

## 2.3 Photoionisation

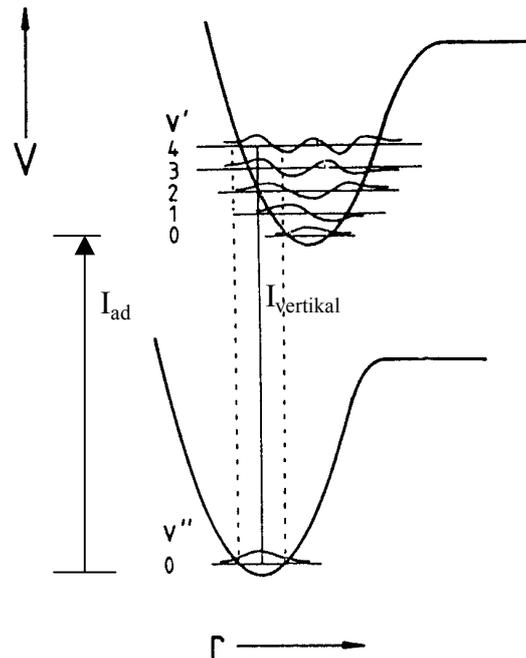
Da die resonante Mehrphotonenionisierung ein Spezialfall der Photoionisation ist, soll im Folgenden zunächst ein allgemeiner Überblick über die Photoelektronenspektroskopie, die unterschiedlichen Ionisierungsarten und die theoretischen Hintergründe gegeben werden. Im Anschluss daran (Kapitel 2.3.1) wird genauer auf die Resonante-Mehr-Photonen-Ionisation (REMPI) eingegangen, die in dieser Arbeit verwendet wird.

Um die Ionisierungsenergie eines Moleküls oder Clusters für den elektronischen Grundzustand zu ermitteln, führt man eine direkte Photoionisation mit einem Photon hoher Energie durch, wobei ein Elektron aus dem Atomverband herausgeschlagen wird, wie in Gleichung 2-17 und 2-18 und Abbildung 2-5a dargestellt ist.

$$\Delta H_f(M) + h \cdot \nu - E_{kin}(e^-) = \Delta H_f(M^+) \quad (2-17)$$

$$\Delta H_f(M^+) - \Delta H_f(M) = h \cdot \nu - E_{kin}(e^-) = I \quad (2-18)$$

Die dafür benötigte Mindestenergie  $h \cdot \nu$  (bei  $E_{kin}=0$ ) ist die niedrigste Ionisierungsenergie der Moleküle. Dabei unterscheidet man die adiabatische und die vertikale Ionisierung. Bei der adiabatischen Ionisierung erfolgt der Übergang vom Schwingungs-Grundzustand des elektronischen Grundzustandes in den Schwingungs-Grundzustand des Kations. Dagegen erfolgt bei der vertikalen Ionisierung der Übergang in einen vibronisch angeregten Zustand des Kations. Abbildung 2-4 verdeutlicht dies.



**Abbildung 2-4:** Frank-Condon-Prinzip mit vertikaler Anregung in den Schwingungszustand mit größter Wahrscheinlichkeit.  $I_{\text{vertikal}}$  stellt dabei die vertikale- und  $I_{\text{ad}}$  die adiabatische Ionisierungsenergie dar. Bei dem gestrichelten Bereich handelt es sich um den Frank-Condon-Bereich. Man beachte, dass die hier gezeigten Potentialkurven nicht für Cluster gelten, da im Cluster aufgrund der schwachen Bindung die Potentialkurve des ungeladenen Clusters wesentlich flacher verlaufen müsste. Die vom Verfasser modifizierte Abbildung wurde aus <sup>62</sup> entnommen.

Für Berechnungen kann man nach der Born-Oppenheimer-Näherung die Kerne im Vergleich zur Ionisation als ruhend betrachten, so dass das Frank-Condon-Prinzip der vertikalen Anregung gilt (siehe Abbildung 2-4). Danach ist die Intensität eines vibronischen Überganges proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmoments  $R_{ev}$ :

$$Intensität = |R_{ev}|^2 \quad (2-19)$$

Das Übergangsmoment  $R_{ev}$  (unter Anwendung der Born-Oppenheimer-Näherung) ist definiert als:

$$R_{ev} = R_e \int \Psi_v'^* \Psi_v'' dr \quad (2-20)$$

mit der Größe  $R_e$  als elektronisches Übergangsmoment. Die Größe:

$$\int \Psi_v'^* \Psi_v'' dr \quad (2-21)$$

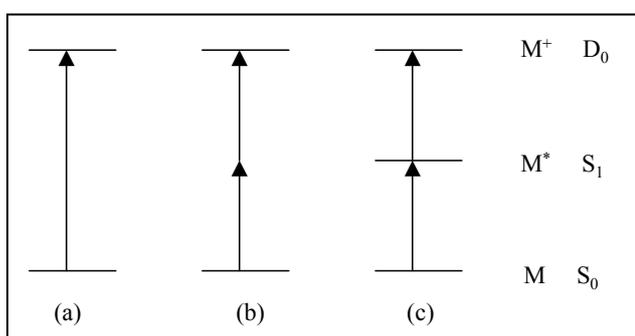
wird als vibratorisches Übergangsmoment bezeichnet und ist ein Maß dafür, wie stark sich die Schwingungswellenfunktionen überlappen. Das Betragsquadrat dieser Größe stellt dabei den Frank-Condon-Faktor dar.

Da sich bei Molekülen die Geometrien des neutralen Moleküls und des Kations nur unwesentlich voneinander unterscheiden, erhält man noch relativ hohe Frank-Condon-Faktoren bei der adiabatischen Ionisierung. Bei Clustern verhält es sich anders. Die Ionisation der Cluster ist mit einer starken Änderung der intermolekularen Bindung verbunden, da die intermolekularen Wechselwirkungen nur sehr schwach sind. Im ionischen Cluster sind die Moleküle stärker gebunden und besitzen einen kleineren Bindungsabstand als im neutralen Cluster, da jetzt zusätzlich Ladungs-Dipol-Wechselwirkungen auftreten. Dadurch sind die Frank-Condon-Faktoren bei adiabatischer Ionisierung für Cluster wesentlich kleiner als bei vertikaler Ionisierung.

Der Nachteil der direkten Photoionisation mit einem Photon ist die unselektive Ionisation, das heißt, alle Moleküle und Cluster, deren Ionisierungsenergien überschritten werden, werden auch ionisiert. Da die Ionisierungsenergie von Clustern mit zunehmender Größe erfahrungsgemäß abnimmt, werden bei der Einphotonenionisation eines Clusters, z. B. Dimere, alle größeren Cluster auch ionisiert. Da die dabei entstehenden größeren Clusterionen unter diesen Bedingungen erhebliche innere Energie besitzen, fragmentieren sie häufig in kleinere Clusterionen und neutrale Teilchen, was zur Verfälschung der Spektren führen kann.

### 2.3.1 Resonante Zweiphotonenionisation

Für die vorliegende Arbeit ist es von großer Bedeutung, aus dem Konglomerat, der im Molekularstrahl befindlichen Cluster, bestimmte Cluster selektiv anzuregen. Aus diesem Grunde bedient man sich der Mehrphotonenionisation. Dabei wird zwischen der nichtresonanten (Abbildung 2-5b) und der resonanten (Abbildung 2-5c) Mehrphotonenionisation unterschieden.



**Abbildung 2-5:** Unterschiedliche Methoden der Photonenionisierung, wobei  $M$  der elektronische Grundzustand (bei dem hier verwendeten Aromaten ist dies ein  $S_0$ -Zustand),  $M^*$  der elektronisch angeregte, resonante Zwischenzustand ( $S_1$  bei den Aromaten) und  $M^+$  für das Kation ( $D_0$  bei den Aromaten) ist:

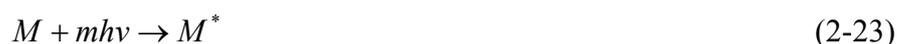
- (a) Einphotonenionisation
- (b) nichtresonante Zweiphotonenionisation
- (c) resonante Zweiphotonenionisation

Bei der erstgenannten Methode wird über virtuelle Zwischenzustände nicht resonant angeregt und unselektiv ionisiert. Bei der resonanten Mehrphotonenionisation (REMPI = resonance enhanced multiphoton ionisation) wird dagegen über resonante Zwischenzustände (und damit mit effektiverer

Übergangswahrscheinlichkeit) angeregt. Aus diesem Grunde wird die resonante Zweiphotonenionisations-Methode in dieser Arbeit verwendet, deren erste theoretische Behandlung auf Göppert-Mayer im Jahre 1931 zurückgeht<sup>44</sup>. Seitdem findet man eine geradezu überwältigende Vielzahl an Literatur, die sich mit der resonanten Mehrphotonenionisation beschäftigt<sup>33, 38, 39, 42, 43, 45-47</sup>.

Zur genaueren Beschreibung bedient man sich folgender Schreibweise:

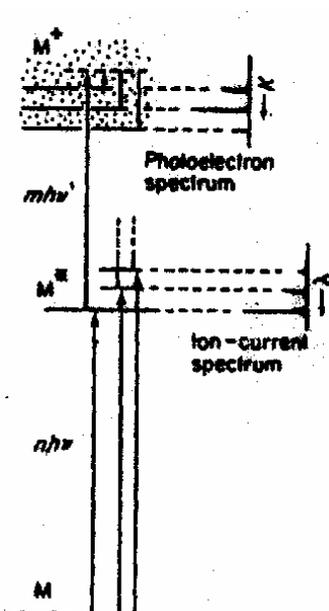
$$(m+n)REMPI \quad (2-22)$$



Die Größe  $m$  gibt dabei die Anzahl der Photonen an, um in den resonanten Zwischenzustand zu gelangen und  $n$  die Anzahl der Photonen, die anschließend zur Ionisation führen. Da der resonante Zwischenzustand der hier verwendeten Aromaten oberhalb der halben Ionisierungsenergie liegt, genügt in dieser Arbeit zur Ionisation ein Zwei-Photonen-Prozeß (also eine (1+1)-REMPI-Methode), wobei die beiden Photonen die gleiche Energie besitzen und daher die Ionisierung one-colour-resonance-two-photonionisation (1C-R2PI) genannt wird.

Die gezielte Untersuchung eines definierten Clusters erfordert eine selektive Anregung. Da sich für jeden Cluster der angeregte Zustand energetisch unterscheidet, kann durch Variation der eingestrahnten Energie des Photons ein ausgewählter Cluster selektiv angeregt werden. So erhält man nur dann ein Signal, wenn die Energie des ersten Photons genau der Energiedifferenz zwischen dem

Grundzustand und einem Zustand im angeregten Molekül entspricht. Führt die Photonenenergie zu keinem resonanten Zwischenzustand, so erhält man kein Signal. Die Absorption des zweiten Photons führt dann zur Ionisation des Clusters aus dem angeregten Zustand heraus. Da die Absorption des ersten Photons selektiv erfolgt, aber die des zweiten Photons unselektiv, erhält man damit Aussagen über den resonanten Zwischenzustand.

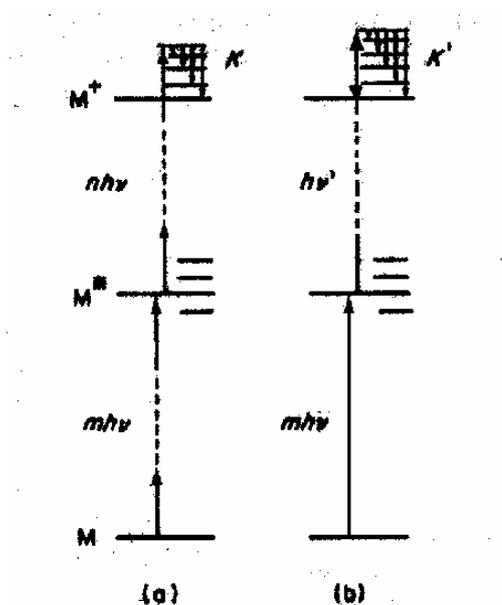


**Abbildung 2-6:** Schematisches Energiediagramm welches verdeutlicht, dass man mit REMPI-Spektren Aussagen über den angeregten Zustand erhält, während man mit der Photoelektronenspektroskopie die Ionisierungsenergie bestimmen kann und Aussagen über den ionischen Zustand treffen kann. Die Abbildung wurde aus <sup>63</sup> entnommen.

Man kann daher mit REMPI-Messungen Aussagen über den angeregten Zustand gewinnen, nicht aber die Ionisierungsenergie von Clustern ermitteln. Dies gelingt nur über die Photoelektronenspektroskopie mit der man auch Aussagen über das

Kation gewinnt (siehe Abbildung 2-6) oder mit der 2C-REMPI (siehe Abbildung 2-7b).

Bei der 2-Farben-R2PI besitzen die beiden Photonen unterschiedliche Energien, wodurch sowohl der angeregte Zustand (durch das erste Photon) als auch der vibronische Zustand im Kation (durch das zweite Photon) gezielt angeregt werden kann. Das erste Photon besitzt dabei eine festgelegte Energie, um das Molekül in einen bestimmten elektronisch angeregten Zustand zu überführen. Die Energie des zweiten Photons wird jeweils verändert. Dazu wird die Wellenlänge des zweiten (Ionisierungs-) Lasers durchgestimmt. Es kommt dann zur Ionisation, wenn die Summe der beiden Photonenenergien die erste Ionisierungsenergie des Moleküls überschreitet (Abbildung 2-7b).



**Abbildung 2-7:** Schematisches Energiediagramm einer Zwei-Stufen-Multiphotonenionisation. Die Abbildung wurde aus <sup>63</sup> entnommen und modifiziert.

- (a) 1C-(m+n)REMPI
- (b) 2C-(1+n) REMPI

Beim Durchstimmen der Energie bei der 1C-R2PI erhält man also Aussagen über den elektronisch angeregten  $S_1$ -Zustand; das heißt, man misst Absorptionsspektren. Da dies in Verbindung mit einem Flugzeitmassenspektrometer größenselektiv erfolgt, ist die 1C-R2PI die geeignete Methode, um den  $S_1$ -Zustand der hier verwendeten Aromaten-Cluster zu untersuchen. Dabei ist zu beachten, dass sich die Auswertung von Clustern komplizierter erschwert als die von isolierten Molekülen. Grund hierfür ist die Fragmentierung von größeren Clustern, die im Allgemeinen eine kleinere Ionisierungsenergie besitzen als die kleineren Cluster. Die so entstehenden Fragmente können zu zusätzlichen Banden führen und Clustersignale verbreitern, wenn sie die gleichen Massen besitzen wie die zu untersuchenden Cluster. Eine Zuordnung von Signalen ist noch schwieriger, wenn es zur Bildung von Cluster-Konformeren einer Clustergröße kommt. Dann ist sowohl mit zahlreichen zusätzlichen Banden zu rechnen als auch mit einer Verbreiterung einzelner Signale, wenn die Banden der einzelnen Konformere eng beieinander liegen.

