

# 1 Einleitung

Marie Curie beschrieb den Forschergeist 1933 in Madrid mit den Worten:

*„Ein Gelehrter in seinem Laboratorium ist nicht nur ein Techniker,  
er steht vor den Naturgesetzen wie ein Kind vor der Märchenwelt.“*

Angesichts der unveränderten Gültigkeit dieser Aussage wird im Rahmen der wissenschaftlichen Grundlagenforschung die Welt der Naturgesetze stetig weiter enträtelt. Ein Forschungsbereich, der seit Mitte des 18. Jahrhunderts<sup>1</sup> im Blickpunkt der Wissenschaft liegt, ist die Farbgebung von Materie, bzw. die optische Spektroskopie und die damit verknüpfte Photochemie. Besonders die Photochemie hält bis heute viele offene Fragen und ungeklärte Phänomene für den “Gelehrten“ bereit, so dass sie auch weiterhin einen Bestandteil moderner Untersuchungen darstellt. So ist es nicht einfach zu verstehen, warum manche Moleküle nach Photoanregung effizient fluoreszieren, andere effizient dissoziieren und wieder andere einfach nur die Anregungsenergie in Wärme umwandeln und an die Umgebung abgeben.

Unter Photochemie versteht man die photoinduzierten, intermolekularen bzw. intramolekularen Reaktionen, die meist in elektronisch angeregten Zuständen ablaufen<sup>2</sup>. Im Gegensatz dazu versteht man unter Photophysik die Photoanregung und die nachfolgenden Relaxationsprozesse, die ohne Zerstörung des Moleküls ablaufen. Diese können ausgelöst werden, wenn Moleküle mit Hilfe der Energie des Lichtes aus ihrem elektronischen Grundzustand heraus aktiviert werden. Der Begriff des Lichtes beschränkt sich hierbei nicht nur auf den sichtbaren Spektralbereich sondern reicht bis in den energiereichen ultravioletten Bereich, weshalb auch diverse hoch-energetische Reaktionspfade und elektronische Zustände erreicht werden

können. Im Molekül kann die elektronische Energie auf mannigfaltige Art und Weise umgesetzt, gespeichert oder abgebaut werden.

Die Photochemie bildet einerseits die Grundlage für existenzielle Prozesse in der Biologie, wie der Energiegewinnung bei der pflanzlichen Photosynthese oder der menschlichen Synthese von Vitamin D, bzw. andererseits den Ausgang für schädliche Prozesse, wie der DNA-Schädigung, zum Beispiel bei der Bildung von Melanomen.

Da in den frühen Entwicklungsstadien das Leben ins Licht getreten ist, haben sich vermutlich evolutionär besonders stabile Grundbausteine durchgesetzt. Parallel hierzu hat die Evolution Substanzen mit photoprotektiven Eigenschaften entwickelt, die Schädigungen bei zu hoher Lichtintensität zu kompensieren vermögen.

Neben der biologischen Bedeutung wird auch die Photophysik heutzutage zunehmend in der Technik, wie beispielsweise in der Photovoltaik oder in organischen Leuchtdioden (kurz OLEDs), eingesetzt, wobei sie stets durch eine destruktive Photochemie bedroht wird.

Das umfassende Verständnis der Prozesse und ihrer Zusammenhänge nach der Photoanregung ist daher von medizinischem, biologischem und wirtschaftlichem Interesse. Der hierzu nötige Wissensstand ist trotz jahrhundertelanger Forschung bislang nicht erreicht worden, da die Untersuchungen der Details der Photochemie und der Photophysik seit jeher dadurch erschwert wurden, dass es elektronische Zustände gibt, die an den elementaren Schritten teilnehmen, aber spektroskopisch schwierig zugänglich sind. Solche Zustände besitzen ein kleines oder verschwindendes, optisches Übergangsmoment und beschränken die Möglichkeiten der Spektroskopie an neutralen Molekülen. Dies verwehrt in vielen Fällen den Zugang zu Zuständen, die Zwischenzustände in den ablaufenden Dynamiken sind. Die Kenntnis ihrer energetischen Lage ist jedoch unabdingbar für das Verständnis der übergeordneten Prozesse.

Um derartige, noch nicht hinreichend erforschte Bereiche zu erschließen und

Licht in den Wald der neutralen, dunklen Zustände zu bringen, ist es von Nöten, Methoden weiterzuentwickeln und zu etablieren, die die bisherigen Beschränkungen beseitigen oder umgehen.

Um die elementaren Prozesse der Photophysik bzw. der Photochemie detailliert verstehen zu können, muss die Komplexität der biologischen oder technischen Systeme zunächst stark reduziert werden. Makroskopische Effekte wie Solvatation und die Interaktion mit weiteren wechselwirkenden Molekülen der Umgebung erschweren die Deutung der Beobachtungen. Aus diesem Grunde sollen zunächst die einzelnen beteiligten Moleküle oder Komplexe isoliert in der Gasphase untersucht werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Konzept beschreitet zunächst einen Umweg, in dem Radikal-Anionen gebildet werden. Moleküle oder Komplexe, die spektroskopiert werden sollen, werden zunächst mit einem zusätzlichen Elektron geladen. In einem zweiten Schritt werden aus den Anionen durch Photoanregung wieder diese oder andere Elektronen entfernt. Dieser Prozess wird *Photodetachment* (PD) genannt. Das Aufbringen von Elektronen mit dem Ziel, danach wieder Elektronen zu entfernen, erscheint oberflächlich betrachtet sinnlos.

Die Stärke der Methode liegt darin, dass Prozesse möglich sind, bei denen nicht das Elektron entfernt wird, welches aufgebracht wurde. Der Endzustand ist demgemäß ein anderer als der Startzustand. Die spektrale Information zum neutralen Molekül wird bei diesem Verfahren aus der Differenz der eingesetzten Photonenenergie und der kinetischen Energie der Photoelektronen (PE) gewonnen.

Der anionische Zwischenschritt bietet zudem den Vorteil, dass die zu untersuchende Spezies geladen ist und vor der spektroskopischen Messung mit elektrischen und magnetischen Feldern manipuliert werden kann. Die Identifizierung und die Selektion der Moleküle mit der Massenspektrometrie (MS) ermöglicht somit die eindeutige Bestimmung des vorliegenden Probenmoleküls oder -komplexes. In dieser Arbeit wurde hierzu die Flugzeit-Massen-Spektrometrie (Flugzeit, engl.: "*time-of-flight*", kurz TOF) verwendet.

Der Nachteil einer Spektroskopie von Anionen liegt in der Notwendigkeit einer positiven Elektronenaffinität (EA) und der geringen Effizienz der Elektronenanlagerung. Molekulare Systeme, die von Natur aus nicht in der Lage sind, ein zusätzliches Elektron zu beherbergen, entziehen sich dieser Methode und bleiben auch weiterhin schwer zugänglich. Relativiert wird diese Einschränkung jedoch durch die zu analysierenden Substanzen, die meist große, konjugierte Bereiche enthalten, in welchen die obersten an der Bindung beteiligten Elektronen delokalisiert werden. Solche Moleküle besitzen üblicherweise eine positive EA, so dass die Einschränkung einer positiven EA de facto nicht existiert.

Zusammengefasst wird diese Methode *Anionen-Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie* (kurz *Anionen-PD-PE-Spektroskopie* oder *Anionen PD-PES*) genannt und stellt die zentrale Spektroskopiemethode dar, die in dieser Dissertation verwendet wurde.

Bislang wurde die PD-PES nie konsequent auf dunkle Zustände geschlossenschaliger Moleküle angewandt. Daher werden in dieser Arbeit viele fundamentale Fragen aufgeworfen:

- Kann eine Apparatur aufgebaut werden, die ein ausreichendes Signal-zu-Rauschverhältnis besitzt, um systematisch angeregte neutrale Zustände zu untersuchen?
- Welche dunklen Neutralzustände können mit dieser Methode untersucht werden?
- Welche Auswahlregeln gelten für das PD vom Anion zum neutralen Molekül?
- Können Zustände bei unerwarteten Energien gefunden und neue Relaxationsmechanismen vorgeschlagen werden?

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein entsprechendes Experiment konzipiert. Im Vordergrund stand die Vorgabe schwer flüchtiger, großer Moleküle in ausreichender Zahl als Anionen für die PD-PES bereitzustellen. Zu diesem Zwecke wurden für das Massenspektrometer, wie auch für das Photoelektronenspektrometer, neue Techniken und Methoden entwickelt.

In den anschließenden Tests und Anwendungen sollte der Zugang zu den anderweitig dunklen, photochemisch relevanten Zuständen unter Beweis gestellt werden. Dunkle Zustände sind insbesondere Tripletzustände,  $n\pi^*$ -Zustände und Ladungstransfer- (engl.: "*charge-transfer*", kurz CT) Zustände in Molekülen und molekularen Komplexen.

Mit der aufgebauten Anlage zur Anionen-PD-PES kann nun erstmalig die systematische Untersuchung der dunklen, angeregten Zustände von Molekülen und Komplexen durchgeführt werden.