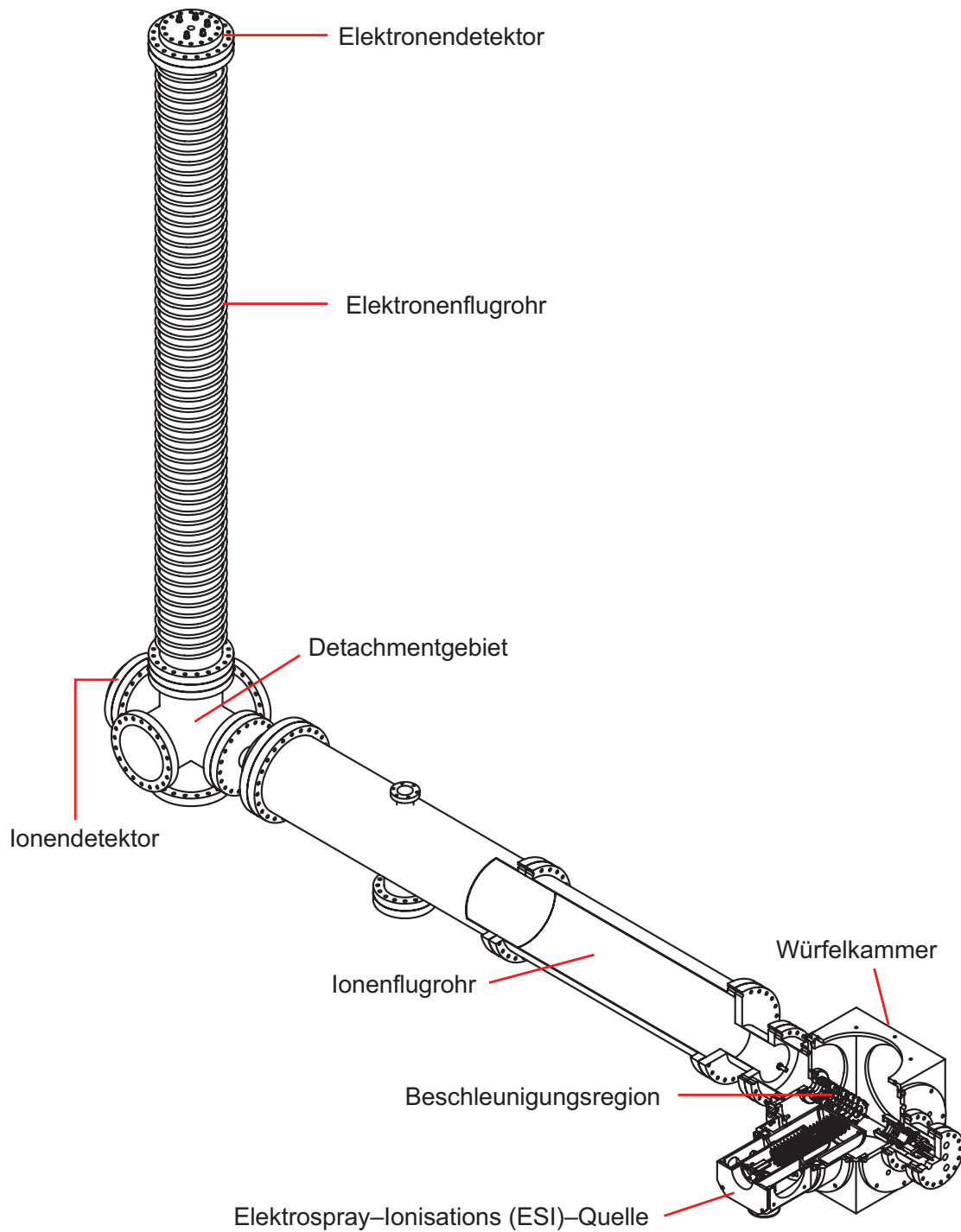


Abbildung 5: Schematische Darstellung der verwendeten Apparatur: dargestellt sind die wichtigsten Elemente des Photoelektronenspektrometers.

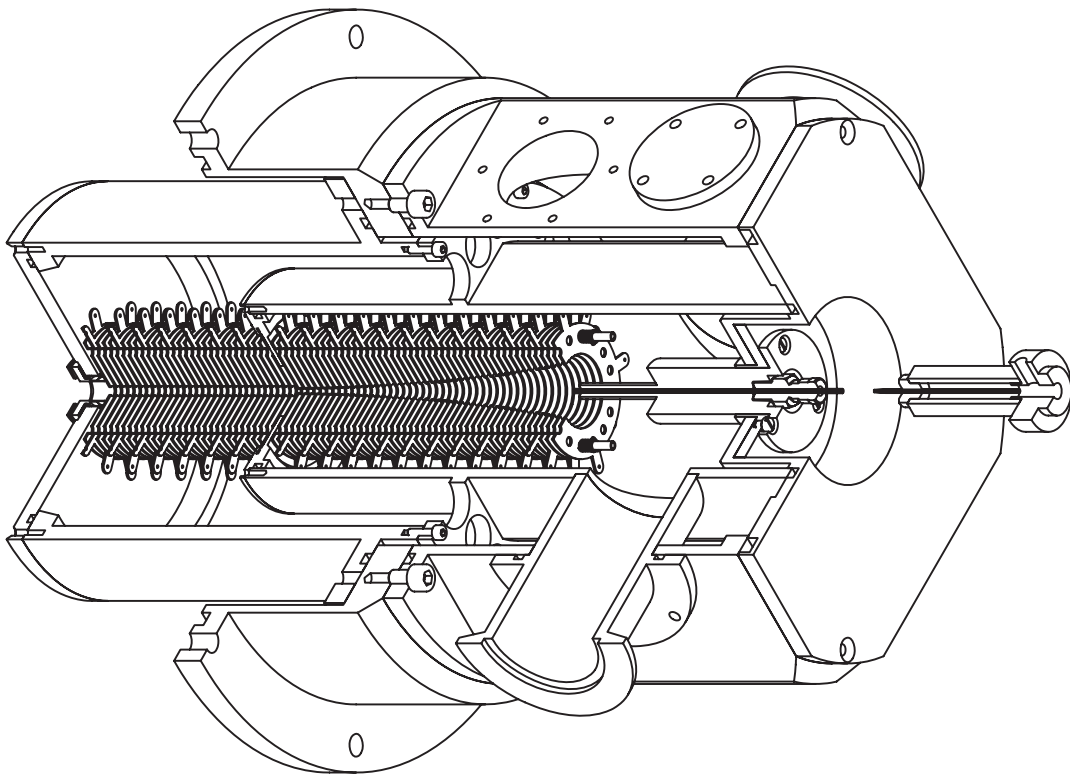


Abbildung 6: Schematische Darstellung des ESI-Quelle inklusive des Ionentrichters zur Führung und Speicherung der Ionen.

Funktionsweise der ESI

Das Prinzip der Elektrospray-Ionisation beruht auf der Desolvatation geladener Flüssigkeitströpfchen, die das Analytmolekül solvatisieren. Das zu untersuchende Analyt ion ist in einem geeigneten Lösungsmittel (gemischt) mit hohem Dampfdruck gelöst, d.h. es liegt bereits als Ion vor bzw. wird zuvor in Lösung chemisch reduziert. Die Analytlösung wird mit einer Spritzenpumpe durch eine dünne (Innendurchmesser: 0.1 mm) Edelstahlkapillare gedrückt ($30 - 150 \mu\text{Lh}^{-1}$) und mit einem inerten Zerstäubungsgas (N_2) umströmt. Durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen der Sprühkapillare und der Desolvatationskapillare (Innendurchmesser: 0.5 mm, Länge: 120 mm) kommt es zu einer Ladungsverschiebung im Lösungsmittel. Daraus resultiert eine hohe Ladungsdichte am Ausgang der Sprühkapillare. Aufgrund der Oberflächenspannung sowie der Abstoßung der Ladungen kann sich beim Überschreiten einer kritischen Potentialdifferenz ein sogenannter Taylor-Konus ausbilden, aus dem geladene Tröpfchen emittiert werden (siehe Abbildung 7). Diese werden durch das elektrische Feld in Richtung der Gegenelektrode (Desolvatationskapillare) be-

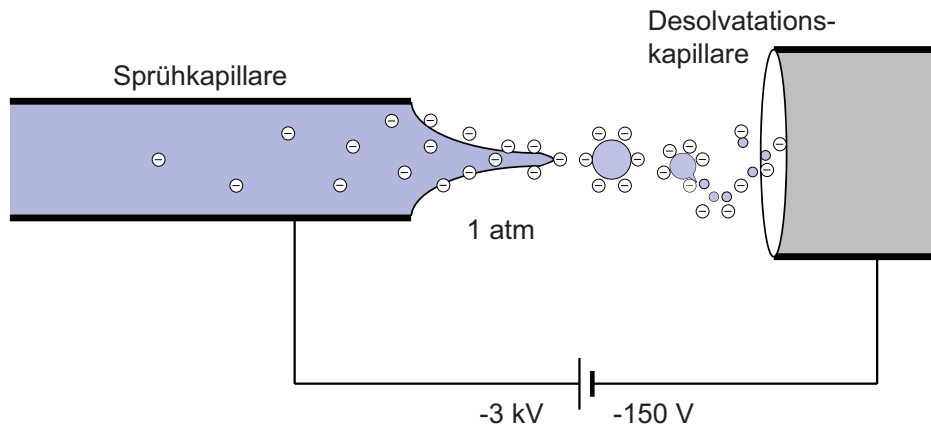


Abbildung 7: Schematische, nicht maßstabgetreue Darstellung des ESI-Prozesses zur Erzeugung isolierter Molekülonen.

schleunigt, wobei hauptsächlich neutrale Lösungsmittelmoleküle abdampfen. Dabei verringert sich deren Durchmesser D bei gleichbleibender Anzahl an Oberflächenladungen. Somit steigt die Ladungsdichte an der Oberfläche bis zu einem kritischen Wert, bei dem sich durch Coulomb-Explosion kleinere, weniger geladene Tröpfchen bilden. Der Wert des kritischen Durchmessers wird als Rayleigh-Limit bezeichnet und kann über

$$D \leq 2 \left(\frac{q}{8\pi\epsilon_0\gamma} \right)^{2/3} \quad (7)$$

abgeschätzt werden, wobei q die Oberflächenladung, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und γ die Oberflächenspannung angibt. Dieser Vorgang wiederholt sich bis zu einer Tröpfchengröße von ca. 10 nm („Nanotröpfchen“). Für den weiteren Desolvationsmechanismus wurden zwei Modelle vorgeschlagen:

- Der naheliegendste Fall wird durch das *charged residue model* (CRM) beschrieben [20]. Der Zyklus aus Abdampfen neutraler Lösungsmittelmoleküle mit anschließender Coulomb-Explosion wiederholt sich so oft, bis ein isoliertes Analyt ion vorliegt. Dieser Mechanismus wird bei Biomolekülen angenommen.
- Bei kleineren Systemen (z.B. Alkalikationen, atomaren und kleinen Ionen sowie Salzclustern) wird als Mechanismus hingegen das *ion evaporation model* (IEM) postuliert [25]. Dabei wird als Konkurrenzprozess zum Abdampfen neutraler Solvensmoleküle die Emission solvatisierter Analytionen aus den „Nanotröpfchen“ vermutet.

Es ließ sich bislang nicht eindeutig bestimmen, welcher der beiden Prozesse bei den in dieser Dissertation vorgestellten Systemen vorliegt.

Fokussierung und Speicherung der Ionen im Radiofrequenz-Ionentrichter

Der Prozess der Desolvatation der Lösungsmittelmoleküle findet hauptsächlich in der Desolvatationskapillare statt, die sowohl als Gegenelektrode fungiert als auch zur Erzeugung eines Druckgradienten, um von Atmosphärendruck auf ~ 1 mbar (erste Pumpstufe) zu gelangen. Bei der ESI werden kontinuierlich Ionen in die Gasphase überführt. Da das Massenspektrometer sowie das Pump-Probe-Photoelektronenspektrometer jedoch gepulst betrieben werden, werden die Ionen zwischengespeichert, um sie anschließend gepulst in das Massenspektrometer zu extrahieren. Durch das Akkumulieren der Ionen im Ionentrichter werden Ionenpakete erzeugt, die aufgrund der höheren Ionenkonzentration (im Vergleich zum kontinuierlichen Molekularstrahl) besser für spektroskopische Untersuchungen geeignet sind.

Zur Speicherung der Ionen wird ein Radiofrequenz (RF)-Ionentrichter verwendet, der aus zylindrischen, sich verjüngenden Elektroden aufgebaut ist. An die Elektroden wird eine RF-Hochspannung angelegt, deren Phase jeweils um π zur benachbarten Elektrode verschoben ist¹. Daraus resultiert ein zeitunabhängiges Pseudopotential senkrecht zur Trichterachse, das für die zu speichernden Ionen repulsiv ist. Somit ist die Speicherung der Ionen in radialer Richtung gewährleistet. Axial liegt ein Potentialgradient in Richtung des Trichterausgangs an, sodass sich die Ionen entlang der Trichterachse bewegen. Die Speicherung in axialer Richtung erfolgt durch die letzte zylindrische Ringelektrode, die auf einem negativeren² Potential liegt, sodass Anionen ein repulsives Potential erfahren und im Trichter verbleiben. Durch ein gepulstes Schalten auf Erddpotential können die Ionen in die Beschleunigungsregion des Flugzeit-Massenspektrometers extrahiert werden. Die Repetitionsrate der Speicherung/Extraktion und somit des gesamten Pump-Probe-Experiments erfolgt mit ~ 1 kHz.

3.1.2 Massenspektrometer

Nach der gepulsten Extraktion des Ionenpakets aus dem RF-Ionentrichter erfolgt eine präparative Separation der Ionen nach deren Masse-zu-Ladung-Verhältnisse (m/z) in einem Flugzeit-Massenspektrometer (TOF, engl. *time-of-flight*) mit einer zweistufigen Wiley-McLaren-Beschleunigungsregion [29]. Diese besteht aus einer ringförmigen Repeller- und

¹ Ein ähnlicher Aufbau wurde bereits 1974 erwähnt [26] und von Gerlich *et al.* verbessert [27]. Smith und Mitarbeiter verwendeten erstmals einen Ionentrichter in Kombination mit einer ESI-Quelle [28].

² Ausgehend vom Trichtereingang bis zur vorletzten Ringelektrode existiert für Anionen ein Potentialgradient, der die Ionen in Richtung Trichterausgang führt.

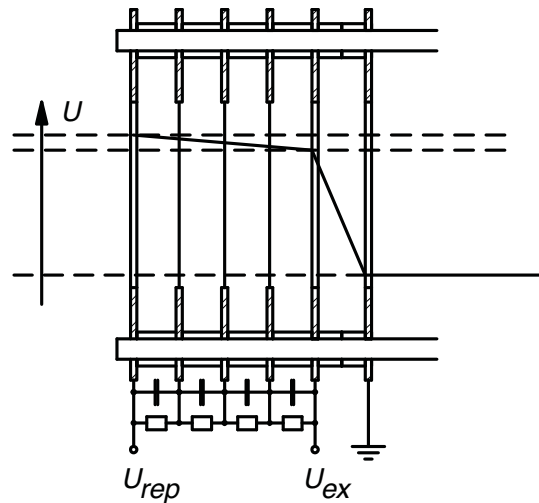


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Beschleunigungsregion nach Wiley und McLaren [29]. Der Skizze überlagert ist ein typischer Potentialgradient zwischen den drei Elektroden (Repeller, Extraktor sowie geerdete Elektrode).

Extraktor-Elektrode, zwischen denen durch eine Spannungsteilerschaltung ein möglichst homogenes Feld erzeugt wird sowie einer geerdeten Elektrode hinter dem Extraktor. Eine schematische Darstellung der Beschleunigungsregion ist in Abbildung 8 dargestellt.

Um Inhomogenitäten des elektrischen Feldes zu minimieren, wurden die Elektroden mit Nickelnetzen überzogen. Die räumliche Position des Repellers und Extraktors wurde so gewählt, dass das Ionenpaket aus dem Ionenrichter mittig in die Beschleunigungsregion extrahiert wird. Die Potentiale der Elektroden wurden so gewählt ($U_{rep} = -1.91$ kV und $U_{ex} = -1.78$ kV), dass der *space focus* (d.h. der Bereich minimaler Ortsunschärfe) des Ionenpakets in der Abbremsoptik des Photoelektronenspektrometers liegt. Die Trajektorien der Ionen können durch elektrostatische Ionenoptiken optimiert werden, um in der Abbremsregion ein möglichst kompaktes Ionenpaket zu erhalten. Dazu werden Einzellinsen vor den Abbremsoptiken sowie direkt hinter der Beschleunigungsregion in der Würfelkammer verwendet. Zusätzlich dienen elektrostatische Ablenkplatten, die sich ebenfalls in der Würfelkammer befinden, zur Ausrichtung des Ionenpakets in horizontaler und vertikaler Ebene. Optional kann ein gepulstes Massenfilter nach Störmer [30] verwendet werden, um Ionenpakete mit unterschiedlichen m/z -Verhältnissen voneinander zu trennen³.

³ Falls Verunreinigungen ein ähnliches m/z -Verhältnis wie das zu untersuchende Analyt ion besitzen, kann es trotz einer hinreichenden Auflösung des TOF-Massenspektrometers ($M/\Delta M \sim 550$) beim Abbremsen der Ionen zu Problemen kommen. Um diese Verunreinigungen abtrennen zu können, ist ein Massenfilter auf dem Adapterstück zwischen Würfelkammer und Flugrohr vorhanden.

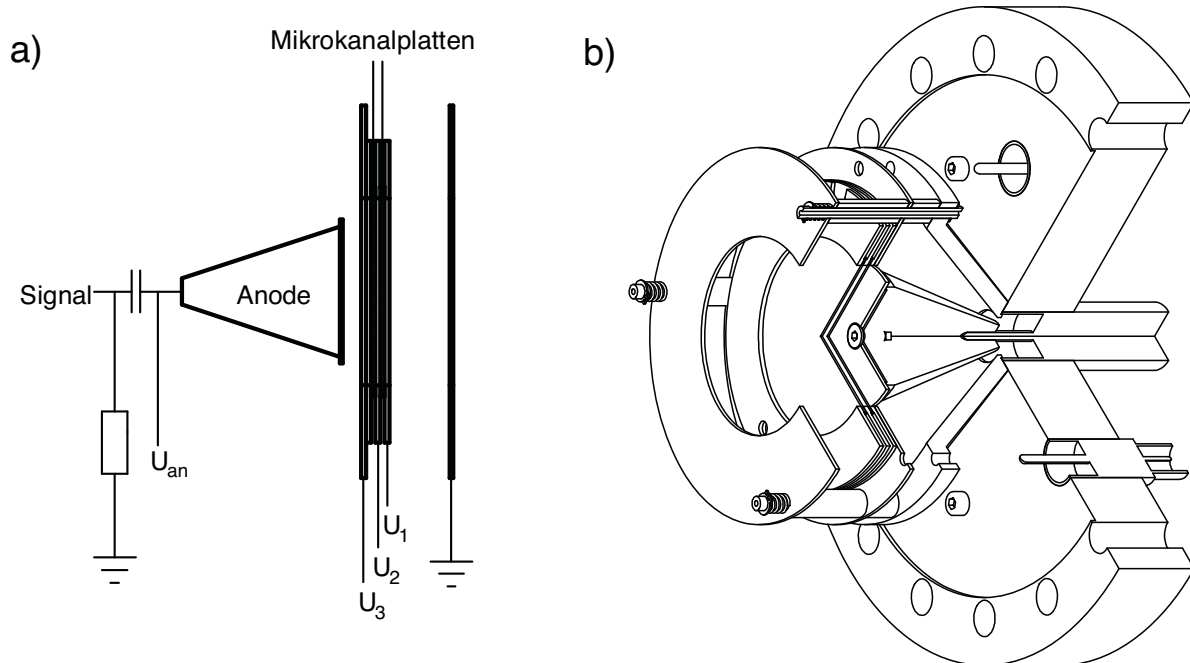


Abbildung 9: Schematische Darstellung des MCP-Detektors: a) Schaltbild mit anliegenden Potentialen und b) Schnittansicht des Detektorflansches mit zwei Mikrokanalplatten und kegelförmiger Anode.

MCP-Ionendetektor

Bevor die massenselektierten Ionen photoelektronenspektroskopisch untersucht werden, ist eine Optimierung der Ionenintensität nötig. Dazu wird ein Elektronenvervielfacher verwendet, da eine direkte Detektion des Ionenstroms aufgrund einer zu geringen Ionendichte nicht möglich ist. Treffen einzelne Ionen auf den Detektor, werden Sekundärelektronen erzeugt, die einen messbaren Strom liefern. Der schematische Aufbau des verwendeten MCP-Detektors (MCP, engl. *micro-channel plate*) ist in Abbildung 9 zu sehen. Die Mikrokanal-Platten (Dicke: 0.4 mm) bestehen aus elektrisch schwach leitenden Bleiglasplatten, die mit zahlreichen schräg angeordneten Mikrokanälen (Durchmesser: $8 \mu\text{m}$) durchsetzt sind. Durch Anlegen einer Potentialdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite werden die beim Auftreffen der Ionen erzeugten Sekundärelektronen beschleunigt. Durch die schräge Anordnung der Kanäle treffen die Sekundärelektronen mehrmals auf die Mikrokanal-Innenseite, sodass es zu einer Elektronenkaskade kommt. Der Detektoraufbau mit zwei MCPs führt zu einer weiteren Verstärkung des Sekundärelektronensignals, wobei die Signalverbreiterung infolge von *ion feedback*-Prozessen, die z.B. bei der Verwendung längerer Kanäle auftreten würden, unterdrückt wird. [31]. Bei typischen Werten für die

angelegten Potentiale ($U_1 = 0\text{ V}$, $U_2 = 1000\text{ V}$, $U_3 = 2000\text{ V}$ und $U_{an} = 2250\text{ V}$) ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von 10^7 , d.h. ein auf die erste MCP treffendes Ion erzeugt ca. 10^7 Sekundärelektronen. Diese werden weiter auf die Anode beschleunigt, sodass man die Potentialdifferenz zu einer geerdeten Elektrode mit einem Oszilloskop messen kann.

3.1.3 Photoelektronenspektrometer

Nachdem das Ionensignal in Bezug auf die Intensität optimiert wurde, erfolgt die photoelektronenspektroskopische Untersuchung der massenselektierten Ionen. Dazu wird deren Trajektorie senkrecht mit der des Lasers im Detachmentgebiet gekreuzt (siehe Abbildung 10). Die durch Laserbestrahlung abgelösten Elektronen werden anschließend in Abhängigkeit von deren Flugzeit detektiert.

Abbremsoptik

Bevor die massenselektierten Ionen in das Detachmentgebiet des Photoelektronenspektrometers gelangen, werden diese durch gepulste Ionenoptiken abgebremst. Somit wird zum einen die kinetische Energie reduziert (Minimierung der Doppler-Verbreiterung im PE-Spektrum) und zum anderen wird das Ionenpaket räumlich komprimiert, sodass im Detachmentgebiet eine höhere Ionendichte für die Photoelektronenspektroskopie zur Verfügung steht. Somit kann die Messzeit verkürzt und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden.

Das Ionenpaket wird durch eine Einzellinse im Adapterstück zwischen Flugrohr und Detachmentgebiet (siehe Abbildung 10) optimiert in die Abbremsregion geführt. Die Abbremsoptik besteht aus zwei inneren Zylindern sowie einem äußeren Hohlzylinder, der durchgängig auf Erdpotential gehalten wird. Der in Flugrichtung der Ionen erste innere Zylinder wird am Ein- und Ausgang durch Nickelnetze feldfrei gehalten, während die zweite Zylinderelektrode zum Detachmentgebiet offen ist. Sie ist geometrisch so geformt, dass sich ein elektrisches Feld ergibt, das die Ionen ins Detachmentgebiet fokussiert. Sobald sich die Ionen in der Abbremsoptik befinden, werden beide inneren Zylinderelektroden auf ein positives Potential ($U_{\text{decel}} \sim -U_{\text{rep}}$) gepulst. Beim Verlassen der Abbremsoptik verlieren die Ionen den Hauptteil ihrer kinetischen Energie. Kurz bevor das Ionenpaket mit dem Laser bestrahlt wird, ist es notwendig, dass die gesamte Ionenoptik wieder auf Erdpotential gebracht wird, damit die im Detachmentprozess abgelösten Elektronen nicht durch elektrische Felder beeinflusst werden. Die experimentell bestimmbare Abhängigkeit der Spektrometerauflösung ΔE_e von der kinetischen Energie der Ionen E_{ion} lässt sich nach

Cheshnovsky *et al.* [32] durch die Wurzelabhängigkeit

$$dE_e = m_e v_e dv_e = 2\sqrt{2m_e E_e} \sqrt{2E_{\text{ion}}/m_{\text{ion}}} = 4\sqrt{\frac{m_e}{m_{\text{ion}}}} E_e E_{\text{ion}} \quad (8)$$

beschreiben.

„Magnetische Flasche“

Die kinetische Energie der Elektronen lässt sich aus deren Flugzeit (Laserbeschuss bis Detektion) über eine definierte Strecke l berechnen. Unter der Annahme einer isotropen Elektronenemission könnte ein Detektor im Abstand l einen gewissen Raumwinkelanteil

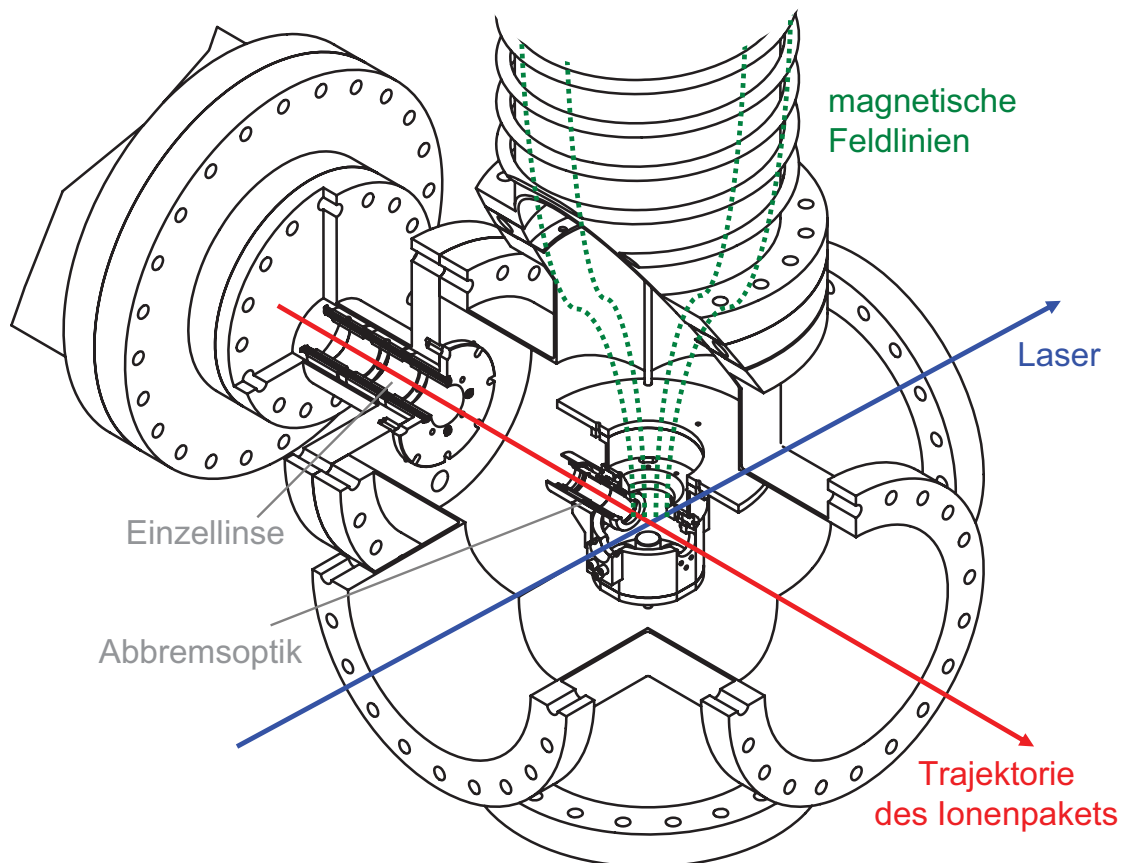


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Detachmentgebiets inkl. des Adapterflansches zum Flugrohr mit der Einzellinse. Die Abbremsoptik befindet sich unmittelbar vor dem Kreuzungspunkt der Ionetrajektorie mit dem Laser. Die Feldlinien der „magnetischen Flasche“ sind schematisch angedeutet (gestrichelte grüne Linien).

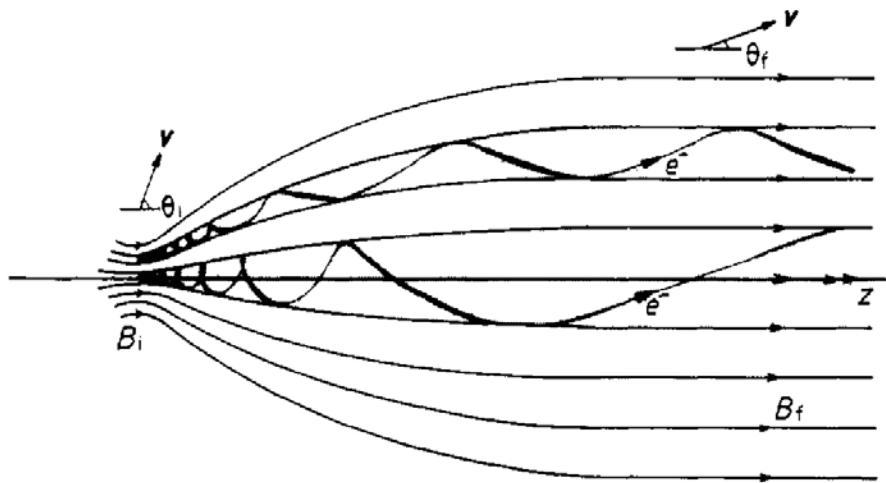


Abbildung 11: Elektronentrajektorien in der „magnetischen Flasche“ beim Übergang vom starken Magnetfeld (links, Detachmentgebiet) in den Bereich des schwachen Führungsmagnetfelds (rechts, Elektronenflugrohr). Abbildung entnommen aus [33].

abdecken und somit nur einen Bruchteil der abgelösten Elektronen ($< 1\%$) detektieren. Eine signifikant höhere Transmission kann mit einem von Kruit und Read entwickelten Aufbau erreicht werden [33]: Um möglichst viele der abgelösten Elektronen zum Detektor zu führen, wurde ein Magnetfeld entworfen, das die Form einer umgedrehten Flasche besitzt; daher der Terminus „magnetischen Flasche“. Die Elektronen werden im Bereich hoher magnetischer Flussdichten (siehe Abbildung 11, links) abgelöst. In Richtung des Detektors erfolgt der Übergang in einen Bereich geringerer Magnetfeldstärke, wo die Hauptkomponente der Lorentzkraft (entlang der Spektrometerachse) auf die Elektronen wirkt. Entlang dieser Achse erhöht sich die Geschwindigkeitskomponente der Elektronen, während die Komponente senkrecht dazu abnimmt⁴. Die Entspiralisierung bzw. Parallelisierung der Elektronentrajektorien ist in Abbildung 11 zu sehen. Mit diesem Aufbau kann die Hälfte der abgelösten Elektronen (detektorzugewandte Halbkugel, Raumwinkel 2π) auf dem Detektor mit einer relativen Energieauflösung $\Delta E_{\text{kin}}/E_{\text{kin}} \sim 1\%$ abgebildet werden. Die Ankunftszeit-Verteilung wird dabei maßgeblich durch die Verweilzeit der Elektronen im Bereich hoher Magnetfeldstärken beeinflusst. Da das Magnetfeld empirisch angepasst wird, können bereits geringe Inhomogenitäten zu einer Verbreiterung der Ankunftszeit-Verteilung führen. Durch eine Verlängerung des Elektronenflugrohrs kann dieser Effekt minimiert und die Energieauflösung gesteigert werden.

⁴ Erhaltung des magnetischen Moments des Elektrons.

Die Detektion nahezu aller emittierten Elektronen (Raumwinkel 4π) kann erreicht werden, indem das Detachmentgebiet nicht im Bereich höchster magnetischer Flussdichten lokalisiert ist, sondern minimal in Richtung des Detektors verschoben ist. Somit können die in den detektorabgewandten Halbraum abgelösten Elektronen im starken Magnetfeld „reflektiert“ und ebenfalls detektiert werden [32]. Für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Anionen⁵ wurde die „magnetische Flasche“ erstmals 1987 als Elektronen–Flugzeitanalysator von Cheshnovsky *et al.* [32] und Ganteför *et al.* [34] verwendet.

Elektronendetektor

Die Detektion der Photoelektronen erfolgt in Analogie zu der Ionendetektion (siehe Abschnitt 3.1.2) mit einem MCP–Detektor. Die ausgekoppelten Signale werden vorverstärkt und in einem Diskriminator in einen Rechtecks–Puls (NIM⁶) umgewandelt. In einem Multikanalzähler werden diese Einzelereignisse⁷ in Kanäle von 8 ns gebündelt⁸ und die Rohdaten (Ankunftszeitverteilung der Elektronen) können auf dem PC mit einer entsprechenden Software angezeigt und als ASCII–Datei abgespeichert werden. Die Verarbeitung dieser Daten sowie die Darstellung der Spektren wird in Kapitel 4 erläutert.

3.1.4 Pumpenkonfiguration

Spektroskopische Untersuchungen an isolierten Ionen erfordern Vakuumbedingungen, unter denen die mittleren freien Weglängen sowohl der zu untersuchenden Ionen als auch der abgelösten Elektronen hinreichend groß sind, um Stöße mit Restgas–Molekülen auszuschließen. Bei dem vorgestellten apparativen Aufbau wird eine Pumpenkonfiguration verwendet, die den Druck über differentielle Pumpstufen schrittweise von Atmosphärendruck (im Bereich der ESI–Ionenquelle) auf ca. 10^{-6} mbar (im Detachmentgebiet) reduziert. Dazu werden folgende Drehschieber- und Turbopumpen verwendet:

⁵ Kruit und Read verwendeten die „magnetische Flasche“ für Multiphotonenionisations–Messungen an neutralen Edelgasatomen [33].

⁶ Nuclear Instrumentation Module (NIM) ist ein Standard der Atomic Energy Commission.

⁷ Mehrfachzählungen können ausgeschlossen werden, da resultierend aus der Anzahl der untersuchten Ionen und der verwendeten Photonenflüssen pro Kanal maximal ein Ereignis pro Sekunde (d.h. in 10^3 Messungen) auftritt.

⁸ Die Kanalbreite und somit auch die effektive Auflösung von 8 ns wurde gewählt, um bereits während der Messung das Spektrum in Echtzeit verfolgen zu können.

- Die erste Pumpstufe (~ 1 mbar) befindet sich hinter der Desolvatationskapillare (Drehschieberpumpe D65B, Leybold Vacuum, $65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
- Im RF-Ionentrichter wird der Druck durch eine Turbopumpe (BOC Edwards EXT255Hi ($220 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$), gepumpt durch eine Drehschieberpumpe D25B, Leybold Vacuum, $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) weiter auf 10^{-2} bis 10^{-3} mbar reduziert.
- Die zweite differentielle Pumpstufe ergibt sich durch den geringen Querschnitt am Ausgang des RF-Trichters. Durch eine weitere Turbopumpe (Leybold TURBOVAC 600 C ($600 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$), ebenfalls gepumpt durch eine Leybold Vacuum D25B) ergibt sich in der Würfelkammer ein Druck von $\sim 10^{-5}$ mbar.
- Der Übergang von der Würfelkammer in das Flugrohr des Massenspektrometers (Querschnitt: 4 cm^2) erzeugt eine dritte Pumpstufe durch eine weitere Turbopumpe (Pfeiffer-Vacuum TMU 521 P ($520 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$), gepumpt durch eine Drehschieberpumpe D25B, Leybold Vacuum, $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Somit wird ein Druck von $\sim 10^{-6}$ mbar erreicht.
- Mit derselben Vorpumpe wird eine vierte Turbopumpe (Leybold TURBOVAC 450 ($450 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$) betrieben, die sich unter dem Detachmentgebiet befindet.

Bei den angegebenen Drücken handelt es sich um typische Werte während einer Messung.

3.2 Optische Aufbauten

3.2.1 fs-Lasersystem

Für die Experimente zur zeitaufgelösten Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie wurde ein kommerzielles fs-Lasersystem CPA-2210 von Clark-MXR verwendet. Es erzeugt Pulse von ~ 150 fs (FWHM⁹) und einer Pulsenergie von 2 mJ bei einer Repetitionsrate von 1 kHz. Der Aufbau dieses Lasersystems lässt sich grob in drei Abschnitte einteilen:

- Glasfaseroszillator
- regenerativer Verstärker (RGA, engl. *regenerative amplifier*)
- Pulskompressor

⁹ FWHM (engl. *full width half maximum*) entspricht der Breite eines Pulses bei der Hälfte der maximalen Intensität.

Die Erzeugung kurzer Pulse im fs- und ps-Bereich kann, im Gegensatz zu ns-Pulsen, nicht mehr elektronisch gesteuert werden. Pulsdauern in dem genannten Bereich können jedoch durch Modenkopplung erhalten werden. Dabei wird ein Phasenbezug der umlaufenden Moden in der Laserkavität entweder aktiv oder passiv hergestellt [35].

Glasfaseroszillator

Als Oszillator wird ein Er^{3+} -dotierter Faserlaser verwendet, der kontinuierlich durch eine Diode ($< 1 \text{ W}$) bei 980 nm gepumpt wird und einen Laserübergang im nahen Infrarot-Bereich ($1.55 \mu\text{m}$) aufweist. Nach Einkopplung des Pump-Lichts wird der Phasenbezug passiv durch selbst-startende, additive Modenkopplung (APM, engl. *additive-pulse mode-locking*) hergestellt [36, 37]. Nach Auskopplung der intensitätsmodulierten Pulse ($< 1 \text{ nJ}$) werden diese auf 775 nm (FWHM = 5 nm) frequenzverdoppelt und zeitlich komprimiert.

Regenerativer Verstärker

Die im Glasfaseroszillator erzeugten Pulse weisen eine zu geringe Intensität auf, um sie in photoelektronenspektroskopischen Messungen an isolierten Ionen zu verwenden. Deshalb werden die Pulse im Clark-MXR CPA-2210 mithilfe eines Ti^{3+} -dotierten Saphirkristalls (Ti:Sa) als aktives Medium verstärkt. Dazu müssen die Pulse zuvor zeitlich aufgeweitet (Faktor 10^4) werden. Die Aufweitung ist notwendig, da sonst zu hohe Spitzenintensitäten zu Beschädigungen am Verstärker-Ti:Sa-Kristall führen würden. Dies geschieht unter Erhaltung der spektralen Komponenten und wird als *chirped pulse amplification* (CPA) bezeichnet [38, 39]. Nach Einkopplung der verbreiterten Pulse in den RGA durch Schalten einer Pockels-Zelle (1 kHz) erfolgt die Verstärkung durch mehrmaliges Durchlaufen des Ti:Sa-Kristalls¹⁰. Nachdem die Pulse nach 4 – 5 Durchläufen gesättigt sind, werden sie durch erneutes Schalten der Pockels-Zelle ausgekoppelt. Die intensitätsverstärkten, aber auch zeitlich verbreiterten Pulse werden abschließend in einem Gitterkompressor auf 150 fs optimiert.

3.2.2 Frequenzkonversion

Die von dem fs-Lasersystem erzeugten Pulse besitzen eine Photonenenergie von 1.6 eV (775 nm). Bei der Photoelektronenspektroskopie an Anionen liegen die Elektronen-Bindungsenergien oft im Bereich unterhalb von 5 eV . Daher ist es von Vorteil als Probe-Puls die zweite oder dritte Harmonische (388 bzw. 258 nm) der Fundamentalwellenlänge

¹⁰ Der Ti:Sa-Kristall wird von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) gepumpt.

(775 nm) zu verwenden. Die Frequenzkonversion kann durch Einwirkung intensiver Lichtquellen auf nicht-lineare Kristalle erreicht werden.

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung $\mathbf{E}(t)$ mit Materie induziert eine zeitabhängige Polarisation $P(t)$ in diesem Medium und kann in einer Potenzreihe entwickelt werden:

$$\mathbf{P}(t) \propto \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} : \mathbf{E}^2(t) + \dots \quad (9)$$

Die Polarisation kann somit in einen vom elektrischen Feld $\mathbf{E}_0 \sin(\omega t)$ linear abhängigen Teil und einen nicht-linearen separiert werden. Wird nur die Polarisation zweiter Ordnung

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}^2(t) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}_0^2 \sin^2(\omega t) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}_0^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{\cos(2\omega t)}{2} \right) \quad (10)$$

betrachtet, kann diese als Quelle elektromagnetischer Strahlung der doppelten Frequenz (2ω) angesehen werden. Dieser Prozess wird Frequenzverdopplung (SHG, engl. *second harmonic generation*) genannt. Frequenzverdopplung wird in Materialien ohne Inversionszentrum beobachtet, da in diesem Fall der Tensor $\chi^{(2)}$ nicht-verschwindende Elemente besitzt. Eine weitere Voraussetzung für hinreichende SHG-Ausbeuten ist ein starkes elektromagnetisches Feld. Demnach ist es nicht verwunderlich, dass kurz nach der Erfindung des Lasers [40] erstmals Frequenzkonversion experimentell nachgewiesen werden konnte [41]. Da in einem makroskopischen Kristall an verschiedenen Punkten SHG-Photonen entstehen, ist die relative Orientierung des nicht-linearen Kristalls zum einfallenden Strahl dafür verantwortlich, ob oder in welchem Maß es durch destruktive Interferenz zur einer Auslöschung kommt.

Ein ähnlicher nicht-linearer Prozess wird zur Erzeugung der dritten Harmonischen (258 nm) verwendet. Dabei wird unter einem anderen Phasenanpassungs-Winkel ein Photon der Fundamentalen (775 nm) mit einem der zweiten Harmonischen (388 nm) gemischt (SFG, engl. *sum-frequency generation*).

3.2.3 NOPA

Die Erzeugung von fs-Laserpulsen variabler Wellenlänge ist für die Kurzzeitspektroskopie von enormer Bedeutung, da dadurch eine selektive Anregung elektronischer Zustände des zu untersuchenden Moleküls möglich ist. Für durchstimmbare Pump-Pulse im sichtbaren und NIR-Bereich (450 – 700 nm bzw. 870 – 1600 nm) wurde ein optisch parametrischer Verstärker (OPA, engl. *optical parametric amplifier*) in einer zweistufigen nicht-kollinear gepumpten Konfiguration (NOPA, engl. *non-collinear optical parametric amplifier*) verwendet. In Anlehnung an die von Riedle und Mitarbeitern entwickelten [42–44] und über

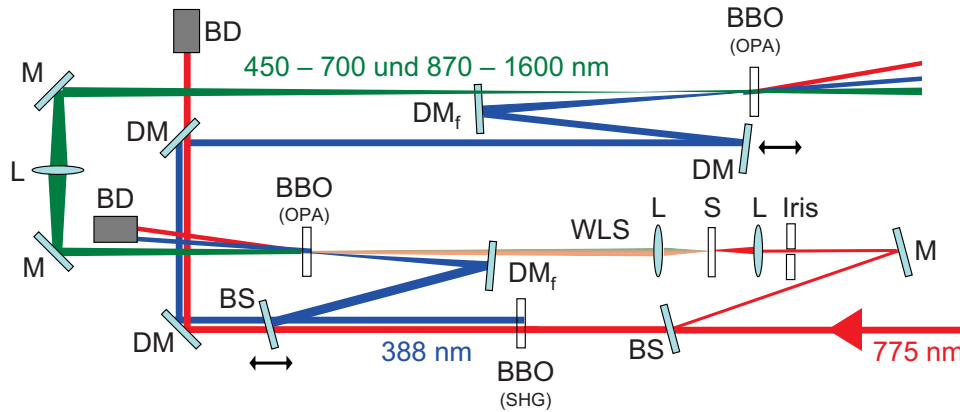


Abbildung 12: Schematische Darstellung des zweistufigen NOPA zur Erzeugung durchstimmbarer fs-Pulse im Wellenlängenbereich $\lambda = 450 - 700 \text{ nm}$ und $870 - 1600 \text{ nm}$ durch Verwendung der Fundamentalwellenlänge (775 nm).

BBO: nicht-lineare Kristall (β -Bariumborat), BD: *beam dump*, BS: Strahlteiler, DM: dichroitischer Spiegel, DM_f: fokussierender dichroitischer Spiegel, Iris: Irisblende, L: Linse, M: breitbandiger Silberspiegel, S: Saphir-Plättchen zur Weißlicht-Erzeugung, WLS: Weißlichtspektrum.

Clark-MRX vertriebenen Systeme wurde in dieser Arbeitsgruppe ein baugleiches System aufgebaut. Der optische Aufbau ist schematisch in Abbildung 12 gezeigt. Bei der optisch parametrischen Verstärkung handelt es sich um einen nicht-linearen Prozess, bei dem in einem nicht-linearen Medium schwache langwellige Strahlung („*seed*“, ω_1) durch intensive kurzwellige Strahlung („*pump*“, ω_2)¹¹ verstärkt wird. Dabei entsteht aus einem *pump*-Photon ein *seed*-Photon mit der Frequenz ω_1 sowie ein *idler*-Photon der Frequenz $\omega_3 = \omega_2 - \omega_1$. Neben der Energieerhaltung muss auch die Impulserhaltung erfüllt sein, sodass sich die Orientierung der entstandenen *idler*-Photonen über die Wellenvektoren beschreiben lässt:

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 \quad (11)$$

Die Phasenanpassung beim OPA-Prozess ist komplexer als beispielsweise bei der SHG, da sich zusätzlich durch die Dispersion auch die Gruppengeschwindigkeiten (Geschwindigkeit eines Wellenpakets) von Signal (um ω_1) und Idler (um ω_3) unterscheiden können, sodass eine zeitliche Verbreiterung der Pulse auftritt. Dieser Effekt kann durch Optimierung des Winkels zwischen *pump*- und *seed*-Strahl ($\theta \sim 2^\circ - 4^\circ$) minimiert werden [45]. Gleichzeitig muss auch die Phasenanpassung für einen breiten Spektralbereich optimiert werden, der

¹¹ Die für den NOPA-Prozess benötigte *pump*-Strahlung ist nicht mit der Pump-Strahlung (zur Photoanregung) des Pump-Probe-Experiments zu verwechseln.

im OPA-Prozess verstärkt wird. Durch die spektrale Breite der Pulse können diese jedoch auf Pulsdauern < 30 fs komprimiert werden.

Die Durchstimmbbarkeit des NOPA-Systems über einen großen Wellenlängenbereich beruht auf der Verwendung eines Weißlicht-Kontinuums als *seed*-Strahl, das durch Fokussierung eines Bruchteils der NOPA-*pump*-Strahlung (775 nm) auf ein Saphir-Plättchen erzeugt wird [46]. Der Grund für die Weißlichterzeugung liegt in nicht-linearen Effekten höherer Ordnung wie Selbstphasen-Modulation (SPM, engl. *self-phase-modulation*) und -Fokussierung. Durch die hohen Intensitäten im Fokus werden die Auswirkungen dieser Effekte sichtbar und verleihen dem Weißlichtkontinuum einen starken positiven Chirp (d.h. im zeitlichen Verlauf des Pulses nimmt die momentane Wellenlänge ab). Die parametrische Verstärkung eines Teils des Weißlichtspektrums erfolgt durch zeitliche und räumliche Überlagerung mit der schwach fokussierten, frequenzverdoppelten *pump*-Strahlung (388 nm, $\sim 20 \mu\text{J}$) in einem BBO-Kristall (erste Verstärkerstufe). Analog dazu erfolgt eine weitere Verstärkung (zweite Stufe), allerdings mit einer höheren Leistung (388 nm, $\sim 60 \mu\text{J}$).

Durch diesen zweistufigen Verstärkerprozess sind durchstimmbare Pulse mit einer Energie von $15 - 20 \mu\text{J}$ im sichtbaren Spektralbereich möglich. Diese Pulse sind durch den NOPA-Prozess und die Dispersion der Optiken spektral verbreitert und gechirpt. Dieser vermeintliche Nachteil ist jedoch Voraussetzung für eine zeitliche Komprimierung der Pulse. Durch einen Prismenkompressor sind Pulse mit einer Halbwertsbreite von < 30 fs möglich [47], wodurch Pulse von bis zu $10 \mu\text{J}$ im sichtbaren Bereich zur spezifischen Anregung elektronischer Zustände für die Pump-Probe-Spektroskopie zur Verfügung stehen.

3.2.4 Aufbau des Pump-Probe-Experiments

Die Voraussetzung für zeitaufgelöste Pump-Probe-Messungen sind zwei zeitversetzte Laserpulse: der Pump-Laser zur Population eines angeregten elektronischen Zustands und der Probe-Laser zur Abfrage dessen zeitabhängiger (transienter) Besetzung. Durch räumliche Verlängerung (z.B. des Probe-Strahlengangs) relativ zum Pump-Strahlengang ergibt sich ein zeitlicher Versatz beider Laserpulse zueinander (Pump-Probe-Verzögerungszeit). Diese Variation (sub-fs- bis 130-ps-Bereich) wird über eine computergesteuerte Linear-Verschiebeeinheit (Nanomover, Melles Griot) realisiert. Im Rahmen dieser Dissertation wurden, angepasst an das zu untersuchende System, verschiedene Pump-Probe-Aufbauten verwendet. Diese sind schematisch in den Abbildungen 13-15 dargestellt.

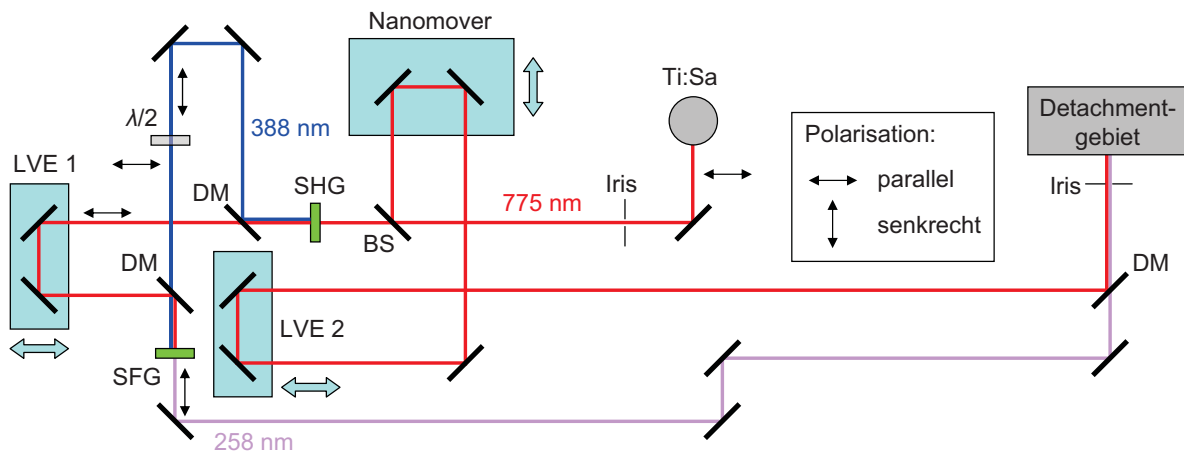


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Pump-Probe-Aufbaus: (775/258 nm).

BS: Strahlteiler, DM: dichroitischer Spiegel, Iris: Irisblende, LVE: manuelle Linear-Verschiebeeinheit, SFG: nicht-linearer Kristall (BBO) zur Summenfrequenz-Mischung, SHG: nicht-linearer Kristall (BBO) zur Erzeugung der zweiten Harmonischen (388 nm), Ti:Sa: Kurzzeit-Lasersystem.

775/258 nm-Pump-Probe-Aufbau

Der Aufbau mit einer Pump-Wellenlänge von 775 nm und einer Probe-Wellenlänge von 258 nm (siehe Abbildung 13) wurde für das $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ verwendet (siehe Kapitel 5). Die Fundamentalwellenlänge (775 nm, ~ 1 mJ) des fs-Lasersystems (Ti:Sa) wird durch den ersten Strahlteiler im Verhältnis 40:60 aufgeteilt, wobei der geringere Anteil zur Anregung (Pump-Strahlengang) genutzt wird. Die verbleibenden 60% werden in einem nicht-linearen Kristall (β -Bariumborat, BBO) frequenzverdoppelt (SHG, siehe Abschnitt 3.2.2). Durch einen dichroitischen Spiegel können Fundamentale und zweite Harmonische (388 nm) voneinander separiert werden. Beide Strahlen werden anschließend nach gleicher Weglänge in einem weiteren dichroitischen Spiegel räumlich überlagert und passieren kollinear einen BBO-Kristall. Für das dort stattfindende Summenfrequenzmischen (SFG) müssen Fundamentale und zweite Harmonische die gleiche Polarisation besitzen. Da zuvor im SHG-Prozess die Polarisations Ebene der zweiten Harmonischen um π gedreht wurde, muss diese Änderung durch ein $\lambda/2$ -Plättchen wieder kompensiert werden. Für den SFG-Prozess ist eine räumliche und zeitliche Überlappung beider Strahlengänge sowie die Anpassung des Phasenbezugs notwendig. Die zeitliche Überlappung beider Laserpulse kann über die manuelle Linear-Verschiebeeinheit (LVE 1) nachjustiert werden. Da im SFG-Prozess nur eine endliche Effizienz erreicht werden kann, wird die dritte Harmonische (258 nm) von der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen durch insgesamt vier, auf

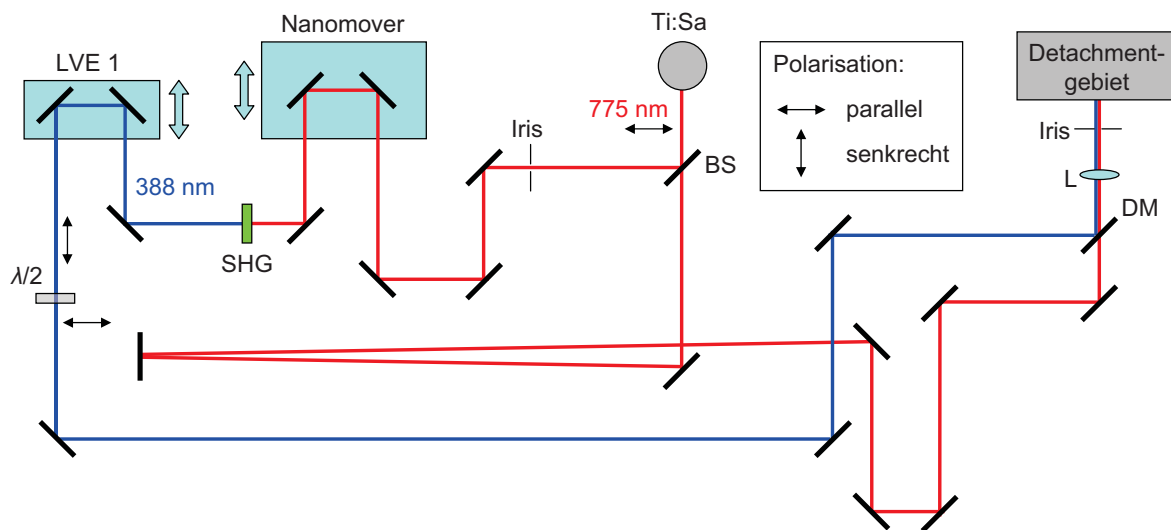


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Pump-Probe-Aufbaus: (775/388 nm).

Probe-Wellenlänge auf 388 nm frequenzverdoppeln. Die im NOPA-Prozess erzeugten und im Kompressor zeitlich verkürzten Laserpulse der gewünschten Wellenlänge werden schwach fokussiert in das Detachmentgebiet eingekoppelt und über einen 388 nm-Spiegel mit dem Probe-Strahlengang räumlich überlagert.

775/388 nm-Pump-Probe-Aufbau

Der Umbau des Pump-Probe-Aufbaus auf 775 nm (Pump) und 388 nm (Probe) diente dazu, für die Fulleren-Dianionen (siehe Kapitel 7) eine möglichst hohe Photonendichte bei der Anregungswellenlänge zu erzeugen. Da die Fulleren-Dianionen bei 775 nm geringe Absorptionsquerschnitte besitzen und nur geringe Ionendichten erzeugt werden konnten, wurde mit fokussierten Strahlen eine höhere Photonendichte im Detachmentgebiet erreicht. Der Aufbau entspricht größtenteils dem des zuvor diskutierten NOPA/388 nm-Aufbaus mit dem Unterschied, dass als Anregungswellenlänge 775 nm verwendet wurde. Durch einen dichroitischen Spiegel wurden beide Strahlengänge kollimiert und mit einer Linse schwach fokussiert ins Detachmentgebiet eingekoppelt.

4 Durchführung und Auswertung

Nachdem im letzten Kapitel der apparative Aufbau des Experiments sowie die zur Aufnahme von Pump–Probe–Messungen notwendigen optischen Aufbauten vorgestellt wurden, soll in diesem Kapitel vor allem die Durchführung und Auswertung der Messdaten beschrieben werden. Die Steuerung des Experiments sowie die Auswertung der Daten erfolgte größtenteils über selbstgeschriebene¹ Programme unter LabVIEW (National Instruments) und in Mathematica (Wolfram Research).

4.1 Zeitgebung

Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur wird gepulst betrieben, d.h. die Messung wird in definierten Zeitabständen wiederholt. Als Haupt–Zeitgeber (engl. *trigger*) fungiert das fs–Lasersystem mit einer Repetitionsrate von ~ 1 kHz. Dieses Triggersignal definiert den formalen Zeitnullpunkt (t_0) eines experimentellen Zyklus und erfolgt zeitgleich mit Auskopplung des Laserpulses aus dem regenerativen Verstärker. Da ein Laserpuls für die Wegstrecke vom fs–Lasersystem zum Spektrometer nur wenige Nanosekunden benötigt, das Massenspektrometrie–Experiment jedoch auf einer Zeitskala von $100 \mu\text{s}$ abläuft, wird dieser Puls erst für den nächsten experimentellen Zyklus verwendet. Wichtige Bestandteile des massenspektrometrischen Experiments (Extraktion der Ionen aus dem RF–Trichter, Beschleunigung der Ionen, Abbremsen des Ionenpakets) werden durch Triggersignale initiiert, die sich zeitlich auf diesen Master–Zeitgeber beziehen. Die Steuerung dieser zeitlichen Abläufe relativ zueinander und somit auch die zeitliche Steuerung und Optimierung der Messungen erfolgt über zwei Zeitgeber (Stanford Research Systems SRS. DG 535).

¹ Unter „selbstgeschrieben“ ist zu verstehen, dass die Programme von Mitarbeitern dieses Arbeitskreises entwickelt wurden. Dabei sind vor allem E. Mareis („globale Anpassung“ unter Mathematica) und O. T. Ehrler (Mess- und Auswertungsprogramme unter LabVIEW) zu erwähnen. Der Beitrag meinerseits bezieht sich auf die Programmierung diverser Programme unter LabVIEW zur Rohdatenverarbeitung und -analyse, sowie auf die Weiterentwicklung bestehender Programme (insbesondere die „globale Anpassung“ unter Mathematica).

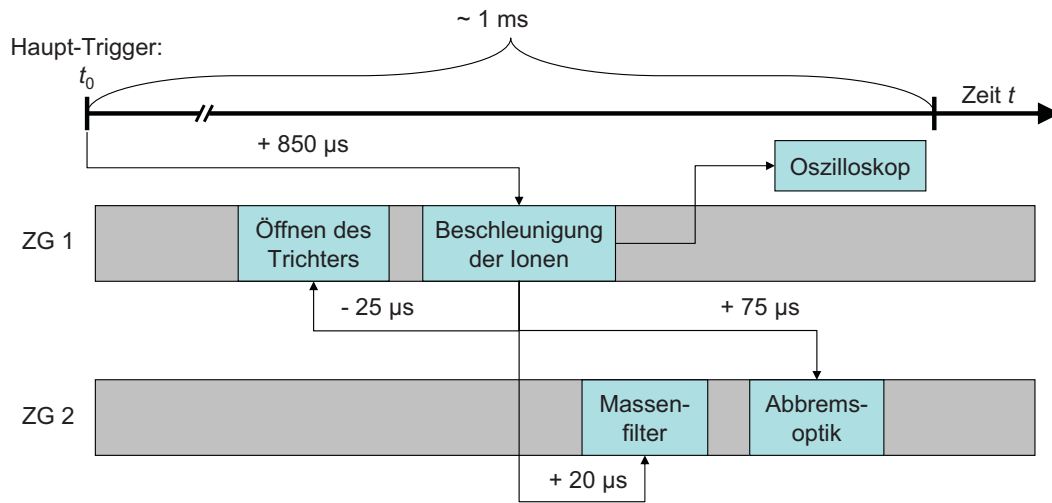


Abbildung 16: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs eines Photoelektronenspektroskopie-Experiments mit gerundeten Werten am Beispiel eines Ions mit $m/z = 336$. Die Zahlenwerte beziehen sich auf den Beginn (erste Flanke des Trigger-Pulses).

In Abbildung 16 ist der zeitliche Ablauf des Photoelektronenspektroskopie-Experiments schematisch am Beispiel typischer Werte dargestellt. Der Referenzpunkt der Zeitgebung ist der Beginn des Massenspektrometrie-Experiments, d.h. das Pulsen der Repeller- und Extraktor-Elektroden (ZG 1, Beschleunigung der Ionen). Zu diesem Zeitpunkt (ca. $850 \mu\text{s}$ nach dem Haupt-Trigger des fs-Lasersystems) wird der zweite Zeitgeber (ZG 2) sowie das Oszilloskop getriggert. Ungefähr $25 \mu\text{s}$ zuvor wird die letzte Elektrode des Ionen-trichters schnell auf Erdpotential gebracht, sodass die gespeicherten Ionen in die Beschleunigungsregion extrahiert werden können. Da der Ionen-trichter nur für ca. $1 \mu\text{s}$ pro Messung (Dauer: 1 ms) geöffnet ist und die ESI-Quelle kontinuierlich Ionen erzeugt, können nahezu alle im Ionen-trichter akkumulierten Ionen massenselektiert und spektroskopisch untersucht werden. Mit ausgeschalteter Abbremsoptik kann die Intensität des Ionensignals über die elektrostatischen Ionenoptiken optimiert werden, indem die im MCP-Detektor abfallende Spannung am Oszilloskop angezeigt werden kann (Massenspektrometrie). Ungefähr $75 \mu\text{s}$ nach der Beschleunigung der Ionen werden diese abgebremst (Abbremsoptik) und wenig später mit dem Strahlengang des Lasers gekreuzt. Über den zweiten Zeitgeber (ZG 2) kann der Abbremszeitpunkt eingestellt werden, ohne die zeitlichen Einstellungen für das Massenspektrometrie-Experiment zu verändern. Durch Variation des Referenzpunkts relativ zum Haupt-Trigger (ca. $850 \mu\text{s}$) kann die Ankunft des massenselektierten Ionenpakets auf das Auftreffen des Laserpulses im Detachmentgebiet zeitlich abgestimmt

werden. Nach dem Detachment der Elektronen wird deren Flugzeit durch einen Multi-kanalzähler (Datenerfassungskarte FAST 7886e) gemessen, indem der Messbeginn durch den Haupt-Trigger initiiert wird.

4.2 Automatisierung

Nachdem zuletzt der zeitliche Ablauf einer Einzelmessung beschrieben wurde, wird in diesem Abschnitt die automatisierte Steuerung der Pump-Probe-Messungen beschrieben, die aus ca. 10^6 Einzelmessungen bei jeder gemessenen Pump-Probe-Verzögerungszeit besteht. Zur automatisierten Durchführung wurde ein unter LabVIEW (National Instruments, Version 8.5) erstelltes Messprogramm verwendet. Die Eingabe der Messparameter erfolgt über eine graphische Benutzeroberfläche: Eingabe der Verzögerungszeiten (Start- und Endwert, Intervalle), Akkumulationsdauer pro Messpunkt und Anzahl der Durchläufe. Außerdem können zwei Strahlblocker angesteuert werden, um selektiv den Pump- oder Probe-Strahlengang zu unterbrechen. Nach Eingabe der gewünschten Parameter kann die Messung über dieses Programm gestartet werden. Ein typischer automatisierter Ablauf wird im Folgenden erläutert:

1. Ansteuerung des Startwerts der Pump-Probe-Verzögerungszeit über den Nanomover (Melles Griot).
2. Start der Messung (üblicherweise 20 – 30 s) über eine Datenerfassungskarte (7886e, FAST ComTec Communication Technology GmbH) im Messrechner.
3. Unterbrechung der Messung (nach ca. 10 s) und ferngesteuertes Abschalten der Spannungsversorgung für die Abbremsoptik (Serie 225, Bertan).
4. Messung der Intensität des (nicht mehr abgebremsten) Ionensignals zur Überwachung der Ionenquelle und ggf. Normierung der Messung.
5. Wiederaufnahme der Messung.
6. Speicherung der Rohdaten auf dem Messrechner.
7. Ansteuerung der nächsten Pump-Probe-Verzögerungszeit.

Die Punkte 2. bis 7. werden solange wiederholt, bis bei allen Verzögerungszeiten Photoelektronenspektren aufgenommen wurden (entspricht einem Durchgang). Da die Akkumulationszeit pro Messpunkt lediglich 20 – 30 s beträgt, werden bis zu 50 Durchgänge

(abhängig vom Signal-zu-Rausch-Verhältnis) gemessen. Dieses Vorgehen hat gegenüber einer längeren Datenakquisition pro Messpunkt den Vorteil, dass ein kompletter Zyklus lediglich 15 min (30 Pump-Probe-Verzögerungszeiten à 30 s) dauert. Somit kann direkt auf Instabilitäten des Ionensignals oder andere Probleme reagiert werden. Die Auswertung der Rohdaten sowie die Darstellung der Ergebnisse werden in Abschnitt 4.4 beschrieben.

4.3 Kalibrierung

Die Messgröße bei der Photoelektronenspektroskopie ist die Flugzeit der im Detachmentgebiet abgelösten Elektronen zum Detektor. Deren kinetische Energie lässt sich nach

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \frac{m_e L^2}{t^2} \quad (12)$$

berechnen, wobei L die Länge des Elektronenflugrohrs, t die Flugzeit und m_e die Masse eines Elektrons darstellt. Da die Driftstrecke der Elektronen nicht genau gemessen werden kann und die Flugzeit sowie die Energie fehlerbehaftet sein können, ist eine Modifikation von Gleichung 12 notwendig:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \frac{m_e (L + L')^2}{(t - t_0)^2} + E_0 = \frac{B}{(t - t_0)^2} + E_0 \quad (13)$$

Die Auswirkungen möglicher Fehlerquellen werden somit in den Korrekturtermen E_0 (elektrische Störfelder durch Kontaktpotentiale im Photoelektronenspektrometer) und t_0 (Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Zeitnullpunkts) berücksichtigt. Um diese geringen Abweichungen zu quantifizieren, ist eine Kalibrierung des Spektrometers notwendig. Dazu werden Flugzeit-Photoelektronenspektren der Kalibriersubstanzen $[\text{PtBr}_4]^{2-}$, $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ und $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ gemessen und deren Elektronenflugzeiten als Funktion der literaturbekannten Werte für die kinetische Energie aufgetragen (siehe Abbildung 17). Durch Anpassung von Gleichung 13 an die Datenpunkte werden die Kalibrierparameter B , t_0 und E_0 bestimmt.

4.4 Auswertung und Darstellung der Ergebnisse

Für die Zusammenfassung der Rohdaten (pro Messung ca. 1000 Dateien, d. h. 40 Durchgänge à 25 Verzögerungszeiten) wurden unter LabVIEW geeignete Programme geschrieben, um die Messdaten in eine leichter zu handhabende² Form zu bringen. Somit ist es

² Zusammenfassen eines kompletten Rohdatensatzes in eine Datei.

möglich, bereits während der laufenden Messung die Elektronen-Ankunftsverteilung in ein Spektrum in der Bindungsenergie-Domäne zu transformieren und transiente Bereiche zu integrieren, um diese als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit darzustellen. Dadurch ist gewährleistet, dass der Fortschritt der Messung in Echtzeit überprüft werden kann, um gegebenenfalls Änderungen vorzunehmen.

Bei den in die Bindungsenergie-Domäne transformierten Daten handelt es sich um einen dreidimensionalen Datensatz (Anzahl der Photoelektronen als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit und der Elektronen-Bindungsenergie), der zur Interpretation unterschiedlich dargestellt werden kann. Perspektivische 3-D-Diagramme oder 2-D-Konturdiagramme (z. B. Abbildung 28, Seite 57) bieten die Möglichkeit, den vollständigen Datensatz ohne Informationsverlust zu visualisieren. Außerdem können Darstellungen mit Photoelektronenspektren bei ausgewählten Verzögerungszeiten einen guten ersten Eindruck über die zeitlichen Dynamiken der transienten Zustände vermitteln (z. B. Abbildung 29, Seite 59). Um die transiente Populationsänderung eines angeregten Zustands quantitativ analysieren zu können, werden die transienten Elektronen-Bindungsenergie-Bereiche der Photoelektronenspektren integriert und als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit dargestellt (z. B. Abbildung 29, Seite 59). Durch Anpassung eines passenden kinetischen Modells an die Datenpunkte können Lebensdauern τ_i der beteiligten angeregten Zustände erhalten bzw. daraus die entsprechenden Raten $k_i = 1/\tau_i$ der Relaxationsprozesse bestimmt werden.

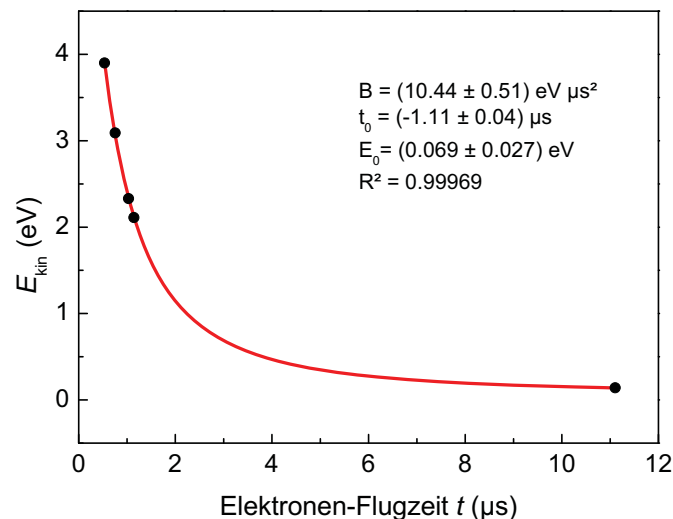


Abbildung 17: Kalibrierung des Photoelektronenspektrometers durch Anpassung von Gleichung 13 an die experimentell bestimmte Elektronen-Flugzeiten t der Kalibriersubstanzen.

4.5 Globale Anpassung

Im letzten Abschnitt wurde kurz auf die Darstellung der Ergebnisse sowie die Analyse der transienten Spektren eingegangen. Die Zeitkonstanten bzw. Lebensdauern für die angeregten elektronischen Zustände wurden durch Integration der transienten Energiebereiche im Photoelektronenspektrum erhalten. Dabei besteht die Problematik, dass sich transiente Komponenten unterschiedlicher Dynamiken im Spektrum überlagern können, sodass eine quantitative Aussage über die Zeitkonstanten erschwert wird. Daraus resultieren höhere Unsicherheiten in den ermittelten Werten sowie die Unsicherheit, ob das zugrundeliegende kinetische Modell die Dynamik ausreichend beschreiben kann.

In diesem Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, bei der nicht nur einzelne Bereiche des Spektrums analysiert und an ein kinetisches Modell angepasst werden, sondern der gesamte dreidimensionale Datensatz. Dieser Ansatz wird als globale Anpassung³ bezeichnet. Der hier vorgestellte Algorithmus beruht auf einer Veröffentlichung von Puxty *et al.* [48], in der die mathematischen Grundlagen der globalen Anpassung beschrieben werden. In den folgenden Abschnitten soll auf die mathematischen Grundlagen des Algorithmus eingegangen werden, der in einem selbstgeschriebenen Programm in Mathematica implementiert wurde. Der Quellcode mit Kommentaren ist im Anhang (Seite 127) dargestellt.

4.5.1 Matrixschreibweise

Das Prinzip des hier vorgestellten Algorithmus basiert auf der Matrix-Vektor-Schreibweise

$$\mathbf{Y} = \mathbf{CA} + \mathbf{R} \quad (14)$$

und ist in Abbildung 18 anhand eines typischen Datensatzes dargestellt. Die Matrix \mathbf{Y} enthält die Rohdaten, d.h. die gemessenen Photoelektronenspektren bei $n\lambda$ verschiedenen Elektronen-Bindungsenergien zu den nt Pump-Probe-Verzögerungszeiten. Ein Zeilenvektor der Matrix \mathbf{Y} entspricht somit dem Spektrum zu einer bestimmten Pump-Probe-Verzögerungszeit bzw. eine Spalte dem zeitlichen Verlauf der Intensität bei einer ausgewählten Elektronen-Bindungsenergie. Die Bedeutung und Berechnung der Matrizen \mathbf{C} (Populationsprofil), \mathbf{A} (PE-Spektren der elektronischen Zustände) und \mathbf{R} (Residuenmatrix) wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

³ Die Voraussetzung, um durch die globale Anpassung sinnvolle Ergebnisse zu erzielen, sind zeitunabhängige Detachmentquerschnitte.

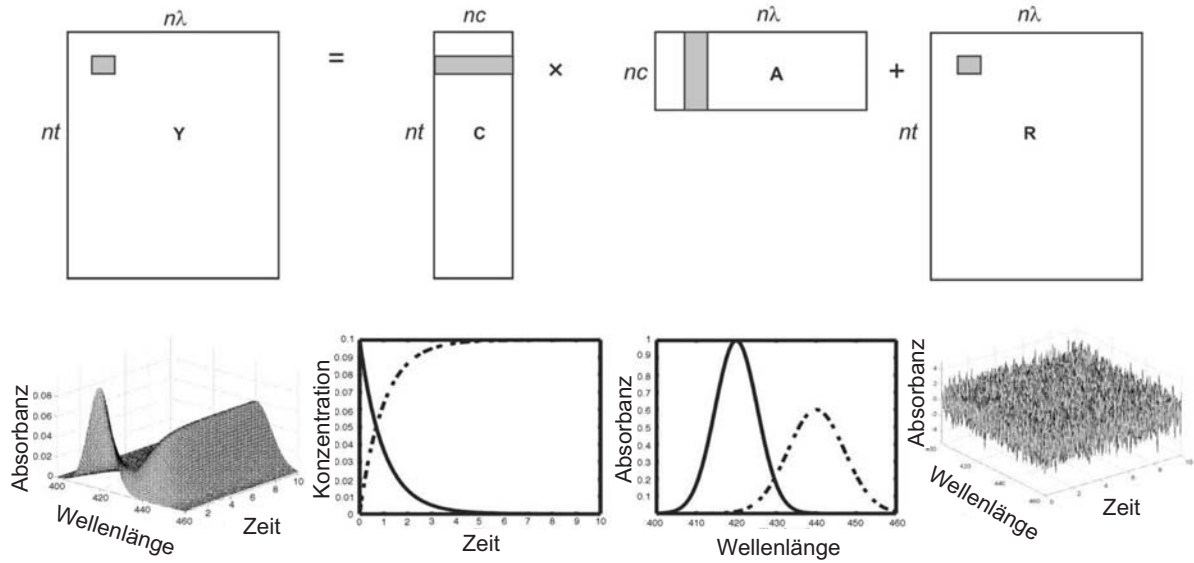


Abbildung 18: Matrix–Vektor–Schreibweise zur Veranschaulichung der globalen Anpassung. Unter den Matrizen sind typische Repräsentationen der entsprechenden Daten dargestellt. Die Abbildung wurde aus [48] entnommen und leicht modifiziert.

4.5.2 Kinetisches Modell und Populationsprofil C

Transiente Datensätze können quantitativ ausgewertet werden, wenn bei der Anpassung ein kinetisches Modell zugrunde gelegt wird, das die Dynamik der transienten Prozesse qualitativ beschreibt. Als Beispiel soll hier die Dynamik



verwendet werden, wobei $|1\rangle$ den elektronischen Grundzustand und $|2\rangle$, $|3\rangle$ angeregte elektronische Zustände bezeichnen. Dabei wird $|2\rangle$ durch Photoanregung populiert und relaxiert sequenziell über $|3\rangle$ zurück in den Grundzustand $|1\rangle$. Die zeitabhängigen Populationen $N^{(i)}$ der elektronischen Zustände $|i\rangle$ können in einem Differentialgleichungs–System

$$\frac{dN^{(1)}}{dt} = -N^{(1)} \exp\left[-\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2\right] + k_2 N^{(3)} \quad (16)$$

$$\frac{dN^{(2)}}{dt} = N^{(1)} \exp\left[-\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2\right] - k_1 N^{(2)} \quad (17)$$

$$\frac{dN^{(3)}}{dt} = k_1 N^{(2)} - k_2 N^{(3)} \quad (18)$$

dargestellt werden, wobei in dem Exponentialterm⁴ das zeitliche Profil des Anregungspulses enthalten ist. Das Gleichungssystem kann numerisch gelöst werden und durch Einsetzen der (abgeschätzten) Startwerte der Anpassungsparameter \mathbf{p}_0 (der Vektor enthält die Ratenkonstanten k_i sowie den Korrekturwert der zeitlichen Pump–Probe–Überlappung t_0) lassen sich die Populationen der beteiligten (nc) Zustände als Funktion der Zeit ausdrücken. Die entsprechenden Werte an den nt Pump–Probe–Verzögerungszeiten werden als Spaltenvektor für jeden der nc Zustände in die Matrix \mathbf{C} (Populationsprofil) geschrieben.

Nachdem ein kinetisches Modell aufgestellt und das nichtlineare Gleichungssystem gelöst wurde, soll im folgenden Abschnitt auf die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten eingegangen werden. Die globale Anpassung lässt sich in zwei Abschnitte teilen: eine lineare Anpassung (Berechnung der Matrix \mathbf{A}) sowie einen nicht-linearen Schritt (Anpassung der Kinetikparameter).

4.5.3 Berechnung der Matrix \mathbf{A} : lineare Anpassung

Nachdem das Populationsprofil mit den Startwerten für die Anpassungsparameter (k_i und t_0) berechnet wurde, lässt sich die Matrix \mathbf{A} direkt durch lineare Anpassung berechnen und somit die PE–Spektren der beteiligten Zustände darstellen. Unter der Annahme einer verschwindenden Residuenmatrix⁵ ergibt sich aus Gleichung 14:

$$\mathbf{A} = \mathbf{C}^+ \mathbf{Y} \quad (19)$$

Dabei ist \mathbf{C}^+ die Pseudoinverse⁶ der Matrix \mathbf{C} und kann indirekt über die Transponierte \mathbf{C}^T berechnet werden:

$$\mathbf{C}^+ = (\mathbf{C}^T \mathbf{C})^{-1} \mathbf{C}^T \quad (20)$$

Mit der Kenntnis der Matrizen \mathbf{Y} , \mathbf{C} und \mathbf{A} ist es möglich, eine quantitative Aussage über die Genauigkeit der angenommenen Anpassungsparameter zu treffen. Dies ist über die Residuenmatrix

$$\mathbf{R} = \mathbf{Y} - \mathbf{C}\mathbf{A} \quad (21)$$

möglich.

⁴ Die Gauß–Kurve spiegelt die Autokorrelations–Funktion des Anregungspulses wider, sodass für die Pulsbreite des Anregungspulses $\text{FWHM} = \frac{2\sqrt{2\ln 2}}{\sqrt{2}}\sigma$ gilt.

⁵ Dabei handelt es sich hauptsächlich um statistisches Rauschen sowie spektrale Komponenten, die aus unzureichend angepassten Parametern resultieren.

⁶ Da Matrix \mathbf{C} nicht–quadratisch ist, ist eine direkte Berechnung der Inversen \mathbf{C}^{-1} nicht möglich.

4.5.4 Nicht–lineare Anpassung der Kinetikparameter (k_i, t_0)

Das Ziel der Anpassung ist es, die nicht–linearen⁷ Parameter im Vektor $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_{np})$, d. h. die Ratenkonstanten k_i des kinetischen Modells sowie t_0 so zu verändern, dass die Summe über alle quadrierten Einträge der Residuenmatrix

$$ssq = \sum_{i=1}^{nt} \sum_{j=1}^{n\lambda} r_{i,j}^2 \quad (22)$$

minimal wird. Zur Anpassung wird in diesem Fall eine nicht–lineare Regressionsmethode basierend auf dem Newton–Gauß–Levenberg/Marquart (NGL/M)–Algorithmus verwendet [49–51]. Der NGL/M–Algorithmus lässt sich in zwei Schritte einteilen: das Newton–Gauß–Verfahren, das in den meisten Fällen zu einer schnellen Konvergenz bei der Anpassung führt und die Marquardt–Modifikation, die im Fall schlecht gewählter Startparameter den Algorithmus stabilisiert.

Newton–Gauß–Verfahren

Bevor auf das Newton–Gauß–Verfahren im Detail eingegangen wird, sollen die bisher durchgeführten Schritte bis zur nicht–linearen Regression kurz zusammengefasst werden:

1. Abschätzung der nicht–linearen Startparameter (\mathbf{p}_0).
2. Berechnung des Populationsprofils \mathbf{C} durch Einsetzen dieser Parameter in die Lösungen der Differentialgleichungen.
3. Berechnung der Matrix \mathbf{A} (Photoelektronen–Spektren der beteiligten Zustände).
4. Berechnung der Residuenmatrix \mathbf{R} sowie deren ssq .

Mithilfe des Newton–Gauß–Verfahrens soll \mathbf{R} bzw. ssq minimiert werden, indem die Anpassungsparameter optimiert werden. Dies wird iterativ durch gezielte Variation von \mathbf{p}_0 erreicht. Ein iteratives Vorgehen ist notwendig, da die Newton–Gauß–Methode auf Näherungen basiert, auf die im Folgenden eingegangen wird.

Aus Gleichung 19 und 21 ergibt sich für die Residuenmatrix \mathbf{R} mit den Anpassungsparametern \mathbf{p} ein Ausdruck, bei dem $\mathbf{R}(\mathbf{p})$ als Funktion von \mathbf{C} geschrieben werden kann, wobei diese Matrix ebenfalls von den nicht–linearen Parametern \mathbf{p} abhängt:

$$\mathbf{R}(\mathbf{p}) = \mathbf{Y} - \mathbf{C}\mathbf{C}^+\mathbf{Y} \quad (23)$$

⁷ Es handelt sich um eine nicht–lineare Anpassung, da die Abhängigkeit der Residuenmatrix \mathbf{R} von den Anpassungsparametern \mathbf{p} nicht–linear ist.

Mit den (abgeschätzten) Startwerten der Anpassungsparameter (\mathbf{p}_0) kann \mathbf{R} um \mathbf{p}_0 in einer Taylor-Reihe entwickelt werden, indem die Anpassungsparameter um einen kleinen Betrag $\Delta\mathbf{p} = (\Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_{np})$ verändert werden. Wird nur die erste Ableitung von \mathbf{R} nach p_i betrachtet, ergibt sich der lineare Ausdruck

$$\mathbf{R}(\mathbf{p}_0 + \Delta\mathbf{p}) \approx \mathbf{R}(\mathbf{p}_0) + \frac{\partial\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\partial p_1}\Delta p_1 + \frac{\partial\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\partial p_2}\Delta p_2 + \dots + \frac{\partial\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\partial p_{np}}\Delta p_{np} \quad (24)$$

der eine Näherung darstellt. Die Berücksichtigung höherer Terme würde die noch folgenden Rechenschritte unverhältnismäßig erschweren. Das Ziel des Newton-Gauß-Verfahrens ist es, die Anpassungsparameter zu finden, durch die die Residuenmatrix minimal wird ($\mathbf{R}(\mathbf{p}_0 + \Delta\mathbf{p}) \rightarrow \mathbf{0}$). Wird in Gleichung 24 $\mathbf{R}(\mathbf{p}_0 + \Delta\mathbf{p})$ gleich Null gesetzt und umgeformt ergibt sich:

$$\mathbf{R}(\mathbf{p}_0) \approx -\frac{\partial\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\partial p_1}\Delta p_1 - \frac{\partial\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\partial p_2}\Delta p_2 - \dots - \frac{\partial\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\partial p_{np}}\Delta p_{np} \quad (25)$$

Während sich $\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)$ nach Gleichung 23 direkt berechnen lässt, ist dies für die partiellen Ableitungen $\frac{\partial\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\partial p_i}$ nur über eine weitere Näherung, der Finite-Differenzen-Methode, möglich:

$$\frac{\partial\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\partial p_i} \approx \frac{\mathbf{R}(\mathbf{p}_0 + \Delta) - \mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\Delta} \quad (26)$$

Dazu wird \mathbf{p}_0 infinitesimal um Δ verändert⁸ und die Residuenmatrix $\mathbf{R}(\mathbf{p}_0 + \Delta)$ berechnet. Die Subtraktion der unmodifizierten Matrix $\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)$ und Division durch Δ entspricht im zweidimensionalen Fall der Berechnung einer Tangenten.

Somit sind alle Informationen vorhanden, um den Vektor $\Delta\mathbf{p} = (\Delta p_1, \Delta p_2, \dots, \Delta p_{np})$, d.h. die Veränderungen der Anpassungsparameter \mathbf{p} , in diesem Optimierungsschritt zu berechnen. Da es sich bei Gleichung 25 jedoch nicht um ein einzelnes Matrix-Vektor-Produkt handelt, müssen die Matrizen der Residuen $\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)$ und der partiellen Ableitungen $\frac{\partial\mathbf{R}(\mathbf{p}_0)}{\partial p_i}$ zuvor vektorisiert⁹ werden. Anschließend können die vektorisierten Matrizen der partiellen Ableitungen in eine einzelne Matrix (Jacobi-Matrix \mathbf{J}) zusammengefasst werden (siehe Abbildung 19). Aus dem Matrix-Vektor-Produkt

$$\mathbf{r}(\mathbf{p}_0) = -\mathbf{J}\Delta\mathbf{p} \quad (27)$$

kann durch Umformen $\Delta\mathbf{p}$ berechnet werden, wobei mit $\mathbf{J}^+ = (\mathbf{J}^T\mathbf{J})^{-1}\mathbf{J}^T$ gilt:

$$\Delta\mathbf{p} = -\mathbf{J}^+\mathbf{r}(\mathbf{p}_0) \quad (28)$$

⁸ Die Schrittweite Δ entspricht einem Vektor, der an i -ter Position ein Element besitzt, das relativ zu p_i in der Größenordnung von $\frac{p_i}{1000}$ oder $\frac{p_i}{100}$ gewählt wird. Alle anderen Einträge werden auf Null gesetzt.

⁹ Vektorisieren bedeutet, aus den Spalten einer Matrix einen Vektor zu erzeugen, indem alle Spalten der Matrix untereinander geschrieben werden.

$$\begin{array}{c}
 \mathbf{R}(\mathbf{p}_0) \\
 \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] \times \Delta p_1 - \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] \times \Delta p_2 - \dots - \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] \times \Delta p_{np} \\
 \\
 \downarrow \text{Vektorisierung} \\
 \mathbf{r}(\mathbf{p}_0) \\
 \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] \times \Delta p_1 - \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] \times \Delta p_2 - \dots - \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] \times \Delta p_{np} \\
 \\
 \downarrow \text{Aufbau der Jacobi-Matrix} \\
 \mathbf{r}(\mathbf{p}_0) \\
 \left[\begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c|c|c|c} \hline & & & \\ \hline & \mathbf{J} & & \\ \hline & & \dots & \\ \hline & & & \end{array} \right] \times \left[\begin{array}{c} \Delta \mathbf{p} \\ \\ \\ \end{array} \right]_{np}
 \end{array}$$

Abbildung 19: Vektorisierung von Gleichung 25 und Aufbau der Jacobi-Matrix. Die Abbildung wurde aus [48] entnommen und leicht modifiziert.

Da bei der Newton-Gauß-Methode Näherungen wie die abgebrochene Taylor-Entwicklung sowie die Finite-Differenzen-Methode verwendet wurden, können die berechneten Änderungen $\Delta \mathbf{p}$ der Anpassungsparameter nicht exakt sein. Daher ist eine iterative Optimierung (beginnend bei der Berechnung von \mathbf{C}) notwendig, bis sich in aufeinanderfolgenden Iterationen $\mathbf{R}(\mathbf{p})$ bzw. ssq nur noch minimal¹⁰ ändern ($ssq_{\text{alt}} \approx ssq_{\text{neu}}$).

Marquardt-Modifikation

In den meisten Fällen konvergiert das Newton-Gauß-Verfahren schnell. Werden jedoch ungenaue Startwerte für die Anpassungsparameter gewählt, stellt die Taylor-Reihenentwicklung und die Linearisierung (Abbruch der Reihe nach den linearen Termen) kei-

¹⁰ Übliche Grenzwerte für die relativen Änderungen sind 10^{-4} oder 10^{-5} .

ne sinnvolle Näherung mehr dar. Dies führt in vielen Fällen zu Konvergenzproblemen und somit einem Zusammenbrechen des Algorithmus. Daher wird eine Modifikation verwendet, die auf Marquardt [50] und Levenberg [51] zurückgeht. Bei der Berechnung der Anpassungsparameter-Änderungen $\Delta \mathbf{p}$ wird ein bestimmter Wert, der Marquardt-Parameter mp , zu den Diagonalelementen der Hesse-Matrix ($\mathbf{H} = \mathbf{J}^T \mathbf{J}$) addiert, sodass sich als modifizierte Gleichung 28

$$\Delta \mathbf{p} = -(\mathbf{H} + mp \times \mathbf{I})^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{r}(\mathbf{p}_0) \quad (29)$$

ergibt, wobei \mathbf{I} die Einheitsmatrix darstellt. Bei jedem Iterationsschritt in die gewünschte Richtung ($ssq_{\text{neu}} < ssq_{\text{alt}}$) wird der Wert für mp verringert, bis im Konvergenzfall Gleichung 29 in 28 übergeht.

Standardabweichungen der Anpassungsparameter

Ein Vorteil des NGL/M-Algorithmus ist die Möglichkeit zur direkten Berechnung statistischer Fehler der nicht-linearen Anpassungsparameter. Die inverse Hesse-Matrix \mathbf{H}^{-1} entspricht der Kovarianzmatrix, sodass die Varianzen von \mathbf{p} direkt aus den Diagonalelementen abgelesen werden können. Somit ergeben sich die Standardabweichungen σ_i der Parameter p_i gemäß

$$\sigma_i = \sigma_Y \sqrt{h_i^{-1}} \quad (30)$$

mit h_i^{-1} , dem i -ten Diagonalelement der inversen Hesse-Matrix und σ_Y , der Standardabweichung der Residuenmatrix \mathbf{R} :

$$\sigma_Y = \sqrt{\frac{ssq}{nt \cdot n\lambda - (n\lambda \cdot nc + np)}} \quad (31)$$

4.5.5 Graphische Darstellung der Ergebnisse

Als Testsystem für die globale Anpassung wurde ein Datensatz zeitaufgelöster Pump-Probe-Spektren von C_{60}^- verwendet. In Abbildung 20 sind die experimentell ermittelten Daten (Matrix \mathbf{Y}) als perspektivisches 3-D-Diagramm dargestellt. Da es sich hierbei um Differenzspektren handelt, entsprechen die Peaks den transienten Populationsänderungen der angeregten elektronischen Zustände. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich diese Änderungen durch zwei unterschiedliche Dynamiken beschreiben lassen: einen langsam abklingenden Bereich, dessen Maximum zu höheren Verzögerungszeiten verschoben ist, sowie einer schnellen Komponente, die sich über einen großen Bindungsenergiebereich des Spektrums erstreckt. Daher wurde ein kinetisches Modell angenommen, das schematisch in Abbildung 21 dargestellt ist. Aus dem Grundzustand $|1\rangle$ wird durch Photoanregung

der elektronische Zustand $|2\rangle$ populiert, der sequenziell über einen tiefer liegenden elektronischen Zustand $|3\rangle$ zurück in den Grundzustand relaxiert: $|1\rangle \xrightarrow{h\nu} |2\rangle \rightarrow |3\rangle \rightarrow |1\rangle$. Die globale Anpassung wurde, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben, durchgeführt. Die graphische Darstellung der Ergebnisse wurde entweder direkt in Mathematica durchgeführt (Darstellungen der Matrizen \mathbf{Y} , Abbildung 20, \mathbf{CA} , Abbildung 22 sowie \mathbf{R} , Abbildung 24), oder die Daten wurden exportiert und mit Origin dargestellt: Populationsprofile aus Matrix \mathbf{C} (Abbildung 23, oben) oder PE-Spektren der elektronischen Zustände aus Matrix \mathbf{A} (Abbildung 23, unten). In Abbildung 22 ist das Ergebnis der globalen Anpassung graphisch dargestellt. Diese Darstellungsweise vermittelt einen sehr guten Eindruck über die zeitabhängigen Änderungen der Populationen angeregter Zustände. Die zugrundeliegende Matrix \mathbf{CA} ist das Produkt der beiden Matrizen \mathbf{C} und \mathbf{A} , die in Abbildung 23 visualisiert werden. Die Spalten der Matrix \mathbf{C} spiegeln die zeitliche Populationsänderung der angeregten elektronischen Zustände bei den Pump-Probe-Verzögerungszeiten wider. Abbildung 23 (unten) zeigt die Zeilenvektoren der Matrix \mathbf{A} . Diese entsprechen den Photoelektronenspektren der beiden angeregten elektronischen Zustände $|2\rangle$ (rot) und $|3\rangle$ (schwarz). Die Residuenmatrix \mathbf{R} (Abbildung 24) spiegelt die Abweichungen der globalen Anpassung (Matrix \mathbf{AC}) von den experimentellen Daten (Matrix \mathbf{Y}) wider. Werden die transienten Spektren vollständig durch das kinetische Modell beschrieben, besteht \mathbf{R} ausschließlich aus statistischem Rauschen.

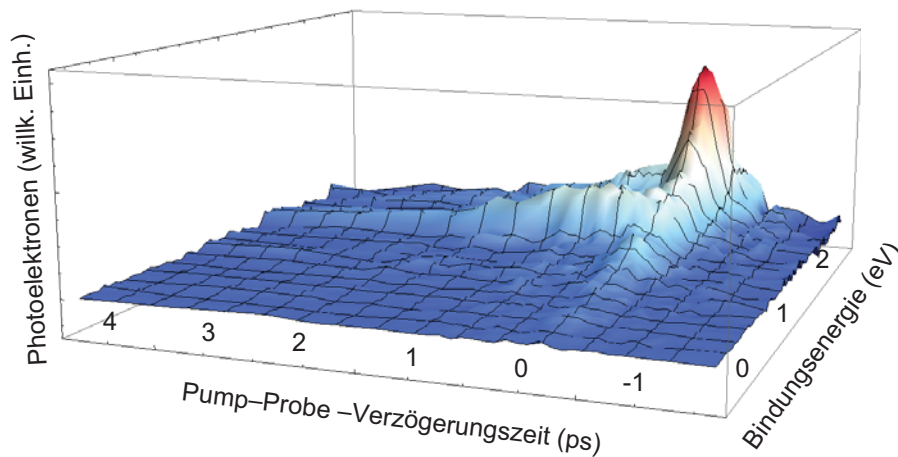


Abbildung 20: 3-D-Darstellung experimentell bestimmter PE-Spektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten (Matrix \mathbf{Y}) eines C_{60}^- -Datensatzes.

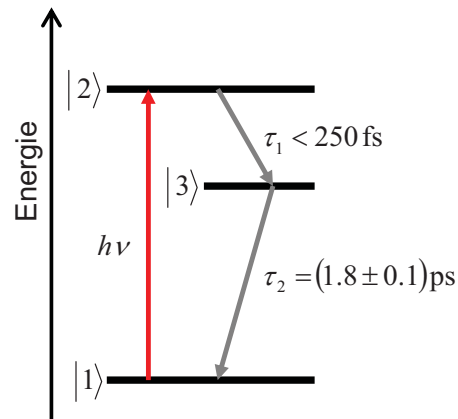


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines 3-Niveau-Systems zur Beschreibung des verwendeten kinetischen Modells mit den Lebenszeiten der angeregten Zustände $\tau_{1,2}$ bzw. den Raten $k_{1,2} = 1/\tau_{1,2}$ der strahlungslosen Relaxationsprozesse (graue Pfeile) nach Photoanregung (roter Pfeil).

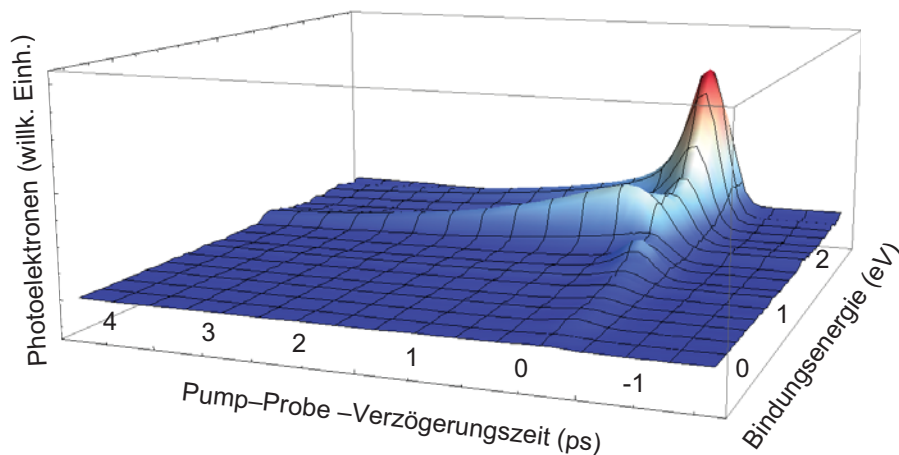


Abbildung 22: 3-D-Darstellung der Matrix **CA**: Ergebnis der globalen Anpassung an die experimentellen Daten (Matrix **Y**, siehe Abbildung 20).

4.5.6 Diskussion und Interpretation

Nachdem im letzten Abschnitt auf die graphische Darstellung der Ergebnisse aus der globalen Anpassung eingegangen wurde, sollen in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Pump-Probe-Messungen an C_{60}^- kurz diskutiert und interpretiert werden. Zur Photoanregung wurden Pulse der Fundamentalwellenlänge (775 nm, 1.6 eV) verwendet. Die Population des anfänglich angeregten elektronischen Zustands $|2\rangle$ wurde durch einen Probe-Puls (388 nm, 3.2 eV) abgefragt, der zeitlich verzögert zu dem Anregungspuls eingestrahlt wur-

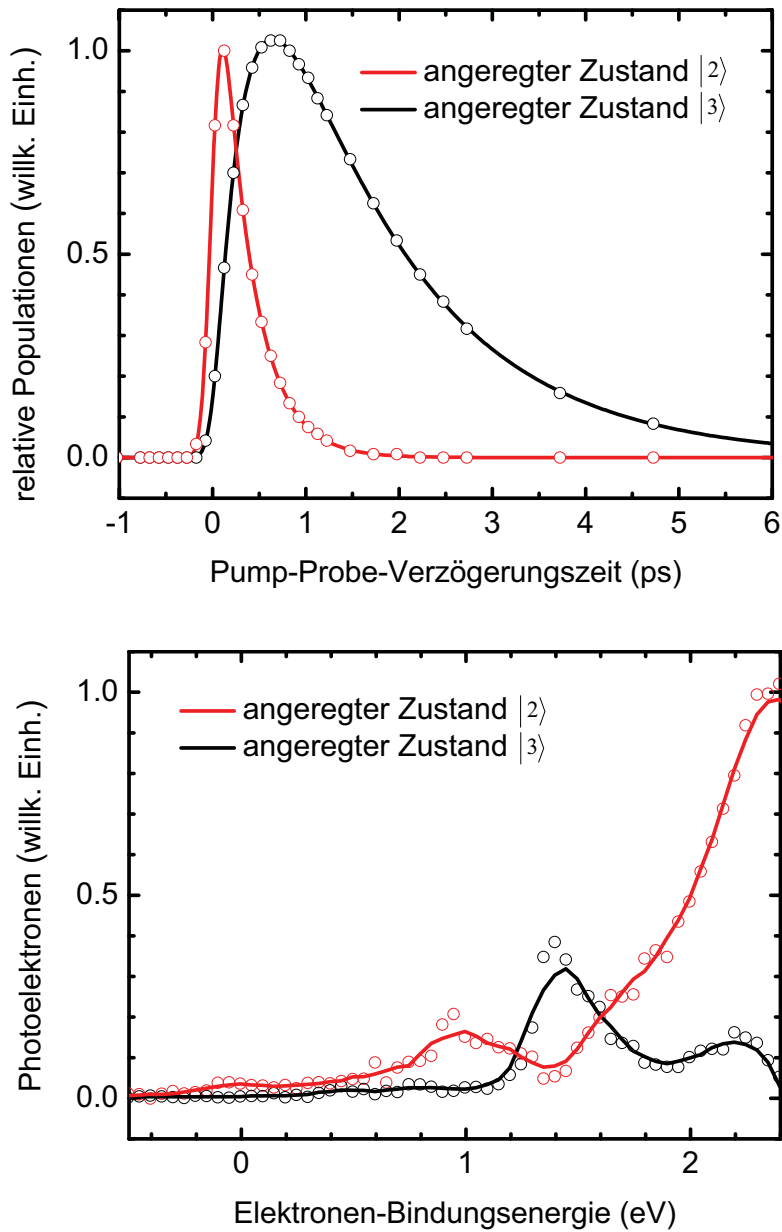


Abbildung 23: Darstellung der Matrix **C** (Populationsprofile, oben) und Matrix **A** (Photoelektronenspektren, unten): photoangeregter Zustand $|2\rangle$ (rot) und energetisch tiefer liegender elektronischer Zustand $|3\rangle$ (schwarz). Im oberen Diagramm spiegeln die durchgezogenen Linien die Kinetiken (Lösung des Differentialgleichungs-Systems) der angeregten Zustände wider, während die offenen Kreise den Einträgen der Matrix **C** bei den jeweiligen Pump-Probe-Verzögerungszeiten entsprechen.

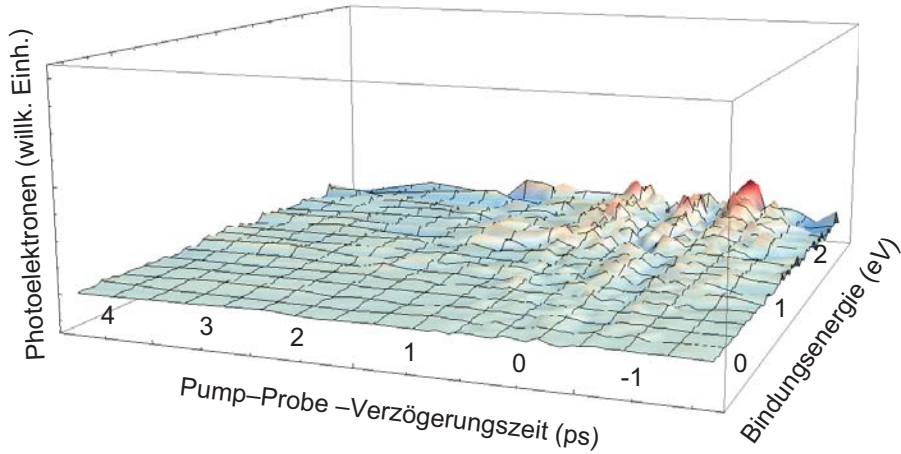


Abbildung 24: 3-D-Darstellung der Residuenmatrix \mathbf{R} : Abweichungen der experimentellen Daten (Matrix \mathbf{Y} , Abbildung 20) von der globalen Anpassung (Matrix \mathbf{CA} , Abbildung 22).

de (Pump-Probe-Verzögerungszeit). Um höhere Photonendichten zu erreichen, wurden beide Strahlengänge schwach fokussiert.

Als kinetisches Modell (siehe Abbildung 21) wurde ein 3-Niveau-System angenommen, in dem nach Photoanregung aus dem Grundzustand $|1\rangle$ ein sequenzieller Zerfall des angeregten elektronischen Zustands $|2\rangle$ über einen tiefer liegenden elektronischen Zustand $|3\rangle$ zurück in den Grundzustand erfolgt. Dieses Modell wurde in den Algorithmus der globalen Anpassung implementiert und an den experimentellen Datensatz angepasst. Aufgrund der endlichen Breite des Anregungspulses und der Zeitauflösung der Messungen konnte für die Lebenszeit des Zustands $|2\rangle$ nur eine obere Grenze von $\tau_1 < 250$ fs angegeben werden. Wie in den Darstellungen der experimentellen Daten (Abbildung 20) und der globalen Anpassung (Abbildung 22) zu erkennen ist, baut sich die Population des Zustands $|3\rangle$ mit dieser Zeitkonstante auf, infolgedessen das Maximum erst nach dem nominalen Zeitnullpunkt erreicht wird. Die anschließende Relaxation zurück in den Grundzustand wurde auf $\tau_2 = (1.8 \pm 0.1)$ ps ermittelt. Aus früheren Messungen von Ehrler *et al.* [5] wurde nach Photoanregung bei 1.6 eV eine Zeitkonstante für die Lebensdauer des angeregten Zustands von $\tau = (2.2 \pm 0.2)$ ps angegeben, die durch Integration eines Teils der Spektren erhalten wurde. Bei den hier vorgestellten Messungen konnte das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erheblich verbessert werden. Zusammen mit der Anpassung an den kompletten Datensatz war es somit möglich, zum einen einen weiteren elektronischen Zustand $|2\rangle$ aufzulösen und dessen Ratenkonstante zu ermitteln, sowie zum anderen die Lebensdauer des bereits bekannten Zustands $|3\rangle$ mit einer höheren Genauigkeit zu bestimmen.

4.5.7 Vorteile der globalen Anpassung

Im letzten Abschnitt wurden die mathematischen Grundlagen der globalen Anpassung erläutert und die Ergebnisse graphisch dargestellt. Als Testsystem wurde ein experimenteller Datensatz zeitaufgelöster Pump–Probe–Spektren von C_{60}^- verwendet. Gegenüber der in Abschnitt 4.4 vorgestellten Auswertung transienter Daten ergeben sich mit dieser neuen Methode zahlreiche Vorteile, auf die im Folgenden eingegangen werden soll.

Wie der Name „global“ bereits andeutet, werden alle gemessenen Datenpunkte bei der Anpassung berücksichtigt, anstatt nur einen Bereich der Spektren zu integrieren, um kinetische Informationen zu erhalten. Ist an einem Relaxationsprozess mehr als ein angeregter Zustand beteiligt, der mit einem transienten PE–Spektrum zum Gesamtspektrum beiträgt, kommt es oft zur Überlagerung transienter Peaks mit unterschiedlichen Dynamiken. Die Bestimmung der Zeitkonstante(n) anhand eines kinetischen Modells ist somit fehlerbehaftet bzw. die integrierten transienten Intensitäten dieses Bereichs können durch das zugrundeliegende Modell nicht vollständig beschrieben werden. Durch die globale Anpassung wird das kinetische Modell an alle transienten Bestandteile des Spektrums gleichzeitig angepasst. Dadurch ist nicht nur eine Entfaltung der spektralen Komponenten aller beteiligter Zustände möglich (Matrix **A**), sondern auch eine eindeutige Zuordnung der Populationsänderungen der angeregten elektronischen Zustände (Matrix **C**). Somit können auch die Zeitkonstanten der im Relaxationsprozess beteiligten Zustände präziser bestimmt werden.

Neben einer weniger fehlerbehafteten Ermittlung der Anpassungsparameter bietet vor allem die graphische Darstellung der aus der globalen Anpassung erhaltenen Matrizen **CA**, **C**, **A** und **R** einen enormen Informationsgewinn. Aus Matrix **CA** kann sehr anschaulich das an die experimentellen Daten **Y** angepasste kinetische Modell visualisiert werden. Die Spaltenvektoren der Matrix **C** können zweidimensional dargestellt werden und repräsentieren die Relaxations–Kinetiken der angeregten Zustände, basierend auf den präziser bestimmten Anpassungsparametern. Die graphische Darstellung der Zeilenvektoren von Matrix **A** bietet die Möglichkeit, die elektronische Struktur angeregter Zustände genauer zu interpretieren. In zeitaufgelösten Pump–Probe–Photoelektronenspektren sind die Dynamiken der transienten Peaks häufig überlagert, sodass (durch die übliche Auswertung) die Interpretation bzw. eine Entfaltung der Spektren erschwert wird. Durch die globale Anpassung können die Beiträge der angeregten Zustände zum PE–Spektrum jedoch direkt aus der Matrix **A** ausgelesen werden. Durch den Vergleich des angepassten kinetischen Modells **CA** an die experimentellen Daten **Y** kann die Residuenmatrix **R** ermittelt werden. Die Summe der quadrierten Elemente (*ssq*) ist nicht nur das Maß, um

den Fortschritt der Algorithmus-Iterationen zu verfolgen, sondern auch ein Indikator, ob das gewählte kinetische Modell zur Beschreibung der transienten Spektren ausreichend ist. Ein zutreffendes kinetisches Modell liegt vor, wenn in der graphischen Darstellung von \mathbf{R} keine transienten Bereiche mehr erkennbar sind und die Matrix als statistisches Rauschen interpretiert werden kann.

Der im Rahmen dieser Dissertation implementierte und erprobte Algorithmus zur globalen Anpassung dreidimensionaler Datensätze bietet somit erhebliche Verbesserungen bei der Interpretation transienter PE-Spektren. Diese Methode fand z. B. bei der Auswertung der Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ (Kapitel 6) sowie der höheren Fulleren-Dianionen C_n^{2-} (Kapitel 7) Anwendung. Leider lassen sich nicht alle Datensätze mit der globalen Anpassung analysieren. Der Grund dafür kann u. a. darin liegen, dass nach Photoanregung im Relaxationsprozess die Gesamtpopulation (Grundzustand und alle angeregten Zustände) nicht konstant bleibt. Dies ist bei der Elektronen-Tunnelemission aus angeregten Zuständen (Abschnitt 6.1) oder bei der Dissoziation in zwei geladene Fragmente (Kapitel 5) der Fall.

5 Hexabromoiridat(IV)–Dianion: $[\text{IrBr}_6]^{2-}$

5.1 Einleitung

$[\text{IrBr}_6]^{2-}$ ist ein kleines, zweifach geladenes, anorganisches Anion, das in der Gasphase stabil ist, d.h. bei dem kein spontaner Elektronenverlust beobachtet wird. In der Gruppe um L.–S. Wang wurden mit ns–Photoelektronenspektroskopie die Dianionen $[\text{ML}_6]^{2-}$ mit $\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Re}$ und Os sowie $\text{L} = \text{Br}$ und Cl untersucht [11]. Es konnte gezeigt werden, dass diese Dianionen auf einer Zeitskala des Experiments (100 ms) stabil sind und trotz der zwei Überschusselektronen eine positive zweite adiabatische Elektronenaffinität ($\text{AEA}_2 > 0$) aufweisen. Für $[\text{ML}_6]^{2-}$ wurde ein Photoelektronenspektrum bei einer Photonenenergie von 4.66 eV ($h\nu = 266 \text{ nm}$) aufgenommen und ein Wert von $\text{AEA}_2 = (0.96 \pm 0.06) \text{ eV}$ ermittelt sowie die Höhe der RCB auf $\leq 2 \text{ eV}$ abgeschätzt. Die Stabilität bzgl. spontanen Elektronenverlusts konnte somit eindeutig nachgewiesen werden. In den ns–PE–Spektren (siehe Abbildung 25) wurden bei höheren Bindungsenergien ($> 3 \text{ eV}$) zwei weitere Übergänge beobachtet, die den Feinstrukturkomponenten des atomaren Broms zugeordnet werden konnten. Die ns–Photoelektronenspektroskopie bietet jedoch nicht die Möglichkeit, zufriedenstellende Aussagen über die Fragmentationsstabilität und die zugrunde liegenden Mechanismen treffen zu können. Es konnte lediglich beobachtet werden, dass sich im Laufe der Photoelektronenspektroskopie–Messungen Bromid–Ionen bilden können. Somit wäre es von großem Interesse zu klären, welche Dissoziationskanäle nach Photoanregung zur Stabilisierung des Systems führten und mit welcher Dynamik diese Prozesse abliefen.

Der erste Teil dieser Fragestellung wurde in dieser Arbeitsgruppe von Friedrich *et al.* durch Photodissoziationsmessungen an $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ mit durchstimmbaren Laserquellen untersucht [12]. Ein Gasphasen–Photodissoziationsspektrum wurde im sichtbaren und nahen Infrarot–Bereich zwischen 1.5 und 2.9 eV (830 bzw. 430 nm) mit einem OPO– (engl. *optical parametric oscillator*) System bzw. einem Farbstofflaser aufgenommen und ist in Abbildung 26 im Vergleich zu dem Absorptionsspektrum in wässriger Lösung dargestellt. Für

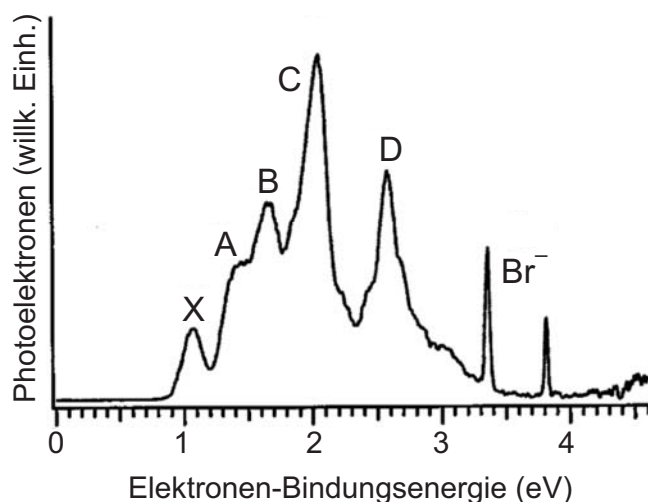


Abbildung 25: ns-Photoelektronenspektrum von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ bei einer Photonenenergie von 266 nm ($h\nu = 4.66$ eV). Der Peak X kennzeichnet den Übergang in den Grundzustand des Anions, während A–D Elektronendetachment-Prozessen in angeregte Monoanionen-Zustände zugeordnet werden können [11]. Die schmalere, mit Br^- gekennzeichneten Signale, sind Feinstruktur-Komponenten des atomaren Broms.

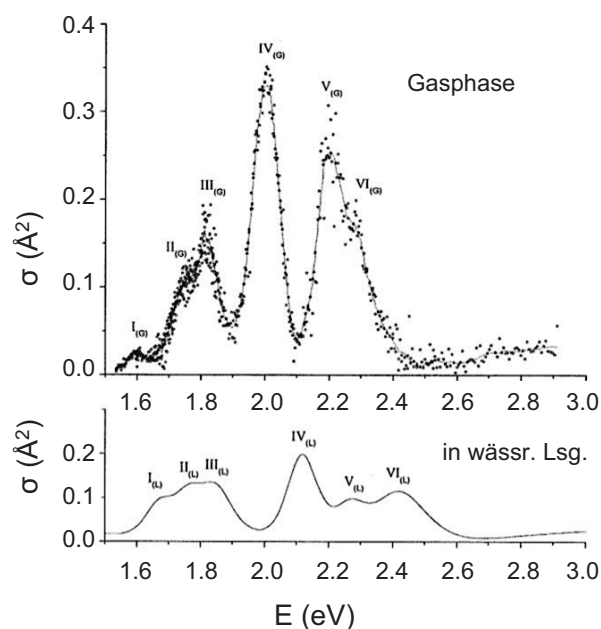


Abbildung 26: Photodissoziations- und Absorptionsspektren von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ in der Gasphase im Vergleich zum Absorptionsspektrum in wässriger Lösung [12].

alle Peaks des Gasphasen–Photodissoziationsspektrums konnte eine Rotverschiebung von maximal 150 meV gegenüber dem Absorptionsspektrum in wässriger Lösung beobachtet werden. Nach Photoanregung des $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ mit $h\nu = 1.8 \text{ eV}$ wurde das Fragmentationsverhalten massenspektrometrisch untersucht. Als Hauptprodukte wurden $[\text{IrBr}_5]^-$, $[\text{IrBr}_4]^-$ und Br^- gefunden, wobei das Verhältnis dieser Zerfallskanäle von der Anregungsenergie und der Laserintensität abhängt. Zudem wurde ein Wert für die innere Barrierenhöhe für den Zerfall $[\text{IrBr}_6]^{2-} \xrightarrow{h\nu} [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^-$ ermittelt, indem in Abhängigkeit von der Photonenenergie der Anteil der Ionen bestimmt wurde, die genügend Energie besitzen, um über die Barriere zu dissoziieren. Aus den Ergebnissen wurde mit statistischer Ratentheorie die innere Barrierenhöhe auf $(1.6 \pm 0.2) \text{ eV}$ bestimmt.

5.2 Zeitaufgelöste

Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie

Die Ergebnisse der Photodissoziations–Messungen von Friedrich *et al.* boten einen ausführlichen Überblick über die verschiedenen Zerfallskanäle des $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ nach Photoanregung im sichtbaren Bereich, ließen allerdings keine quantitativen Aussagen über die zeitliche Dynamik dieser Prozesse zu. Im Rahmen der hier vorgestellten Dissertation sollen darauf aufbauend die offenen Fragen zur Dynamik des Zerfalls $[\text{IrBr}_6]^{2-} \xrightarrow{h\nu} [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^-$ geklärt werden. Die zeitaufgelöste Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie ist hervorragend dazu geeignet, den zugrunde liegenden Mechanismus eingehend zu untersuchen und zu verstehen.

5.2.1 Ergebnisse

In Abbildung 27 sind sowohl das Grundzustands–PE–Spektrum bei einer Photonenenergie von $h\nu = 4.8 \text{ eV}$ (blaue Linie) als auch Differenzspektren (30–fach vergrößert) bei ausgewählten Pump–Probe–Verzögerungszeiten gezeigt. Dazu wurden bei Pump–Probe–Verzögerungszeiten im Bereich von -5 bis $+195 \text{ ps}$ PE–Spektren aufgenommen, die farb-kodiert (rot–gelb–grün) in Abbildung 27 dargestellt sind. Bei den transienten Spektren handelt es sich um Differenzspektren, deren Intensitäten um das Grundzustandsdetachment (*probe-only*) korrigiert wurden, um transiente Populationen zu veranschaulichen. Bei negativer Verzögerungszeit (-5 ps , dunkelrote Linie) ist kein Unterschied zwischen den *pump-probe*– und den *probe-only*–Spektren zu sehen. Daher ist im Differenzspektrum eine nahezu waagerechte Linie zu erkennen. Durch die Einstrahlung des Probe–Pulses vor

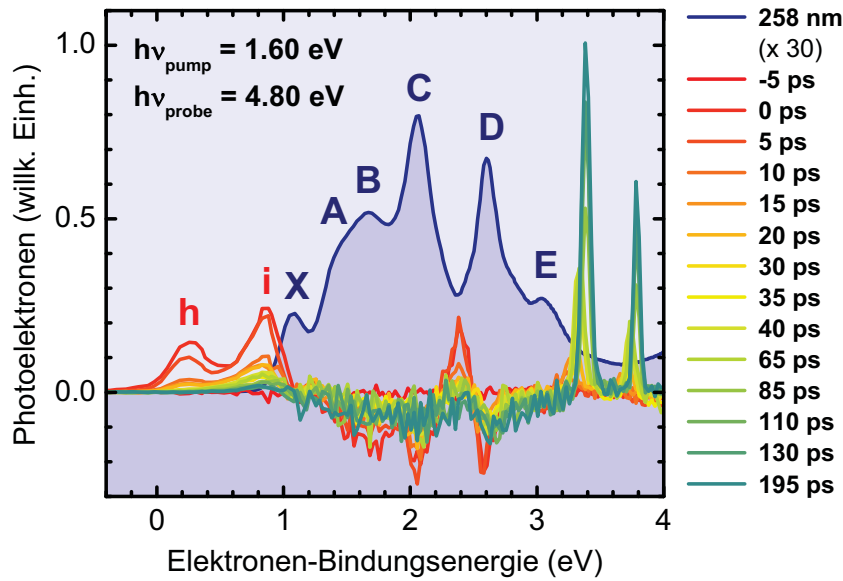


Abbildung 27: Zeitaufgelöste Differenz-PE-Spektren von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ nach Photoanregung bei $h\nu_{\text{pump}} = 1.6 \text{ eV}$ und einer Detachment-Photonenenergie von $h\nu_{\text{probe}} = 4.8 \text{ eV}$ (30-fach vergrößert). Im Vergleich dazu das Grundzustands-PE-Spektrum.

dem Pump-Puls wird kein angeregter elektronischer Zustand populiert, sodass es sich um ein reines Grundzustands-PE-Spektrum handelt. Die Fluktuationen der Spektren spiegeln das statistische Rauschen wider, das proportional zu dem des Grundzustands-detachments ist. Bei gleichzeitiger Einstrahlung beider Laserpulse (maximale zeitliche Überlappung) tauchen im Differenzspektrum zwei zusätzliche Signale (positive Intensität) bei Elektronenbindungsenergien $\text{EBE} < 1 \text{ eV}$, d.h. bei niedrigeren EBE als denen des Grundzustandsdetachments, auf. Gleichzeitig wird ein Ausbleichen des Signals (negative Intensität) über den gesamten Bereich des Grundzustands (X, A–E), sowie eine erhöhte Intensität bei $\text{EBE} = 2.3 \text{ eV}$ zwischen den Übergängen C und D beobachtet. Mit zunehmender Verzögerungszeit ist ein sukzessiver Zerfall der transienten Übergänge h und i erkennbar, während das Ausbleichen des Grundzustands auf der Zeitskala ($\sim 200 \text{ ps}$) an Intensität verliert. Ab einer Verzögerungszeit von $\sim 15 \text{ ps}$ sind erstmals zwei schwache Signale bei Bindungsenergien von $\text{EBE} = 3.2$ und 3.6 eV zu erkennen. Mit zunehmender Verzögerungszeit verschieben sich die Maxima zu höheren Bindungsenergien, während beide Peaks schmaler werden, an Intensität gewinnen und ab $+30 \text{ ps}$ das Differenzspektrum dominieren. Die Werte für die VDEs konvergieren schließlich (bei ca. $+100 \text{ ps}$) zu 3.4 und 3.8 eV . Zur gleichen Zeit sind die beiden Übergänge h und i nahezu vollständig zerfallen, wohingegen im Bereich von 1.0 bis 3.1 eV noch ein signifikantes Ausbleichen zu beobachten ist.

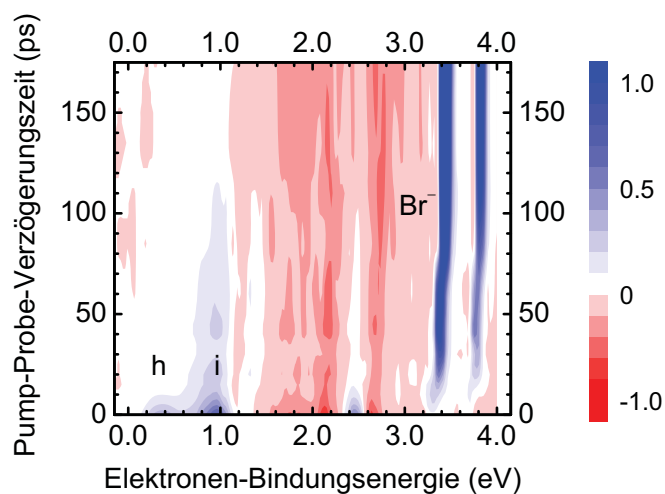


Abbildung 28: Konturdiagramm der transienten Intensitäten und des Grundzustandsausbleichens von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ nach Photoanregung bei $h\nu_{\text{pump}} = 1.6 \text{ eV}$ und Detachment mit $h\nu_{\text{probe}} = 4.8 \text{ eV}$.

Einen guten Überblick über die zeitliche Entwicklung der transienten Spektren bietet in Abbildung 28 ein zweidimensionales Konturdiagramm der Differenzspektren in Falschfarbkodierung: positive Intensitäten sind in Blau und negative in Rot dargestellt. Die transienten Intensitäten sind dort sowohl als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit als auch der Elektronenbindungsenergie dargestellt. Bei einer formalen Verzögerungszeit von 0 ps erscheinen zwei Peaks bei Bindungsenergien von $\text{EBE} = 0.24$ und 0.87 eV . Der Übergang bei niedrigerer Bindungsenergie (h) ist kurzlebiger als (i) und verschwindet nach einigen Pikosekunden, während der stärker gebundene Zustand (i) im Konturplot auch nach mehr als 100 ps Intensität besitzt. Außerdem lässt sich beobachten, dass im Bereich des Grundzustandsdetachment (zwischen $\text{EBE} = 1.2$ und 3.3 eV) Ausbleichen und transiente Beiträge mit positiver Intensität überlagert sind. Während das transiente Signal um 2.3 eV eine ähnliche zeitliche Dynamik wie (h) aufweist, ist das Ausbleichen (negative Intensitäten) über den gesamten Pump–Probe–Verzögerungsbereich sichtbar. Ab einer Verzögerungszeit von 100 ps ist allerdings keine signifikante Abnahme der Intensität mehr zu erkennen. Die beiden schmalen Signale weisen ab ca. 100 ps einen konstanten Wert für die VDE von 3.2 und 3.6 eV auf, während die Intensitäten der beiden Peaks weiter zunehmen und sich erst bei Pump–Probe–Verzögerungszeiten von über 200 ps einem konstanten Wert anzunähern scheinen.

5.2.2 Kinetisches Modell

Dynamik der angeregten elektronischen Zustände

Im vorigen Abschnitt wurden die Ergebnisse der zeitaufgelösten Pump–Probe–Messungen vorgestellt. In diesem Abschnitt sollen die zeitlichen Dynamiken der Transienten anhand kinetischer Modelle quantitativ ausgewertet werden, um die Lebensdauern der beteiligten elektronischen Zustände zu bestimmen.

In Abbildung 29 sind die integrierten Elektronenausbeuten im Bindungsenergiebereich von $\text{EBE} = 0.00$ bis 0.55 eV (a) sowie $\text{EBE} = 0.55$ bis 1.00 eV (b) als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit gezeigt. Die offenen Kreise stellen die Messwerte und die durchgezogene Linie eine Anpassung eines kinetischen Modells an die Datenpunkte dar. Für beide Transiente wurde ein kinetisches Modell angenommen, das die Relaxationsprozesse nach Photoanregung widerspiegelt. Das angenommene Modell ist als schematisches Energiediagramm in Abbildung 30 dargestellt. Nach Depopulation des Grundzustands und Population des angeregten elektronischen Zustands $|1\rangle$ mit dem Pump–Puls $h\nu_{\text{pump}}$ erfolgt eine Relaxation dieses angeregten Zustands in einen tiefer liegenden angeregten elektronischen Zustand $|2\rangle$ mit einer Relaxationsrate k_1 bzw. einer Lebensdauer des Zustands $|1\rangle$ von $\tau_1 = 1/k_1$. Der sich anschließende Zerfall von $|2\rangle$ in den schwingungsheißen Grundzustand $|3\rangle$ erfolgt durch IC mit einer Rate k_2 . Anhand dieses Modells kann ein Differentialgleichungssystem aufgestellt werden, das die Population aller beteiligter Zustände $|1\rangle$, $|2\rangle$ und $|3\rangle$ zu jedem Zeitpunkt exakt beschreibt. Zustand $|1\rangle$ besitzt zum Zeitpunkt $t = 0$ eine endliche Population

$$N^{|1\rangle}(t) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } t < 0 \\ N_0^{|1\rangle}, & \text{wenn } t = 0, \end{cases} \quad (32)$$

während $N^{|2\rangle}$ bei $t = 0$ noch unbesetzt ist: $N^{|2\rangle} = 0$ bei $t \leq 0$. Für Zeiten $t > 0$ können die zeitlichen Populationsänderungen der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ durch den sequenziellen Zerfall

$$\frac{dN^{|1\rangle}}{dt} = -\frac{1}{\tau_1}N^{|1\rangle} \quad (33)$$

$$\frac{dN^{|2\rangle}}{dt} = \frac{1}{\tau_1}N^{|1\rangle} - \frac{1}{\tau_2}N^{|2\rangle} \quad (34)$$

mit den jeweiligen Lebensdauern $\tau_i = 1/k_i$ beschrieben werden. Es ist zu beachten, dass sich im Differenzspektrum die transienten Intensitäten der beiden beteiligten angeregten Zustände überlappen, sodass es zu einer Superposition kommt. Daher sind in den beiden Bindungsenergie–Bereichen ($z \in \{a, b\}$), über die integriert wurde, transiente Beiträge des

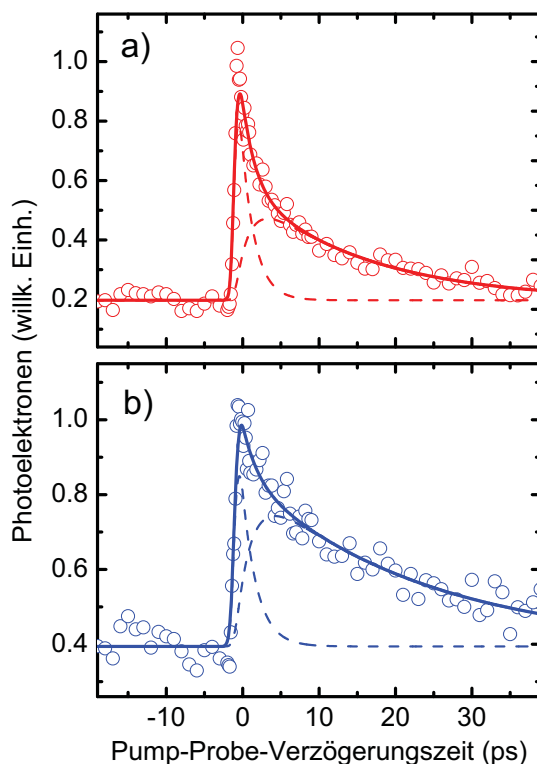


Abbildung 29: Integrierte transiente Intensität des Bindungsenergie-Bereichs $a = 0.00 - 0.55$ eV (rot) und $b = 0.55 - 1.00$ eV (blau) als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit. Die experimentellen Datenpunkte sind als offene Kreise, die Anpassung an das kinetische Modell als durchgezogene Linie und die Beiträge der beteiligten angeregten Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ als gestrichelte Linie dargestellt.

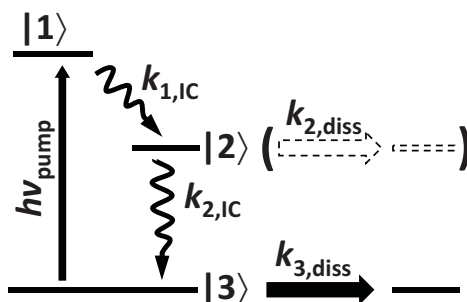


Abbildung 30: Kinetisches Modell zur Beschreibung der Relaxationsdynamik nach Photoanregung bei $h\nu_{\text{pump}}$ in $[\text{IrBr}_6]^{2-}$. Der Zerfall des populierten Zustands $|1\rangle$ erfolgt mit einer Rate k_1 über den tiefer liegenden Zustand $|2\rangle$ in den schwingungsheißen Grundzustand $|3\rangle$. Eine genaue Beschreibung der sich anschließenden Dissoziationsdynamik $k_{i,\text{diss}}$ erfolgt im Text.

jeweils anderen Zustands mit den entsprechenden Detachment–Wahrscheinlichkeiten $A_{1,z}$ und $A_{2,z}$ enthalten. Zudem muss die endliche experimentelle Zeitaufösung, die hauptsächlich durch das zeitliche Profil der Laserpulse bestimmt ist, berücksichtigt werden. Um die gemessene transiente Elektronenintensität $I^{(i)}(t)$ des Zustands $I^{(i)}$ exakt zu beschreiben, wird die zeitliche Entwicklung der Populationen $N^{(i)}(t)$ mit den entsprechenden Detachment–Wahrscheinlichkeiten A_i und einer Gaußkurve der Breite ω gefaltet, sodass

$$I^{(i)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[- \left(\frac{t-t'}{\omega} \right)^2 \right] \sum_{i=1,2} A_i N^{(i)}(t) dt' \quad (35)$$

gilt. Die Anpassung dieses Modells (Gleichung 35) an die Datenpunkte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab für den ersten transienten Peak ($a = 0.00 - 0.55$ eV) Lebensdauern von $\tau_{1,a} = (1.7 \pm 0.2)$ ps und $\tau_{2,a} = (16 \pm 2)$ ps sowie ein Verhältnis der Amplituden von $A_{1,a}/A_{2,a} = 2.6$. In Abbildung 29a sind die Beiträge der Dynamik beider Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ als gestrichelte Linie sowie die Anpassung des sequenziellen Modells als durchgezogene Linie dargestellt. Analog dazu wurde für den Bereich höherer Bindungsenergien ($b = 0.55 - 1.00$ eV) eine Anpassung durchgeführt (siehe Abbildung 29b). Es wurden Lebensdauern von $\tau_{1,b} = (1.9 \pm 0.4)$ ps und $\tau_{2,b} = (23 \pm 3)$ ps ermittelt sowie ein kleineres Verhältnis der Detachment–Wahrscheinlichkeiten $A_{1,b}/A_{2,b} = 1.6$. Eine gleichzeitige Anpassung beider transienter Bereiche ergab ähnliche Lebensdauern von $\tau_1 = (2.1 \pm 0.3)$ ps bzw. $\tau_2 = (21 \pm 2)$ ps, sodass diese der folgenden Diskussion zugrunde gelegt werden.

Dynamik der verzögerten Dissoziation

Während im vorherigen Abschnitt die Dynamik des sequenziellen Zerfalls über zwei angeregte elektronische Zustände quantifiziert wurde, soll in diesem Abschnitt die Dynamik der Bromid–Peaks ausgewertet werden. Dabei soll sowohl auf die zeitliche Änderung der Peak–Intensität als auch die systematische Verschiebung der Bindungsenergien eingegangen werden.

Die zeitliche Dynamik der beiden schmalen Signale bei höheren Bindungsenergien (EBE > 3 eV) ist in Abbildung 31 dargestellt. Im oberen Diagramm ist die integrierte zeitabhängige Elektronenausbeute als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit aufgetragen. Die relative Elektronenausbeute bleibt in den ersten Pikosekunden konstant, bevor der verzögerte Anstieg des Signals zu beobachten ist. Diese Dynamik kann mithilfe von drei sequenziellen Zerfällen in einem 4–Niveau–System (siehe Abbildung 30) beschrieben werden. Der letzte Schritt beschreibt dabei den unimolekularen Zerfall $[\text{IrBr}_6]^{2-} \rightarrow [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^-$

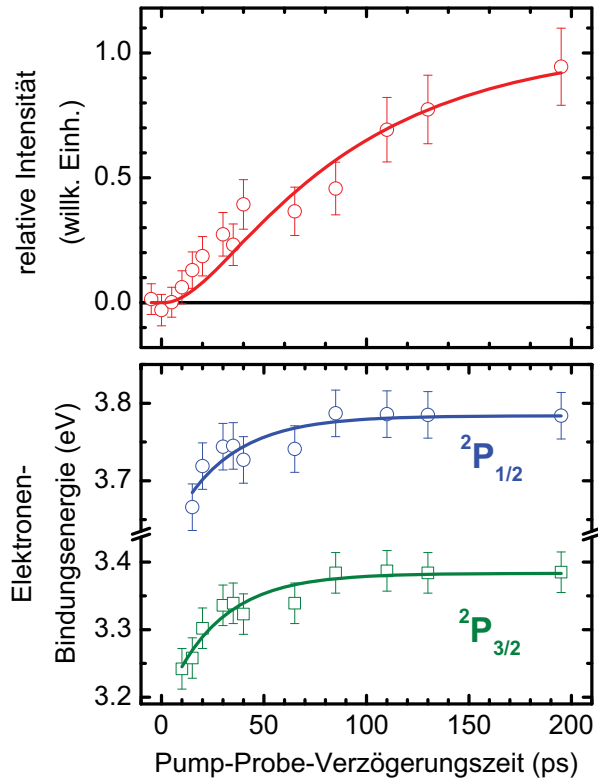


Abbildung 31: Zeitaufgelöste integrale Detachmentintensität beider Feinstrukturkomponenten des Broms (oben, rote Linie) sowie zeitabhängige Verschiebung der VDE des Bromids im Feld des $[\text{IrBr}_5]^-$ für das Detachment in den Grundzustand ${}^2P_{3/2}$ (grüne Linie) bzw. den angeregten Zustand ${}^2P_{1/2}$ (blaue Linie) des neutralen Broms (unten). Die offenen Kreise symbolisieren die experimentell bestimmten Datenpunkte, die Linien die Anpassungen an die im Text beschriebenen Modelle.

mit der Rate $k_{3,\text{diss}}$. Wie bereits erwähnt weist der erste dieser Zustände, $|1\rangle$, zum Zeitpunkt $t = 0$ eine endliche Population auf, die dann in zwei sequenziellen Zerfallsschritten mit den Raten $k_{1,2} = 1/\tau_{1,2}$ zerfällt. Die durchgezogene Linie in Abbildung 31 (oberes Diagramm) entspricht der Anpassung dieses Modells an die experimentell bestimmten Datenpunkte, die der Population des vierten Zustands entsprechen. Dabei wurden die Werte für τ_1 und τ_2 aus der Anpassung der Transienten (h und i) verwendet, sodass nur die Zeitkonstante τ_3 und die entsprechende Amplitude für den verzögerten unimolekularen Zerfall angepasst wurden. Die aus dieser Anpassung erhaltene Lebensdauer beträgt $\tau_3 = (79 \pm 21)$ ps.

Das untere Diagramm in Abbildung 31 stellt die Modulation der VDEs des Bromid-Peaks als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit dar. Für beide Komponenten ist

ein synchroner Anstieg der Detachmentenergien zu beobachten. Nach ca. 80 ps werden konstante Werte erreicht. Für beide Datensätze wurde ein Modell gemäß

$$\text{VDE}_i(t) = \text{VDE}_{i,\infty} - \Delta E_i^0 \exp(-t/\tau_i) \quad (36)$$

mit $i = 4, 5$ angenommen. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Zeitkonstante $\tau_4 = (26 \pm 6)$ ps für die Komponente ${}^2P_{3/2}$ (blaue Linie) und analog dazu $\tau_5 = (27 \pm 8)$ ps für die Komponente ${}^2P_{1/2}$ (grüne Linie) angepasst. Für die Amplituden der Bindungsenergie–Modulation ergaben sich Werte von $\Delta E_4^0 = (203 \pm 29)$ meV bzw. $\Delta E_5^0 = (171 \pm 51)$ meV.

5.3 Diskussion

5.3.1 Energiezustände und RCB

Das Grundzustands–Photoelektronen–Spektrum von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ bei einer Photonenenergie von 4.8 eV (Abbildung 27, blaue Linie) weist sechs Übergänge auf. Diese sind den Übergängen in den Grundzustand des Monoanions (X) sowie in dessen angeregte elektronische Zustände (A–E) zuzuordnen. Die vertikalen Detachmentenergien (VDE, engl. *vertical detachment energy*) sind innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit den Werten aus Messungen von Wang [11]. Ein Vergleich der ermittelten Werte ist in Tabelle 1 dargestellt. Allerdings unterscheidet sich das im Rahmen dieser Dissertation gemessene Grundzustands–Photoelektronenspektrum bei Bindungsenergien > 3 eV signifikant von dem von L.–S. Wang und Mitarbeitern veröffentlichten Spektrum (Abbildung 25), das beide charakteristischen Feinstrukturkomponenten des Broms enthält, während diese bei den hier vorgestellten Messungen nicht auftauchen. Der Grund dafür liegt in der sehr unterschiedlichen Charakteristik der Laserpulse in beiden Experimenten. Während in der Gruppe um L.–S. Wang mit Laserpulsen von ca. 10 ns Länge gemessen wurde, wurden im Rahmen dieser Arbeit Laserpulse der Breite ~ 150 fs verwendet, d.h. um einen Faktor 10^5 kürzere. Bei der Bestrahlung mit einem ns–Laserpuls können während der „langen“ Bestrahlungszeit unterschiedliche Prozesse im Molekül ablaufen: neben dem erwünschten 1–Photonen–Elektronendetachment des $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ –Grundzustands auch 2–Photonen–Prozesse, bei denen mit einem Photon eine Anregung in einen angeregten Zustand erfolgt, während durch das zweite Photon Elektronen aus den gebildeten Fragmenten herausgelöst werden können, sodass z. B. das PE–Spektrum des Br^- mit dem des $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ –Grundzustands im ns–PE–Spektrum überlagert zu sehen ist. Beide Photonen besitzen jedoch keine feste zeitliche Abhängigkeit zueinander und sind aufgrund

Tabelle 1: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Werte für die vertikalen Detachmentenergien (VDE) von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ mit denen aus [11]. Die Großbuchstaben (X, A–E) bezeichnen Übergänge aus dem elektronischen Grundzustand, während die Kleinbuchstaben (h–i) transiente $[1 + 1']$ -Übergänge in Analogie zu Abbildung 27 symbolisieren.

	VDE (eV)	VDE _{Lit.} (eV) [11]
X	1.08(4)	1.09(5)
A	1.43(5)	1.45(8)
B	1.67(4)	1.67(5)
C	2.06(4)	2.05(5)
D	2.61(4)	2.60(5)
E	3.07(4)	~ 3.2
h	0.24(4)	
i	0.87(4)	

der Pulsdauer im ns-Bereich zeitlich zu weit separiert. Infolgedessen können aus ns-PE-Spektren keine quantitativen Aussagen über die Dynamik der 2-Photonen-Prozesse (im ps-Bereich) getroffen werden.

Beim Ablösen eines Elektrons aus einem Dianion werden als Endzustand des Detachmentprozesses verschiedene elektronische Zustände des Monoanions erreicht. Die entsprechenden Übergänge werden im Photoelektronenspektrum als X (Grundzustand) und aufsteigend nach der Energie des angeregten elektronischen Zustands als A, B, ... usw. bezeichnet. Diese angeregten elektronischen Zustände des Monoanions, die den spektralen Komponenten A und B zugeordnet sind, kommen durch Übergänge zwischen Orbitalen mit hohem d -Charakter-Anteil zustande. Diese Orbitale sind am zentralen Metallatom lokalisiert. Die Peaks C und D wurden Charge-Transfer-Übergängen zugeordnet. Dabei wird Ladungsdichte von den Bromid-Liganden auf das Zentralatom verschoben [11]. Die Ursache für Peak E bzw. die elektronische Konfiguration des zugehörigen angeregten Zustands ist noch nicht vollständig geklärt. Vermutlich ist dieser auf eine Jahn-Teller-Aufspaltung des Dianions, das eine *open-shell*-Konfiguration $\dots (4t_{1u})^6 (1t_{1g})^6 (2t_{2g})^5$ aufweist¹, zurückzuführen.

¹ Die irreduzible Darstellung bezieht sich auf die ungestörte, nicht Jahn-Teller-verzerrte O_h -Symmetrie.

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erläutert, kann die Höhe der repulsiven Coulomb–Barriere (RCB) durch Auswertung von Photoelektronenspektren bei verschiedenen Photonenenergien abgeschätzt werden. Wang *et al.* konnten bei Photonenenergien von 4.66 eV den Übergang E im PE–Spektrum nicht sehen, jedoch bei 6.42 eV. Daraus konnte eine obere Grenze für die Höhe der RCB bezüglich Elektronenemission auf $E_{\text{RCB},e} \leq 2 \text{ eV}$ abgeschätzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden etwas höhere Photonenenergien ($h\nu_{\text{probe}} = 4.8 \text{ eV}$) verwendet, bei denen der Peak E bei Bindungsenergien von $\text{EBE} = 3.07 \text{ eV}$ detektierbar war. Dadurch ist es möglich, die Höhe der RCB bezüglich Elektronenemission präziser zu bestimmen: $E_{\text{RCB},e} = (1.6 \pm 0.1) \text{ eV}$.

5.3.2 Dynamik der angeregten Zustände

Die Relaxationsdynamik nach Photoanregung des $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ wurde bereits anhand eines kinetischen Modells beschrieben und u.a. die Lebensdauern der beteiligten Zustände ermittelt. In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, welche elektronische Konfiguration den bisher pragmatisch als $|1\rangle$ und $|2\rangle$ bezeichneten Zuständen zugeordnet werden kann.

Bei Anregung bei $h\nu_{\text{pump}} = 1.6 \text{ eV}$ werden transiente $[1+1']$ –Detachmentpeaks bei Bindungsenergien von 0.24 und 0.87 eV beobachtet. Im Konturdiagramm (siehe Abbildung 28) sind zwei Zeitskalen, die die Relaxation beider Zustände beschreiben, deutlich erkennbar. Die in Abbildung 29 dargestellten, integrierten transienten Elektronenausbeuten sowie die ermittelten Zeitkonstanten spiegeln die Beteiligung von zwei angeregten Zuständen wider. Nach dem in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen 4–Niveau–System zerfällt der anfänglich mit einem Pump–Photon populierte Zustand mit einer Lebensdauer von $(2.1 \pm 0.3) \text{ ps}$. Durch diesen nicht–adiabatischen Prozess verschiebt sich die Population auf einen energetisch tiefer liegenden Zustand, der wiederum mit einer Lebensdauer von $(21 \pm 2) \text{ ps}$ zerfällt. Da im Spektrum keine weiteren niederenergetischen transienten Peaks zu sehen sind, handelt es sich bei dem Endzustand um den schwingungsheißen Grundzustand. Die Größenordnung der Zeitkonstanten im ps–Bereich spricht in beiden Relaxationsschritten für Innere Konversion (IC, engl. *internal conversion*), mit einer kürzeren Lebensdauer des energetisch höher liegenden Zustands.

Quantenchemische Rechnungen der angeregten elektronischen Zustände wären prinzipiell eine Möglichkeit, die im Experiment beobachteten Zustände zu charakterisieren. Allerdings sind diese Rechnungen schwer zu realisieren, da sich sowohl die exakte Beschreibung der relativistischen Effekte als auch der Spin–Bahn–Kopplung (engl. *spin–orbit coupling*) im Iridium– und Brom–Atom als äußerst zeitaufwändig erweist. Zudem ist die Beschreibung der Wechselwirkung angeregter elektronischer Zustände des $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ mit

isoenergetischen Kontinuumszuständen des entsprechenden Monoanions (und des zweiten Überschusselektrons) bzw. dissoziativer Resonanzen nur schwierig zu realisieren. Daher wurde im Rahmen dieser Dissertation davon Abstand genommen. In den folgenden Abschnitten soll die Zuordnung anhand von in der Literatur veröffentlichten Zuordnungen diskutiert werden.

Die energetische Lage des anfänglich populiertelektronischen Zustands $|1\rangle$ kann anhand der VDEs der Peaks h und X extrahiert werden (siehe Abbildung 27). Die Tatsache, dass $\Delta E_{X,h} = 0.84 \text{ eV}$ signifikant kleiner als die Anregungsenergie von $h\nu_{\text{pump}} = 1.6 \text{ eV}$ ist, lässt auf eine Ein-Teilchen-Anregung aus einem tiefer liegenden Molekülorbital schließen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit einer früheren Zuordnung des Gasphasen-Absorptionsspektrums des isolierten Dianions [12], bei dem eine große Übereinstimmung mit dem in wässriger Lösung gefunden wurde. Durch solvatochrome Effekte wurde eine Blauverschiebung von maximal 150 meV beobachtet. Eine qualitative Beschreibung des Absorptionsspektrums in kondensierter Phase wurde von Piepho *et al.* vorgenommen [52] und der angeregte Zustand bei 1.6 eV dem Übergang ${}^2U'_u(T_{1u}) \leftarrow {}^2E''_g(T_{2g})$ zugeordnet. Nach Piepho handelt es sich um den dritten angeregten elektronischen Zustand, einer Charge-Transfer-Anregung, bei der Ladungsdichte von p_π -Orbitalen der Halogenatome auf Zentralatom-Orbitale mit dominierendem d -Orbitalcharakter übertragen wird. Diese Zuordnung wurde jedoch später von Lopez und Case infrage gestellt [53], die Rechnungen basierend auf relativistischer Streutheorie und unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt hatten. Aus diesen semiquantitativen Berechnungen wurde die Absorption bei 1.6 eV in der Gasphase dem Übergang ${}^2U'_g(T_{1g}) \leftarrow {}^2E''_g(T_{2g})$ zugeordnet. Dabei handelt es sich um eine Anregung in den energetisch niedrigsten Charge-Transfer-Zustand, bei dem es sich um den zweiten angeregten elektronischen Zustand handelt. Die Tatsache, dass nach Anregung bei 1.6 eV nur zwei elektronische Zustände am Relaxationsprozess beteiligt sind, wie in diesem Experiment beobachtet, bekräftigt die letztgenannte Zuordnung. Der intermediäre Zustand bei $\sim 0.62 \text{ eV}$ kann demnach dem Zustand ${}^2U'_g(T_{2g})$ zugeschrieben werden, der einer energetisch tief liegenden, angeregten Konfiguration des Metallatoms $t_{2g}(d)$ entspricht. Diese gebundenen, angeregten elektronischen Charge-Transfer-Zustände können als Konsequenz einer vermiedenen Kreuzung (engl. *avoided crossing*) in der Nähe der RCB angesehen werden. Zustände dieser Art wurden bereits theoretisch für Multianionen vorhergesagt [54].

Die transiente Entwicklung des Differenzspektrums im Bindungsenergiebereich des Grundzustandsdetachments (siehe Abbildung 27) lässt keine Diskussion zu, da es sich um eine Überlagerung von Grundzustandsausbleichen sowie dem Detachment aus angereg-

ten Zuständen des Dianions in diverse elektronische Konfigurationen des entsprechenden Monoanions handelt.

Die Dynamik des Relaxationsprozesses nach Photoanregung lässt sich somit folgendermaßen zusammenfassen: Der anfänglich populierte Zustand ${}^2U'_g(T_{1g})$ zerfällt mit einer Lebensdauer von $\tau_1 = (2.1 \pm 0.3)$ ps in den intermediären ${}^2U'_g(T_{2g})$, der wiederum mit $\tau_2 = (21 \pm 2)$ ps den elektronischen Grundzustand ${}^2E''_g(T_{2g})$ repopuliert.

5.3.3 Photodissoziation

Wie aus früheren Photodissoziations–Experimenten von Friedrich *et al.* bekannt ist, dissoziiert $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ nach Photoanregung bei $h\nu = 1.6$ eV unter der Bildung von Bromid–Ionen [12]. Die zwei schmalen Peaks, die im Photoelektronen–Spektrum zeitlich verzögert bei Bindungsenergien zwischen 3 und 4 eV erscheinen, können eindeutig den beiden Feinstruktur–Übergängen des Bromids zugeordnet werden. Die beiden Komponenten ${}^2P_{3/2}$ und ${}^2P_{1/2}$ entstehen durch Spin–Bahn–Kopplung im neutralen Halogen und weisen eine Aufspaltung von 457 meV auf. Während beide Peaks bei früheren Verzögerungszeiten (ab ca. 10 ps) zu niedrigeren Elektronenbindungsenergien verschoben sind, gleichen sich die Werte mit zunehmender Zeit denen des freien Bromid–Ions (EBE = 3.365 und 3.822 eV) an. Diese zeitabhängige Verschiebung ist in Abbildung 31 (unteres Diagramm) dargestellt. Die Verschiebung ist das unmittelbare Ergebnis der Coulomb–Destabilisierung des Halogenids im repulsiven Feld des verbleibenden Fragments $[\text{IrBr}_5]^-$ während sich beide Fragmente voneinander entfernen. Die zeitabhängige räumliche Separation beider einfach negativ geladener Fragmente spiegelt sich direkt in der Dynamik der Peakverschiebung wider. Form und Position der Peaks kann durch die Trajektorie auf der dissoziativen Potentialhyperfläche beschrieben werden. Eine exakte analytische Beschreibung der Dynamik ist allerdings nicht möglich, da die genaue Form der Potentialhyperfläche nicht bekannt ist. Allerdings können Informationen über die Dissoziationsdynamik aus den zeitabhängigen Coulomb–Verschiebungen (siehe Abbildung 31, unteres Diagramm) extrahiert werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die exponentielle Modulation beider Feinstruktur–Übergänge synchron abläuft. Diese Beobachtung ist nicht verwunderlich, da die abgelösten Elektronen alle aus dem gleichen Ensemble an 1S_0 –*closed shell*–Bromid–Ionen stammen. Die Aufspaltung in zwei Übergänge erfolgt erst durch den Detachment–schritt in die Feinstruktur–Komponenten des atomaren Broms (Grundzustand: ${}^2P_{3/2}$, angeregter elektronischer Zustand: ${}^2P_{1/2}$).

Bei einer Pump–Probe–Verzögerungszeit von 50 ps wird eine Coulomb–Verschiebung von ca. 25 meV beobachtet (siehe Abbildung 31, unteres Diagramm). Mithilfe des

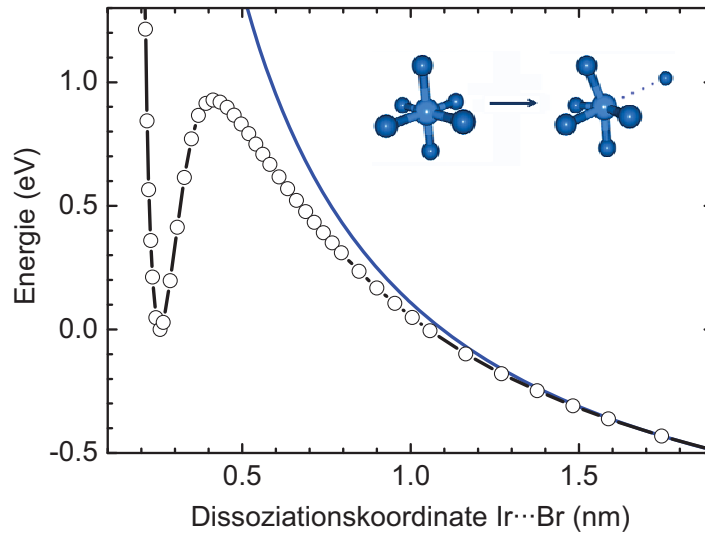


Abbildung 32: Mittels DFT berechnete Potentialkurve entlang der Dissoziationskoordinate $d[\text{IrBr}_5^- \cdots \text{Br}^-]$. Der Gleichgewichtsabstand beträgt 2.5 \AA und das Maximum der Dissoziationsbarriere liegt bei $d[\text{IrBr}_5^- \cdots \text{Br}^-] = 4.13 \text{ \AA}$.

Coulomb-Potentials

$$E_{\text{Coulomb}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r} \quad (37)$$

lässt sich der räumliche Abstand zweier Ladungen beschreiben. Mit $E_{\text{Coulomb}} = 25 \text{ meV}$ ergibt sich eine Separation der zwei negativ geladenen Fragmente von 58 nm . Aus den DFT-Rechnungen des Dissoziationspotentials (siehe Abschnitt 5.4) ist ersichtlich, dass bei Abständen über einem Nanometer die Wechselwirkung der Fragmente allein über das Coulomb-Potential (siehe Abbildung 32, blaue Linie) beschrieben werden kann. Bei Separationen um 58 nm ist die Potentialkurve hinreichend abgeflacht, sodass die potentielle Energie nahezu vollständig in kinetische Energie der Fragmente (KER, engl. *kinetic energy release*) umgewandelt wurde. Unter der Annahme, dass die Dissoziation bei einer Pump-Probe-Verzögerungszeit von 22 ps ($\tau_1 + \tau_2$) beginnt, die Fragmente sich mit einer (konstanten) Geschwindigkeit voneinander entfernen und eine räumliche Separation von 58 nm nach weiteren 28 ps ($= 50 - 22 \text{ ps}$) erreichen, lässt sich eine untere Grenze für die endgültige Geschwindigkeit der Fragmente berechnen. Mit den Beiträgen beider Fragmente ergibt sich für die freiwerdende kinetische Energie ein Wert von $\text{KER} \geq 1.6 \text{ eV}$. Diese Abschätzung kann als Untergrenze für die äußere Dissoziations-Barrierehöhe angesehen werden. Aus DFT-Rechnungen (siehe Abbildung 32) wurde ein Wert von 2.1 eV ermittelt.

Während die Größe der Coulomb-Verschiebung die räumliche Separation der Dissoziationsfragmente widerspiegelt, können aus der integrierten Intensität des zeitabhängigen

Bromid–Signals Rückschlüsse über die Kinetik der Dissoziation gezogen werden. Das Auftauchen beider Übergänge im Photoelektronenspektrum lässt eindeutig auf einen verzögerten Dissoziationsprozess schließen, wobei ebenfalls eine Dissoziation aus dem schwingungsangeregten intermediären elektronischen Zustand $|2\rangle$ oder aus dem schwingungsheißen repopulierten Grundzustand denkbar wäre. Bei dem erstgenannten handelt es sich allerdings eher um einen untergeordneten Zerfallskanal, da die ermittelte Zeitkonstante $\tau_3 = (79 \pm 21)$ ps für die Dissoziation deutlich über der Lebensdauer $\tau_2 = (21 \pm 2)$ ps des intermediären Zustand $|2\rangle$ liegt. An die experimentellen Daten wurde, wie in Abbildung 31 gezeigt, ein Modell angepasst, das eine verzögerte Dissoziation aus dem Grundzustand zufriedenstellend wiedergibt. Allerdings lassen sich bei Pump–Probe–Verzögerungszeiten < 25 ps systematische Abweichungen beobachten. Eine mögliche Erklärung wäre der konkurrierende Zerfall aus dem schwingungsangeregten intermediären Zustand. Außerdem können auch Wechselwirkungen der elektronischen Wellenfunktionen beider Fragmente bei geringen räumlichen Abständen eine Rolle spielen. Dies könnte sich in einer zusätzlichen Modulation der Detachmentquerschnitte und damit in einer veränderten Intensität der Bromid–Peaks bei kleinen Verzögerungszeiten äußern. Zu späteren Zeiten bzw. größeren Fragmentabständen kann dieser Beitrag jedoch ausgeschlossen werden, da das Bromid–Ion nicht mehr durch das elektrische Feld des anderen anionischen Fragments beeinflusst wird.

Die Dynamik der unimolekularen Dissoziation kann mithilfe quantenchemischer Rechnungen in Kombination mit statistischer Ratentheorie beschrieben werden. Somit ist unter Einbeziehung der experimentell ermittelten Dissoziationsrate eine genauere Charakterisierung der Dissoziationsbarriere möglich. In den folgenden beiden Abschnitten soll daher auf diese Ergebnisse eingegangen werden.

5.4 Quantenchemische Rechnungen

Für die Berechnung der geometrischen Struktur des $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ und anschließend der Schwingungsmoden bzw. -frequenzen wurde das TURBOMOLE–Programmpaket [55] verwendet. Für die Geometrieoptimierungen wurden Dichtefunktional–Rechnungen (DFT, engl. *density functional theory*) mit dem B3LYP–Funktional und einem TZVPP–Basissatz durchgeführt [56,57]. Während der Rechnungen wurde die O_h –Symmetrie des Moleküls sowie der elektronische ${}^2T_{2g}$ –Grundzustand festgehalten. Zur Beschreibung der Dissoziation von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$, d.h. dem Verlust eines Bromid–Ions, wurde die Potentialkurve entlang der Reaktionskoordinate $d[\text{IrBr}_5^- \cdots \text{Br}^-]$ berechnet. Dazu wurde schrittweise der Abstand

$d(\text{Ir}\cdots\text{Br})$ zwischen dem zentralen Iridium- und dem Brom-Atom verändert wurde und bei jedem Abstand eine Geometrieoptimierung durchgeführt wurde. Die Symmetrie wurde dabei auf C_{4v} reduziert sowie der Abstand $d(\text{Ir}\cdots\text{Br})$ festgehalten, während alle anderen 14 Koordinaten freigegeben wurden. In Abbildung 32 ist die Potentialkurve entlang der Reaktionskoordinate $[\text{IrBr}_6]^{2-} \rightarrow [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^-$ gezeigt. Der Gleichgewichtsabstand liegt bei 2.5 Å und das Maximum der Dissoziationsbarriere bei 4.13 Å.

Nach Optimierung der räumlichen Struktur des $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ im elektronischen Grundzustand wurden die Schwingungsmoden sowie die dazugehörigen harmonischen Frequenzen ebenfalls durch DFT-Rechnungen mit dem BP86-Funktional sowie einem TZVPP-Basissatz ermittelt. Da das Dianion $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ als *open shell*-System mit entartetem HOMO² einer geringen Jahn-Teller-Verzerrung unterworfen ist, wurden bei der quantenchemischen Rechnung keine Symmetriestriktionen vorgenommen, d.h. bei der Geometrieoptimierung wurden alle Freiheitsgrade (Bindungslängen und -winkel) freigegeben. Um zu bestätigen, dass es sich bei der optimierten Struktur um ein (lokales) Minimum handelt, wurde die zweite Ableitung³ der potentiellen Energie nach den Auslenkkoordinaten der entsprechenden Schwingungen berechnet.

5.5 RRKM–Theorie

Wie bereits diskutiert, erfolgt die Dissoziation von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ in $[\text{IrBr}_5]^-$ und Br^- aus dem schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand, nachdem genügend Energie in die Dissoziationsmode umverteilt wurde. Dabei handelt es sich um eine unimolekulare Zerfallsreaktion, sodass die Fragmentationsdynamik näherungsweise mit statistischen Modellen beschrieben werden kann. Nach der RICE–RAMSPERGER–KASSEL–MARCUS (RRKM)–Theorie [58] lässt sich die Dissoziationsrate k_{RRKM} gemäß

$$k_{\text{RRKM}}(E) = g \cdot \frac{N(E - E_{\text{RCB}})}{h \cdot \rho(E)} \quad (38)$$

mit der inneren Energie E sowie der Höhe der repulsiven Coulomb-Barriere E_{RCB} berechnen. Die Anzahl der Energiezustände am Übergangszustand $N(E - E_{\text{RCB}})$ und die Zustandsdichte $\rho(E)$ können aus den harmonischen Schwingungsenergien der DFT-Rechnung mithilfe der Haarhoff-Näherung [59] bestimmt werden. Es wurde angenommen,

² HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*).

³ Bei einem (lokalen oder globalen) Minimum werden aus den erhaltenen Kraftkonstanten nur reale Frequenzen ermittelt, während bei einem Maximum (z. B. Übergangszustand) ebenfalls imaginäre Frequenzen auftreten, deren Eigenvektor die Richtung der Reaktionskoordinate angibt.

dass die sechsfach entartete ($g = 6$) Grundzustands–Schwingungsmode e_u bei 202 cm^{-1} entlang der $d[\text{Ir} \cdots \text{Br}]$ –Koordinate für die Dissoziation verantwortlich ist. Da eine verzögerte Dissoziation aus dem schwingungsheißen Grundzustand erfolgt, wird angenommen, dass angeregte elektronische Zustände nicht signifikant zur Berechnung der Zustandsdichte beitragen, da diese energetisch zu hoch liegen.

Die innere Energie der Ionen nach Photoanregung ($h\nu_{\text{pump}} = 1.6 \text{ eV}$) lässt sich gemäß

$$E = h\nu_{\text{pump}} + \text{ZPE} + N_{\text{FG}} \cdot kT \quad (39)$$

berechnen. Mit einer Nullpunktsenergie von $\text{ZPE} = 0.117 \text{ eV}$, $N_{\text{FG}} = 15$ Schwingungsfreiheitsgraden⁴ und einer Temperatur⁵ von $T = 298 \text{ K}$ ergibt sich nach den Relaxationsprozessen durch Innere Konversion für die innere Energie ein Wert von $E = 2.1 \text{ eV}$. Die nach Gleichung 38 berechneten unimolekularen Zerfallsraten k_{RRKM} bzw. die entsprechenden Zeitkonstanten τ_{RRKM} bei einer inneren Energie von 2.1 eV sind in Abbildung 33 als Funktion der inneren Barrierenhöhe E_{RCB} dargestellt. Für die experimentell bestimmte Dissoziationslebensdauer $\tau_3 = (79 \pm 21) \text{ ps}$ ergibt sich eine innere Barrierenhöhe $E_{\text{RCB}} = 0.95 \text{ eV}$. Dieses Ergebnis deckt sich sehr gut mit dem aus der DFT–Rechnung (siehe Abbildung 32) von $E_{\text{RCB, calc.}} = 0.93 \text{ eV}$. Der in dieser Arbeit ermittelte Wert der Dissoziationsbarriere von $E_{\text{RCB}} = 0.95 \text{ eV}$ liegt allerdings signifikant niedriger als der von Friedrich *et al.* aus Photodissoziations–Messungen mittels statistischer Methoden erhaltene Wert von 1.6 eV [12]. Es wurde angenommen, dass auf der Mikrosekunden–Zeitskala des Massenspektrometrie–Experiments nur ein geringer Anteil der bestrahlten Ionen dissoziierte. Grund für diese Annahme war ein geringerer Depletionquerschnitt⁶ (relativ zu höher energetischen Banden) der Absorptions- bzw. Depletionbande beim Vergleich der Spektren in Lösung bzw. in der Gasphase (siehe Abbildung 26).

Durch die zeitaufgelösten Messungen zur Dissoziationsdynamik konnte jedoch direkt eine Zeitkonstante von 79 ps für die Dissoziation bestimmt werden. Damit kann die Aussage von Friedrich *et al.*, dass nur ein Teil der photoangeregten Ionen zerfällt, widerlegt werden. Der geringe Absorptionsquerschnitt der Bande bei 1.6 eV im Gasphasen–Photodissoziationsspektrum hat demnach eine andere Ursache. Absorptionsspektren in einer kryogenen Matrix weisen ebenfalls eine ähnlich niedrige Intensität dieser dipolver-

⁴ Es wird eine Gleichbesetzung der Schwingungsfreiheitsgrade angenommen, sodass pro Freiheitsgrad ein Beitrag von kT zur inneren Energie einfließt.

⁵ Es wird angenommen, dass während des Elektrospray–Prozesses die Ionen mit der Analytlösung sowie dem Trockengas N_2 im thermischen Gleichgewicht stehen.

⁶ Der englische Begriff *depletion* beschreibt die Abnahme des Ionensignals in Abhängigkeit der Wellenlänge des Photodissoziations–Lasers. Im Folgenden wird der Begriff als Anglizismus verwendet.

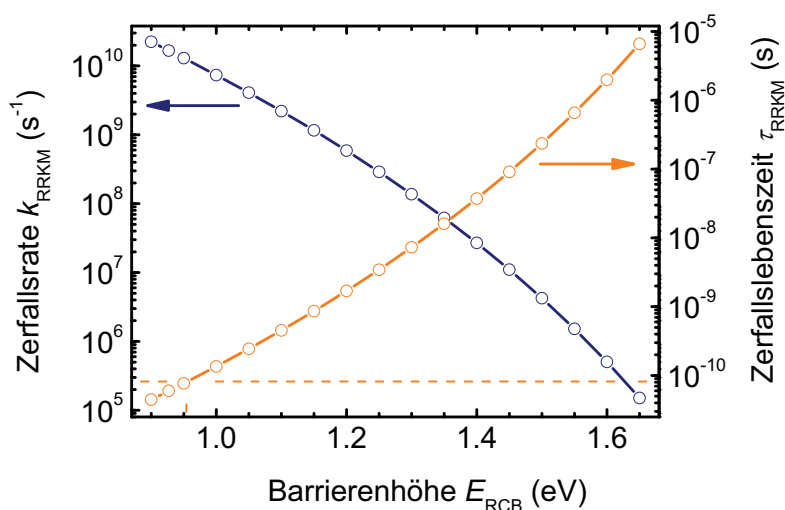


Abbildung 33: Unimolekulare Zerfallsrate k_{RRKM} sowie die entsprechende Lebensdauer τ_{RRKM} der Dissoziation $[\text{IrBr}_6]^{2-} \rightarrow [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^-$ als Funktion der RCB-Höhe. Für die RRKM-Rechnung wurde eine innere Energie von 2.1 eV veranschlagt.

botenen Bande im Vergleich zu höherenergetischen Banden (dipolerlaubt) auf [52]. Als Grund dafür wird eine reduzierte Schwingungskopplung angegeben. Sowohl in kondensierter Phase bei tiefen Temperaturen als auch in der Gasphase bei Raumtemperatur werden demnach die intrinsischen Eigenschaften widerspiegelt. Im Gegensatz dazu kommt es in wässriger Lösung durch eine nicht vollständig isotrope Solvataion durch Lösungsmittelmoleküle zu einer Symmetrierniedrigung mit dem Ergebnis, dass die dipolverbotenen Übergänge an Oszillatorstärke gewinnen.

5.6 Zusammenfassung

Durch Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie konnte die photoinduzierte Dissoziationsreaktion $[\text{IrBr}_6]^{2-} \xrightarrow{h\nu} [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^-$ zeitaufgelöst verfolgt werden. Nach Photoanregung des zweiten angeregten elektronischen Zustands ${}^2U'_u(T_{1u})$ mit $h\nu = 1.6 \text{ eV}$ können zwei transiente Peaks im PE-Spektrum beobachtet werden, die dem anfänglich populierten Zustand und einem tiefer liegenden Zustand ${}^2U'_g(T_{1g})$ zugeordnet werden können. Durch Innere Konversion (IC) erfolgt ein sequenzieller Zerfall in den schwingungsheißen Grundzustand mit Lebensdauern der beteiligten Zustände von $\tau_1 \sim 2 \text{ ps}$ und $\tau_2 \sim 20 \text{ ps}$. Nach nicht-adiabatischer Relaxation reicht die innere Energie des Dianions aus, um in zwei negativ geladene Fragmente zu dissoziieren, wobei Br^- zeitversetzt über die RCB

emittiert wird. Kurz nach der Dissoziation ist das Bromid–Ion durch das elektrische Feld des $[\text{IrBr}_5]^-$ destabilisiert, sodass im PE–Spektrum eine zeitabhängige Verschiebung der VDE im Vergleich zu der des freien Bromids beobachtet wird. Aus den zeitabhängigen Intensitäten der Bromid–Peaks konnte eine untere Grenze für die freiwerdende kinetische Energie der Fragmente von $\text{KER} \geq 1.6 \text{ eV}$ ermittelt werden. Die Dynamik der Bromid–Bildung erfolgt mit einer Zeitkonstante von $\tau_{3,\text{diss}} \sim 80 \text{ ps}$. Durch statistische Raten­theorie konnte die Dissoziationsrate mithilfe von DFT–Rechnungen bestimmt und die innere Barrierenhöhe für die Dissoziation auf $E_{\text{RCB}} = 0.95 \text{ eV}$ ermittelt werden.

6 Phthalocyanin–Tetrasulfonat– Tetraanionen: $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$

Bei der Klasse der Phthalocyanine (Pc) handelt es sich um aromatische Makrozyklen mit alternierenden Kohlenstoff–Stickstoff–Atomen im inneren 16–Ring. Formal gesehen besteht das Phthalocyanin–Grundgerüst (siehe Abbildung 34) aus vier mit Stickstoffatomen überbrückten Benzopyrrol–Einheiten, deren Stickstoffatome im Zentrum des planaren¹ Moleküls Metallkationen komplexieren können (MPc). Bei dem metallfreien Phthalocyanin („freie Base“) ist das zentrale Metallkation durch zwei Protonen ersetzt, sodass zwei gegenüber liegende Stickstoffatome der Benzopyrrol–Einheiten protoniert sind.

Phthalocyanine finden in sehr unterschiedlichen Bereichen Verwendung: Sie werden großtechnisch als Farbstoffe in Pigmenten oder als Kathodenkatalysator–Material für Brennstoffzellen [60,61] eingesetzt. Sie können auch als Modellsysteme für die biologisch relevanten Porphyrine verwendet werden, da sich diese einfacher und kostengünstiger herstellen lassen. Im Bereich der Medizin werden Phthalocyanine im Bereich der Krebstherapie genutzt [62]. Bei der photodynamischen Therapie (PDT) finden Phthalocyanine als Photosensibilisatoren Verwendung, indem sie im Tumor angereichert und anschließend mit Licht geeigneter Wellenlänge angeregt werden. Durch photochemische Prozesse erfolgt eine Relaxation in einen langlebigen Triplett–Zustand, der an der Erzeugung von hochreaktivem Singulett–Sauerstoff beteiligt ist, der das umliegende Tumorgewebe durch Oxidation schädigen kann. Phthalocyanine sind aufgrund ihres großen Absorptionsquerschnitts im roten Spektralbereich sehr gut als Photosensibilatoren in der PDT geeignet, da das menschliche Gewebe in diesem Bereich nahezu transparent ist.

Im Rahmen der hier vorgestellten Dissertation wurden Phthalocyanine verwendet, die je einen Sulfonatrest pro Benzopyrrolrest tragen. In Abbildung 34 ist die Strukturformel

¹ Abweichungen von der Planarität tritt nur bei Metallkationen auf, die aufgrund ihrer Größe nicht in den zentralen Freiraum passen.

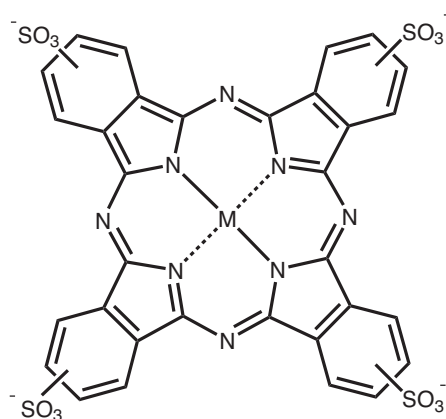


Abbildung 34: Strukturformel der Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen. Die zentrale Einheit M im $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ steht entweder für die zweiwertigen Kationen Zn und Ni oder für H_2 (in diesem Fall sind zwei der gegenüberliegenden inneren Stickstoff–Atome protoniert).

der Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ gezeigt. Durch die geladenen Sulfonatgruppen werden die neutralen, sonst nur in organischen Lösungsmitteln löslichen Phthalocyanine, wasserlöslich und erhalten vier Überschussladungen im maximalen Abstand voneinander. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Frage, wie die elektronische Relaxation nach Photoanregung von der Art des Zentralatoms (bzw. der zentralen Protonen) und von der Anregungswellenlänge abhängt.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen: $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ mit $M = \text{Zn}, \text{Ni}$ und H_2 vorgestellt und diskutiert. In früheren zeitaufgelösten Messungen der hiesigen Arbeitsgruppe wurden bereits die Systeme mit $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ sowie die „freie Base“ ($M = \text{H}_2$) untersucht. Dabei wurde ein Pump–Probe–Aufbau verwendet, bei dem die Q –Bande² in der äussersten roten Flanke mit der Fundamentalwellenlänge (775 nm) angeregt und mit der zweiten Harmonischen (388 nm) abgefragt wurde [4, 7]. Abhängig vom Zentralatom wurden sehr unterschiedliche Relaxationskanäle beobachtet: Für das Nickel–Phthalocyanin wurde eine Zeitkonstante der Relaxation über Innere Konversion mit $\tau \leq 250$ fs angegeben und auf eine starke nicht–adiabatische Kopplung des photoangeregten Zustands mit dem elektronischen Grundzustand zurückge-

² Die Absorptionsspektren der Phthalocyanine sind im sichtbaren Spektralbereich durch die charakteristische Q –Bande bestimmt: Diese resultiert aus der HOMO–LUMO–Anregung und ist im Fall der „freien Base“ $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ durch Symmetrierniedrigung in Q_x und Q_y aufgespalten. Zudem existiert leicht blauverschoben die Q' –Bande, die vermutlich der Q –Bande mit einer zusätzlichen Schwingungsanregung entspricht. Quantenchemische Rechnungen bestätigen, dass in diesem Energiebereich keine weiteren Singulett–Zustände existieren.

führt. Bei dem Kupfer–Komplex wurde für die Relaxationsdynamik ein 4–Niveau–System gefunden. Für den anfänglich angeregten Zustand konnte eine obere Grenze von $\tau_1 \leq 250$ fs angegeben werden. Die Lebensdauern der dann sequenziell durchlaufenen elektronischen Zustände wurden mit $\tau_2 = (2.1 \pm 0.6)$ sowie $\tau_3 = (83 \pm 11)$ ps bestimmt und der Relaxation durch Innere Konversion zugeordnet. Während im Nickel– und Kupfer–Phthalocyanin die Population des angeregten Zustands schnell in tiefer liegende Zustände transferiert wird, ist dies bei der „freien Base“ nicht der Fall, und es wurde ein völlig anderer Relaxationskanal beobachtet. Im PE–Spektrum wurde ein dominierendes Signal beobachtet, das durch Elektronen verursacht wird, die unabhängig von der Photonenenergie dieselbe kinetische Energie besitzen. Dieses ungewöhnliche Verhalten wurde dadurch erklärt, dass nach Photoanregung ein angeregter elektronischer Zustand populierte wurde, aus dem neben der Relaxation durch IC ein weiterer konkurrierender Zerfallskanal aktiv ist: Elektronenverlust durch Tunneln durch die RCB. Dieser Prozess wird im folgenden Abschnitt (6.1) genauer erläutert. Aus der unvollständigen Repopulation des Grundzustands bei größeren Verzögerungszeiten wurde geschlossen, dass $> 95\%$ der photoangeregten Ionen über Tunnelemission relaxieren. Somit konnte die Lebensdauer des tunnelnden Zustands auf $\tau_{\text{tunnel}} = (72 \pm 18)$ ps bestimmt werden. Da bei der Photoanregung zwei nahezu isoenergetische elektronische Zustände populierte wurden, wurde für die Umwandlung (durch IC) dieser Zustände ineinander eine weitere Zeitkonstante $\tau_1 = (470 \pm 40)$ fs aus den transienten Spektren ermittelt.

Im Rahmen der hier vorliegenden Dissertation sollen sowohl Messungen an einem neuen Phthalocyanin–System mit $M = \text{Zn}$ vorgestellt werden und zudem die Systeme mit $M = \text{H}_2$ und Ni eingehender untersucht werden. In den bereits vorgestellten Messungen von O. T. Ehrler wurde für die Pump–Probe–Experimente als Anregungswellenlänge die Fundamentale des Lasersystems (775 nm) gewählt, sodass die Anregungsenergie stark rotverschoben zum Maximum der Q –Bande lag. Im Rahmen der hier vorgestellten Messungen wurde ein durchstimmbares Lasersystem (NOPA, vgl. Abschnitt 3.2.3) genutzt, um die Tetraanionen mit einer Pump–Energie im Bereich der Q – bzw. Q' –Bande resonant anzuregen. Die Motivation für die im Folgenden vorgestellten Messungen lag zum einen in der Frage, ob und inwiefern sich die Relaxationszeiten und –kanäle im Vergleich zu früheren Messungen bei nicht–resonanter³ Anregung unterscheiden und zum anderen, ob nach bandenspezifischer resonanter Anregung im Maximum der Q – und Q' –Bande Unterschiede in der Dynamik innerhalb eines Phthalocyanins messbar sind.

³ Mit nicht–resonant ist eine Anregung gemeint, die nicht im Maximum der Q –Bande erfolgt (660 nm) sondern in der niederenergetischen Flanke (775 nm).

6.1 Tunnellemission aus angeregten elektronischen Zuständen

Bei den bereits erwähnten Messungen an der „freien Base“ $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wurde ein neuer Relaxationskanal beobachtet [7]. Dabei können Elektronen aus einem angeregten elektronischen Zustand durch die repulsive Coulomb–Barriere hindurch tunneln und besitzen somit eine kinetische Energie, die der Differenz der Energie des tunnelnden Zustands im Multianion und der Energie des oxidierten Endzustands entspricht. Der Prozess ist schematisch in Abbildung 35 dargestellt. Voraussetzung für Tunnelprozesse aus angereg-

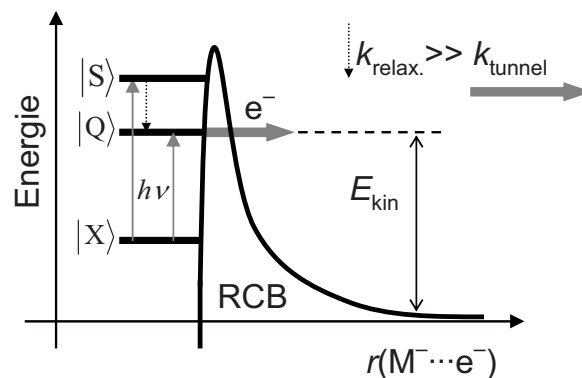


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Elektronen–Tunnelprozesses aus einem angeregten elektronischen Zustand. Unabhängig von der eingestrahlten Photonenenergie (dünne hellgraue Pfeile) kann durch strahlungslose Prozesse (gestrichelter Pfeil) der langlebige Zustand $|Q\rangle$ populiert werden, aus dem Elektronen durch die RCB tunneln können (waagerechter grauer Pfeil). Der Zustand $|S\rangle$ relaxiert jedoch ausreichend schnell in $|Q\rangle$, sodass keine Tunnellemission aus $|Q\rangle$ beobachtet wird. Die kinetische Energie (E_{kin}) der Tunnelelektronen ist dabei unabhängig von der Photonenenergie $h\nu$.

ten elektronischen Zuständen ist, dass Zustände existieren, die eine geringe Kopplung an den Grundzustand aufweisen und somit langlebig genug sind, damit Elektronen die RCB durchtunneln können. Die Tunnelwahrscheinlichkeit, d. h. die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus dem angeregten Zustand durch die Barriere tunnelt, hängt gemäß der Beschreibung von G. Wentzel, H. A. Kramers und L. Brillouin von mehreren Faktoren ab [17]: sowohl von der Lebensdauer und der energetischen Lage des Zustands, aus

dem das Elektron tunnelt, als auch von der Breite der RCB bei dieser Energie und der Anklopftrate⁴ (vgl. Abschnitt 2.1).

Neben der Tunnelemission besteht auch die Möglichkeit konkurrierender Prozesse: intramolekulare Relaxation aus dem tunnelnden Zustand in tiefer liegende elektronische Zustände, z. B. durch Innere Konversion (IC), Intersystem Crossing (ISC) oder radiative Übergänge. Im PE–Spektrum lässt sich die relative Quantenausbeute abschätzen, indem analysiert wird, inwiefern die Population des Grundzustands wiederhergestellt wird und wie intensiv das Tunnelsignal ist. Die experimentell bestimmbare Lebensdauer τ_{exp} bzw. die entsprechende Zerfallsrate $k_{\text{exp}} = 1/\tau_{\text{exp}}$ dieses transienten Zustands lässt sich gemäß

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{1}{k_{\text{tunnel}} + \sum k_{\text{intramol. Relax.}}} \quad (40)$$

darstellen. Dabei entspricht $\sum k_{\text{intramol. Relax.}}$ den Raten zur Tunnelemission konkurrierender Prozesse.

6.2 Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion („freie Base“): $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$

Bei dem Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ handelt es sich um das erste isolierte Multianion, bei dem nach Photoanregung intensive Tunnelemission aus einem angeregten Zustand beobachtet wurde. Im folgenden Abschnitt sollen die Messungen nach selektiver und resonanter Photoanregung der Q_y – und Q' –Bande mit einem NOPA vorgestellt und mit den Ergebnissen von O. T. Ehrler *et al.* verglichen werden [7].

6.2.1 Zeitaufgelöste Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie

Für die hier vorgestellten Messungen wurde die jeweilige Anregungsenergie des Pump–Lasers auf die Maxima der Q_y – bzw. die Q' –Bande im Gasphasen–Photodepletion–Spektrum (620 bzw. 590 nm) abgestimmt [63] und Pump–Probe–Messungen in einen Bereich von ca. -3 bis $+120$ ps durchgeführt. In Abbildung 36 sind transiente PE–Spektren bei ausgewählten Verzögerungszeiten dargestellt. Die schwarze Kurve kennzeichnet das reine Grundzustands–PE–Spektrum, da der Anregungspuls (Pump) nach dem Abfragepuls (Probe) eingestrahlt wird (negative Pump–Probe–Verzögerungszeit). Die rote Kurve wurde bei maximaler zeitlicher Überlappung der beiden Laserpulse aufgenommen. Das

⁴ Die Anklopftrate beschreibt im klassischen Bild die Anzahl der Versuche eines Elektrons pro Zeiteinheit, die Barriere zu durchdringen.

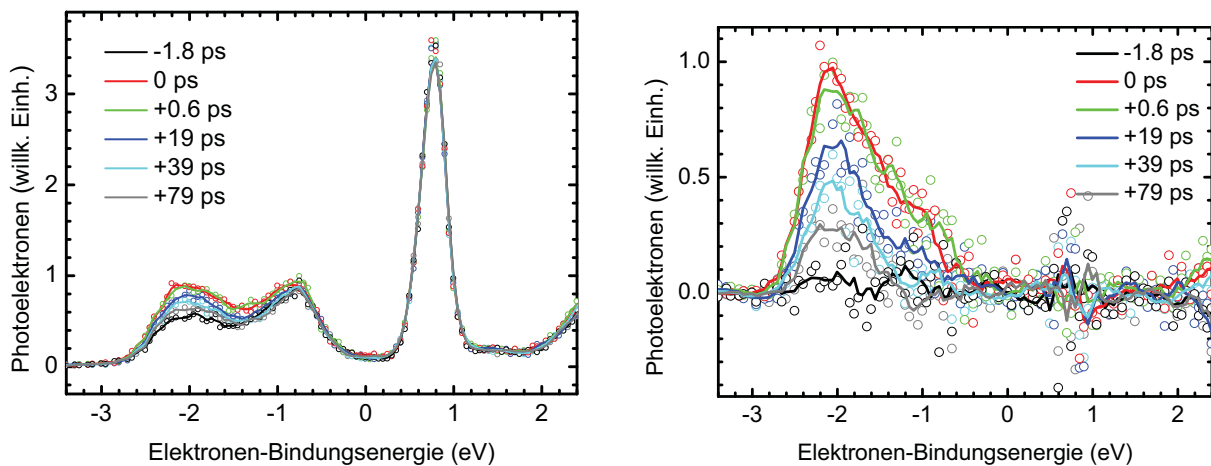


Abbildung 36: Transiente PE-Spektren von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q_y -Banden-Anregung (620 nm). Auf der rechten Seite sind Differenzspektren abgebildet, auf der linken Seite die unkorrigierten PE-Spektren.

transiente Spektrum wird durch eine langsame Komponente im Bindungsenergie-Bereich zwischen -2.6 und -1.4 eV dominiert. Darüber hinaus lässt sich auch eine schnellere Komponente im selben Energiebereich erkennen.

Die transienten Intensitäten sind vergleichbar mit den in [7] beschriebenen Ergebnissen nach 775 nm-Anregung. Der NOPA besitzt zwar eine erheblich niedrigere Leistung pro Puls ($\leq 10 \mu\text{J}$ gegenüber $150 - 400 \mu\text{J}$ bei 775 nm), allerdings sollte dies durch den sehr hohen Absorptionsquerschnitt im Maximum der Q -Bande überkompensiert werden. Nach Photoanregung der Q' -Bande bei 590 nm weisen die transienten Spektren eine ähnliche Relaxationsdynamik auf. Jedoch ist der Absorptionsquerschnitt der Q' -Bande bei 590 nm geringer als der der Q -Bande bei 620 nm, sodass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis gegenüber dem der 620/388 nm-Messungen geringer ausfällt.

6.2.2 Kinetisches Modell

Um quantitative Aussagen über die Relaxationsdynamik treffen zu können, werden die transienten Intensitäten des PE-Spektrums im Bindungsenergie-Bereich von -2.6 bis -1.4 eV integriert (siehe Abbildung 36, rechts) und in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit aufgetragen. Die offenen Kreise in Abbildung 37 entsprechen den aufsummierten transienten Intensitäten im Bindungsenergie-Bereich von -2.6 bis -1.4 eV, die rote Kurve der Anpassung des kinetischen Modells an die Datenpunkte. Dieses Modell

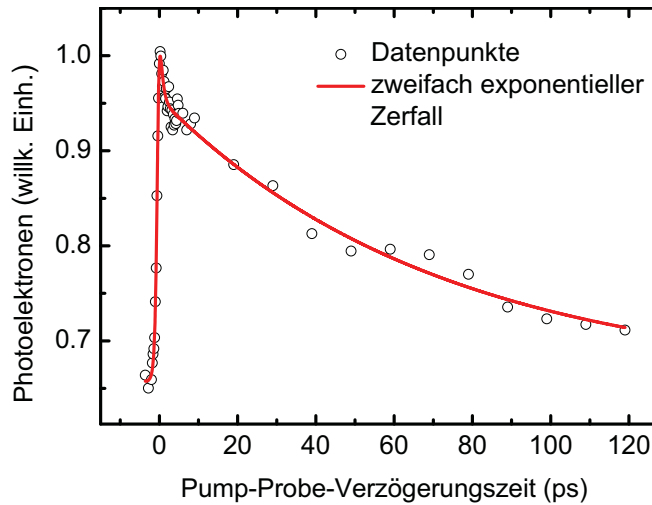


Abbildung 37: Integrierte transiente Intensitäten als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit im $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Q_y –Banden–Anregung (620 nm): aufsummierte transiente Intensitäten im Bindungsenergie–Bereich von -2.6 bis -1.4 eV (offene Kreise) und Anpassung einer zweifach exponentiell abklingenden Funktion an die Datenpunkte (rote Linie).

und die daraus resultierende Anpassungsfunktion wurde in Anlehnung an die Messungen von O. T. Ehrler [7] übernommen: Es basiert auf einem 3–Niveau–System, dessen Relaxationskanäle nach Photoanregung ($h\nu$) vereinfacht dargestellt werden können:



Durch die Anpassung des kinetischen Modells an die Datenpunkte wurden als Lebensdauern ($\tau_i = 1/k_i$) für die beiden angeregten elektronischen Zustände folgende Werte erhalten: $\tau_1 = (623 \pm 134)$ fs sowie $\tau_2 = (71.8 \pm 3.7)$ ps. Die Anpassung des kinetischen Modells (vgl. Gleichung 41) an den Datensatz der Messungen nach Q' –Banden–Anregung war nicht möglich, da im Bereich kurzer Verzögerungszeiten das statistische Rauschen mögliche kurzlebige transiente Bestandteile überdeckt. Daher wurde nur im Bereich positiver Verzögerungszeiten ein einfach exponentieller Zerfall angepasst (siehe Abbildung 38). Für die langlebige Komponente wurde in Übereinstimmung mit τ_2 ein Wert von $\tau = (83 \pm 18)$ ps ermittelt.

6.2.3 Diskussion

Durch die Verwendung eines durchstimmbaren Lasersystems (NOPA) war es möglich, selektiv und resonant die Q_y – bzw. Q' –Bande anzuregen und die Relaxationsdynamik

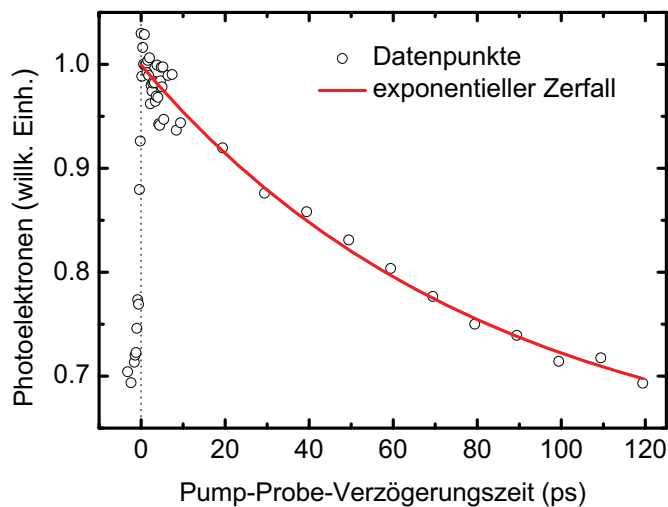


Abbildung 38: Integrierte transiente Intensitäten als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit im $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Q' –Banden–Anregung (590 nm): aufsummierte transiente Intensitäten im Bindungsenergie–Bereich von -2.6 bis -1.4 eV (offene Kreise) und Anpassung einer einfach exponentiell abklingenden Funktion an die Datenpunkte bei positiven Verzögerungszeiten (rote Linie).

zu analysieren. Die Lebensdauern der im Relaxationsprozess beteiligten angeregten elektronischen Zustände sind in guter Übereinstimmung mit denen von O. T. Ehrler *et al.* ermittelten Werte: $\tau_1 = (468 \pm 44)$ fs und $\tau_2 = (70 \pm 16)$ ps. Daher soll im Folgenden auf die detailliertere Diskussion und Interpretation in [4, 7] verwiesen werden. Es lässt sich jedoch feststellen, dass die Messungen der nicht–resonanten Anregung bestätigt werden konnten und dass die resonante Anregung im Bereich der Q' –Bande im Vergleich zu der Q_y –Bande im Rahmen der Fehlergrenzen keinen Einfluss auf die Lebensdauer des energetisch niedrigsten Singulett–Zustands hat.

6.3 Zink–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion:



Das Zink–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion wurde bisher noch nicht als isoliertes Multianion zeitaufgelöst bzgl. dessen Relaxationsdynamik untersucht. Es ist jedoch aus Messungen in Lösung bekannt, dass dieses System eine relativ hohe Fluoreszenz–Quantenausbeute von $\phi_F \sim 0.3$ aufweist [64], sodass, ähnlich wie in der „freien Base“ $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ($\phi_F \sim 0.7$ [64]), ein intensives Tunnelemissions–Signal nach Photoanre-

gung zu erwarten ist [7]. Eine hohe Fluoreszenz-Quantenausbeute in Lösung deutet auf langsamere intramolekulare Konkurrenzprozesse hin, die im Fall isolierter Multianionen zu Tunnelemission führen. Außerdem ergaben Messungen durch transiente Absorption, dass der S_1 -Zustand im Zink-Phthalocyanin-Tetrasulfonat eine höhere Lebensdauer aufweist als in der entsprechenden „freien Base“ [65]. Daher sollen Messungen zur zeitaufgelösten Pump-Probe-PE-Spektroskopie darüber Aufschluss geben, inwiefern sich die Relaxationsdynamik des $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ insbesondere in Hinblick auf die Tunnelemission von der des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ unterscheidet. Die Ergebnisse der Messungen sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt und anschließend diskutiert und interpretiert werden.

6.3.1 Zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie

Für die hier vorgestellten Messungen wurde ein NOPA verwendet, um die Anregungsenergie des Pump-Lasers auf die Q - und Q' -Banden-Absorption abzustimmen. Als Anregungswellenlängen (Pump) wurde 660 bzw. 600 nm verwendet, die den Maxima der Q - bzw. Q' -Bande des Gasphasen-Photodepletion-Spektrums entsprechen [63]. Für beide Datensätze wurden Photoelektronenspektren bei Pump-Probe-Verzögerungszeiten im Bereich von ca. -3 bis $+120$ ps aufgenommen.

Q -Banden-Anregung (660 nm)

In Abbildung 39 sind Pump-Probe-PE-Spektren bei repräsentativen Verzögerungszeiten dargestellt. Das Diagramm auf der rechten Seite stellt Differenz-Spektren da, während das auf der linken Seite die (nicht um das Grundzustandsdetachment korrigierten) Photoelektronenausbeuten, logarithmisch aufgetragen, zeigt. Die schwarze Kurve entspricht einer negativen Pump-Probe-Verzögerungszeit, d. h. der Anregungspuls wird nach dem Abfragepuls eingestrahlt: Das Spektrum spiegelt somit das reine Grundzustands-PE-Spektrum wider. Die rote Kurve wurde bei maximaler zeitlicher Überlappung (der beiden Laserpulse) aufgenommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die transiente Intensität (Bindungsenergie-Bereich -2.4 bis 0 eV) nur sehr langsam abnimmt, bis bei der maximalen Verzögerungszeit von $+119$ ps noch ca. die Hälfte der transienten Intensität detektierbar ist. Zusätzlich ist im Bereich um $+0.8$ eV ein scheinbar transientes Signal zu erkennen, das jedoch keine systematische Dynamik aufweist.

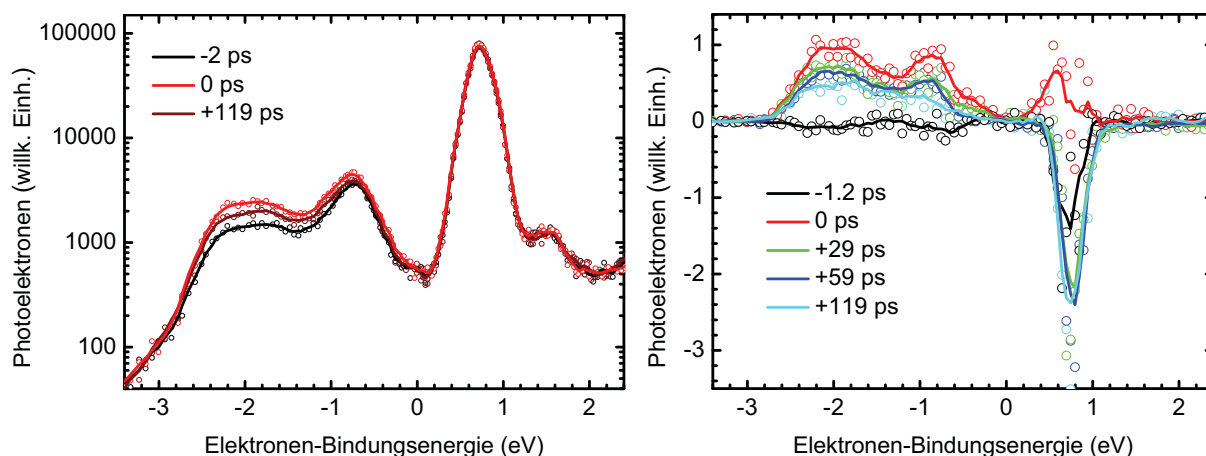


Abbildung 39: Transiente PE-Spektren von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q -Banden-Anregung (660 nm): links die unkorrigierten, logarithmisch aufgetragenen PE-Spektren bei einer negativen Verzögerungszeit (schwarz), maximaler Pump-Probe-Überlappung (rot) und maximaler Verzögerungszeit (dunkelrot) sowie auf der rechten Seite Differenzspektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten.

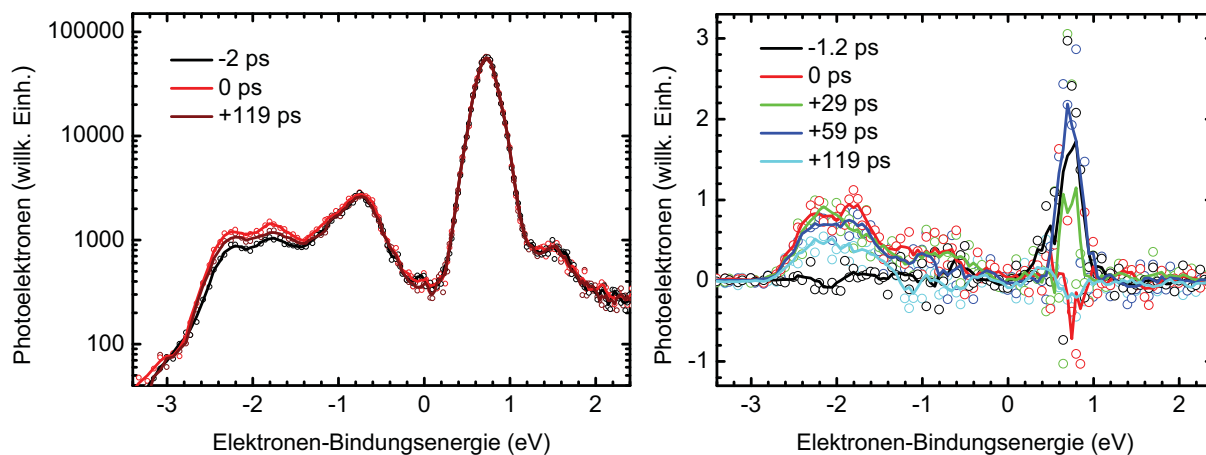


Abbildung 40: Transiente PE-Spektren von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q' -Banden-Anregung (600 nm): links die unkorrigierten, logarithmisch aufgetragenen PE-Spektren bei einer negativen Verzögerungszeit (schwarz), maximaler Pump-Probe-Überlappung (rot) und maximaler Verzögerungszeit (dunkelrot) sowie auf der rechten Seite Differenzspektren zu verschiedenen Verzögerungszeiten.

Q' -Banden-Anregung (600 nm)

Zusätzlich zu den Messungen nach Q -Banden-Anregung wurden Pump-Probe-Spektren nach Q' -Banden-Anregung (bei 600 nm) aufgenommen. In Abbildung 40 (rechts) sind ebenfalls Differenz-PE-Spektren bei ausgewählten Verzögerungszeiten dargestellt. Das Diagramm auf der linken Seite stellt unkorrigierte PE-Spektren bei negativer Verzögerungszeit (schwarz) sowie maximaler zeitlicher Überlappung dar (rot).

Diese transienten Spektren nach Photoanregung bei 600 nm weisen eine ähnlich langsame Relaxationsdynamik auf wie die zuvor präsentierten Spektren. Es ist jedoch offensichtlich, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der 660/388 nm-Messungen erheblich besser ist, da der Absorptionsquerschnitt der Q -Bande signifikant größer ist als bei der Q' -Bande [63].

In Abbildung 41 sind die PE-Spektren nochmals bei maximaler zeitlicher Überlappung (rote Linie) sowie negativer Verzögerungszeit (schwarze Linie) gezeigt. Durch die nicht-logarithmische Darstellung ist es einfacher, das Verhältnis des Signals um ~ 0.8 eV mit dem Grundzustandsdetachment sowie den transienten Änderungen zu vergleichen (siehe Abschnitt 6.3.3).

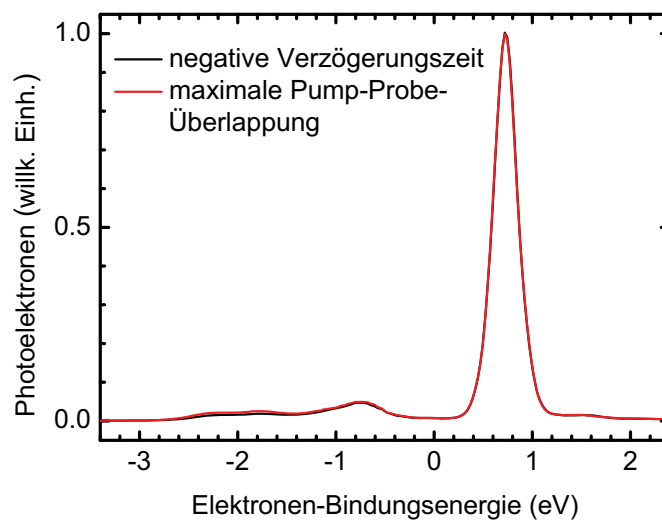


Abbildung 41: PE-Spektren von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q' -Banden-Anregung (600 nm) zum Vergleich der relativen Intensitäten: nicht-logarithmische Darstellung des PE-Spektrums bei maximaler zeitlicher Überlappung (rote Linie) sowie negativer Verzögerungszeit (schwarze Linie).

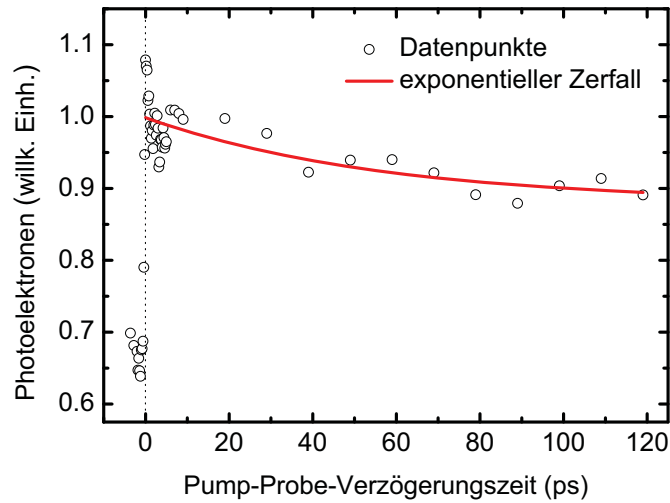


Abbildung 42: Integrierte transiente Intensitäten als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit im $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Die offenen Kreise entsprechen den aufsummierten transienten Intensitäten im Bindungsenergie–Bereich von -3 bis 0 eV, die rote Kurve entspricht der Anpassung einer exponentiell abklingenden Funktion an die Datenpunkte.

6.3.2 Kinetisches Modell

Wie aus den transienten Spektren eindeutig zu erkennen ist, wird die Dynamik der Photoelektronenspektren durch Relaxation auf einer (im Rahmen der zur Verfügung stehenden Verzögerungszeiten) sehr langsamen sub–ns–Zeitskala dominiert. Durch Integration der transienten Intensitäten des PE–Spektrums im Bindungsenergie–Bereich von -3 bis 0 eV (siehe Abbildung 39, rechts) wird bei positiven Verzögerungszeiten eine exponentielle Abhängigkeit der Photoelektronenanzahl von der Pump–Probe–Verzögerungszeit beobachtet (siehe Abbildung 42). Zur quantitativen Beschreibung der Relaxationsdynamik wurde ein kinetisches Modell basierend auf einem 2–Niveau–System



mit der Relaxationsrate k angenommen. Dabei wird aus dem elektronischen Grundzustand $|1\rangle$ durch Photoanregung der angeregte elektronische Zustand $|2\rangle$ populiert. Die Population dieses Zustands relaxiert anschließend mit der Rate k zurück in den Grundzustand. Dieses kinetische Modell wurde verwendet, um beide Datensätze im Bindungsenergie–Bereich ≤ 0 eV einer globalen Anpassung (vgl. Abschnitt 4.5) zu unterziehen. Das Tunnelsignal im Bereich um $+0.8$ eV wurde von der Anpassung ausgenommen, da (wie weiter unten dargestellt) scheinbar keine systematische Dynamik zu erkennen war. Als Lebensdauer des photoangeregten Zustands $\tau = 1/k$ wurde nach Q –Banden–Anregung ein Wert von

$\tau = (257 \pm 15)$ ps und nach Q' –Banden–Anregung eine Lebensdauer von $\tau = (260 \pm 21)$ ps erhalten.

6.3.3 Diskussion

Es wurden transiente PE–Spektren nach Photoanregung der Q – und Q' –Bande gemessen und die Ergebnisse im letzten Abschnitt vorgestellt. Im Folgenden sollen diese Ergebnisse in Bezug auf die Relaxationsdynamik diskutiert und analysiert werden.

Tunnelsignal

Das Photoelektronenspektrum des Zink–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanions weist eine ungewöhnliche Intensitätsverteilung der Signale auf (vgl. Abbildung 41). Im Gegensatz zu allen bisher untersuchten Phthalocyanin–Systemen ist das Signal um 0.8 eV im Verhältnis zum Grundzustandsdetachment (-1.35 bis 0 eV) am dominantesten und kann ebenfalls einem Tunnelprozess zugeordnet werden. Das Verhältnis der Tunnelelektronen zur Anzahl der Photoelektronen des Grundzustandsdetachments ($\text{EBE} = -1.35$ bis 0 eV) beträgt ungefähr 14. Der Vergleich der Tunnelelektronen–Anzahl mit den transienten Beiträgen im Bereich ($\text{EBE} = -2.6$ bis -1.4 eV) führt zu einem noch größeren Verhältnis von über 200. Daher ist es nicht verwunderlich, dass in den Differenzspektren (vgl. Abbildungen 39 und 40, jeweils rechts) die scheinbar starken transienten Änderungen im Bereich des Tunnelsignals auftauchen. Das Tunnelsignal ist zwar in der Relaxationsdynamik des Systems eingebunden und weist demnach auch transiente Änderungen durch Ausbleichen des angeregten Zustands mit dem Detachmentlaserpuls auf, jedoch sind diese im Vergleich zu der Gesamtintensität dieses Signals verschwindend gering und sind daher wegen des statistischen Rauschens nicht quantitativ auszuwerten.

In Abbildung 43 sind die Relaxationsprozesse im $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach resonanter Q –Banden–Anregung sowie die Energetik des Tunnelsignals schematisch dargestellt. Aus der Energie des Anregungslasers und der experimentell bestimmten kinetischen Energie der Tunnelelektronen ergibt sich für die vertikale Detachmentenergie des Tetraanions ein Wert von -0.5 eV. Dieser ist in guter Übereinstimmung mit den von L.–S. Wang publizierten Werten für Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen [8]. In den hier vorgestellten und von O. T. Ehrler veröffentlichten Spektren [7] wird jedoch ein Wert von ca. -0.9 eV ermittelt. Diese Messungen wurden mit einer Detachmentenergie von 3.2 eV durchgeführt, die somit knapp unterhalb der Höhe der RCB ($E_{\text{RCB}} \sim 3.5$ eV [7]) liegt. Systematische Untersuchungen von L.–S. Wang und Mitarbeitern am $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ergaben bei Photonenenergien von 4.66 und 6.42 eV einen Wert von -0.5 eV und eine innere Höhe der

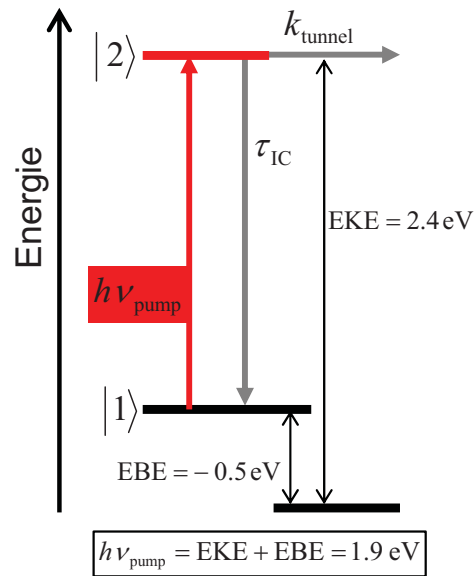


Abbildung 43: Schematisches Energiediagramm der Relaxationsprozesse im $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Q -Banden-Anregung.

RCB von 3.5 eV [66]. Durch die niedrige Photonenenergie von 3.2 eV in den hier und in [7] vorgestellten Messungen werden die Anteile des Tunnelsignals mit höherer Bindungsenergie durch die RCB unterdrückt, sodass das Maximum bei vermeintlich niedrigerer Elektronen-Bindungsenergie erscheint.

Dynamik des angeregten Zustands

Durch die globale Anpassung wurde aus den Messungen sowohl nach Photoanregung der Q -Bande als auch der Q' -Bande die Lebensdauer des ersten angeregten Zustands mit $\tau \sim 260$ ps bestimmt. Aus TD-DFT-Rechnungen aus dem hiesigen Arbeitskreis ist bekannt, dass im Zink-Phthalocyanin unterhalb des $7e_g$ -Zustands, der durch eine HOMO-LUMO-Anregung (Q -Bande) populiert wird, keine weiteren Singulett-Zustände existieren [4]. Der einzige in diesem Energiebereich gefundene Triplett-Zustand liegt ca. 0.65 eV unterhalb dieses ersten optisch erlaubten Zustands. In den Spektren ist jedoch kein entsprechender signifikanter Beitrag zu beobachten. Aus der kinetischen Energie der Tunnelelektronen lässt sich schließen, dass das Tunnelsignal durch Elektronen hervorgerufen wird, die aus dem photoangeregten Zustand durch die RCB tunneln. Wie bereits diskutiert kann die Tunnelrate nicht direkt bestimmt werden. Diese sollte sich jedoch nicht wesentlich von der im $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ unterscheiden, da sowohl die Lage des ersten angeregten Zustands als auch die Geometrie der Phthalocyanine nahezu unabhängig

von der zentralen Einheit des Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanions ist [4] und damit die die Tunnelrate bestimmende RCB ähnlich sein sollte. Neben der Tunnelemission aus dem niedrigsten Singulett–Zustand wird als konkurrierender Prozess (wie auch im $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ [4]) die Innere Konversion (IC) in den Grundzustand angenommen. Die Repopulation des elektronischen Grundzustands lässt sich im Spektrum nicht beobachten, da die transienten Beiträge des angeregten Zustands mit dem geringen Beitrag der Wiederbevölkerung des Grundzustands⁵ überlagert sind. Daher setzt sich die experimentell bestimmte Lebensdauer für den niedrigsten Singulett–Zustand aus den Beiträgen der Relaxationsrate durch IC und durch die Tunnelemissionsrate zusammen. Gemäß Gleichung 40 gilt:

$$\tau_1 = \frac{1}{k_{\text{IC}} + k_{\text{tunnel}}} \quad (43)$$

Die Rate der Inneren Konversion könnte theoretisch aus den transienten Spektren extrahiert werden, indem die Quantenausbeute des Tunnelprozesses bestimmt und das Ausmaß der Erholung des Grundzustands–Ausbleichens ausgewertet wird. Für $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wurde diese Methode bereits angewendet und das Verhältnis von k_{IC} und k_{tunnel} bestimmt [7]. Die Aussage, dass 95% der Ionen nach Photoanregung durch Tunnelemission zerfallen, erscheint nach den hier vorgestellten Messungen am $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ allerdings als zu optimistisch. Eine analoge Auswertung lässt sich aus zwei Gründen bei dem hier untersuchten System nicht durchführen: Zum einen lässt sich eindeutig zeigen, dass Beiträge des PE–Spektrums aus dem angeregten Zustand den Bereich des Grundzustand–Ausbleichens überlagern, zum anderen ist die Lebensdauer $\tau \sim 260$ ps zu groß, um im Rahmen der Pump–Probe–Verzögerungszeit–Spanne (130 ps) eine vollständige Relaxation des angeregten Zustands zu beobachten.

Bei genauerer Betrachtung des transienten Signals (vgl. Abbildung 42) ist bei kurzen Pump–Probe–Verzögerungszeiten scheinbar eine weitere schnelle Komponente zusätzlich zu dem langsam abklingenden Exponentialterm zu erkennen. Der relevante Ausschnitt ist in Abbildung 44 dargestellt: Die offenen Kreise stellen die integrierten Intensitäten der transienten Bestandteile der Spektren wider, die durchgezogene rote Linie ist eine Glättung, um den Verlauf der Oszillationen besser hervorzuheben. Dabei ist nur der Bereich bis +5 ps dargestellt, da bei größeren Verzögerungszeiten das zeitliche Raster

⁵ Durch den Anregungspuls wird der Grundzustand depopuliert, sodass der Probe–Puls eine geringere Population detektiert. Durch Relaxation des angeregten Zustands in den Grundzustand nimmt dessen Beitrag zum Gesamtspektrum wieder zu. Da in diesem Fall zudem ein Teil der photoangeregten Multianionen ein Elektronen durch den Tunnelprozess verlieren und daher nicht zur Repopulation des Grundzustands beitragen, fällt der zu erwartende Effekt geringer aus.

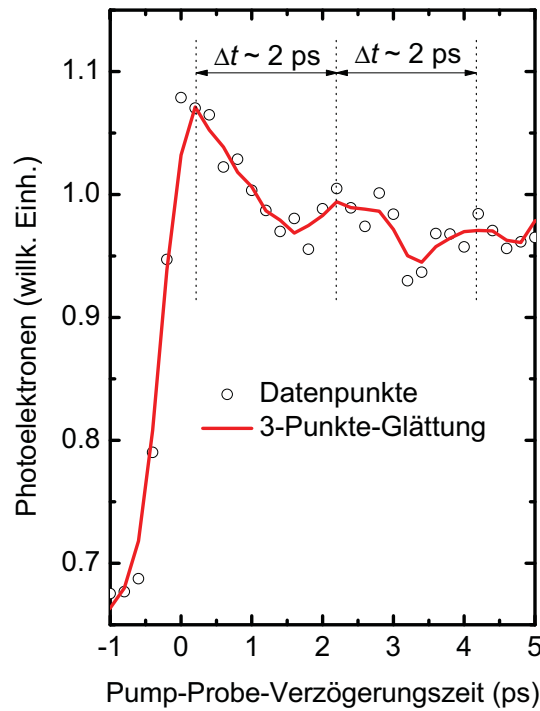


Abbildung 44: Oszillationen der transienten Intensitäten im $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei kleinen Pump–Probe–Verzögerungszeiten.

größer wird und somit die abklingenden Oszillationen nicht mehr erkennbar sind. Die Oszillationen können näherungsweise durch eine (im Bereich weniger Pikosekunden) abklingende Sinusfunktion beschrieben werden. Die Periodendauer Δt beträgt ca. 2 ps. Es handelt sich um das Resultat einer (durch das elektromagnetische Feld des Anregungslasers erzeugten) kohärenten Anregung eines vibronischen Wellenpakets im angeregten elektronischen Zustand. Innerhalb weniger Pikosekunden kommt es durch Schwingungsumverteilung zu einer zunehmenden Dekohärenz. Nach $\tilde{\nu} = \frac{0.01}{\Delta t \cdot c}$ ergibt sich die Energie der Schwingung $\tilde{\nu} \sim 17 \text{ cm}^{-1}$. Aus Kraftfeld–Rechnungen mit HyperChem ist bekannt [67], dass die niederenergetischste Schwingung in einem Metall–Phthalocyanin eine quadrupolare Deformationsschwingung bei $\tilde{\nu} \sim 47 \text{ cm}^{-1}$ ist, bei der gegenüberliegende Benzopyrrol–Einheiten aus der Ebene des Moleküls nach oben bzw. die anderen beiden nach unten ausgelenkt werden. In DFT–Rechnungen am Zink–Phthalocyanin wurde die „weichste“ Schwingung bei $\tilde{\nu} \sim 23 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, jedoch nicht zugeordnet [68].

Durch die zeitaufgelösten Messungen am Zink–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion wurde die Vermutung bestätigt, dass dieses System ebenfalls intensive Tunnelemission nach Photoanregung aufweist. Die Intensität des Tunnelsignals übertrifft das des

$[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ um etwa einen Faktor von vier. Das verstärkte Auftreten dieses Relaxationskanals lässt sich durch die ebenfalls knapp viermal längere Lebensdauer des ersten angeregten Zustands ($\tau \sim 260$ ps gegenüber ~ 70 ps) erklären. Nach Photoanregung der Q - bzw. Q' -Bande wurde im Zink–Phthalocyanin (im Rahmen der Fehlergrenzen) die gleiche Lebensdauer gefunden.

6.4 Nickel–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion: $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$

Das Nickel–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion: $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wurde bereits mittels zeitaufgelöster Pump–Probe–PE–Spektroskopie untersucht [4, 7]. Wie bereits erwähnt wurde nach Photoanregung bei 775 nm (1.6 eV) eine schnelle Relaxation in den Grundzustand im Bereich der experimentellen Zeitauflösung (≤ 250 fs) beobachtet. Allerdings war das Signal–zu–Rausch–Verhältnis der Messungen zu groß, um detaillierte Aussagen über die Relaxationsdynamik zu treffen. Ein möglicher Grund dafür war die stark rotverschobene Anregungsenergie von 775 nm im Vergleich zu den Absorptionsbanden (Q bzw. Q') des Nickel–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanions. Daher wurde für die hier vorgestellten Messungen ein durchstimmbares Lasersystem verwendet (siehe Abschnitt 3.2.3), um die Anregungswellenlänge auf die Q -Banden–Absorption abzustimmen. Als Pump–Wellenlängen wurden 600 bzw. 660 nm verwendet, die dem Maximum der Q' bzw. Q -Bande des Gasphasen–Photodepletion–Spektrums entsprechen [69].

6.4.1 Zeitaufgelöste Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie

Q' -Banden–Anregung (600 nm)

Es wurden bei Pump–Probe–Verzögerungszeiten in einen Bereich von ca. -5 bis $+127$ ps Photoelektronenspektren aufgenommen. In Abbildung 45 sind die transienten PE–Spektren (links) sowie die entsprechenden Differenz–PE–Spektren (rechts) bei ausgewählten Verzögerungszeiten dargestellt. In beiden Darstellungen ist deutlich zu erkennen, dass sich die transienten Änderungen des PE–Spektrum über einen Bereich in der Bindungsenergie–Domäne von -3 bis ca. 0 eV erstrecken. Die Tatsache, dass sich auch im Bereich des Grundzustandsdetachments (linkes Diagramm, schwarze Linie) die Intensitäten transient ändern, liegt darin begründet, dass das Grundzustandsdetachment mit Beiträgen des Elektronendetachments aus angeregten Zuständen überlagert ist. Nach Photoanregung bei 600 nm und gleichzeitiger Einstrahlung des Probe–Pulses (rote Linie)

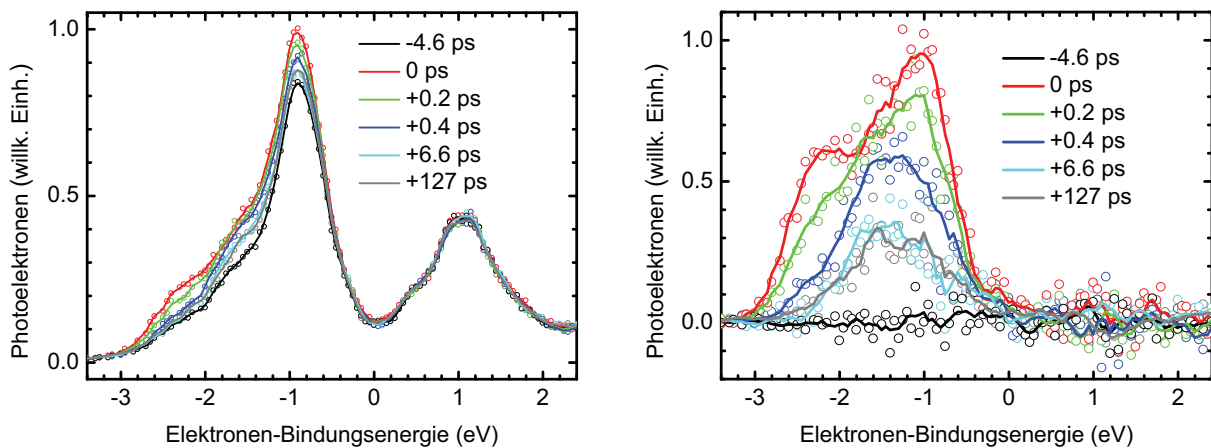


Abbildung 45: Transiente PE-Spektren von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q' -Banden-Anregung (600 nm). Auf der rechten Seite sind Differenzspektren abgebildet, auf der linken Seite die unkorrigierten PE-Spektren.

ist maximale transiente Intensität zu beobachten. Diese nimmt im Bereich $\text{EBE} < -2 \text{ eV}$ innerhalb einiger 100 fs fast vollständig ab, während die transiente Intensität zwischen -2 eV und ungefähr -1.5 eV zuerst minimal zunimmt, um sich dann langsam einem konstanten Wert anzugleichen (hellblaue und graue Linie).

Q -Banden-Anregung (660 nm)

Weiterhin wurden Pump-Probe-Spektren nach Q -Banden-Anregung bei 660 nm aufgenommen. In Abbildung 46 sind die transienten PE-Spektren (links) sowie die entsprechenden Differenz-PE-Spektren (rechts) bei ausgewählten Verzögerungszeiten dargestellt. Ähnlich wie nach Anregung in der Q -Bande ist ebenfalls eine schnelle zeitliche Komponente der transienten Änderung des Spektrums zu beobachten. Bei größeren Pump-Probe-Verzögerungszeiten (hellblaue und graue Linie) nimmt jedoch die Intensität im Bindungsenergie-Bereich zwischen -2 und -1 eV im Vergleich zu den 600/388 nm-Messungen langsam ab. Wie nach 600 nm-Anregung ist bei einer Elektronen-Bindungsenergie um 1.1 eV ein weiterer Übergang zu beobachten, dessen Intensität sich zeitlich nicht verändert.

6.4.2 Kinetisches Modell

Aus den Differenz-Photoelektronen-Spektren ist zu erkennen, dass sich die transiente Intensität durch eine sehr schnelle Komponente (im sub-ps-Bereich) sowie eine sehr lang-

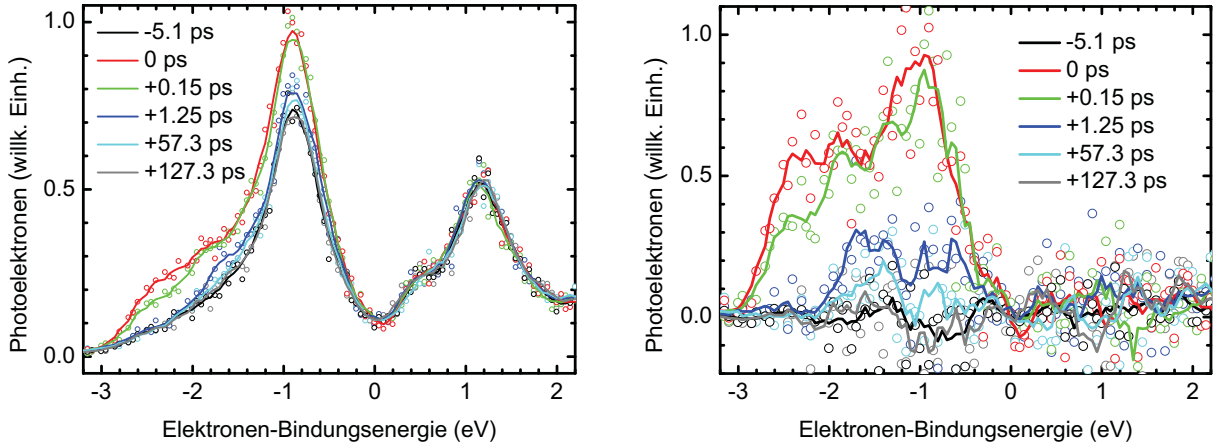


Abbildung 46: Transiente PE-Spektren von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten nach Q -Banden-Anregung (660 nm). Auf der rechten Seite sind Differenzspektren abgebildet, auf der linken Seite die unkorrigierten PE-Spektren.

same beschreiben lässt. Zur Beschreibung der Relaxationsdynamik wurde als kinetische Modell ein 3-Niveau-System



mit $k_1 \gg k_2$ angenommen. Dabei wird aus dem elektronischen Grundzustand $|1\rangle$ durch Photoanregung der angeregte elektronische Zustand $|2\rangle$ populiert. Die Population dieses Zustands relaxiert anschließend sequenziell über den energetisch tiefer liegenden elektronischen Zustand $|3\rangle$ zurück in den Grundzustand. Dieses kinetische Modell wurde verwendet, um die jeweiligen Datensätze (nach Q' - und Q -Banden-Anregung) einer globalen Anpassung (vgl. Abschnitt 4.5) zu unterziehen. Für den photoangeregten Zustands $|2\rangle$ wurde jeweils eine Lebensdauer $\tau_i = 1/k_i$ von $\tau_1 = (355 \pm 15)$ fs (Q' -Banden-Anregung) und $\tau_1 = (260 \pm 10)$ fs (Q -Banden-Anregung) erhalten. Die langsamere Komponente ließ sich nur bei Anpassung an den zweiten Datensatz mit $\tau_2 = (63.4 \pm 7.7)$ ps bestimmen. Bei den Messungen nach Q' -Banden-Anregung ändert sich die Intensität im Bindungsenergie-Bereich zwischen -2 und -1 eV bei Verzögerungszeiten von $+7$ bis $+127$ ps nicht. Daher wurde das Modell aus Gleichung 44 gemäß



modifiziert. Somit konnte aus der globalen Anpassung nur die bereits oben genannte Lebensdauer des Zustands $|2\rangle$ mit $\tau_1 = (355 \pm 15)$ fs ermittelt werden.

6.4.3 Spektral entfaltete Pump–Probe–Photoelektronenspektren

Aus der globalen Anpassung wurden spektral entfaltete Differenz–Photoelektronen–Spektren erhalten. Diese sind für beide Datensätze in Abbildung 47 dargestellt: links nach Anregung bei 600 nm (Q' –Banden–Anregung) und rechts mit 660 nm (Q –Banden–Anregung). Der zuerst populierte Zustand $|2\rangle$ ist in Rot, der tiefer liegende Zustand $|3\rangle$ in Dunkelrot eingezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Spektren des jeweiligen Zustands $|2\rangle$ eine nahezu identische Struktur aufweisen. Zudem lässt sich feststellen, dass das Spektrum des angeregten Zustands $|3\rangle$ (aus Datensatz I und II) im Vergleich zum Spektrum von $|2\rangle$ jeweils bei höheren Bindungsenergien liegt und eine geringere Gesamtintensität aufweist. Die spektralen Beiträge von Zustand $|3\rangle$ weisen jedoch, abhängig von der Anregungsenergie des Pump–Lasers, unterschiedliche Strukturen auf. Der energetische Abstand beider Zustände lässt sich abschätzen, indem für beiden Spektren die ansteigende Flanke auf die Abszisse extrapoliert wird (siehe Abbildung 47, links). Am Beispiel des ersten Datensatzes (nach Q' –Banden–Anregung) wird für Zustand $|2\rangle$ ein Wert von $\text{EBE} \sim -3$ und für $|3\rangle$ $\text{EBE} \sim -2.3$ eV erhalten. Die Differenz von $\Delta\text{EBE} \sim 0.7$ eV ergibt einen Richtwert für den energetischen Abstand der angeregten elektronischen Zustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$. Analog dazu ergibt sich für die Messungen nach Q –Banden–Anregung ein Wert von $\Delta\text{EBE} \sim 0.9$ eV (Abbildung 47, rechts).

6.4.4 Diskussion

In den letzten Abschnitten wurden Pump–Probe–PE–Spektren nach Photoanregung der Q' – bzw. der Q –Bande vorgestellt und die Dynamik anhand von kinetischen Modellen durch eine globale Anpassung beschrieben. Im Folgenden sollen diese Ergebnisse diskutiert und interpretiert werden.

Tunnelsignal

Wie in Abschnitt 6.1 erwähnt, wurde bei der „freien Base“ $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Photoanregung Elektronenemission durch die RCB beobachtet. Dabei weisen die tunnelnden Elektronen unabhängig von der Photonenenergie des Lasers dieselbe kinetische Energie auf. In Abbildung 48 sind für $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ Ein–Photonen–Photoelektronenspektren bei Detachmentenergien von 388 und 600 nm dargestellt. Das Signal bei einer kinetischen Energie von $\text{EKE} \sim 2.1$ eV lässt sich analog zu den beiden anderen Phthalocyanin–Systemen mit einem Tunnelprozess aus dem ersten Singulett–Zustand oberhalb des Grundzustands $|2\rangle$ erklären. Während im PE–Spektrum bei $h\nu = 388$ nm (3.2 eV) das direkte Detachment

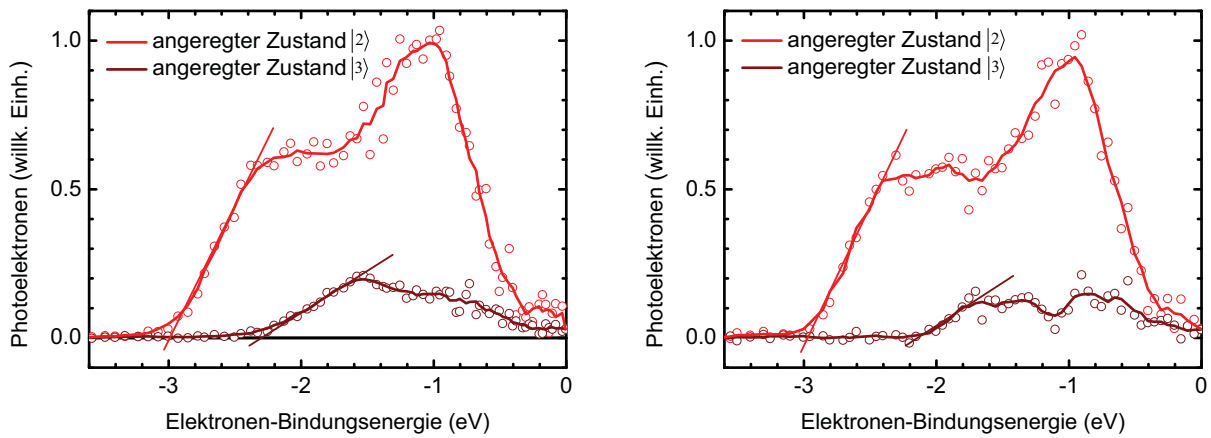


Abbildung 47: Entfaltete PE-Spektren der elektronischen Zustände von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$: links nach Anregung bei 600 nm (Q') und rechts mit 660 nm (Q)-Banden-Anregung.

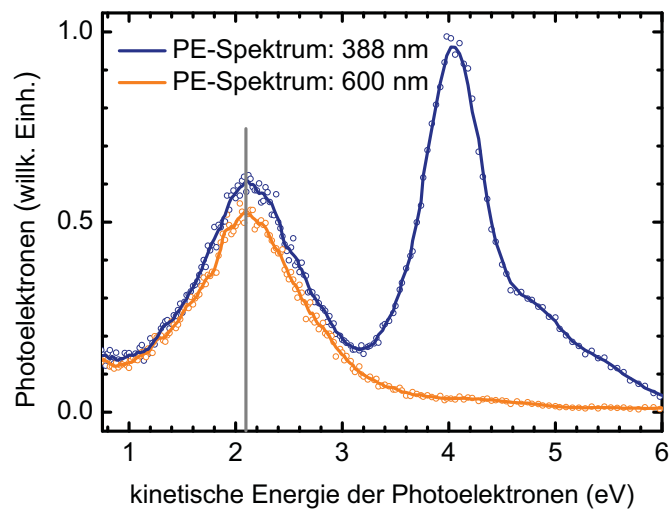


Abbildung 48: Grundzustands-PE-Spektren von $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei verschiedenen Photonenenergien. Die Spektren bei $h\nu = 388$ nm (blau) und $h\nu = 600$ nm (orange) sind als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen dargestellt.

aus dem elektronischen Grundzustand dominiert, ist dieser Prozess bei $h\nu = 2.07\text{ eV}$ (600 nm) aufgrund der RCB nicht möglich.

Im Vergleich zu den beiden bisher diskutierten Phthalocyanin–Systemen (mit H_2 und Zn) als zentrale Einheit, wird beim Nickel–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion ein sehr viel schwächer ausgeprägtes Tunnelsignal im Spektrum beobachtet.

Dynamik der angeregten Zustände

Durch die Verwendung eines durchstimmbaren Lasersystems war es möglich die Relaxationsdynamik des Nickel–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanions $[\text{NiPC}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit von der Anregungsenergie zu untersuchen. Dazu wurden zwei Datensätze (Messungen nach Q' - und Q -Banden-Anregung) aufgenommen. Für den ersten Relaxationsschritt nach Photoanregung wurde in beiden Fällen eine schnelle Relaxation von $\tau_1 = (355 \pm 15)\text{ fs}$ bzw. $\tau_1 = (260 \pm 10)\text{ fs}$ ermittelt. Dies kann der Lebensdauer des angeregten elektronischen Zustands $|2\rangle$ zugeordnet werden, der durch eine HOMO–LUMO–Anregung populiert wird. In früheren Messungen von O. T. Ehrler *et al.* wurde angenommen, dass Photoanregung dieses Zustands anschließend zu einer sehr schnellen Relaxation ($\tau \leq 250\text{ fs}$) in den elektronischen Grundzustand führt [7]. In den hier vorgestellten Messungen konnte das Signal–zu–Rausch–Verhältnis jedoch stark verbessert werden, sodass es möglich war, einen präziseren Wert für die Lebensdauer des zunächst angeregten Zustands zu bestimmen und einen weiteren, ca. 0.8 eV tiefer liegenden, langlebigen Zustand, aufzulösen. Aus DFT–Rechnungen ist bekannt, dass unterhalb von 2 eV (relativ zur Energie des HOMO) keine weiteren Singulett–Zustände existieren [4]. Daher liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem langlebigen Zustand um einen Triplett–Zustand handelt. DFT–Rechnungen bestätigen, dass unterhalb des niedrigsten angeregten Singulett–Zustands zwei Triplett–Zustände existieren, die dazu relativ um ca. 0.3 eV bzw. 0.6 eV niedriger liegen. Sie resultieren formal gesehen aus einer Anregung unter Spin–Umkehr vom HOMO ins LUMO ($2a_{1u}(\beta) \rightarrow 7e_g(\alpha)$) bzw. ins LUMO + 1 ($2a_{1u}(\beta) \rightarrow 16b_{1g}(\alpha)$).

Bei der globalen Anpassung der Datensätze wurde ein kinetisches Modell angenommen, bei dem die elektronischen Zustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ sequenziell mit den Relaxationsraten $k_i = 1/\tau_i$ ($i = 1, 2$) populiert bzw. depopuliert werden. Durch die globale Anpassung wurde für die Lebensdauer τ_1 ein Wert ermittelt, der die Raten aller Relaxationskanäle dieses Zustands beinhaltet. Neben der bereits erwähnten Elektronenemission ($k_{1,\text{tunnel}}$) findet Intersystem Crossing ($k_{1,\text{ISC}}$) in den Triplett–Zustand sowie Innere Konversion ($k_{1,\text{IC}}$) direkt in den elektronischen Grundzustand statt. Da für drei parallel ablaufende Prozesse die entsprechenden Zeitkonstanten nicht unabhängig voneinander angepasst werden können,

zumal in diesem Fall nur die Populationsänderung des photoangeregten Zustands experimentell bestimmt wird, wurde ein vereinfachtes Modell (vgl. Gleichung 44 bzw. 45) bei der globalen Anpassung verwendet. Die ermittelte Lebensdauer τ_1 setzt sich aus den drei Raten der Zerfallskanäle gemäß

$$\tau_1 = \frac{1}{k_{1,\text{IC}} + k_{1,\text{ISC}} + k_{1,\text{tunnel}}} \quad (46)$$

zusammen. Da die Tunnelrate im Vergleich zu den intramolekularen Relaxationsprozessen (IC und ISC) vernachlässigbar klein ist, lässt sich Gleichung 46 zu

$$\tau_1 = \frac{1}{k_{1,\text{IC}} + k_{1,\text{ISC}}} \quad (47)$$

vereinfachen. Weder $k_{1,\text{IC}}$ noch $k_{1,\text{ISC}}$ lassen sich jedoch direkt aus den transienten Spektren bestimmen. Allerdings kann aus den entfalteten Spektren der elektronischen Zustände (vgl. Abbildung 47) abgeschätzt werden, welcher Anteil der Population des Zustands $|2\rangle$ durch ISC in den Zustand $|3\rangle$ überführt wird. Unter Annahme gleicher Detachmentquerschnitte und dem Verhältnis der integrierten Gesamtintensitäten des PE-Spektren von Zustand $|2\rangle$ und $|3\rangle$ ergibt sich für das Verhältnis der Relaxationsraten im ersten Relaxationsschritt $\frac{k_{1,\text{ISC}}}{k_1} = 0.180$ (Datensatz I) sowie $\frac{k_{1,\text{ISC}}}{k_1} = 0.145$ (Datensatz II). Nach Gleichung 47 ergibt sich somit für die Messungen nach Q' -Banden-Anregung $\tau_{1,\text{ISC}} = (2.3 \pm 0.1)$ ps und $\tau_{1,\text{IC}} = (420 \pm 20)$ fs sowie nach Q -Banden-Anregung $\tau_{1,\text{ISC}} = (2.1 \pm 0.1)$ ps und $\tau_{1,\text{IC}} = (300 \pm 10)$ fs. Während für die Lebensdauern bezüglich Innerer Konversion typische Werte ermittelt wurden, erscheinen die Lebensdauern bezüglich Intersystem Crossing auf den ersten Blick erstaunlich niedrig. Ultraschnelles Intersystem Crossing wurde jedoch bereits in der Literatur mehrfach diskutiert: u. a. bei Komplexen mit schweren Übergangsmetall-Zentren, die im sub-ps-Bereich Relaxation durch ISC aufweisen [70–72].

Wie bereits in Abschnitt 6.4.3 erwähnt und in Abbildung 47 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Photoelektronenspektren des Triplett-Zustands (beim Vergleich der beiden Datensätze) sowohl in der elektronischen Struktur als auch in der energetischen Lage relativ zum Zustand $|2\rangle$. Durch die globale Anpassung wurden für den zweiten Relaxationsschritt durch ISC für beide Datensätze unterschiedliche Lebensdauern des Triplett-Zustands ermittelt. Während nach Anregung der Q -Bande eine Lebensdauer des Triplett-Zustands $\tau_{2,\text{ISC}} = (63.4 \pm 7.7)$ ps gemessen wurde, führte eine Erhöhung der Anregungsenergie (Q' -Banden-Anregung) nach ISC zu einem langlebigeren Triplett-Zustand. Bei diesen Messungen konnte nur eine untere Grenze für die Lebensdauer bzgl. des zweiten ISC-Relaxationsschritts mit $\tau_{2,\text{ISC}} > 200$ ps abgeschätzt werden. Diese ungewöhnliche Beobachtung (unterschiedliche Lebensdauern für $\tau_{2,\text{ISC}}$) lässt sich

möglicherweise durch zwei Triplett–Zustände erklären, die, wie bereits zuvor erwähnt, in DFT–Rechnungen vorhergesagt wurden. Für die Annahme eines Relaxationsmodells mit zwei Triplett–Zuständen sprächen sowohl unterschiedliche elektronische Signaturen (vgl. Abbildung 47) als auch die unterschiedlichen Lebensdauern des langlebigen Zustands in Abhängigkeit von der Anregungsenergie (Q – oder Q' –Banden–Anregung). Dennoch stellt sich die Frage, warum keine Relaxation ($T_2 \rightarrow T_1$) durch IC beobachtet werden konnte bzw. warum dieser Prozess auf einer Zeitskala ablaufen müsste, die oberhalb der experimentell bestimmten Werte für $\tau_{2,\text{ISC}}$ liegt. Die jeweilige Energiedifferenz vom PE–Spektrum des Triplett–Zustands zum ersten optisch erlaubten Zustand ($7e_g$) konnte aus den entfalteten spektralen Komponenten der beteiligten Zustände abgeschätzt werden (vgl. Abbildung 47) und liegt bei 0.7 eV (nach Q' –Banden–Anregung) bzw. bei 0.9 eV (nach Anregung der Q –Bande). Nach den experimentellen Erkenntnissen liegen die Triplett–Zustände somit etwas niedriger als in den DFT–Rechnungen vorhergesagt.

Durch die verbesserten Messungen am Nickel–Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion war es möglich einen neuen Relaxationskanal für photoangeregte Multianionen nachzuweisen: Nach Photoanregung im Bereich der Q – und Q' –Banden tritt ultraschnelles ISC als konkurrierender Relaxationskanal zu Inneren Konversion und zu einer langsamen Tunnelemission aus dem angeregten Zustand auf. Einen Überblick über die im $[\text{NiPC}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Photoanregung ablaufenden Prozesse bietet Abbildung 49. Die Relaxation aus dem photoangeregten Zustand verteilt sich in die intramolekularen Zerfallskanäle IC und ISC im Verhältnis von ca. 5:1. Der Zerfall der tiefer liegenden Triplett–Zustände ist jedoch noch nicht vollständig verstanden. Nähere Erkenntnisse wären durch präzisere quantenchemische Rechnungen sowie ergänzende Messungen durch Photoanregung im Bereich um die Q – bzw. Q' –Banden–Absorption zu gewinnen.

6.5 Vergleich und Diskussion der Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen

Durch die in im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an den Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen können zusammen mit den früheren zeitaufgelösten Messungen Gemeinsamkeiten in der sehr unterschiedlichen Dynamik nach Photoanregung aufgezeigt werden, die durch Änderung nur eines Parameters in sehr unterschiedlichen Photoelektronenspektren resultiert.

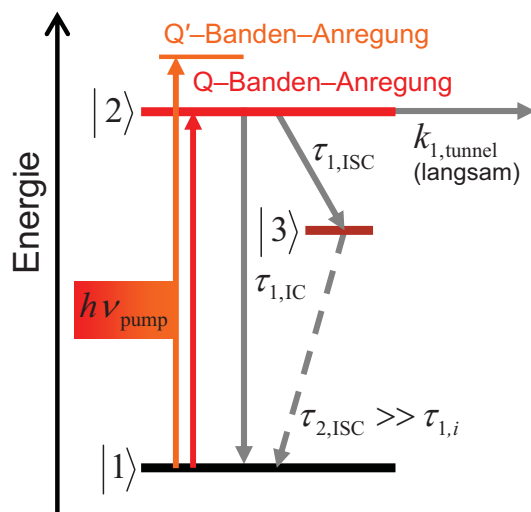


Abbildung 49: Schematisches Energiediagramm der Relaxationsprozesse im $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Q' - und Q -Banden-Anregung.

Die generelle Relaxationsdynamik lässt sich grob vereinfacht wie folgt darstellen: Durch Photoanregung der Q -Bande⁶ wird zunächst der Singulett-Zustand bevölkert. Aus diesem wird bei allen Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ mit $M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$ und H_2 Elektronenverlust durch Tunnelemission beobachtet. Da in allen Phthalocyaninen sowohl die Höhe der RCB als auch die Lage des durch HOMO–LUMO–Anregung populierte Zustands sehr ähnliche Energien aufweisen, sollte die Tunnelrate k_{tunnel} in erster Näherung als konstant angesehen werden können. Der Zerfall dieses Zustands durch Tunnelemission ist jedoch nicht der alleinige Relaxationskanal: Abhängig von der zentralen Einheit des Phthalocyanins führen weitere intramolekulare Relaxationsprozesse wie Innere Konversion (IC) oder Intersystem Crossing (ISC) dazu, dass sich die Lebensdauer des angeregten Zustands unterscheidet und sich somit auch die Anzahl der Elektronen, die in dieser Zeit durch die RCB tunneln können, reduzieren. Somit lässt sich die experimentell bestimmbare Lebensdauer des photoangeregten Zustands gemäß Gleichung 46 darstellen:

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{1}{k_{\text{IC}} + k_{\text{ISC}} + k_{\text{tunnel}}} \quad (48)$$

Eine direkte Relaxation durch IC in den Grundzustand wurde im Nickel– (als einer der Zerfallskanäle) sowie im Zink–System beobachtet, ein sequenzieller Prozess über weite-

⁶ Bei den Metall–Phthalocyaninen handelt es sich um eine HOMO–LUMO–Anregung ($a_{1u} \rightarrow e_g$), die jedoch bei der „freien Base“ durch Symmetrie–Reduktion aufgespalten ist (resultierend in einer Q_x und Q_y -Bande).

re Singulett–Zustände im Kupfer–System [4, 7]. Im Nickel–Phthalocyanin wurde zudem auch ISC in zwei Triplett–Zustände nachgewiesen. Daher stellt sich die Frage, ob und inwiefern die Anzahl der Tunnelelektronen N_{tunnel} von der experimentell bestimmbaren Lebensdauer k_{exp} abhängt. Die aus dem PE–Spektrum durch Integration des entsprechenden Bindungsenergie–Bereichs extrahierbare Anzahl ist proportional zur Population des angeregten Zustands $|Q\rangle$

$$N_{\text{tunnel}} = N_{|Q\rangle} \cdot \phi_{\text{tunnel}} \quad (49)$$

mit der Quantenausbeute des Tunnelprozesses ϕ_{tunnel} . Mit der Definition für die Quantenausbeute $\phi_{\text{tunnel}} = \frac{k_{\text{tunnel}}}{k_{\text{exp}}}$ ergibt sich

$$N_{\text{tunnel}} = N_{|Q\rangle} \cdot \frac{k_{\text{tunnel}}}{k_{\text{exp}}} = N_{|Q\rangle} \cdot k_{\text{tunnel}} \cdot \tau_{\text{exp}} \quad (50)$$

Die absolute Anzahl von Ionen im angeregten Zustands $N_{|Q\rangle}$ ist jedoch nicht direkt messbar. Unter der Annahme eines konstanten Photonenflusses des Anregungslasers sowie eines konstanten Absorptionsquerschnitts ist diese jedoch proportional zur Anzahl der Ionen und somit auch zur Anzahl der bei negative Pump–Probe–Verzögerungszeiten aus dem Grundzustandsdetachment erhaltenen Elektronen N_X . Somit ergibt sich für das Verhältnis von Tunnelsignal zu Grundzustandsdetachment:

$$\frac{N_{\text{tunnel}}}{N_X} \propto k_{\text{tunnel}} \cdot \tau_{\text{exp}} \quad (51)$$

In Abbildung 50 (links) ist die Auftragung von $\frac{N_{\text{tunnel}}}{N_X}$ als Funktion von τ_{exp} dargestellt. Die lineare Abhängigkeit der experimentellen Daten bestätigt eindeutig, dass k_{tunnel} konstant ist und damit unabhängig von der Art der zentralen Einheit im Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanion. Da im $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ die Rate bzgl. intramolekularer Relaxation im Vergleich zur Tunnelrate vernachlässigbar klein ist, kann aus der Lebensdauer ($\tau_{\text{exp}} \sim 260$ ps) eine oberer Grenze für die Tunnelrate in Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen mit $k_{\text{tunnel}} \leq 3.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ angegeben werden. Dieser Wert liegt ca. 12 Größenordnungen über dem Elektronen–Autodetachment durch Tunnelemission aus dem Grundzustand ($\sim 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) [9].

Neben der Abhängigkeit des Tunnelsignals von der Rate der konkurrierenden Prozesse lässt sich auch eine Verbindung zwischen der geometrischen Struktur der Phthalocyanine und der bereits diskutierten Korrelation herstellen. In einer Arbeit von Tackley *et al.* wurde eine charakteristische B_1 –Raman–Bande in Bezug auf den N–M–N–Abstand im Zentrum der Phthalocyanine als Funktion des zentralen Metallatoms (bzw. H_2) untersucht [73]. Es konnte gezeigt werden, dass die Energie dieser Bande stark von der Größe des Metall–Kations sowie dessen Einfluss auf den N–M–N–Abstand abhängt. Nach einer

sem Zustand ab (vgl. Abbildung 50, rechts). Es konnte gezeigt werden, dass die Tunnelrate in erster Näherung unabhängig von der zentralen Einheit (Ni, Cu, H₂, Zn) ist ($k_{\text{tunnel}} \leq 3.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ und damit ca. 12 Größenordnungen höher als Tunnelemission aus dem elektronischen Grundzustand). Diese Beobachtung lässt sich durch eine ähnliche Energie des tunnelnden Zustands und der Höhe der RCB erklären. Es wurde kein signifikanter Unterschied der Relaxationsdynamik nach Q –Banden–Anregung im Vergleich zu den Messungen nach Anregung der Q' –Bande ermittelt. Diese Beobachtung deckt sich mit der vorherrschenden Meinung, nämlich dass es sich bei der Q' –Bande um die Anregung der Q' –Bande mit einer zusätzlichen Schwingungsanregung handelt. Wie schon bei den Messungen an der „freien Base“ vermutet, konnte auch im Zink–Phthalocyanin gezeigt werden, dass eine hohe Fluoreszenz–Quantenausbeute in Lösung mit einer hohen Tunnelemissions–Quantenausbeute korreliert.

7 Höhere Fulleren–Dianionen:



Die erste Veröffentlichung zu Fullerenen erschien bereits 1970 durch Osawa [74]. Aus der Überlegung, dass das Corannulen ein Teil einer kugelförmigen Struktur sein könnte, stellte er die Hypothese auf, dass ein fußballförmiger Kohlenstoff-Cluster existieren müsste. Da diese und weitere Publikationen jedoch nur auf Japanisch veröffentlicht wurden, erweckte erst die Entdeckung des Buckminster–Fullerens 1985 durch Kroto, Curl und Smalley [75] weltweite Aufmerksamkeit. Fünf Jahre später gelang es Krätschmer *et al.* makroskopische Mengen an C_{60} durch Lichtbogenentladung zwischen Graphitelektroden in einer Heliumatmosphäre herzustellen und durch Sublimation aus dem Ruß zu isolieren [76]. Das in den Folgejahren rasant ansteigende Interesse an Fullerenen führte dazu, dass das C_{60} zu einem der experimentell und theoretisch am besten charakterisierten Moleküle wurde. Aufgrund der ungewöhnlichen räumlichen Struktur und Symmetrie sowie den daraus resultierenden elektronischen Eigenschaften wurden zahlreiche Anwendungen im Bereich der Nanotechnologie postuliert [77, 78].

7.1 Herstellung der höheren Fulleren–Dianionen

Neben den am häufigsten vorkommenden Fullerenen, dem C_{60} und C_{70} , lassen sich aus dem im Krätschmer–Huffman–Verfahren anfallenden Ruß [76] auch geringe Mengen höherer Fullerene C_n (mit $n \geq 76$) isolieren. Stabile¹ Fullerene bis zu einer Clustergröße von $n < 100$ lassen sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol lösen und können chromatographisch per HPLC (engl. *high–performance/pressure liquid chromatography*) aufgetrennt werden [79]. Das Fulleren–Rohmaterial, das für die im Folgenden beschriebe-

¹ Fullerene, die nur isolierte Fünfringe enthalten (IPR, engl. *isolated pentagon rule*) sind thermodynamisch stabiler als diejenigen mit benachbarten Fünfringen. Von den theoretisch möglichen IPR–Isomeren werden bei der Aufreinigung jedoch nicht alle gefunden: C_{76} : (1 von 2), C_{78} : (3 von 5) usw.

nen Versuche verwendet wurde, wurde in dieser Arbeitsgruppe² durch Bogenentladung an Graphitelektroden hergestellt. Nach Extraktion mit Toluol aus dem entstandenen Krättschmer-Huffman-Ruß [76] wurden die höheren Fullerene per HPLC aufgetrennt und in *ortho*-Dichlorbenzol (*o*-DCB) umgelöst. Um die entsprechenden Fulleren-Dianionen (C_n^{2-} mit $n = 76, 78, 84, 86, 88, 90$ und 96) zu erhalten, wurden diese bereits in Lösung (*o*-DCB) durch Zugabe des organischen Elektronendonors Tetrakis-(dimethylamino)-ethen (TDAE) reduziert. Durch Elektrospray-Ionisation wurden die Dianionen anschließend aus dieser Analytlösung in die Gasphase überführt.

7.2 Zeitaufgelöste

Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie

In dieser Arbeitsgruppe wurde bereits von O. T. Ehrler und K. Matheis die Größenabhängigkeit der adiabatischen Elektronenaffinität der höheren Fullerene C_n^{2-} mit $n = 76, 78, 84$ [13, 14] sowie $86, 90, 92, 94, 96$ und 98 [80] mit ns-Grundzustands-PE-Spektroskopie untersucht und die experimentellen Ergebnisse mit elektrostatischen Modellen verglichen. Im Bereich zeitaufgelöster Messungen wurde bisher nur das isolierte Fulleren-Anion C_{60}^- untersucht und eine schnelle Relaxation durch Innere Konversion ($\tau \sim 2$ ps) ermittelt [5].

Die Motivation, zeitaufgelöste Messungen an isolierten Fulleren-Dianionen durchzuführen, lag einerseits darin begründet, die Abhängigkeit der elektronischen Relaxation von n und somit von der Größe des Fulleren-Käfigs zu untersuchen, und andererseits Daten zum Vergleich mit C_{60}^- oder neutralen höheren Fullerenen (in Lösung) zu erhalten. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, um die Relaxationsdynamik isolierter Fulleren-Dianionen systematisch zu untersuchen. Bei den analysierten Systemen handelt es sich um die höheren Fulleren-Dianionen C_n^{2-} mit $n = 76, 78, 84, 86, 88, 90$ und 96 .

7.2.1 Ergebnisse

Für alle oben genannten Fulleren-Dianionen wurden Pump-Probe-Photoelektronenspektren bei ausgewählten Verzögerungszeiten im Bereich von ca. -3 bis $+5$ ps aufgenommen. Zur Photoanregung bei 775 nm (1.6 eV) wurde der Pump-Laserstrahl schwach fokussiert. Die Aufnahme der PE-Spektren erfolgte bei einer Probe-Photonenenergie von

² Die Herstellung und Aufreinigung des Fulleren-Rohmaterials sowie die anschließende chromatographische Trennung wurde von R. Fischer durchgeführt.

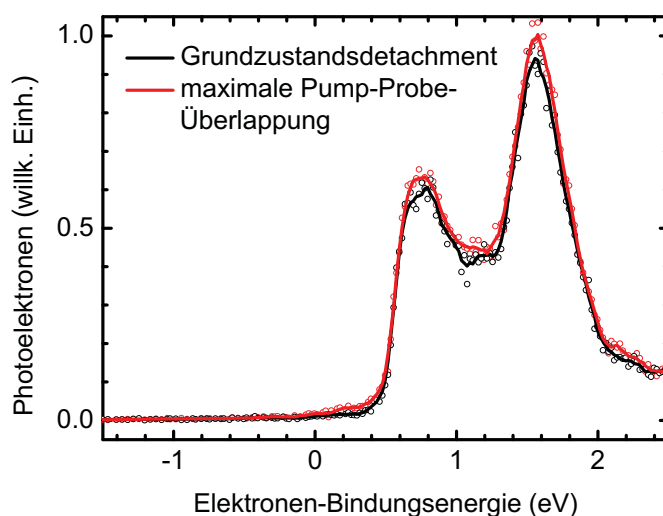


Abbildung 51: Pump-Probe-Photoelektronenspektrum nach Photoanregung mit 1.6 eV im Vergleich zum Grundzustandsdetachment von C_{84}^{2-} . Das Grundzustandsdetachment ist in Schwarz, das Pump-Probe-Spektrum bei maximaler zeitlicher Überlappung im Vergleich in Rot dargestellt.

3.2 eV. Der optische Aufbau des Pump-Probe-Setups ist in Abbildung 15 (Seite 33) schematisch dargestellt.

Am Beispiel von C_{84}^{2-} ist in Abbildung 51 ein Pump-Probe-Photoelektronenspektrum bei maximaler zeitlicher Überlappung zwischen Anregungs- und Abfragepuls (rote Linie) im Vergleich zum Grundzustandsdetachment (schwarze Linie) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Beitrag des transienten PE-Spektrums des angeregten Zustands sehr gering ist. Daher wurden alle Spektren um die Beiträge des Grundzustandsdetachments korrigiert, um die transienten Bereiche der Pump-Probe-Spektren in den Differenzspektren besser hervorzuheben. Diese Differenzspektren von C_{84}^{2-} sind in Abbildung 52 bei fünf ausgewählten Pump-Probe-Verzögerungszeiten dargestellt. Bei negativen Verzögerungszeiten (schwarze Linie) ist eine nahezu waagerechte Linie erkennbar, da bei Einstrahlung des Probe-Lasers vor dem Pump-Laser kein angeregter elektronischer Zustand populiert wird. Bei maximaler zeitlicher Überlappung beider Laserpulse (rote Linie, nominal 0 fs) sind die Beiträge des photoangeregten elektronischen Zustands im Differenzspektrum deutlich sichtbar. Die Intensität nimmt jedoch mit zunehmender Verzögerungszeit infolge von Relaxation schnell ab, sodass nach 750 fs nur noch ungefähr die Hälfte der Population des photoangeregten Zustands detektierbar ist (dunkelblaue Kurve).

Die in Abbildung 52 dargestellten Spektren spiegeln nur einen Teil der experimentell bestimmten Pump-Probe-Spektren wider. Deshalb wurden für alle untersuch-

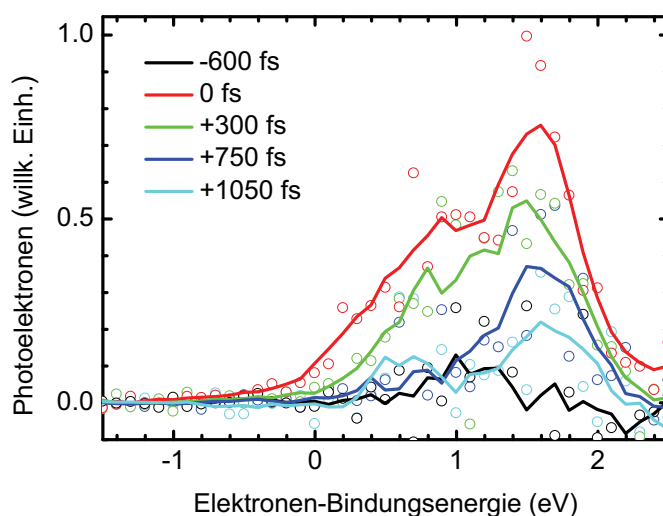


Abbildung 52: Transientes Differenz-Photoelektronenspektrum von C_{84}^{2-} nach Photoanregung mit 1.6 eV bei ausgewählten Verzögerungszeiten.

ten Fulleren-Dianionen die entsprechenden vollständigen Datensätze (Differenz-Pump-Probe-Spektren bei allen gemessenen Verzögerungszeiten) als Konturdiagramme in Abbildung 53 (C_n^{2-} mit $n = 76, 78, 84$ und 86) und Abbildung 54 (C_n^{2-} mit $n = 88, 90$ und 96) dargestellt.

7.2.2 Kinetisches Modell

Im vorigen Abschnitt wurden die Ergebnisse der zeitaufgelösten Pump-Probe-Messungen an den höheren Fullerenen vorgestellt. Um die Daten quantitativ auswerten zu können, ist es notwendig, ein kinetisches Modell aufzustellen, das die transienten Populationen der angeregten Zustände vollständig beschreibt.

Durch Integration der transienten Intensitäten des PE-Spektrums (im Bindungsenergie-Bereich von 0 bis 0.5 eV) wird bei positiven Verzögerungszeiten eine exponentielle Abhängigkeit der Photoelektronenanzahl von der Pump-Probe-Verzögerungszeit beobachtet (siehe Abbildung 55). Daher wurde zur Beschreibung der Relaxation das kinetische Modell

$$|1\rangle \xrightarrow{h\nu} |2\rangle \xrightarrow{k} |1\rangle \quad (52)$$

verwendet, wobei $|1\rangle$ den elektronischen Grundzustand und $|2\rangle$ den photoangeregten elektronischen Zustand bezeichnet. Anschließend wurde der komplette Datensatz der globalen Anpassung (siehe Abschnitt 4.5) unter Berücksichtigung dieses kinetischen Modells unterzogen. Das Ergebnis der globalen Anpassung ist in Abbildung 56 am Beispiel eines C_{84}^{2-} -Datensatzes zu sehen. Die dreidimensionale Darstellung der globalen Anpassung spiegelt

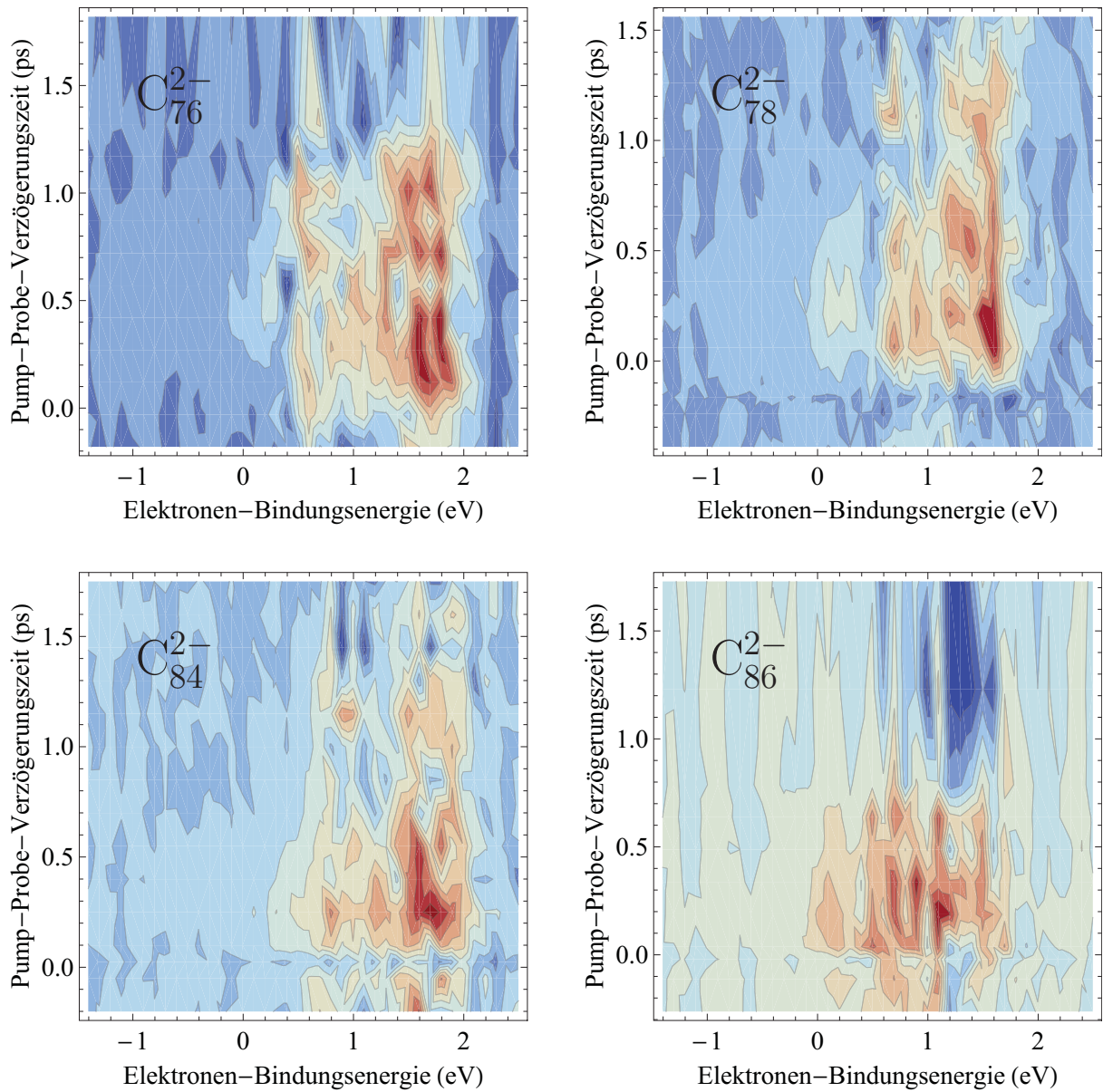


Abbildung 53: Konturdiagramme der Pump–Probe–Spektren höherer Fulleren–Dianionen C_n^{2-} , mit $n = 76, 78, 84$ und 86 .

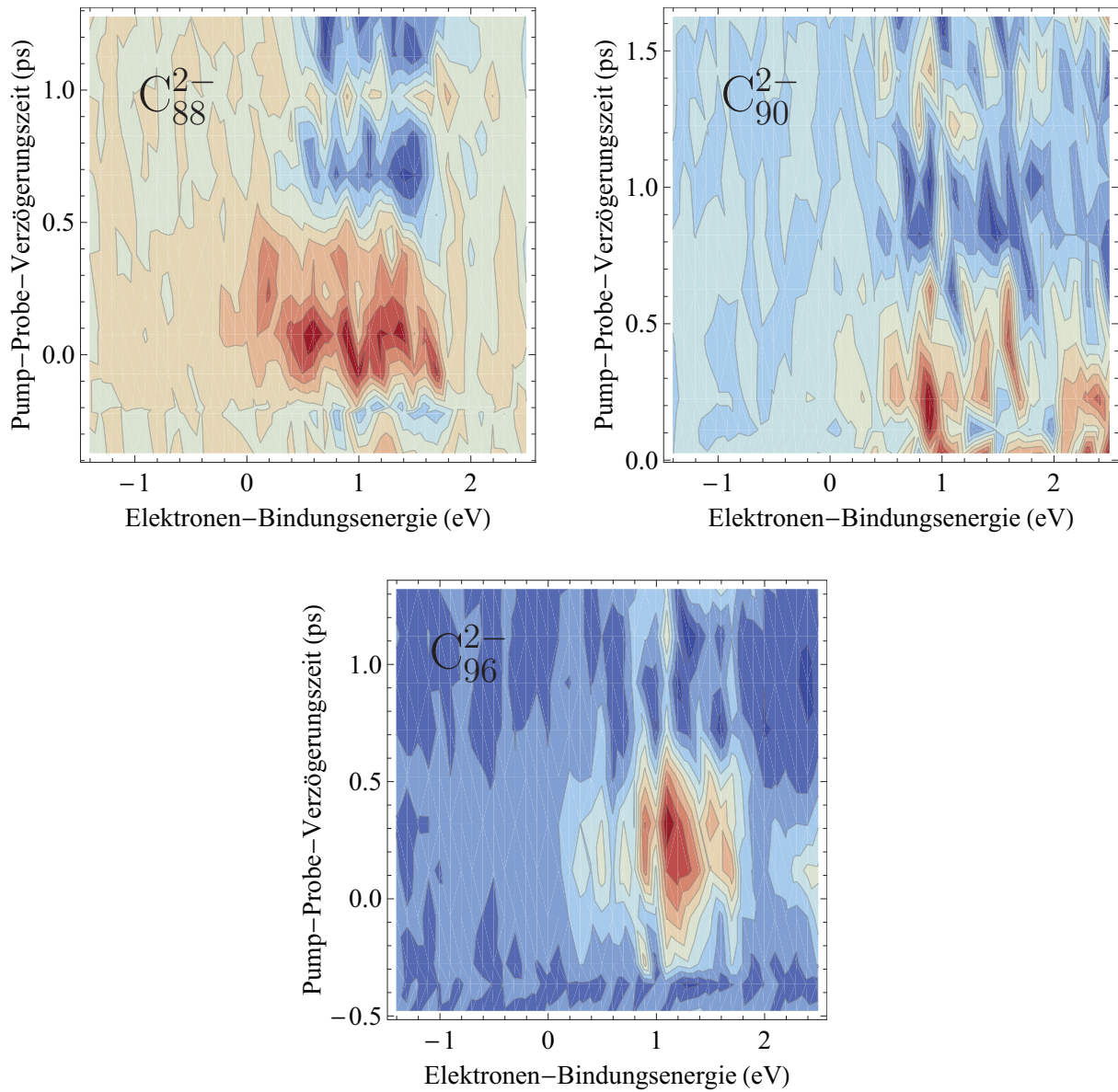


Abbildung 54: Konturdiagramme der Pump-Probe-Spektren höherer Fulleren-Dianionen C_n^{2-} , mit $n = 88, 90$ und 96 .

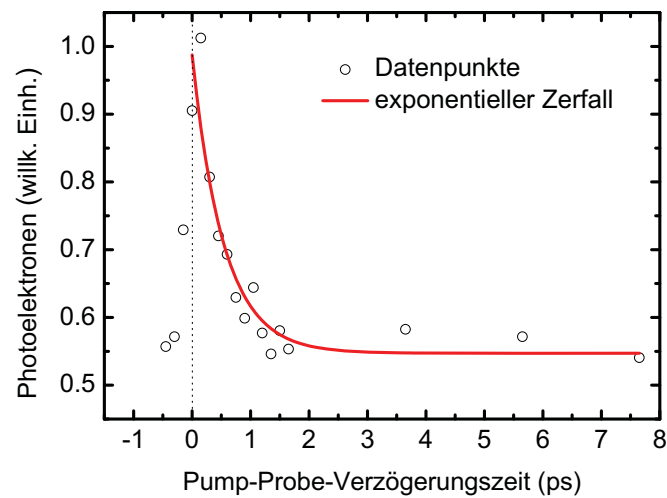


Abbildung 55: Integrierte transiente Intensitäten als Funktion der Pump–Probe–Verzögerungszeit am Beispiel von C_{84}^{2-} . Die offenen Kreise entsprechen den aufsummierten transienten Intensitäten im Bindungsenergie–Bereich von 0 bis 0.5 eV, die rote Kurve entspricht der Anpassung einer exponentiell abklingenden Funktion an die Datenpunkte.

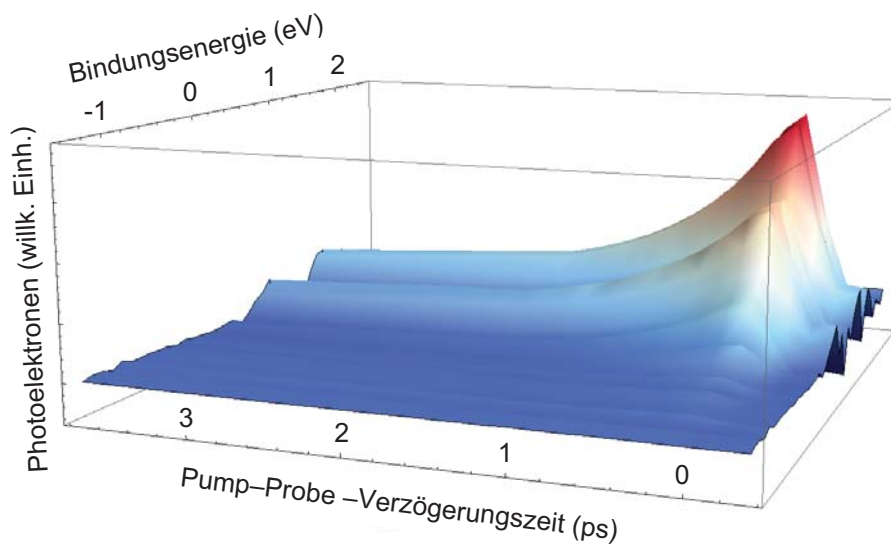


Abbildung 56: Ergebnis der globalen Anpassung an einen Datensatz Differenz–Pump–Probe–Spektren von C_{84}^{2-} .

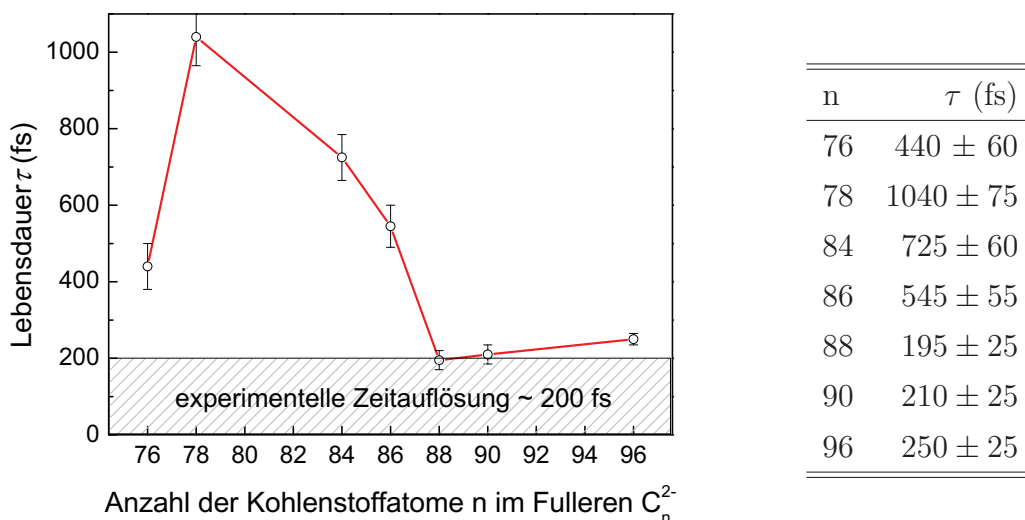


Abbildung 57: Abhängigkeit der Lebensdauer τ des angeregten Zustands von der Fulleren-Käfiggröße. Die Abhängigkeit ist auf der linken Seite graphisch als Diagramm und auf der rechten Seite tabellarisch dargestellt.

die Populationsänderungen des photoangeregten Zustands $|2\rangle$ als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit und der Elektronen-Bindungsenergie wider. Zudem wurden aus der globalen Anpassung die Ratenkonstanten für die Relaxation in den Grundzustand k bzw. die Lebensdauern der angeregten Zustände $\tau = 1/k$ erhalten. Die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Anzahl n der Kohlenstoff-Atome im Fulleren-Käfig ist in Abbildung 57 graphisch und tabellarisch dargestellt. Dabei ist die Tendenz zu erkennen, dass die Lebensdauer mit zunehmender Käfiggröße abnimmt. Diese Größenabhängigkeit wird in Abschnitt 7.3.3 diskutiert.

7.2.3 Spektral entfaltete Pump-Probe-Photoelektronenspektren

Wie in Abschnitt 4.5 erläutert, ist es durch eine globale Anpassung an den experimentellen dreidimensionalen Datensatz möglich, das gemessene Photoelektronenspektrum spektral zu entfalten, um den Anteil des Detachments aus dem angeregten elektronischen Zustand vom Grundzustandsdetachment zu separieren. In den Abbildungen 58 und 59 sind für alle untersuchten Fulleren-Dianionen die PE-Spektren der jeweils photoangeregten Zustände im Vergleich zum Grundzustandsdetachment dargestellt³.

Für die Fulleren-Dianionen C_{76}^{2-} und C_{78}^{2-} war es zudem möglich, jeweils die vertikale

³ Aus Abbildung 51 kann abgeschätzt werden, dass (unter der Annahme ähnlicher Detachmentquerschnitte aus beiden elektronischen Zuständen) nur ca. 6% der Ionen angeregt wurden. Daher wurden die PE-Spektren des jeweils angeregten Zustands (siehe Abbildungen 58 und 59) entsprechend skaliert.

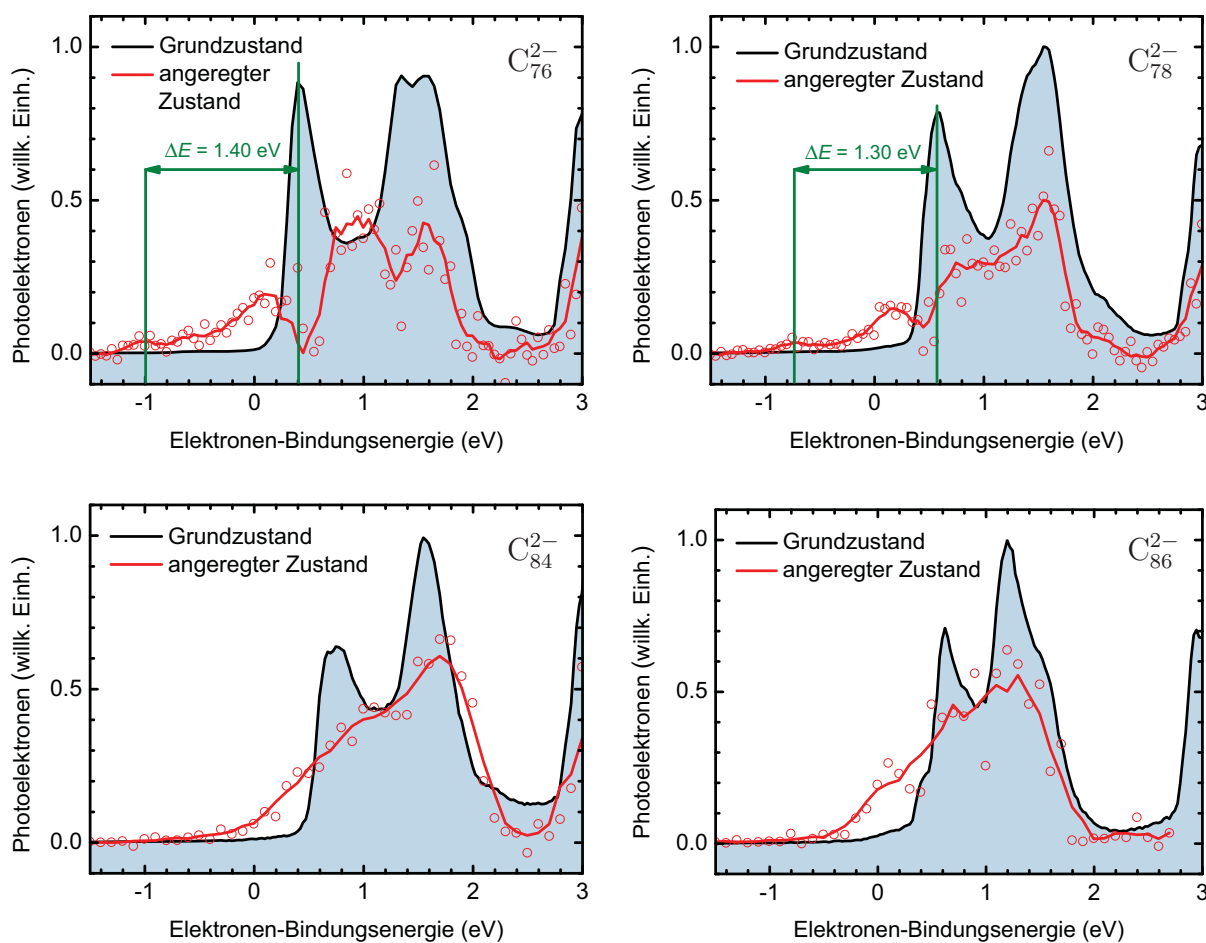


Abbildung 58: Entfaltete PE-Spektren der höheren Fulleren-Dianionen C_n^{2-} , mit $n = 76, 78, 84$ und 86 : Die Spektren der angeregten Zustände (rote Linien) sind im Vergleich zu denen des Grundzustands (schwarze Linien) dargestellt. In Grün sind jeweils die VDEs der beiden elektronischen Zustände sowie die daraus resultierende Energiedifferenz ΔE eingezeichnet.

Detachmentenergie des angeregten Zustands zu bestimmen und mit der des Grundzustands zu vergleichen. Die jeweiligen Werte sowie deren energetischer Abstand ΔE sind in Abbildung 59 in Grün eingezeichnet. Für die höheren Fulleren-Dianionen war es nicht möglich, die VDEs des jeweiligen angeregten Zustands eindeutig zu bestimmen, da die entsprechenden PE-Spektren bei Bindungsenergien unterhalb des jeweiligen Grundzustandsdetachments keine eindeutige Struktur aufweisen.

7.3 Diskussion

Im letzten Abschnitt wurden die Ergebnisse (u. a. die Lebensdauer des angeregten Zustands als Funktion der Käfiggröße sowie die entfalteten Photoelektronenspektren) der

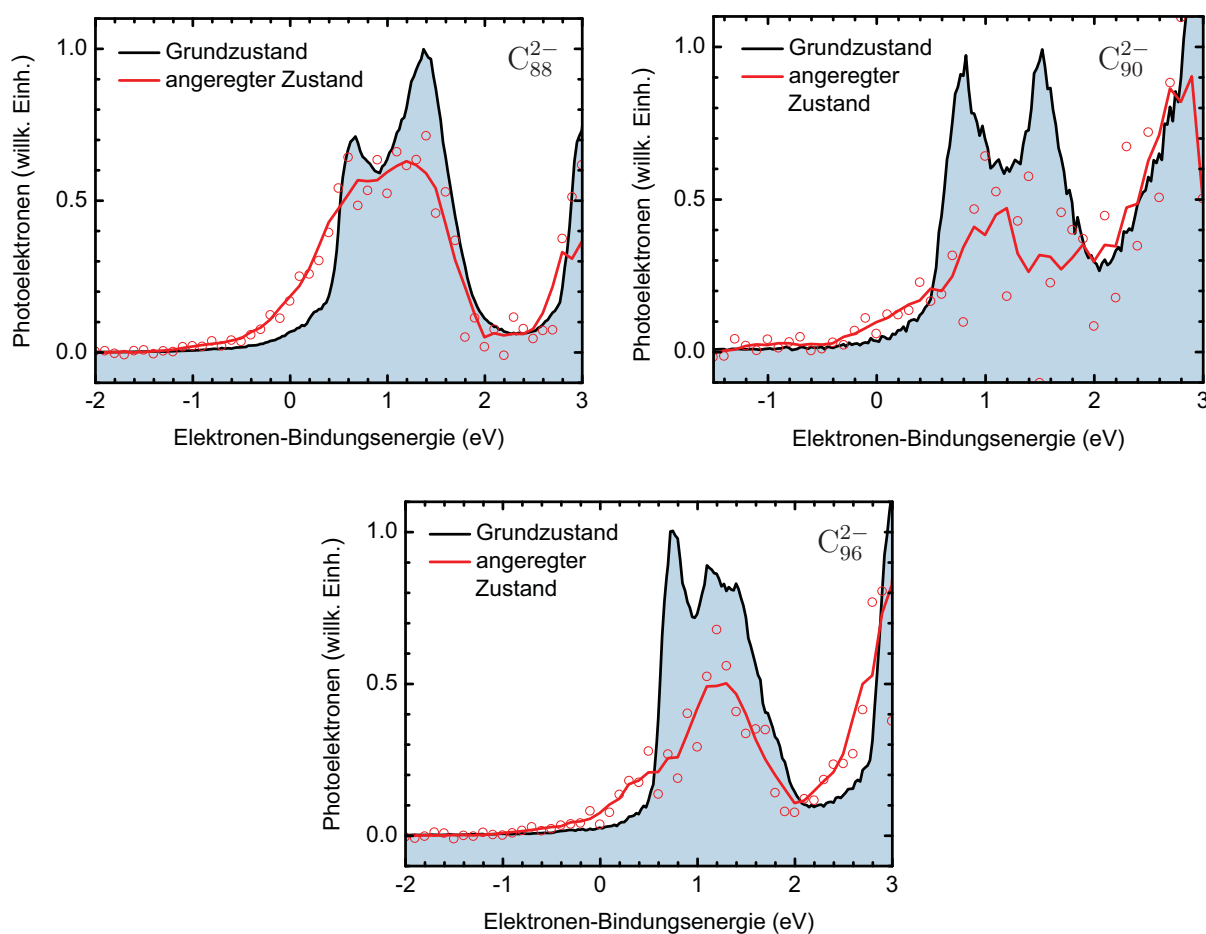


Abbildung 59: Entfaltete PE-Spektren der höheren Fulleren-Dianionen C_n^{2-} , mit $n = 88, 90$ und 96 : Die Spektren der angeregten Zustände (rote Linien) sind im Vergleich zu denen des Grundzustands (schwarze Linien) dargestellt.

globalen Anpassung vorgestellt. In diesem Abschnitt sollen darauf aufbauend die Ergebnisse diskutiert und interpretiert werden.

7.3.1 PE-Spektren und energetische Lage der angeregten Zustände

Für alle untersuchten Fulleren-Dianionen war es möglich, die spektrale Signatur des angeregten Zustands vom Grundzustandsdetachment zu separieren. Die jeweiligen Spektren sind in den Abbildungen 58 und 59 dargestellt. Durch Photoanregung mit 1.6 eV wird die innere Energie des Dianions um diesen Betrag erhöht. Elektronen, die beim Detachmentprozess aus dem angeregten Molekül entfernt werden, besitzen somit eine um maximal 1.6 eV höhere kinetische Energie bzw. niedrigere Bindungsenergie als Elektro-

nen, die aus dem Grundzustand entfernt werden. Die Anregungsenergie entspricht jedoch nicht zwangsläufig dem HOMO–LUMO–Abstand, sodass die gemessene Energiedifferenz ($\Delta E = \text{VDE}_{\text{Grundzustand}} - \text{VDE}_{\text{angeregter Zustand}}$) von der Anregungsenergie abweichen kann. Bei einer Anregung aus dem HOMO ins LUMO wird die überschüssige Energie in die Schwingungsmoden des elektronischen angeregten Zustands transferiert. Für C_{76}^{2-} bzw. C_{78}^{2-} konnten Werte für $\Delta E = 1.40 \text{ eV}$ bzw. $\Delta E = 1.30 \text{ eV}$ direkt aus den Spektren ermittelt werden. Diese Werte für den HOMO–LUMO–Abstand sind in guter Übereinstimmung mit denen von C_{76}^{2-} in Lösung [81]. Aus dem Absorptionsspektrum von elektrochemisch reduziertem C_{76}^{2-} wurde das erste Absorptionsbanden–Maximum bei 1001 nm dem Übergang vom HOMO ins LUMO zugeordnet, sodass sich ein energetischer Abstand von $\Delta E = 1.24 \text{ eV}$ ergibt.

7.3.2 Dynamik der angeregten Zustände

Die Relaxationsdynamik nach Photoanregung der höheren Fullereine wurde bereits anhand eines kinetischen Modells beschrieben. Durch eine globale Anpassung dieses Modells an den experimentellen Datensatz wurden abhängig von der Anzahl der Kohlenstoff–Atome im Fulleren–Käfig Lebenszeiten des angeregten Zustands im sub–ps–Bereich ermittelt. Für die untersuchten Fulleren–Dianionen C_{78}^{2-} und C_{88}^{2-} wurde eine monotone Abnahme der Lebensdauer mit zunehmender Anzahl an Kohlenstoff–Atomen im Käfig von 1 ps auf 200 fs beobachtet. Für C_{90}^{2-} und C_{96}^{2-} wurde ebenfalls ein Wert nur knapp oberhalb der experimentellen Zeitauflösung ermittelt. Bei Werten von τ im Bereich der experimentellen Zeitauflösung ($\tau_{\text{exp}} \sim 200 \text{ fs}$) ist der statistische Fehler kleiner als der tatsächliche, da die Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion (zwischen Pump– und Probe–Puls) noch mit einem Fehler (ca. 30 fs) behaftet ist, der in τ einfließt (für $\tau \sim \tau_{\text{exp}}$). Diese könnte den leichten Anstieg der Lebensdauern in C_{90}^{2-} und C_{96}^{2-} relativieren.

Die Größenordnung der ermittelten Zeitkonstanten für die Relaxation in den Grundzustand ist typisch für einen Prozess der Inneren Umwandlung (IC). Voraussetzung für eine Relaxation durch IC ist eine Kopplung des angeregten elektronischen Zustands an Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands. Dies ist der Fall, wenn diese Zustände energetisch dicht beieinander liegen und die nicht–adiabatische Kopplung groß genug wird, wodurch es zu Übergängen zwischen den beiden Potentialkurven kommt. Dabei ist die Rate der Inneren Umwandlung von der Größe der entsprechenden Kopplungsmatrixelemente und der Zustandsdichte der Schwingungsniveaus des Grundzustands abhängig. Die aus den Freiheitsgraden des angeregten elektronischen Zustands in die Schwingungs–Freiheitsgrade transferierte Anregungsenergie wird anschließend durch Umverteilung in

die Schwingungsmoden abgeführt (IVR, engl. *intramolecular vibrational redistribution*). Mit zunehmender Größe eines Moleküls nimmt auch die Anzahl der Schwingungsniveaus zu. Daraus ist zu folgern, dass ebenfalls Relaxation durch Innere Konversion schneller abläuft.

7.3.3 Quantengrößeneffekt der Lebensdauer des angeregten Zustands

In Abbildung 57 ist die Abhängigkeit der Lebensdauern des angeregten Zustands von der Anzahl der Kohlenstoff-Atome n dargestellt. In diesem Abschnitt soll dieser Quantengrößeneffekt anhand von Modellen quantifiziert und interpretiert werden. Mithilfe von störungstheoretischen Rechnungen wurde von Englman und Jortner eine Abhängigkeit der Relaxationsrate k von der Energiedifferenz ΔE zwischen Ausgangs- und Endzustand der Relaxation vorgeschlagen [82]. Dieses sogenannte *energy gap law* [83] lässt sich gemäß

$$k = \frac{\pi}{\hbar} C^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta E\hbar\omega}} \exp\left(-\frac{1}{2}\delta^2\right) \exp\left(-\frac{\gamma\Delta E}{\hbar\omega}\right) \quad (53)$$

mit

$$\gamma \equiv \ln \frac{2\Delta E}{\delta^2\hbar\omega} (> 0) \quad (54)$$

formulieren. Dabei ist C die nicht-adiabatische vibronische Kopplungskonstante, ΔE der HOMO-LUMO-Abstand, ω die Frequenz der koppelnden Schwingungsmoden und δ ein dimensionsloser Parameter, der die Auslenkung der Potentialminima entlang der Normalkoordinaten beschreibt. Ein vereinfachter Ausdruck

$$\log k = A - B \cdot \Delta E \quad (55)$$

wurde von H. S. Cho *et al.* verwendet, um die Abhängigkeit der IC-Relaxationsrate für den Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ von ΔE in neutralen Fullerenen zu untersuchen [84]. Bei den untersuchten Systemen C_n (mit $n = 60, 70, 76$ und 84) wurde dort eine gute Übereinstimmung mit Gleichung 55 gefunden ($A = 14.59$ und $B = 3.39$). Um in analoger Weise die Größenabhängigkeit der im Rahmen dieser Dissertation ermittelten IC-Ratenkonstanten der Fulleren-Dianionen zu überprüfen, sollen im folgenden Abschnitt dargestellt werden, wie die HOMO-LUMO-Abstände bestimmt werden können.

Bestimmung des HOMO-LUMO-Abstands

Aus den separierten PE-Spektren von C_{76}^{2-} und C_{78}^{2-} (siehe Abbildung 58) konnte der HOMO-LUMO-Abstand direkt ermittelt werden ($\Delta E = 1.40$ bzw. 1.30 eV). Da die Bestimmung von ΔE für die höheren Fullerene nicht möglich war, soll hier auf ein Modell

zurückgegriffen werden, mit dem die Abhängigkeit des HOMO–LUMO–Abstands vom Durchmesser eines Fulleren bestimmt werden kann. Diese Abhängigkeit kann in erster Näherung durch das Modell *particle-on-a-sphere* beschrieben werden [85]. Die Energie–Eigenwerte als Funktion des Drehimpulses L lauten demnach

$$E_L = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e r^2} L(L+1) \quad (56)$$

Nach dem Pauli–Prinzip und den Hundschen Regeln ergeben sich in Analogie zu [85] mit den $n+2$ Elektronen der hier untersuchten Fulleren–Dianionen für das HOMO $L=6$ und das LUMO $L=7$. Daraus ergibt sich für den HOMO–LUMO–Abstand folgender Ausdruck:

$$\Delta E = E_7 - E_6 = \frac{h^2}{8\pi^2 m_e r^2} [7 \cdot 8 - 6 \cdot 7] \quad (57)$$

Bei der Berechnung von r wurden die Fullerene als sphärisch angenommen. Aus dem Radius r_{60} des C_{60} –Fullerens und der Annahme einer Proportionalität zwischen der Anzahl der Kohlenstoff–Atome n und der Oberfläche O_n lassen sich die Radien der höheren Fullerene r_n gemäß

$$r_n = \sqrt{\frac{O_n}{O_{60}}} \cdot r_{60} = \sqrt{\frac{n}{60}} \cdot r_{60} \quad (58)$$

berechnen. Die aus Gleichung 57 ermittelten Werte spiegeln die Abhängigkeit des HOMO–LUMO–Abstands von der Fullerengröße gut wider, sind jedoch im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten (ungefähr um einen Faktor 2.5) zu hoch. Mit den experimentell bestimmten Werten für C_{76}^{2-} und C_{78}^{2-} sowie der r –Abhängigkeit des HOMO–LUMO–Abstands können somit Werte für ΔE der höheren Fullerene berechnet werden, die im Folgenden zur Auswertung des *energy gap laws* herangezogen werden.

Anpassung durch das *energy gap law*

In Abbildung 60 ist der dekadische Logarithmus der experimentell bestimmten IC–Relaxationsrate als Funktion des HOMO–LUMO–Abstands aufgetragen (offene Kreise); die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen dem fortgepflanzten statistischen Fehler in τ (vgl. Abbildung 57). Die Anpassung von Gleichung 55 an die Datenpunkte ergibt eine lineare Abhängigkeit (rote Linie). Aus der linearen Anpassung wurde ein ähnlicher Wert für $A = (14.36 \pm 1.123)$ ermittelt (im Vergleich zu den Messungen an neutralen Fullerenen in Lösung [84]). Die Anpassung spiegelt zwar die Tendenz der Größenabhängigkeit grob wider, jedoch sind nicht–systematische Abweichungen von dem linearen Verhalten zu beobachten. Die relativen Abweichungen vom linearen Verhalten aus der Arbeit von H. S. Cho *et al.* zu neutralen Fullerenen in Lösung fallen geringer aus. Dies kann auf mehrere Faktoren zurückzuführen sein: Zum einen wurde eine geringere Anzahl an Fullerenen

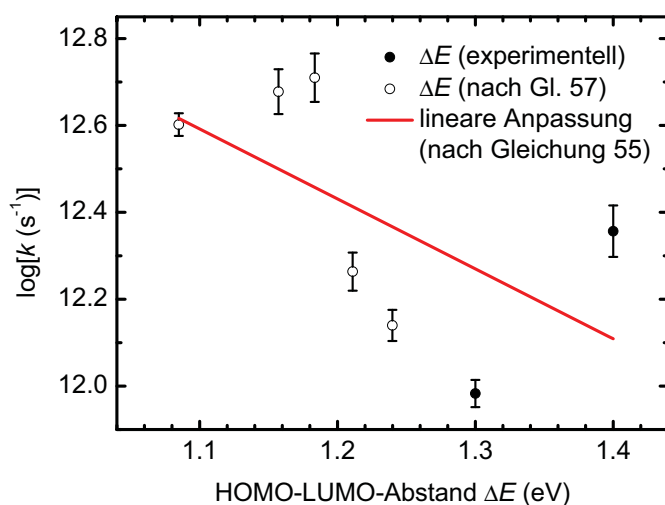


Abbildung 60: Größenquantisierungseffekt der höheren Fulleren-Dianionen bezogen auf die Relaxationsrate k . Dargestellt ist die lineare Abhängigkeit von $\log k$ als Funktion des HOMO-LUMO-Abstands ΔE nach Gleichung 55.

mit zudem kleineren Käfigdurchmessern untersucht und zum anderen konnte für die Bestimmung der HOMO-LUMO-Abstände auf die Interpretation von Absorptionsspektren zurückgegriffen werden.

Es ist allerdings zu erwähnen, dass in beiden Arbeiten die Abhängigkeit der IC-Relaxationsrate vom HOMO-LUMO-Abstand eine ähnliche Tendenz aufweist, obwohl die Relaxationsraten der Dianionen um ca. zwei Größenordnungen schneller sind als in den entsprechenden neutralen Fullerenen in Lösung. Dies deutet auf eine stärkere nicht-adiabatische Kopplung in den Dianionen im Vergleich zu den neutralen Fullerenen hin, die bereits im Vergleich von neutralem und anionischem C_{60} gefunden wurde [5].

7.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie Pump-Probe-Messungen an den Dianionen der höheren Fullerene (C_n^{2-} , mit $n = 76, 78, 84, 86, 88, 90$ und 96) durchgeführt. Dabei wurde ein Größenquantisierungseffekt der Lebensdauer des photoangeregten Zustands beobachtet: Mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoff-Atome im Fullerenkäfig sinkt⁴ die Lebensdauer des S_1 -Zustands. Die entsprechenden Relaxationsraten k konnten in Abhängigkeit des HOMO-LUMO-Abstands ΔE durch quantenchemische Modelle angepasst werden. Die Größenabhängigkeit von ΔE

⁴ Mit Ausnahme der Änderung vom C_{76}^{2-} zu C_{78}^{2-} .

kann durch das *particle-on-a-sphere*-Modell als Funktion des Fulleren-Radius ausgedrückt und an den experimentell ermittelten⁵ Werten für C_{76}^{2-} und C_{78}^{2-} kalibriert werden. Durch die Verwendung einer globalen Anpassung war es neben der Entfaltung der spektralen Komponenten ebenfalls möglich, die Lebensdauern des angeregten Zustands $\tau = 1/k$ zu bestimmen. Die Relaxation kann durch ein einfaches kinetisches Modell beschrieben werden: Nach Photoanregung mit 1.6 eV wird ein elektronischer Zustand populierte, der durch eine effiziente Kopplung an Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands schnell, d. h. auf einer Zeitskala im sub-ps-Bereich, durch Innere Konversion relaxiert.

Der beobachtete Größenquantisierungseffekt lässt sich grob durch eine lineare Abhängigkeit ($\log k$ als Funktion von ΔE) beschreiben. Die diskreten (und nicht systematischen) Abweichungen von dem angepassten Modell deuten jedoch darauf hin, dass sich die elektronische Struktur (und somit auch die Relaxationsdynamik) der höheren Fullerene nicht durch ein einfaches Modell (sowie unter der Annahme einer sphärischen Struktur) beschreiben lassen.

⁵ Aus den separierten PE-Spektren der beteiligten Zustände konnte der energetische Abstand der VDEs und somit der HOMO-LUMO-Abstand ΔE bestimmt werden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der hier vorgestellten Dissertation wurde untersucht, wie sich stabile und metastabile (isolierte) Multianionen verhalten, wenn deren innere Energie durch eine elektronische Anregung signifikant erhöht wird. Dazu wurde mittels Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie zeitaufgelöst deren Zerfallsdynamik nach Photoanregung verfolgt. Die Photoelektronenspektroskopie ist in diesem Zusammenhang eine ideale Methode, um nicht nur die Zeitabhängigkeit der transienten Populationsänderungen der angeregten elektronischen Zustände zu detektieren, sondern auch detaillierte Informationen über die elektronische Struktur sowie die energetische Lage der im Relaxationsprozess beteiligten Zustände zu erhalten. Es ist bekannt, dass isolierte (metastabile) Multianionen sich nach elektronischer Anregung über sehr unterschiedliche Mechanismen stabilisieren. Durch die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen konnten erstmalig am Beispiel geeigneter Modellsysteme ein umfangreiches Spektrum an Relaxationskanälen (Fragmentation in geladene Anionen, intramolekulare Relaxation über Innere Konversion (IC) und/oder Intersystem Crossing (ISC), sowie die für Multianionen charakteristische Tunnelemission aus angeregten elektronischen Zuständen) zeitaufgelöst nachgewiesen werden.

Als erstes System wurde das bezüglich ionischer Fragmentation metastabile Hexabromoiridat(IV)-Dianion $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ untersucht. Dabei konnte erstmals die Fragmentationsdynamik eines isolierten Dianions zeitaufgelöst auf einer Pikosekunden-Zeitskala verfolgt werden. Nach Photoanregung bei 1.6 eV wurde resonant der niedrigste Charge-Transfer-Zustand ${}^2U'_g(T_{1g}) \leftarrow {}^2E''_g(T_{2g})$ populiert, der anschließend sequenziell über einen tiefer liegenden elektronischen Zustand ${}^2U'_g(T_{1g})$ mit $\tau_1 = (2.1 \pm 0.3)$ ps und $\tau_2 = (21 \pm 2)$ ps durch Innere Konversion in den elektronischen Grundzustand relaxiert. Aus dem schwingungsangeregten Grundzustand konnte die verzögerte Dissoziation $[\text{IrBr}_6]^{2-} \rightarrow [\text{IrBr}_5]^- + \text{Br}^-$ mit einer Zeitkonstante von $\tau_3 = (79 \pm 21)$ ps durch Detektion des im PE-Spektrum erscheinenden Bromid-Signals verfolgt werden. Wenige Pikosekunden nach der Dissoziation ist das Bromid-Ion durch das elektrische Feld des $[\text{IrBr}_5]^-$ noch destabilisiert, sodass im PE-Spektrum eine zeitabhängige Verschiebung der Detachmentenergie im Vergleich zu der des freien Bromids beobachtet wurde. Durch die Kombination von statistischer

Ratentheorie (RRKM) und DFT-Rechnungen konnte die Geschwindigkeitskonstante der unimolekularen Dissoziation bestimmt und durch den Vergleich mit dem experimentellen Wert die innere Barrierenhöhe für die Dissoziation auf $E_{\text{RCB}} = 0.95$ eV ermittelt werden.

Während sich $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ nach Photoanregung über Fragmentation stabilisiert, erfolgt die Stabilisierung bei den elektronisch metastabilen Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ (EBE < 0) teilweise über Elektronenverlust. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die heteroaromatischen Komplexe mit $M = \text{Zn}, \text{Ni}$ und H_2 untersucht und mit früheren zeitaufgelösten Messungen verglichen: Durch die Messungen an weiteren Systemen sowie die Verwendung eines neuen durchstimmbaren Femtosekundenlasers zur Photoanregung war es möglich zu zeigen, dass alle bislang untersuchten Phthalocyanin-Verbindungen Elektronenverlust durch Tunnelemission nach HOMO-LUMO-Anregung in der Q -Bande zeigen. Dabei tunneln die Elektronen aus dem angeregten Zustand durch die repulsive Coulomb-Barriere und können im Photoelektronenspektrum bei einer kinetischen Energie detektiert werden, die der Summe (des Betrags) der vertikalen Detachmentenergie und des HOMO-LUMO-Abstands entspricht. Es konnte gezeigt werden, dass die Tunnelrate (k_{tunnel}) in erster Näherung unabhängig von der zentralen Einheit des Phthalocyanins ($M = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$ oder H_2) ist. Die relative Intensität des Tunnelsignals ändert sich dabei in der Reihenfolge $\text{Ni} < \text{Cu} < \text{H}_2 < \text{Zn}$ ungefähr um den Faktor 30. Die Ursache dafür liegt in den sehr unterschiedlichen Raten der konkurrierenden Relaxationsprozesse durch Innere Konversion (IC) und Intersystem Crossing (ISC), die sich additiv zur Gesamt-Relaxationsrate zusammensetzen: Im Fall des Nickel-Komplexes wurde sowohl IC direkt in den Grundzustand ($\tau_{\text{IC}} \sim 400$ fs) als auch ultraschnelles ISC in tiefer liegende Triplett-Zustände beobachtet ($\tau_{\text{ISC}} \sim 2$ ps). Bei den Messungen an der „freien Base“ $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wurden nach selektiver, resonanter Anregung der Q_y bzw. Q' -Bande die Ergebnisse nach Photoanregung bei 775 nm (niederenergetische Flanke der Q -Bande) bestätigt ($\tau_{\text{exp}} \sim 70$ ps). Die Kopplung durch IC an den Grundzustand ist im $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wesentlich ineffektiver als im Ni- oder Cu-System, sodass eine längere Lebensdauer des tunnelnden Zustands resultiert und somit ein erheblich intensiveres Tunnelsignal im Spektrum beobachtet wurde. Durch Messungen am Zink-Komplex, der erstmals in der Gasphase zeitaufgelöst untersucht wurde, konnte die Vermutung bestätigt werden, dass eine Korrelation zwischen guter Fluoreszenz-Quantenausbeute in Lösung und ausgeprägter Tunnelemission aus dem angeregten Zustand existiert. Im Vergleich zu der „freien Base“ wurde ein viermal intensiveres Tunnelsignal detektiert, das sich dadurch erklären lässt, dass im Fall des $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ die Relaxationsrate bzgl. ISC/IC im Gegensatz zur Tunnelrate vernachlässigbar klein ist und somit aus der experimentell bestimmten

Lebensdauer des angeregten elektronischen Zustands ($\tau_{\text{exp}} \sim 260$ ps) eine obere Grenze für die Tunnelrate in Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen mit $k_{\text{tunnel}} \leq 3.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ angegeben werden kann.

Neben den metastabilen Multianionen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch die stabilen höheren Fulleren–Dianionen C_n^{2-} mit $n = 76, 78, 84, 86, 88, 90$ und 96 untersucht. Durch zeitaufgelöste Messungen nach Photoanregung bei $h\nu = 1.6 \text{ eV}$ wurde die Relaxationsrate in den elektronischen Grundzustand systematisch in Abhängigkeit der Fulleren–Käfiggröße bestimmt. Die entsprechenden Lebensdauern des S_1 –Zustands lagen dabei im sub–ps–Bereich um ca. zwei Größenordnungen niedriger als die der entsprechenden neutralen Fullerene in Lösung. Die für neutrale Fullerene gefundene lineare Abhängigkeit vom HOMO–LUMO–Abstand wurde bei den isolierten Dianionen näherungsweise beobachtet. Es konnte gezeigt werden, dass die elektronische Relaxationsrate der höheren Fullerene in dem untersuchten Bereich einem kontinuierlichen Trend folgen, der auf Größenquantisierungseffekten beruht, darüber hinaus jedoch noch diskrete Abweichungen mit der konkreten Käfiggröße besitzen.

Durch die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Pump–Probe–Photoelektronenspektroskopie–Messungen war es nicht nur möglich, erstmals einen umfassenden Überblick über die möglichen Relaxationskanäle stabiler und metastabiler isolierter Multianionen direkt in der Zeitdomäne zu präsentieren, sondern auch detaillierte Rückschlüsse über die elektronische Struktur aller im Relaxationsprozess nach Photoanregung beteiligter Zustände zu erhalten. Eine wesentliche Verbesserung der Interpretation der experimentellen Daten wurde durch einen neuen mathematischen Algorithmus („globale Anpassung“) möglich, bei dem durch Anpassung des kompletten drei–dimensionalen experimentellen Datensatzes (d. h. der Photoelektronenanzahl in Abhängigkeit von der Elektronen–Bindungsenergie sowie der Pump–Probe–Verzögerungszeit) sowohl die kinetischen Daten als auch die spektralen Signaturen der elektronischen Zustände erhalten werden konnten.

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen ergeben sich für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet folgende Fragestellungen: Bei den Phthalocyanin–Tetrasulfonat–Tetraanionen wäre abschließend zu klären, wo die obere Grenze für die Q/Q' –Tunnelrate bzw. die entsprechende Quantenausbeute liegt. Dazu sollten die Systeme mit Blei und Zinn als Metallzentrum ausgewählt werden, da diese als Phthalocyanin–Komplexe eine ähnliche geometrische Struktur wie das Zink–System aufweisen. Dadurch ließe sich eventuell eine eindeutige Korrelation zwischen geometrischer Struktur des Phthalocyanins und der Lebensdauer des ersten optisch erlaubten Zustands nachweisen. Im Bereich der höheren Fullerene würden

zeitaufgelöste Messungen der entsprechenden Monoanionen im Vergleich zu den Dianionen Rückschlüsse auf die Ladungsabhängigkeit der Relaxationsrate zulassen. Dabei wäre eine Größenabhängigkeit der Lebensdauer im Bereich einiger Pikosekunden zu erwarten. Beim Hexabromoiridat(IV)-Dianion $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ würde zudem eine Untersuchung des Relaxationsverhaltens nach Anregung der weiteren elektronischen Zustände im Energiebereich von 1.8 bis 2.3 eV, die in den (nicht zeitaufgelösten) Photodissoziations-Messungen angeregt wurden, Aufschluss über den statistischen Charakter der unimolekularen Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand geben.

Literaturverzeichnis

- [1] A. H. Zewail, *SCIENCE* **242** (4886), 1645, 1988.
- [2] A. H. Zewail, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A* **104** (24), 5660, 2000.
- [3] B. J. Greenblatt, M. T. Zanni und D. M. Neumark, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* **258** (5-6), 523, 1996.
- [4] O. T. Ehrler, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 2006.
- [5] O. T. Ehrler, J.-P. Yang, C. Hattig, A.-N. Unterreiner, H. Hippler und M. M. Kappes, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **125** (7), 2006.
- [6] T. W. Ebbesen, K. Tanigaki und S. Kuroshima, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* **181** (6), 501, 1991.
- [7] O. T. Ehrler, J.-P. Yang, A. B. Sugiharto, A.-N. Unterreiner und M. M. Kappes, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **127** (18), 2007.
- [8] X.-B. Wang und L.-S. Wang, *NATURE* **400** (6741), 245, 1999.
- [9] 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, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A* **107** (6), 794, 2003.
- [10] A. Ogunsipe, J.-Y. Chen und T. Nyokong, *NEW JOURNAL OF CHEMISTRY* **28** (7), 822, 2004.
- [11] X.-B. Wang und L.-S. Wang, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **111** (10), 4497-4509, 1999.
- [12] J. Friedrich, S. Gilb, O. T. Ehrler, A. Behrendt und M. M. Kappes, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **117** (6), 2635, 2002.
- [13] O. T. Ehrler, J. M. Weber, F. Furche und M. M. Kappes, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **91** (11), 2003.

- [14] O. T. Ehrler, F. Furche, J. M. Weber und M. M. Kappes, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **122** (9), 2005.
- [15] X.-B. Wang, H.-K. Woo, X. Huang, M. M. Kappes und L.-S. Wang, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **96** (14), 2006.
- [16] X.-B. Wang, H.-K. Woo, J. Yang, M. M. Kappes und L.-S. Wang, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C* **111** (48), 17684, 2007.
- [17] F. Schwabl, *Quantum Mechanics*. Springer Verlag, 3. Aufl. 2005.
- [18] T. Koopmans, *PHYSICA* **1**, 104, 1934.
- [19] C.-F. Ding, X.-B. Wang und L.-S. Wang, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A* **102** (45), 8633, 1998.
- [20] M. Dole, L. L. Mack und R. L. HINES, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **49** (5), 2240, 1968.
- [21] L. L. Mack, P. Kralik, A. Rheude und M. Dole, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **52** (10), 4977, 1970.
- [22] G. A. Clegg und M. Dole, *BIOPOLYMERS* **10** (5), 821, 1971.
- [23] M. Yamashita und J. B. Fenn, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY* **88** (20), 4451, 1984.
- [24] M. Yamashita und J. B. Fenn, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY* **88** (20), 4671, 1984.
- [25] J. V. Iribarne und B. A. Thomson, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **64** (6), 2287, 1976.
- [26] E. Teloy und D. Gerlich, *CHEMICAL PHYSICS* **4** (3), 417, 1974.
- [27] D. Gerlich und G. Käfer, *ASTROPHYSICAL JOURNAL* **347** (2, Part 1), 849, 1989.
- [28] S. A. Shaffer, K. Q. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth und R. D. Smith, *RAPID COMMUNICATIONS IN MASS SPECTROMETRY* **11** (16), 1813, 1997.
- [29] W. C. Wiley und I. H. McLaren, *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* **26** (12), 1150, 1955.

-
- [30] C. W. Störmer, S. Gilb, J. Friedrich, D. Schooss und M. M. Kappes, *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* **69** (4), 1661, 1998.
- [31] J. L. Wiza, *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS* **162** (1-3), 587, 1979.
- [32] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft und R. E. Smalley, *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* **58** (11), 2131, 1987.
- [33] P. Kruit und F. H. Read, *JOURNAL OF PHYSICS E-SCIENTIFIC INSTRUMENTS* **16** (4), 313, 1983.
- [34] G. Ganteför, K. H. Meiwes-Broer und H. O. Lutz, *PHYSICAL REVIEW A* **37** (7), 2716, 1988.
- [35] C. Rullière, *Femtosecond Laser Pulses - Principles and Experiments*. Springer Science+Business Media, New York, Second Edition 2005.
- [36] H. A. Haus, E. P. Ippen und K. Tamura, *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS* **30** (1), 200, 1994.
- [37] H. A. Haus, E. P. Ippen und K. Tamura, *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS* **30** (1), 200, 1994.
- [38] P. Bado, M. Bouvier und J. S. Coe, *OPTICS LETTERS* **12** (5), 319, 1987.
- [39] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot und G. Mourou, *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS* **24** (2), 398, 1988.
- [40] T. H. Maiman, *NATURE* **187** (4736), 493, 1960.
- [41] P. A. Franken, G. Weinreich, C. W. Peters und A. E. Hill, *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **7** (4), 118, 1961.
- [42] T. Wilhelm, J. Piel und E. Riedle, *OPTICS LETTERS* **22** (19), 1494, 1997.
- [43] J. Piel, M. Beutter und E. Riedle, *OPTICS LETTERS* **25** (3), 180, 2000.
- [44] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Sporlein und W. Zinth, *APPLIED PHYSICS B-LASERS AND OPTICS* **71** (3), 457, 2000.
- [45] G. M. Gale, M. Cavallari, T. J. Driscoll und F. Hache, *OPTICS LETTERS* **20** (14), 1562, 1995.

- [46] M. K. Reed, M. K. Steiner-Shepard, M. S. Armas und D. K. Negus, *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS* **12** (11), 2229, 1995.
- [47] J. D. Kafka und T. Baer, *OPTICS LETTERS* **12** (6), 401, 1987.
- [48] G. Puxty, M. Maeder und K. Hungerbühler, *CHEMOMETRICS AND INTELLIGENT LABORATORY SYSTEMS* **81** (2), 149, 2006.
- [49] M. Maeder und A. D. Zuberbühler, *ANALYTICAL CHEMISTRY* **62** (20), 2220, 1990.
- [50] D. W. Marquardt, *JOURNAL OF THE SOCIETY FOR INDUSTRIAL AND APPLIED MATHEMATICS* **11** (2), 431, 1963.
- [51] K. Q. Levenberg, *APPLIED MATHEMATICS* **2**, 164, 1944.
- [52] S. B. Piepho, T.E. Lester, McCaffery A. J., Dickinson J. R. und P. N. Schatz, *MOLECULAR PHYSICS* **19** (6), 781, 1970.
- [53] J. P. Lopez und D. A. Case, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **81** (10), 4554, 1984.
- [54] M. K. Scheller, R. N. Compton und L. S. Cederbaum, *SCIENCE* **270** (5239), 1160, 1995.
- [55] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kömel, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* **162** (3), 165-169, 1989.
- [56] C. Rensing, O. T. Ehrler, J.-P. Yang, A.-N. Unterreiner und M. M. Kappes, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **130** (23), 234306, 2009.
- [57] Die DFT-Rechnungen wurden bereits zuvor in der hiesigen Arbeitsgruppe durchgeführt.
- [58] T. Baer und W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*. Oxford University Press, USA 1996.
- [59] P. C. Haarhoff, *MOLECULAR PHYSICS* **7** (2), 101, 1963.
- [60] R. Jasinski, *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY* **112** (5), 526, 1965.

- [61] B. D. McNicol, D. A. J. Rand und K. R. Williams, *JOURNAL OF POWER SOURCES* **83** (1-2), 15, 1999.
- [62] A. Hirth, U. Michelsen und D. Wöhrle, *CHEMIE IN UNSERER ZEIT* **33** (2), 84, 1999.
- [63] A. N. Glöß, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) 2007.
- [64] P. S. Vincett, E. M. Voigt und K. E. Rieckhoff, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* **55** (8), 4131, 1971.
- [65] L. Howe und J. Z. Zhang, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A* **101** (18), 3207, 1997.
- [66] X.-B. Wang, K. Ferris und L.-S. Wang, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A* **104** (1), 25, 2000.
- [67] Die Schwingungsanalyse in HyperChem wurde von O. T. Ehrler an einem bereits geometrieoptimierten System durchgeführt.
- [68] D. R. Tackley, G. Dent und W. E. Smith, *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* **2** (18), 3949, 2000.
- [69] M. Kordel, D. Schooss, S. Gilb, M. N. Blom, O. Hampe und M. M. Kappes, *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A* **108** (22), 4830, 2004.
- [70] A. Cannizzo, F. van Mourik, W. Gawelda, G. Zgrablic, C. Bressler und M. Chergui, *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* **45** (19), 3174, 2006.
- [71] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. van Mourik, C. Bressler und M. Chergui, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **129** (26), 8199, 2007.
- [72] A. Cannizzo, A. M. Blanco-Rodriguez, A. El Nahhas, J. Sebera, S. Zalis, A. Vlcek Jr. und M. Chergui, *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* **130** (28), 8967, 2008.
- [73] D. R. Tackley, G. Dent und W. E. Smith, *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* **3** (8), 1419, 2001.
- [74] E. Osawa, *KASAKU* **25**, 854, 1970.
- [75] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *NATURE* **318** (6042), 162, 1985.

- [76] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *NATURE* **347** (6291), 354, 1990.
- [77] H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos und P. L. McEuen, *NATURE* **407** (6800), 57, 2000.
- [78] J. W. Kang und H. J. Hwang, *NANOTECHNOLOGY* **15** (5), 614, 2004.
- [79] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*. B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden 2007.
- [80] K. Matheis, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) 2010.
- [81] X. A. Gao, E. van Caemelbecke und K. M. Kadish, *ELECTROCHEMICAL AND SOLID STATE LETTERS* **1** (5), 222, 1998.
- [82] R. Englman und J. Jortner, *MOLECULAR PHYSICS* **18** (2), 145, 1970.
- [83] M. Ikuta, A. Yabushita, F. S. Rondonuwu, J. Akahane, Y. Koyama und T. Kobayashi, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* **422** (1-3), 95, 2006.
- [84] H. S. Cho, T. K. Ahn, S. I. Yang, S. M. Jin, D. Kim, S. K. Kim und H. D. Kim, *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* **375** (3-4), 292, 2003.
- [85] F. Rioux, *JOURNAL OF CHEMICAL EDUCATION* **71** (6), 464, 1994.

Anhang

I Quellcode der „globalen Anpassung“ in Mathematica

In diesem Abschnitt ist der Quellcode der globalen Anpassung (ausführlich in Abschnitt 4.5 beschrieben) dargelegt, wobei Kommentare und Erläuterungen in kursiver Schrift gehalten wurden. Der Quellcode ist in mehrere Bereiche gegliedert, deren Überschriften in fett dargestellt sind. In **Input** werden der experimentelle Datensatz, die Parameter für den Optimierungs-Algorithmus und die Startwerte für die Optimierungsparameter aus externen Quellen eingelesen. Unter **Kinetic model** wird das entsprechende Differentialgleichungssystem (DGL) mit den notwendigen Randbedingungen aufgestellt. In dem hier dargestellten Fall basiert das kinetische Modell auf einem 2-Niveau-System. Der iterative Algorithmus der globalen Anpassung wird in **Iteration** erläutert, die graphische Darstellung der Ergebnisse wird in **Graphical output** beschrieben. In **Errors and export** werden die Standardabweichungen der Anpassungsparametern berechnet und die Ergebnisse der globalen Anpassung extern abgespeichert.

Input

```
Delays = Flatten[Import["c:\globalfit\delays.dat", "CSV"];
MatrixY = Transpose[Import["c:\globalfit\matrixy.dat", "TSV"];
Energies = Flatten[Import["c:\globalfit\energies.dat", "CSV"];
(*import start parameters*)
new = Import["c:\globalfit\startparameters.dat", "TSV"];
NumInfty = new[[1, 1]]; (*maximum of pump-probe-delay (in ps)*)
σ = new[[2, 1]]; (*width of pump pulse in ps*)
VectorP = Flatten[new[[3]]]; (*initial guess of fit parameters: tau1, t0*)
Marq = new[[4, 1]]; (*Marquart parameter to stabilize fitting routine*)
Convergency = new[[5, 1]]; (*stop criterion*)
step = new[[6, 1]]; (*step width in approximation of partial derivatives*)
```

Kinetic model

```
ExtOutput = 0;
DGL = {cX'[t] == 1/tau1*cA[t] - cX[t]*exp[-((t - t0)/sigma)^2],
cA'[t] == -1/tau1*cA[t] + cX[t]*exp[-((t - t0)/sigma)^2],
cX[-NumInfty] == 1, cA[-NumInfty] == 0}
```

Iteration

```
ssq = 800; ssqold = 1000; (*reset ssq values to start optimization in next round*)
MP = Marq;
ParameterEvolution = {};
While[(((ssqold - ssq)/ssqold) >= Convergency) || Marq != 0],
DGLsolution = NDSolve[DGL /. {tau1 -> VectorP[[1]], t0 -> VectorP[[2]]}, {cX, cA},
{t, -NumInfty, NumInfty}];
MatrixC = Table[{cX[t], cA[t]}, {t, Delays}] /. DGLsolution[[1]];
Clear[DGLsolution];(*free some memory...*)
If[ExtOutput != 0, Print["***** Solved DGL for new parameter P"];
MatrixA = Inverse[Transpose[MatrixC].MatrixC].Transpose[MatrixC].MatrixY;
MatrixR = MatrixY - MatrixC.MatrixA;
ssqold = ssq;
ssq = Sum[Flatten[MatrixR][[i]]^2, {i, 1, Length[Flatten[MatrixR]]}];
If[ssq > ssqold, Marq = Marq*5, Marq = Marq/Sqrt[5]];
If[(((ssqold - ssq)/ssqold) <= Convergency) && (ssq < ssqold), Marq = 0];
If[ExtOutput != 0, Print["Marquardt parameter = ", Marq]];

(*prepare for calculation of MatrixJ and calculate it*)
MatrixJ = {}; If[ExtOutput != 0, Print["Starting iterations..."]];
For[i = 1, i <= Length[VectorP], i++, (*construct VectorPhelp with the i-th parameter
modified as compared to the current VectorP*)
VectorPhelp = VectorP; VectorPhelp[[i]] = VectorP[[i]]*(1+step);
If[ExtOutput != 0, Print["Iteration ", i, "of ", Length[VectorP], "- VectorPhelp = ", Vector-
Phelp]];
(*use new VectorPhelp to calculate derivative...*)
DGLsolutionhelp = NDSolve[DGL /. {tau1 -> VectorPhelp[[1]], t0 -> VectorPhelp[[2]]},
{cX, cA}, {t, -NumInfty, NumInfty}];
MatrixChelp = Table[{cX[t], cA[t]}, {t, Delays}] /. DGLsolutionhelp[[1]]];
```

```

Clear[DGLsolutionhelp];(*free some memory...*)
If[ExtOutput != 0, Print["Solved DGL for modified parameter Phelp"];
MatrixAhelp = Inverse[Transpose[MatrixChelp].MatrixChelp].Transpose[MatrixChelp].MatrixY;
MatrixRhelp = MatrixY - MatrixChelp.MatrixAhelp;
MatrixJhelp = (Flatten[MatrixRhelp] - Flatten[MatrixR]) / (VectorP[[i]]*step);
If[ExtOutput != 0, Print["Size of MatrixJHelp: ", Dimensions[MatrixJhelp]];
MatrixJ = Append[MatrixJ, MatrixJhelp];
If[ExtOutput != 0, Print["Size of appended MatrixJ: ", Dimensions[MatrixJ]];
];
If[Dimensions[MatrixJ][[1]] == 1,
MatrixJ = MatrixJ[[1]];
DeltaP = -((MatrixJ.MatrixJ)^(-1)*MatrixJ).Flatten[MatrixR], (*ELSE*)
MarqDim = Dimensions[MatrixJ][[1]];
DeltaP = -(Inverse[MatrixJ.Transpose[MatrixJ]+
Marq*IdentityMatrix[MarqDim]].MatrixJ).Flatten[MatrixR];
];
Print["VectorP = ", VectorP, "; VectorP_new = ", VectorP + DeltaP, "; ssq = ", ssq];
VectorP = VectorP + DeltaP;
ParameterEvolution = Append[ParameterEvolution, VectorP] ];
Print["***** Optimization converged *****"]

```

Graphical output

```
t0 = VectorP[[2]];
```

```
Delaysnew = Delays - t0;
```

```
(*plot values of tau1, t0 after each iteration*)
```

```
ParameterEvolution1Graphic2D = ListLinePlot[Transpose[ParameterEvolution][[1]],
PlotRange -> Full]
```

```
ParameterEvolution2Graphic2D = ListLinePlot[Transpose[ParameterEvolution][[2]],
PlotRange -> Full]
```

```
dim1 = Dimensions[Energies][[1]];
```

```
dim2 = Dimensions[Delaysnew][[1]];
```

```
DataSetRawCA = Transpose[MatrixC.MatrixA];
```

```
DataSetRawY = Transpose[MatrixY];
```

```
DataSetRawR = Transpose[MatrixR];
Dimensions[DataSetRawCA];
Dimensions[DataSetRawY];
Dimensions[DataSetRawR];
DataSetCA = {};
DataSetY = {};
DataSetR = {};

For[j = 1, j <= dim2, j++,
  For[i = 1, i <= dim1, i++,
    DataSetCA = Append[DataSetCA, {Energies[[i]], Delaysnew[[j]], DataSetRawCA[[i, j]]}]]]
DataSetCAGraphic3D = ListPlot3D[DataSetCA, PlotRange -> Full, AxesLabel -> {"E [eV]",
"t [ps]"}]
For[j = 1, j <= dim2, j++,
  For[i = 1, i <= dim1, i++,
    DataSetY = Append[DataSetY, {Energies[[i]], Delaysnew[[j]], DataSetRawY[[i, j]]}]]]
ListPlot3D[DataSetY, PlotRange -> Full, AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}]

For[j = 1, j <= dim2, j++,
  For[i = 1, i <= dim1, i++,
    DataSetR = Append[DataSetR, {Energies[[i]], Delaysnew[[j]], DataSetRawR[[i, j]]}]]]
ListPlot3D[DataSetR, PlotRange -> Full, AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}]

(*define min, max values for energies and delays*)
Eplotrange = {-1.5, 2.5}; Delayplotrange = {-1, 2};

(*pure component spectra CA*)
DataSetCAtruncated = {};
For[i = 1, i <= Dimensions[DataSetCA][[1]], i++,
  If[(DataSetCA[[i, 1]] < Eplotrange[[1]]) || (DataSetCA[[i, 1]] > Eplotrange[[2]]) ||
(DataSetCA[[i, 2]] < Delayplotrange[[1]]) || (DataSetCA[[i, 2]] > Delayplotrange[[2]]), 1,
  DataSetCAtruncated = Append[DataSetCAtruncated, DataSetCA[[i]]]]]

ListPlot3D[DataSetCAtruncated, PlotRange -> Full, ColorFunction ->
"ThermometerColors", AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}, ViewPoint -> {-2.5, -0.95, 0.5},
```



```
Mesh -> None]
```

```
ListContourPlot[DataSetCAtruncated, PlotRange -> Full, ColorFunction ->
"ThermometerColors", AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}]
```

```
(*experimental data Y*)
```

```
DataSetYtruncated = {};
```

```
For[i = 1, i <= Dimensions[DataSetY][[1]], i++,
```

```
  If[(DataSetY[[i, 1]] < Eplotrange[[1]]) || (DataSetY[[i, 1]] > Eplotrange[[2]]) ||
(DataSetY[[i, 2]] < Delayplotrange[[1]]) || (DataSetY[[i, 2]] > Delayplotrange[[2]]), 1,
```

```
  DataSetYtruncated = Append[DataSetYtruncated, DataSetY[[i]]]]]
```

```
ListPlot3D[DataSetYtruncated, PlotRange -> Full, ColorFunction
```

```
-> "ThermometerColors", AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}, ViewPoint -> {-2.5, -0.95, 0.5}]
```

```
ListContourPlot[DataSetYtruncated, PlotRange -> Full, ColorFunction -> "Thermome-
terColors", AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}, PerformanceGoal -> "Quality", Contours -> 7,
InterpolationOrder -> 2, AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}]
```

```
ListContourPlot[DataSetYtruncated, PlotRange -> Full, ColorFunction
```

```
-> "ThermometerColors", AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}, PerformanceGoal -> "Quality",
Contours -> 10, InterpolationOrder -> 2, Frame -> True, FrameLabel -> {"Elektronen-
Bindungsenergie (eV)", "Pump-Probe-Verz^gerungszeit (ps)"}, LabelStyle -> Directive[15]]
```

```
smoothedY = MovingAverage[DataSetYtruncated, {1, 5}];
```

```
ListContourPlot[smoothedY, PlotRange -> Full, ColorFunction -> "ThermometerCo-
lors", AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}, PerformanceGoal -> "Quality", Contours -> 10,
InterpolationOrder -> 2, Frame -> True, FrameLabel -> {"Elektronen-Bindungsenergie (eV)",
"Pump-Probe-Verz^gerungszeit (ps)"}, LabelStyle -> Directive[15]]
```

```
(*residues R*)
```

```
DataSetRtruncated = {};
```

```
For[i = 1, i <= Dimensions[DataSetR][[1]], i++,
```

```
  If[(DataSetR[[i, 1]] < Eplotrange[[1]]) || (DataSetR[[i, 1]] > Eplotrange[[2]]) ||
```

```
(DataSetR[[i, 2]] < Delayplotrange[[1]]) || (DataSetR[[i, 2]] > Delayplotrange[[2]), 1,
DataSetRtruncated = Append[DataSetRtruncated, DataSetR[[i]]]]]
```

```
ListPlot3D[DataSetRtruncated, PlotRange -> Full, ColorFunction -> "ThermometerColors", AxesLabel -> {"E [eV]", "t [ps]"}]
```

(*dynamics of involved states: red: ground state, green: excited state A*)

```
DGLsolution = NDSolve[DGL /. {tau1 -> VectorP[[1]], t0 -> VectorP[[2]]}, {cX,cA}, {t,
-NumInfty, NumInfty}];
```

```
Plot[Evaluate[{cX[t], cA[t]} /. DGLsolution /. {t -> t + VectorP[[2]]}],
{t, -2, 6}, PlotStyle -> {Red, Green, Blue}, Filling -> Axis, AxesLabel -> {"t [ps]",
"Population [arb. units]"}]
```

```
DataSetA = {};
```

```
For[j = 1, j <= Dimensions[MatrixA][[1]], j++, DataSetAhelp = {};
```

```
For[i = 1, i <= dim1, i++, DataSetAhelp = Append[DataSetAhelp, {Energies[[i],
MatrixA[[j, i]]}]]];
```

```
DataSetA = Append[DataSetA, DataSetAhelp]
```

```
];
```

```
ListLinePlot[DataSetA, PlotStyle -> {Red, Green, Blue}, Filling -> Axis,
AxesLabel -> {"E [eV]", "I [arb. units]"}]
```

```
ListLinePlot[DataSetA, PlotStyle -> {Red, Green, Blue}, Filling -> Axis,
AxesLabel -> {"E [eV]", "I [arb. units]"}, PlotRange -> Full]
```

Errors and export

(*calculation of errors in fit parameters*)

```
HesseInverse = Inverse[MatrixJ.Transpose[MatrixJ]];
```

```
h1 = HesseInverse[[1, 1]];
```

```
h2 = HesseInverse[[2, 2]];
```

```
nt = Dimensions[MatrixR][[1]];
```

```
nlambda = Dimensions[MatrixR][[2]];
```

```
nc = Dimensions[MatrixC][[2]];
```

```

np = Dimensions[VectorP][[1]];
sdY = Sqrt[ssq/(nt*nlambda - (nlambda*nc + np))];
sd1 = sdY*Sqrt[h1] (*standard deviation of fit parameter 1*);
sd2 = sdY*Sqrt[h2] (*standard deviation of fit parameter 2*);
sd = {sd1, sd2};

VectorPinitial = Floor[VectorP, 0.05];
VectorPfit = Floor[VectorP, 0.0000001];
startparameters = {NumInfty,  $\sigma$ , VectorPinitial, MP, convergency, step, "1: NumInfty, 2:
sigma, 3: VectorPinitial, 4: MP, 5: Convergency, 6: step"};
globalfit = {VectorPfit, sd, "global fit results: 1st line: tau1, t0, 2nd line: standard deviations"
};
correctedDelays = Round[Delaysnew, 0.01];
Export["c:\globalfit\startparameters.dat", startparameters];
Export["c:\globalfit\globalfit.dat", globalfit];
Export["c:\globalfit\correcteddelays.dat",correctedDelays];
(*Export["c:\globalfit\image.eps",DataSetCAGraphic3D]*)

spectrum1 = Round[DataSetA[[1]], 0.001];
Export["c:\globalfit\spectrum1.dat", spectrum1];
spectrum2 = Round[DataSetA[[2]], 0.001];
Export["c:\globalfit\spectrum2.dat", spectrum2];
kinetic = Table[Flatten[Evaluate[{t, cX[t], cA[t]} /. DGLsolution /. {t -> t - VectorP[[2]]}],
{t, -2, 6, 0.01}];
kinetics = Round[kinetic, 0.0001];
Export["c:\globalfit\kinetics.dat", kinetics, "TSV"];

```


Lebenslauf

Name	Christian Rensing
Geburtstag	27. Dezember 1980
Geburtsort	Hamburg
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Aug. 2006 – Okt. 2010 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und Anfertigung dieser Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. M. M. Kappes

Okt. 2005 – Apr. 2006 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mit dem Thema: „*Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen am Pyrrol·Ammoniak-Komplex*“ unter der Leitung von Prof. F. Temps

Okt. 2001 – Apr. 2006 Diplom-Chemie-Studium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

2000 – 2001 Zivildienst bei der Arbeiterwohlfahrt (AWO), Ahrensburg

1991 – 2000 Allgemeine Hochschulreife, Stormarnschule, Ahrensburg

1987 – 1991 Grundschule am Reesenbüttel, Ahrensburg

Publikationsliste

- C. Rensing, M. Mäder und F. Temps, „Rotational spectrum, structure and internal dynamics of the pyrrole·ammonia complex“ *J. Mol. Spec.* **251** (1–2), 224–228, 2008.
- C. Rensing, O. T. Ehrler, J.–P. Yang, A.–N. Unterreiner und M. M. Kappes, „Photodissociation dynamics of $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ dianions by time–resolved photoelectron spectroscopy“ *J. Chem. Phys.* **130** (23), 234306, 2009.

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Unterstützung direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. M. M. Kappes für die Gelegenheit, auf einem spannenden Thema arbeiten zu können sowie die hilfreiche Unterstützung und Förderung.
- Oli Ehrler für seine Hilfe bei experimentellen und theoretischen Problemen sowie für die produktiven und aufschlussreichen Diskussionen.
- Helge Brands, Melanie Klinger und Thomas Wolf für die Kooperation im fs-Laserlabor sowie Andreas-Neil Unterreiner für hilfreiche Diskussionen und Tipps.
- Tine, Oli, Rebecca sowie meinen Eltern für die Durchsicht meiner Dissertation.
- meinen Labor- und Bürokollegen Artur, Daniel, Dmitry, Katja, Matthias, Rebecca und Seyithan für eine angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Holger Halberstadt, Klaus Stree, Regina Fischer und Sebastian Kleinhaus sowie dem Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt um Herrn Waltz für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bzw. die schnelle Ausführung technischer Aufträge.
- Frau Wagner für ihre Hilfsbereitschaft im organisatorischen Bereich.
- Ella Mareis für ihren großen Anteil am Erfolg des Mathematica-Algorithmus „globale Anpassung“.
- Ji-Ping für eine nette und produktive Zusammenarbeit in den Sommermonaten sowie Mark Pfeifle, der im Rahmen seines Vertiefungs-Praktikums bei den Messungen an den Fulleren-Dianion mitgewirkt hat.

- zudem allen noch nicht persönlich erwähnten Mitarbeitern des Arbeitskreises: Carolin Blum, Peggy Bohländer, Alexia Glöß, Jean–François Greisch, Olli Hampe, Frank Hennrich, Stefan Jester, Tatjana Karpuschkin, Bastian Kern, Mattias Kordel, Sergej Lebedkin, Anne Lechtken, Oliver Kiowski, Ali Malik, Marco Neumaier, Esther Oger, Thomas Rapps, Florian Schinle, Detlef Schooß, Ninette Stürzl, Lars Walter und Patrick Weis.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für Ihre moralische Unterstützung sowie Tine für Hilfe in allen Bereichen und eine sehr schöne und angenehme Zeit in Karlsruhe.

Diese Arbeit wurde durch ein Kekulé–Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie sowie durch das DFG–Forschungszentrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) finanziert.