

Photodissoziationsspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Ionen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der

Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

Dissertation

von

Diplom-Chemikerin

Alexia Natalie Glöß,

geborene Schweizer

aus Freiburg im Breisgau.

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta

Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes

Korreferent: Prof. Dr. R. Ahlrichs

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Oktober 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Photodissoziationsspektroskopie an kationischen Goldclustern	4
2.1	Motivation	4
2.2	Grundlagen der Photodissoziation	5
2.2.1	Spektroskopie an isolierten Ionen in der Gasphase	6
2.2.2	Photodissoziationsmechanismen	8
2.2.3	RRKM-Theorie	10
2.3	Quantenmechanische Methoden	12
2.3.1	Vorbemerkungen	13
2.3.2	Dichtefunktionaltheorie	14
2.3.3	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	16
2.4	Experimenteller Aufbau	18
2.4.1	Quellkammer	18
2.4.2	Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer	20
2.4.3	Beschleunigungsregion	21
2.4.4	Optischer Aufbau	23
2.4.5	Zeitlicher Ablauf des Experiments	25
2.4.6	Messung	25
2.4.7	Fehlerdiskussion	26
2.5	Ergebnisse	29
2.5.1	Photodissoziationsspektroskopie an kationischen Goldclustern	29
2.5.2	Rechnerische Details	39
2.5.3	Berechnete Strukturen kationischer Goldcluster	40
2.5.4	Berechnete elektronische Anregungsspektren	46
2.6	Vergleich von experimentellen und theoretischen Ergebnissen	50

2.6.1	Photodissoziationsspektren als Funktion der Clustergröße	50
2.6.2	Einfluss der Argon-Atome	53
2.7	Fazit	60
3	Spektroskopie an Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen	62
3.1	Motivation	62
3.2	Photoelektronenspektroskopie und mehrfach geladene Anionen	65
3.2.1	Repulsive Coulombbarriere in mehrfach geladenen Anionen	65
3.2.2	Photoelektronenspektroskopie	66
3.2.3	Photoelektronenspektroskopie an Multianionen	68
3.3	Experimenteller Aufbau	72
3.3.1	Elektrospray-Ionisierungsquelle und Ionenführung	72
3.3.2	Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer	74
3.3.3	Photodepletionmessungen	75
3.3.4	Photoelektronenspektroskopie	78
3.4	Ergebnisse	88
3.4.1	Photodepletion des CuPc-Tetrasulfonat-Tetraanions	89
3.4.2	Photodepletion des ZnPc-Tetrasulfonat-Tetraanions	94
3.4.3	Photodepletion der freien Base des Pc-Tetrasulfonat-Tetraanions	99
3.4.4	Diskussion der Photodepletionspektren	102
3.4.5	Photoelektronenspektroskopie an der freien Base	117
3.4.6	Diskussion der Ergebnisse für die freie Base	121
3.5	Fazit	127
4	Zusammenfassung und Ausblick	130
	Literatur	132
	Anhang	145

A Herleitung der Absorptionsgesetze	145
B Haarhoff-Näherung	147
C Strukturen der kationischen Goldcluster	148
D Bindungslängen der kationischen Goldcluster	157
E Eigenschaften der berechneten Übergänge der kationischen Goldcluster	165
F Berechnete elektronische Anregungsspektren kationischer Goldcluster	173
G Jacobi-Transformation der Flugzeit-PES	177
H RRKM-Ratenkonstante für das CuPc-Tetrasulfonat-Tetraanion	178
Danksagung	182
Publikationsliste	184
Lebenslauf	185

1 Einleitung

Die Spektroskopie ist in der Chemie ein wichtiges Mittel, um sowohl die geometrische als auch die elektronische Struktur von Molekülen zu bestimmen. Die spektroskopische Untersuchung von in der Gasphase isolierten Molekülen bietet hierbei den entscheidenden Vorteil, dass keine Lösungsmittel-Einflüsse zu berücksichtigen sind. Auch Wechselwirkungen der Moleküle untereinander können weitestgehend ausgeschlossen werden, wie zum Beispiel eine Dimerisierung oder Oligomerisierung beziehungsweise Clusterbildung.

Beginnend mit der Beobachtung von sogenannten „magischen Zahlen“ in Photoionierungs-Massenspektren der kationischen Natrium-Cluster [1], die sich in erster Näherung über das nach Clemenger [2] weiter entwickelte Jellium-Modell erklären ließen, entwickelte sich die elektronische Spektroskopie an Metallclustern im Molekularstrahl. Dabei spielte schon zu Beginn die sogenannte *Depletion*-Spektroskopie eine wichtige Rolle. Aufgrund der geringen Teilchenzahldichte im Molekularstrahl wird statt der Abnahme der Lichtintensität nach Durchstrahlen der Probe hier die Abnahme des Ionensignals als Funktion der eingestrahlten Anregungs-Wellenlänge aufgezeichnet. Diese kann über Fragmentierung des Moleküls (Photodissoziations-Depletion) und/ oder durch Elektronenverlust (Photodetachment-Depletion) erfolgen. Erste Photodepletionmessungen erfolgten an Natrium-Clustern [3–13], kurz darauf folgten gemischte Natrium-Lithium-Cluster [14, 15] sowie reine Lithium-Cluster [16–20]. Nur wenig später gelangen erste Untersuchungen der Münzmetallcluster. Cu_4^+ wurde von Jarrold *et al.* spektroskopiert [21], größere Goldcluster ungerader Atomanzahl wurden von Collings *et al.* [22, 22] photodissoziiert. Von Schooß *et al.* wurden die Cluster $\text{Ag}_4^+ \cdot (\text{N}_2)_m$ ($m = 0 \dots 4$) spektroskopiert [23, 24], Terasaki *et al.* untersuchten das reine Ag_4^+ -Ion [25]. Neutrale Silber-Cluster in Helium-Tröpfchen wurden von Federmann *et al.* spektroskopiert [26].

Nachdem in einer Kombination von Ionenmobilitäts-Messungen und Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen die Strukturen anionischer und kationischer Goldcluster bestimmt wurden [27–29], war das Interesse groß, ob sich der dabei beobachtete Strukturwandel von zwei- zu dreidimensionalen Topologien in den elektronischen Absorptionsspektren

zeigen würde. Zunächst wurden die anionischen Goldcluster, die erstaunlicherweise bis zu einer Größe von elf Atomen eine planare Struktur bevorzugen, von Gilb *et al.* [30, 31] mittels Photodepletionspektroskopie untersucht. Nachdem erste Messungen zu kationischen Goldclustern bereits am Beispiel des $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 4$) vorgestellt wurden [32, 33], erfolgt in dieser Arbeit nun die spektroskopische Untersuchung der kationischen Goldcluster in Abhängigkeit ihrer Größe im Bereich des Wandels von zwei- zu dreidimensionalen Strukturen zwischen sieben und neun Atomen. Des Weiteren wird untersucht, inwieweit sich die elektronischen Anregungsspektren mit den heute zur Verfügung stehenden Methoden mittels quantenmechanischer Berechnungen beschreiben lassen.

Die Depletion-Spektroskopie lässt sich ganz allgemein auf die Untersuchung von in der Gasphase isolierten Molekülen anwenden, sofern die Photonen-Absorption mit einer Veränderung der Masse beziehungsweise des Masse- zu Ladungs-Verhältnisses des isolierten Teilchens auf der experimentellen Zeitskala verbunden ist. In dieser Arbeit wurden neben Metallclustern auch metastabile, mehrfach geladene Anionen mit der Depletion-Methodik untersucht. Multianionen zeichnen sich durch ihre besondere elektronische Struktur aus, die teilweise noch nicht verstanden ist. Im Zusammenwirken von abstoßenden Wechselwirkungen der Überschuss-Ladungen und anziehenden elektrostatischen Kräften zwischen positiv geladenem Molekülrumpf und negativen Ladungen bildet sich eine sogenannte repulsive Coulombbarriere aus. Diese hindert die Elektronen daran, das Molekül zu verlassen. Somit können Molekülionen, die eigentlich instabil gegen Elektronenverlust wären, auf massenspektrometrischen Zeitskalen nachgewiesen werden. Unter geeigneten Umständen ist dabei eine Elektronen-Emission aus dem elektronischen Grundzustand durch Tunneln durch die Barriere hindurch zu beobachten. Um diese Besonderheit von metastabilen Multianionen näher zu untersuchen, wurde bereits Photoelektronen- und Photodepletion-Spektroskopie an metastabilen, mehrfach geladenen Anionen wie PtBr_4^{2-} [34–36], IrBr_6^{2-} und IrCl_6^{2-} [37, 38] sowie $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ [39–42] durchgeführt. In dieser Arbeit wird nun erstmals systematisch untersucht, inwieweit Tunnelemission aus einem langlebigen, elektronisch angeregten

Zustand eines Multianions auftreten kann. Dazu wurden Photoelektronenspektren in Abhängigkeit der Anregungs-Wellenlänge mittels eines durchstimmbaren Lasers am Beispiel des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ aufgenommen, um die Auswirkung einer resonanten elektronischen Anregung auf die Tunnelwahrscheinlichkeit zu ermitteln. Gleichzeitig wurden an derselben Apparatur Photodepletionmessungen durchgeführt, um die energetische Position der jeweiligen elektronischen Anregungen zu ermitteln. In beiden Experimenten waren sowohl die Quellbedingungen als auch der Anregungslaser die selben, so dass beide Experimente direkt miteinander verglichen werden können.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt. Zunächst wird in Kapitel 2 auf die Photodissoziationspektroskopie der kationischen Goldcluster eingegangen. Dabei werden nach der Motivation (Abschnitt 2.1) die theoretischen Grundlagen der Photodissoziation (Abschnitt 2.2) und der quantenmechanischen Berechnungen (Abschnitt 2.3) dargelegt. Dem experimentellen Aufbau (Abschnitt 2.4) folgen im Abschnitt 2.5 die experimentellen und berechneten Ergebnisse, die in Abschnitt 2.6 vergleichend diskutiert werden. Eine kurze Zusammenfassung dieser Ergebnisse erfolgt in Abschnitt 2.7.

Kapitel 3 umfasst die Untersuchung der Kupfer- und Zink-Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen ($[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$), sowie der freien Base des Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanions ($[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$) mittels Photodepletion- und Photoelektronenspektroskopie. Die Motivation hierzu wird in Abschnitt 3.1 vorgestellt. Abschnitt 3.2 geht auf die Photoelektronenspektroskopie ein, insbesondere unter dem Aspekt mehrfach geladener Anionen. Der experimentelle Aufbau ist in Abschnitt 3.3 gegeben. In Abschnitt 3.4 werden zunächst die Photodepletionmessungen an den drei Molekülen vorgestellt und diskutiert, bevor die Ergebnisse zur Photoelektronenspektroskopie an $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der Anregungs-Wellenlänge präsentiert und im Vergleich mit dem entsprechenden Photodepletionspektrum diskutiert werden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse zu den Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen erfolgt in Abschnitt 3.5. In Kapitel 4 werden alle Ergebnisse zusammengefasst präsentiert.

2 Photodissoziationsspektroskopie an $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$

2.1 Motivation

Den Anlass dieser Arbeit gaben Ionenmobilitäts-Messungen von Gilb *et al.* [28], in denen beobachtet wurde, dass kationische Goldcluster bis zu einer Größe von Au_7^+ eine planare Struktur aufweisen. Dies wurde in quantenmechanischen Berechnungen bestätigt [28, 43, 44]. Schweikhard und Mitarbeiter berichteten von einer sprunghaften Veränderung der CO-Streckschwingung in adsorbiertem Methanol an kationischen Goldclustern zwischen Au_7^+ und Au_8^+ [45, 46]. Anhand von Car-Parrinello-Rechnungen von Rousseau und Marx [47] wurde dies damit erklärt, dass sich die Struktur des zugrunde liegenden Goldclusters von zweidimensional für Au_7^+ zu dreidimensional für Au_8^+ ändert. Bei einer Studie zur Reaktivität von kationischen Goldclustern bezüglich H_2 wurde beobachtet, dass sich Wasserstoff nur an Cluster mit sieben oder weniger Atomen anlagert [48]. Die Autoren führten keine quantenmechanischen Berechnungen zur Strukturanalyse durch, sie erklärten den Befund jedoch über den Strukturwandel von zwei- zu dreidimensionalen Goldclustern, wie er von Gilb *et al.* [28] gefunden wurde. In einer Studie zur Adsorptionskinetik von CO an kationischen Goldclustern in einem FT-ICR-Massenspektrometer wurde berichtet, dass die starke Bindung von CO (über die bei der Adsorption freigesetzte Bindungsenergie) zu einer Strukturumwandlung des Clusterkerns führen könnte [49, 50]. Der reine Au_8^+ Cluster ist dreidimensional [28], während der Cluster $\text{Au}_8^+ \cdot \text{CO}$ ein zweidimensionales Gold-Grundgerüst aufweist. Infrarot-Spektren von Fielicke *et al.* scheinen diesen Strukturwandel nach Adsorption eines CO-Moleküls zu bestätigen [51].

Ziel dieser Arbeit war es zu untersuchen, ob sich ein solcher Strukturwandel von zweidimensional nach dreidimensional auch in den Absorptions- beziehungsweise Photodissoziationsspektren im Bereich der elektronischen Anregung beobachten lässt. Die gleichzeitige quantenmechanische Berechnung sowohl der Cluster-Strukturen als auch der elektronischen Absorptionsspektren sollte verdeutlichen, inwieweit sich die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie auf diese Größe kationischer Goldcluster anwenden lässt.

2.2 Grundlagen der Photodissoziation

In der Absorptions-Spektroskopie wird in der Regel beobachtet, wie die Intensität von eingestrahlttem Licht beim Durchgang durch eine Probe abnimmt. Das Absorptionsverhalten der Probe lässt sich dabei über das Lambert-Beersche Gesetz beschreiben.

$$\frac{I}{I_0} = \exp\{-\sigma\rho_n x\} \quad (1)$$

Die Intensitätsabnahme des Lichts I/I_0 ist abhängig von der Teilchendichte ρ_n , der Länge x der durchlaufenen Probe und dem Absorptionsquerschnitt σ , welcher wiederum von der eingestrahnten Frequenz des Lichts abhängt. Der Absorptionsquerschnitt ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül ein Photon absorbiert und ist wie folgt definiert:

$$\sigma = \frac{\frac{N(h\nu, abs)}{t}}{\frac{N(h\nu)}{At}} \quad (2)$$

Hier steht $N(h\nu, abs)$ für die Anzahl absorbierter Photonen pro Molekül, t für die Zeit, $N(h\nu)$ für die Gesamtzahl der Photonen und A für die bestrahlte Fläche. Mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie lässt sich der Absorptionsquerschnitt quantenmechanisch berechnen, wobei die Störung des Systems durch das elektrische Feld als klein angenommen wird, und man davon ausgeht, dass die Wellenlänge des Lichts wesentlich größer ist als das Molekül selbst.

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar\varepsilon_0 c} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) \left| \left\langle \Psi_f(\vec{R}) \left| \vec{e} \vec{\mu}_{fi}(\vec{R}) \right| \Psi_i(\vec{R}) \right\rangle \right|^2 \quad (3)$$

mit

$$\vec{\mu}_{fi}(\vec{R}) = \left\langle \phi_f(\vec{r}; \vec{R}) \left| \vec{d} \right| \phi_i(\vec{r}; \vec{R}) \right\rangle \quad (4)$$

Hier steht ε_0 für die Dielektrizitätskonstante und c entspricht der Lichtgeschwindigkeit. Die Indices i beziehungsweise f bezeichnen den Anfangs- respektive Endzustand, deren Energiedifferenz $\hbar\omega_{fi}$ entspricht, ω ist die Frequenz des eingestrahnten elektrischen Feldes. Die Kernwellenfunktion $\Psi(\vec{R})$ hängt ab von den Kernkoordinaten \vec{R} , $\phi(\vec{r}; \vec{R})$ ist die elektronische Wellenfunktion, die von den Elektronenkoordinaten \vec{r} und parametrisch

von den Kernkoordinaten abhängt. Der Einheitsvektor des eingestrahlten elektrischen Feldes \vec{E} ist \vec{e} , und \vec{d} ist der elektrische Dipoloperator. Aus dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{fi}(\vec{R})$ lassen sich die Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge ableiten, wenn die Symmetrie-Eigenschaften der elektronischen Wellenfunktion berücksichtigt werden. Für dipolerlaubte Übergänge wird das Übergangsdipolmoment ungleich Null.

In Gleichung 3 ist der Übergang mit einer Delta-Funktion beschrieben, entsprechend der Annahme eines „unendlich langen Lichtpulses“. In der Realität kann jedoch eine Linienverbreiterung durch Schwingungsbanden, durch die endliche Lebensdauer der angeregten Zustände und durch die endliche Linienbreite des Lasers auftreten. Zur Beschreibung des integralen Absorptionsquerschnitts eines Übergangs bedient man sich deshalb der sogenannten Oszillatorstärke f_e .

$$f_e = \frac{4\varepsilon_0 m_e c}{h e^2} \int \sigma(E) dE \quad (5)$$

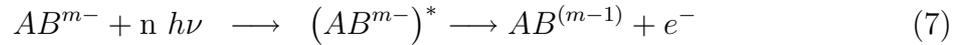
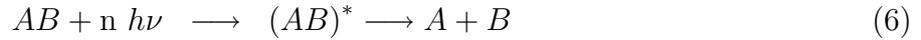
Hier bedeuten m_e die Ruhemasse des Elektrons, h das Plancksche Wirkungsquantum, e die Elementarladung und E die Energie. Die Summe der Oszillatorstärken für ein Elektron ist 1.

2.2.1 Photodissoziations-/Depletion-Spektroskopie an isolierten Ionen in der Gasphase

Bei der Spektroskopie an isolierten Ionen in der Gasphase werden die Ionen im Molekularstrahl bestrahlt. Aufgrund der geringen Teilchenzahldichte ist die Intensitätsabnahme des eingestrahlten Lichts nach Absorption durch die Probe zu gering, um detektiert werden zu können.

Um dennoch das Absorptionsverhalten untersuchen zu können, bedient man sich der Photodepletion-Spektroskopie. Dabei wird ausgenutzt, dass die Ionen nach Photonenabsorption nach Durchlaufen eines Übergangszustandes (A-B)* unter Abspaltung leicht gebundener Atome oder Moleküle (Photodissoziation) oder unter Elektronen-Verlust

(engl.: *photodetachment*) gemäß folgender Reaktionen relaxieren können.



Als Maß dafür, ob ein Ion bei einer bestimmten Wellenlänge Licht absorbiert, dient nicht mehr die Abnahme der Lichtintensität, sondern die Abnahme der Anzahl intakter Moleküle oder Mutterionen (*Depletion*). Für die Photodepletion-Spektroskopie gelten folgende Gesetzmäßigkeiten, deren Herleitung in Anhang A beschrieben wird:

$$\frac{I_{1h\nu}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha \exp\{-\sigma\Phi\} \quad \text{Ein-Photonen-Prozess} \quad (8)$$

$$\frac{I_{2h\nu}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha (1 + \sigma\Phi) \exp\{-\sigma\Phi\} \quad \text{Zwei-Photonen-Prozess} \quad (9)$$

In diesen Gleichungen steht I nicht mehr für die Licht-, sondern für die Teilchen-Intensität. σ ist der Depletion-Querschnitt, Φ entspricht der Photonenflächendichte. Für den Zwei-Photonen-Prozess wurde angenommen, dass zum Zerfall die Absorption von zwei Photonen notwendig ist, und dass die Querschnitte für die erste und zweite Absorption gleich sind. Der Überlappungsgrad α berücksichtigt, dass die Überlappung zwischen Laser- und Ionenstrahl nicht immer vollständig ist. Er kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und lässt sich durch eine *Leistungs-Abhängigkeits-Messung* bestimmen. Dazu wird bei der Wellenlänge des Übergangs die Signalabnahme in Abhängigkeit der eingestrahnten Laserintensität gemessen. Eine Anpassung obiger Gesetzmäßigkeiten an die experimentell erhaltene Kurve liefert sowohl den Überlappungsgrad α als auch den Photodepletion-Querschnitt σ . Hieraus lässt sich bestimmen, ob es sich bei der Absorption um einen Ein-, Zwei- oder Mehr-Photonen-Prozess handelt. Beispiele werden in Abschnitt 2.5.1 und 3.4.2 diskutiert.

Nur wenn jede Absorption (beziehungsweise sequentielle Absorption von zwei Photonen) zur Dissoziation führt, das heisst, wenn die Dissoziation der einzige Relaxationskanal ist, und wenn die Dissoziation auf der experimentellen Zeitskala erfolgt, entspricht der Depletion-Querschnitt auch dem Absorptionsquerschnitt.

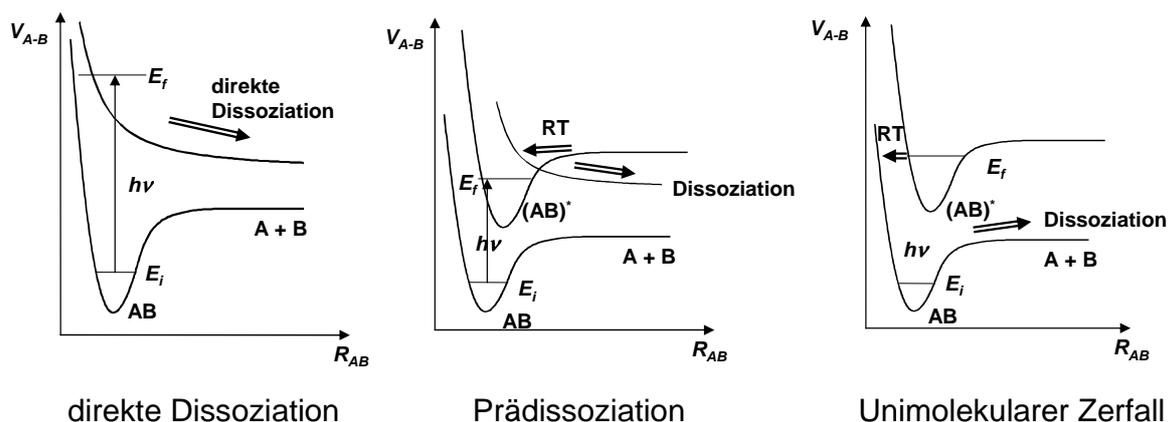


Abbildung 1: Schematische Darstellung der direkten Dissoziation (links im Bild), der Prädissoziation (Mitte) und des statistischen unimolekularen Zerfalls nach elektronischer Anregung (rechts). V_{A-B} ist die potentielle Energie, E_i beziehungsweise E_f sind die Energien des Grund- (i) und angeregten (f) Zustandes. R_{A-B} steht für den Kernabstand und $h\nu$ entspricht der Anregungsenergie. $(A-B)^*$ bezeichnet den Übergangszustand. RT steht für strahlungslose Relaxation.

2.2.2 Photodissoziationsmechanismen

Die Photodissoziation entsprechend Gleichung 6 kann über verschiedene Mechanismen erfolgen: direkte Dissoziation, elektronische Prädissoziation, sowie Innere Konversion in den schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand, gefolgt von unimolekularem Zerfall. Auf die Einzelheiten des Elektronenverlusts (Photodetachment-Depletion) wird in Kapitel 3 über die spektroskopische Untersuchung der Phthalocyanin-Moleküle näher eingegangen, insbesondere unter dem Gesichtspunkt mehrfach geladener Anionen.

Des Weiteren gibt es nicht-dissoziative Relaxationskanäle, wie die interne Schwingungsrelaxation mit Emission von Schwarzkörperstrahlung, elektronische Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, auf die am Ende dieses Abschnitts kurz eingegangen wird. Da sie nicht zum Zerfall der spektroskopierten Moleküle führen, können sie in der Photodissoziationspektroskopie nicht beobachtet werden.

1. Direkte Dissoziation

Bei der direkten Dissoziation (Abbildung 1, links) erfolgt die Anregung direkt in

einen antibindenden Zustand, es folgt die spontane Dissoziation. Die Lebensdauer des Übergangszustandes liegt meist im Bereich einer Schwingungsperiode. Als Anregungsspektrum erhält man eine breite Absorption, deren Linienform unter anderem von der Besetzungsverteilung der Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands und der Potentialfläche des angeregten Zustandes abhängt.

2. Elektronische Prädissociation

Bei der Prädissociation (Abbildung 1, Mitte) wird das Molekül durch die Absorption eines Photons zunächst in einen gebundenen elektronischen Zustand angeregt. Kreuzt dessen Potentialfläche eine andere, welche dissoziativ ist, so kann nach einem strahlungslosen Übergang in den repulsiven Zustand die Fragmentierung des Moleküls erfolgen. Man spricht von indirekter Dissoziation. Im Gegensatz zur direkten Dissoziation umfasst die Lebensdauer des Übergangszustandes (A-B)* mehrere Schwingungsperioden.

3. Unimolekularer Zerfall

Der statistische unimolekulare Zerfall ist ebenfalls eine indirekte Dissoziation. Die Anregung durch Photonenabsorption erfolgt, wie bei der Prädissociation, in einen bindenden elektronischen Zustand (Abbildung 1, rechts). Die Dissoziation des Moleküls ist hier jedoch eine Folge eines strahlungslosen Übergangs in den hochschwingungsangeregten elektronischen Grundzustand, dessen lange Lebensdauer eine gleichmäßige Energieverteilung auf alle Freiheitsgrade ermöglicht. Hat sich in der dissoziierenden Koordinate genügend Energie gesammelt, so zerfällt das Molekül. Die Zerfallsratenkonstanten lassen sich zum Beispiel mit Hilfe der statistischen RRKM-Theorie [52] beschreiben, die von Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus entwickelt wurde und im nächsten Abschnitt kurz vorgestellt wird. Je nach Lebensdauer der beteiligten elektronischen Zustände und je nachdem, wie schnell die zur Dissoziation notwendige Energie in der Koordinate des Bindungsbruchs akkumuliert wird, kann die Fragmentierung das experimentelle Zeitfenster von wenigen

zehn Mikrosekunden überschreiten, so dass sich die Photodissoziation nicht oder nur unvollständig detektieren lässt.

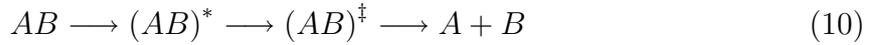
Neben der Dissoziation kann ein elektronisch angeregtes Teilchen auch unter Aussendung von Photonen in den Grundzustand relaxieren, ohne zu dissoziieren. Dies kann zur Fluoreszenz oder Phosphoreszenz des Teilchens führen. Während an Gold- und Silber-Atomen und -Clustern in Edelgas-Matrizen [53–62], um nur Beispiele zu nennen, oder auch an Gold-Nanopartikeln in Lösung [63–67] schwache Lumineszenz beobachtet werden kann, wurde in der Gasphase bisher nur Fluoreszenz von sehr kleinen, neutralen Clustern (zum Beispiel Au_2 , Au_3 , AgAu) nachgewiesen [68–72]. Bisher wurde hauptsächlich aufgrund zeitaufgelöster Multiphotonen-Ionisierungs-Versuchen argumentiert [73], dass größere Cluster eine zu große elektronische Zustandsdichte haben, um lange Lebenszeiten in angeregten Zuständen aufweisen zu können. Im Falle von Au_m^+ ($m = 7-9$) wäre eine Fluoreszenz unwahrscheinlich, da andere Relaxationskanäle wie Intersystem-Crossing und thermische Relaxation auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala ablaufen. Da bei den mit Ar belegten Clustern in dieser Arbeit eine Photodissoziations-Signalabnahme von teilweise fast 100 % erreicht werden konnte, scheint die Lumineszenz bei diesen Clustern, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Ein thermischer Abbau der Energie durch Stöße mit benachbarten Atomen oder Molekülen ist aufgrund der vorliegenden geringen Teilchendichte unwahrscheinlich.

Besonders bei Anionen kann eine weitere Klasse von formal nicht-dissoziativen Relaxationskanälen eine wichtige Rolle spielen: Elektronenverlust. Die entsprechenden direkten und verzögerten Photodetachment-Prozesse werden in Kapitel 3 diskutiert.

2.2.3 RRKM-Theorie

Entwickelt von Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus beschreibt die RRKM-Theorie [52] die Zerfallsratenkonstante der unimolekularen Dissoziation eines Teilchens. Sie basiert auf der statistischen Thermodynamik und geht davon aus, dass ein Teilchen dann aus einem schwingungsangeregten Übergangszustand dissoziiert, wenn sich genügend Energie

in der für die Dissoziation aktiven Mode befindet.



Hierbei steht $(AB)^*$ für ein schwingungsangeregtes („heisses“) Molekül, $(AB)^\ddagger$ entspricht dem aktivierten Komplex, der schließlich dissoziiert. Unter folgenden Annahmen lässt sich die Zerfallsratenkonstante des Moleküls über die Summe der Zustände des Übergangszustandes $G^\ddagger(\epsilon_i - \epsilon_{Diss})$ beschreiben.

1. Alle Schwingungen des Moleküls lassen sich mit dem Modell des harmonischen Oszillators beschreiben.
2. Der Energieübertrag zwischen den Oszillatoren ist möglich und erfolgt wesentlich schneller als der unimolekulare Zerfall.
3. Die interne Energie im schwingungsangeregten Molekül $(AB)^*$ ist statistisch auf alle Oszillatoren verteilt.
4. Ist in der aktiven Mode, also der Mode des Bindungsbruchs, genügend Energie vorhanden, so zerfällt der aktivierte Komplex $(AB)^\ddagger$.

Für die von der Anregungsenergie abhängige Zerfallsratenkonstante $k(\epsilon)$ ergibt sich

$$k(\epsilon) = g \frac{G^\ddagger(\epsilon_i - \epsilon_{Diss})}{h N(\epsilon_i)} \quad (11)$$

ϵ_i entspricht der inneren Energie des Moleküls, ϵ_{Diss} steht für die Aktivierungsenergie des Teilchens, h ist das Planck'sche Wirkungsquantum. Der Entartungsfaktor g steht für die Anzahl der für die Reaktion möglichen, gleichwertigen Dissoziationskanäle. Die Summe der Zustände des aktivierten Komplexes $G^\ddagger(\epsilon_i - \epsilon_{Diss})$ ist um den Schwingungsfreiheitsgrad reduziert, über den die Dissoziation erfolgt, und ist in das Verhältnis zur Zustandsdichte $N(\epsilon_i)$ gesetzt. Letztere wurde mittels der Haarhoff-Näherung berechnet, welche im Anhang B kurz dargestellt ist.

Vor allem bei großen oder stark gebundenen Molekülen wie zum Beispiel bei großen Metallclustern kann die Zeitskala des unimolekularen Zerfalls außerhalb der des Experiments liegen, da die absorbierte Photonen-Energie intramolekular auf eine große Anzahl von Schwingungsfreiheitsgraden unverteilt werden kann. Dies wird sowohl in Abschnitt 3.4 deutlich, in dem die Photodepletionmessungen an verschiedenen Phthalocyanin-Molekülen vorgestellt werden, als auch bei den Spektren der reinen kationischen Goldcluster. Die statistische Wahrscheinlichkeit, dass hier genügend Energie für eine Dissoziation in einer aktiven Mode akkumuliert wird, sinkt mit zunehmender Clustergröße. Eine Abschätzung für die unimolekulare Dissoziation des Au_8^+ nach Photoneneinwirkung zeigt, dass ein Ensemble dieser angeregten Cluster selbst nach Absorption von *zwei* Photonen der Energie von 3 eV innerhalb des experimentellen Zeitfensters von 35 μs nur zu 50 % zerfallen ist. Hierzu wurden die Schwingungsfrequenzen des dreidimensionalen Au_8^+ -Isomers den DFT-Berechnungen entnommen, als Bruchschwingung wurde die mittlere Schwingungsfrequenz eingesetzt. Die Dissoziationsenergie wurde von Schweikhard *et al.* zu 2,65 eV bestimmt [74].

Einen Ausweg, um dennoch die effiziente Photodissoziation von großen Metallclustern zu erreichen, bietet die Adsorption von Argon-Atomen auf die Clusteroberfläche. Sie ermöglichen aufgrund ihrer geringen Bindungsenergie an den Cluster eine erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit innerhalb des experimentellen Zeitfensters. Die Bedeckung der Goldcluster mit wenigen Argon-Atomen hat vermutlich nur einen geringen Einfluss auf die geometrische und elektronische Struktur des reinen Goldclusters, wie bereits an den Clustern $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 2$) gezeigt wurde [32]. Auch bei Silberclustern in Helium-Tröpfchen hat die Adsorption einer kleinen Anzahl von Argon-Atomen nur einen geringen Einfluss auf die Cluster [75].

2.3 Quantenmechanische Methoden

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl.: *time dependent density functional theory*, TD-DFT) [76–82] ermöglicht heutzutage die quantenmechanische Berechnung

elektronischer Anregungsspektren unter expliziter Berücksichtigung der Molekül-/ Clusterstruktur mit vertretbarem Aufwand auch für größere Moleküle wie Metallcluster. Sie stellt dabei einen Mittelweg zwischen Rechengenauigkeit und Zeitaufwand dar. Innerhalb der Dichtefunktionaltheorie können verschiedene Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional eingesetzt werden. In bisherigen Arbeiten in unserer Gruppe hat sich dabei das Hybridfunktional B3-LYP [77, 83, 84] für die Berechnung der elektronischen Anregungsspektren bewährt [30–32]. Da es bekannt ist, dass die Dichtefunktionaltheorie mit den heutigen Funktionalen schwache Bindungen, wie zum Beispiel die Bindung des Argon-Atoms an einen Goldcluster, oft nicht ausreichend gut beschreibt, wurden die Grundzustandsoptimierungen auch mit Hilfe der RI-MP2 Methode durchgeführt [85, 86]. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 2.5.2 diskutiert. Im Folgenden wird die den Berechnungen zugrunde liegende (zeitabhängige) Dichtefunktionaltheorie kurz skizziert. Für eine ausführlichere Betrachtung soll auf die gängigen Lehrbücher verwiesen werden (zum Beispiel [87, 88]).

2.3.1 Vorbemerkungen

Allen theoretischen Berechnungen von Grundzustandseigenschaften von Atomen oder Molekülen liegt die statische Schrödingergleichung zugrunde:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (12)$$

Hier steht \hat{H} für den molekularen Hamilton-Operator, Ψ ist die Grundzustands-Wellenfunktion und E bezeichnet die Grundzustandsenergie. Der molekulare Hamilton-Operator lautet wie folgt:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \quad (13)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_{ee} + \hat{T}_{NN} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}. \quad (14)$$

Er setzt sich zusammen aus einem Term für die kinetische Energie der Elektronen \hat{T}_{ee} und einem Ausdruck für die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_{NN} . Zusätzlich beinhaltet

er Terme, die die potentielle Energie der Elektronen und Kerne in Abhängigkeit ihrer Ladung und ihrem Abstand zueinander beschreiben (\hat{V}_{ee} , \hat{V}_{eN} und \hat{V}_{NN}). Die exakte Lösung der Schrödingergleichung ist für die in dieser Arbeit relevanten Molekülgrößen nicht mehr möglich, weshalb einige Näherungen eingeführt werden. In der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Bewegung der Kerne von der der Elektronen separiert: Unter der Annahme, dass sich die Kerne im Vergleich zu den Elektronen sehr langsam bewegen, werden die Kerne als feste Punkte im Raum betrachtet. Die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_{NN} kann vernachlässigt werden, die potentielle Energie der Kerne \hat{V}_{NN} wird als Konstante angesehen. Man erhält den elektronischen Hamiltonoperator \hat{H}_{el}

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + V_{NN}. \quad (15)$$

Hierbei hängt nur noch \hat{V}_{eN} von den Ladungen und der Anordnung der Kerne ab, weshalb es auch als externes Potential für die Elektronenbewegung betrachtet werden kann. Für nicht entartete Grundzustände ist der Hamilton-Operator \hat{H}_{el} durch die Angabe von \hat{V}_{eN} eindeutig definiert, denn \hat{T}_{ee} und \hat{V}_{ee} hängen allein von der Anzahl der Elektronen ab. Über den Hamilton-Operator \hat{H}_{el} ist wiederum die Grundzustandswellenfunktion eindeutig festgelegt.

2.3.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie baut auf der Grundzustands-Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ auf, ausgehend von ihr lassen sich alle weiteren Molekül-Eigenschaften berechnen. Nach Hohenberg und Kohn ist jeder möglichen Grundzustandsdichte $\rho(\vec{r})$ eindeutig eine Grundzustands-Wellenfunktion Ψ_0 und ein externes Potential V_{eN} zugeordnet [87, 88]. Sie stellten das Hohenberg-Kohn-Theorem auf, welches aus zwei Teilen besteht:

Hohenberg-Kohn-Theorem (Teil I): Die Grundzustandserwartungswerte aller Observablen, einschließlich der Energie, sind eindeutige Funktionale der exakten Grundzu-

standsdichte. Für die Energie gilt somit:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \langle \Psi_0[\rho] | \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0[\rho] \rangle + V_{NN} \\ &= V_{NN} + F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r. \end{aligned} \quad (16)$$

Der Integralterm $\int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r$ steht hierbei für den Erwartungswert des externen Potentials. Das Hohenberg-Kohn-Funktional $F_{HK}[\rho]$ stellt den Erwartungswert für den rein elektronischen Beitrag der kinetischen und potentiellen Energie dar.

Hohenberg-Kohn-Theorem (Teil II): Aus dem Variationsprinzip folgt, dass für ein gegebenes Potential V_{eN} das Energiefunktional $E[\rho]$ minimal wird, wenn ρ gleich der exakten Grundzustandsdichte des Systems ist.

Kohn-Sham-Ansatz: Zur Ermittlung eines geeigneten Energiefunktionals machten Kohn und Sham den Ansatz eines Modellsystems *nicht* wechselwirkender Elektronen. Der Hamilton-Operator \hat{H}_s lässt sich nun schreiben als:

$$\hat{H}_s = \hat{T}_{ee} + \hat{V}_s. \quad (17)$$

Das Modellpotential \hat{V}_s ist dabei das Analogon zu \hat{V}_{eN} des realen Systems. Für die Gesamtenergie des Modellsystems $E_s[\rho]$ gilt aufgrund des Hohenberg-Kohn-Theorems folgender Ansatz:

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho_s(\vec{r})v_s(\vec{r})d^3r. \quad (18)$$

$T_s[\rho]$ ist die kinetische Energie der Elektronen im nicht-wechselwirkenden System. Das lokale Einteilchenpotential (externes Potential) v_s des nicht-wechselwirkenden Systems wird so gewählt, dass seine Grundzustandsdichte $\rho_s(\vec{r})$ gleich der Grundzustandsdichte $\rho(\vec{r})$ des realen Systems ist. Wenn sowohl das Funktional für die Energie des Modellsystems als auch die Energie des ursprünglichen Systems variiert werden, liefert ein Vergleich der beiden Terme folgenden Ausdruck für das Potential $v_s(\vec{r})$.

$$v_s(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}[\rho](\vec{r}) \quad (19)$$

$v_{xc}[\rho]$ steht für das Austausch-Korrelations-Potential. Die resultierenden effektiven Ein-
teilchengleichungen sind nicht-linear, da $v_s(\vec{r})$ wiederum von der Dichte abhängt.

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v_{xc}[\rho](\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i(\vec{r}) \quad (20)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})$$

Bis heute gibt es keine exakte Lösung für das Austausch-Korrelationspotential $v_{xc}[\rho]$
beziehungsweise das entsprechende Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$. Es existie-
ren jedoch einige Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional. Neben dem in
dieser Arbeit eingesetzten *Hybrid-Funktional* B3-LYP wird häufig auch der Ansatz der
Lokalen Dichte-Näherung (LDA) [89, 90] oder die *Generalized Gradient Approximation*
(GGA) [91–94] verwendet.

2.3.3 Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) lassen sich elektronische An-
regungsspektren von Molekülen berechnen. Die Theoreme von Hohenberg und Kohn sind
prinzipiell fest mit der Grundzustandsdichte des Systems verknüpft und beziehen sich
nicht auf einen angeregten Zustand. Über die Einführung eines zeitabhängigen äuße-
ren Potentials lässt sich dennoch ein zeitabhängiges Kohn-Sham-System aufstellen. Die
Eigenschaften der angeregten Zustände lassen sich aus den dynamischen Antwortgrö-
ßen des Grundzustands erhalten. Man erhält eine Eigenwertgleichung, deren Lösung die
Einteilchen-Übergangsdichtematrizen und die Anregungsenergien liefert.

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X^n \\ Y^n \end{pmatrix} = \omega^{0n} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X^n \\ Y^n \end{pmatrix} \quad (21)$$

mit

$$\begin{aligned} A_{ia\sigma j b \sigma} &= (\varepsilon_a - \varepsilon_j) \delta_{ij} \delta_{ab} \delta_{\sigma\sigma'} \\ &+ \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r \int d^3r' \psi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{j\sigma'}^*(\mathbf{r}') \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{b\sigma'}(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) \\ B_{ia\sigma j b \sigma} &= \sum_{\sigma\sigma'} \int d^3r \int d^3r' \psi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{b\sigma'}^*(\mathbf{r}') \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \psi_{j\sigma'}(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + f_{xc}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right) \end{aligned}$$

Dabei stellen ω^{0n} die Anregungsenergie und X^n und Y^n die Koeffizienten der Einzelteilchen-Übergangsdichtematrix γ_σ^{0n} für den Übergang in den n -ten Anregungszustand dar.

$$\gamma_\sigma^{0n} = \sum_i \sum_a (X_{ia\sigma}^n |i\sigma\rangle \langle a\sigma| + Y_{ia\sigma}^n |a\sigma\rangle \langle i\sigma|) \quad (22)$$

Hier stehen die Indices i und j für besetzte, a und b für unbesetzte Orbitale, ε_i entsprechen den jeweiligen Orbitalenergien, und σ steht für den Spin.

2.4 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2 dargestellt. Die experimentellen Details wurden bereits an anderer Stelle ausführlich vorgestellt [23, 24, 30, 33], so dass hier nur ein kurzer Überblick vermittelt werden soll. Prinzipiell lässt sich die Apparatur in zwei Bereiche einteilen, die Quellkammer und das Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer.

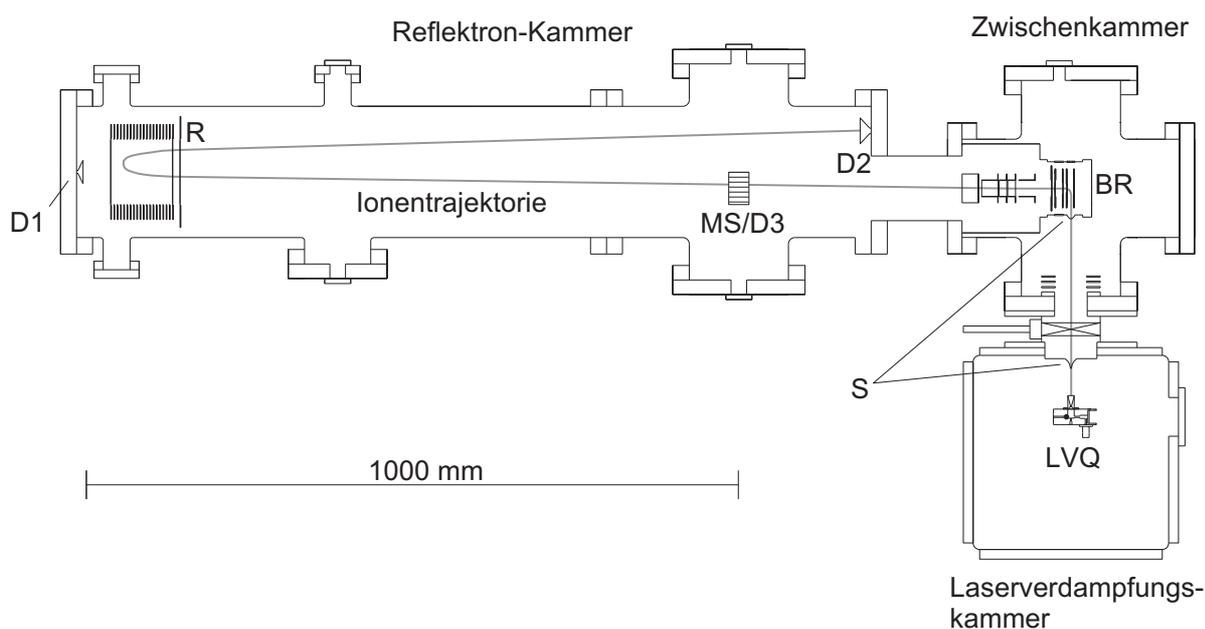


Abbildung 2: Aufbau der Apparatur (LVQ: Laserverdampfungsquelle, S: Strahlabschäler, R: Reflektron, D_n : Detektoren, MS: Massenselektor, BR: Beschleunigungsregion).

2.4.1 Quellkammer

Hier werden neutrale und geladene Teilchen in einer Laserverdampfungsquelle (LVQ) erzeugt. Nach Passieren zweier Strahlabschäler (Durchmesser 2 mm, Fa. Beam Dynamics) gelangen sie in die Beschleunigungsregion des Flugzeit-Massenspektrometers, in der der Dissoziationslaser den Molekularstrahl kreuzt. Der Aufbau der Laserverdampfungsquelle basiert auf einer unter anderem von Smalley und Mitarbeitern entwickelten Methode [95–97], welche von de Heer und Mitarbeitern [98] dahingehend verbessert wurde, dass

durch einen größeren Expansionsraum mehr Stöße mit dem Expansionsgas möglich sind. Abbildung 3 zeigt schematisch einen horizontalen Querschnitt der Laserverdampfungsquelle.

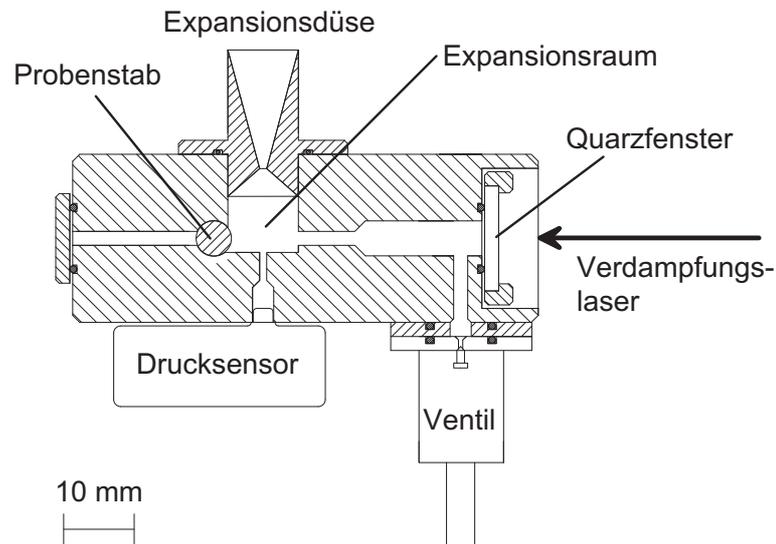


Abbildung 3: Horizontaler Querschnitt durch den Laserverdampfungsblock. Zur Erklärung siehe Text.

Der fokussierte Verdampfungs-laser (Frequenz-verdoppelter Nd-YAG-Laser, Solar Laser Systems, LQ 129) trifft mit einer Wiederholrate von 30 Hz durch ein Quarzglasfenster auf den rotierenden Goldstab (Durchmesser 5 mm, Goodfellow, 99,95 % Reinheit) und verdampft das Metall. Beim Eintritt des zugeführten Edelgasgemisches (2 % Ar in He) in den Expansionsraum über ein gepulstes Ventil (Series 9, Fa. General Valve) spült das Gas gleichzeitig das Quarzfenster, wodurch das Belegen mit Probenmaterial minimiert wird. Der durch das Quarzfenster geschlossene Expansionsraum bietet offenen Laserverdampfungsquellen gegenüber den Vorteil höherer Momentandrucke bei gleicher Pumpleistung, was eine stärkere Abkühlung der Cluster als in offenen Quellen erwarten lässt. Es entstehen Cluster mit geringer innerer Anregung. Als obere Grenze für die Schwingungstemperatur kann ein Wert von 300 K angenommen werden, da mit dem gleichen apparativen Aufbau und unter ähnlichen Expansionsbedingungen in dieser Ar-

beitsgruppe bereits Silberclusterkationen mit bis zu vier N₂-Molekülen als Adsorbat mit Schwingungstemperaturen im Bereich von 100 K bis 260 K dargestellt wurden [23]. Die Temperatur der Cluster nimmt dabei mit zunehmender Anzahl der Adsorbate auf dem Cluster ab.

2.4.2 Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer (ReTOF-MS) (Fa. R. M. Jordan Company) mit Massenselektor, modifizierter Beschleunigungsregion und Linseneinheit eingesetzt.

Die Flugzeitmassenspektrometrie dient zur massenaufgelösten Detektion von Ionen. Sie basiert darauf, dass Ionen gleicher Ladungszahl nach Beschleunigung im elektrischen Feld die gleiche kinetische Energie, aber abhängig von ihrer Masse und Ladung unterschiedlich große Geschwindigkeiten besitzen. In einer feldfreien Flugstrecke gelingt die Auftrennung der Ionen anhand ihrer Flugzeit. Die Flugzeit eines Ions ist proportional zur Wurzel aus dem Quotienten seiner Masse zu seiner Ladung.

$$\begin{aligned} E_{kin} = qEs_a &= \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{s}{t}\right)^2 \\ t &\propto \sqrt{\frac{m}{q}} \end{aligned} \quad (23)$$

Hierbei steht E_{kin} für die kinetische Energie, q für die Ladung und m für die Masse des Teilchens. E ist das elektrische Feld, s_a bzw. s die im elektrischen Feld zurückgelegte Strecke, v die Geschwindigkeit und t die Zeit.

In der Realität hat das zu beschleunigende Ionenpaket eine endliche Ausdehnung, so dass nach der Beschleunigung nicht alle Ionen gleicher Masse und Ladung exakt die gleiche Geschwindigkeit haben: Je nach Startort erhalten sie aufgrund des Feldgradienten zwischen Repeller- und Extraktor-Elektrode unterschiedliche Geschwindigkeiten. Dies führt zu einer Verbreiterung der Ankunftszeit. Diese lässt sich minimieren, indem eine zweistufige Beschleunigungseinheit nach Wiley und McLaren [99] sowie ein Reflektron eingesetzt werden.

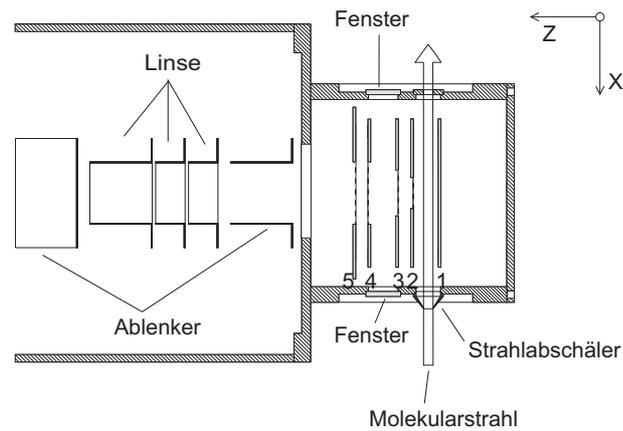


Abbildung 4: Schematischer Querschnitt der Beschleunigungsregion mit angeschlossener Ionenoptik.

Die Massenauflösung $\frac{m}{\Delta m}$ beschreibt, inwieweit sich zwei Massen mit dem Massenunterschied Δm zeitlich auftrennen lassen. Die Flugzeitauflösung Δt_{Flug} hängt wie folgt mit der Massenauflösung und der zurückgelegten Strecke s zusammen:

$$\frac{m}{\Delta m} \cong \frac{t}{2\Delta t_{\text{Flug}}} \quad (24)$$

beziehungsweise

$$\Delta t_{\text{Flug}} \propto \frac{\Delta m}{m} \sqrt{s} \quad (25)$$

Bei dem in dieser Arbeit eingesetzten experimentellen Aufbau lag sie im Massenbereich von 1000 u bei etwa 500.

2.4.3 Beschleunigungsregion

Die Beschleunigungsregion (Abbildung 4) ist aus fünf Elektroden aufgebaut. Zwischen Elektrode 1 und 2 tritt der Molekularstrahl in die Beschleunigungsregion ein und wird senkrecht zur Eintrittsrichtung beschleunigt. Im Falle der Photodissoziationsspektroskopie passieren die kationischen Cluster zwischen Platte 2, 3 und 4 eine feldfreie Flugstrecke. Der geometrische Aufbau der Elektroden ist so gewählt, dass der Fokuspunkt dieser einstufigen Beschleunigungsquelle mittig zwischen Elektrode 3 und 4 liegt. In diesem Bereich sind Quarzfenster für den Ein- und Austritt des Dissoziationslasers vor-

handen, was eine möglichst gute und von der Startortverteilung relativ unabhängige Überlappung zwischen Clusterpaket und senkrecht zur Flugrichtung durch ein Quarzglasfenster eintretendem Dissoziationslaserstrahl ermöglicht. Durch die noch geringe Massentrennung nach der kurzen Flugstrecke kann ein großer Massenbereich vom Dissoziationslaser getroffen werden. Zwischen Elektrode 4 und 5 werden die Teilchen mit einer Spannungsdifferenz $\Delta U_2 \gg \Delta U_1$ nachbeschleunigt. Die durch Photodissoziation entstandenen Fragmente haben dadurch eine etwas längere Flugzeit als Primärionen gleicher Masse. Im Massenspektrum erscheint das Fragment-Signal etwas später, wie Abbildung 5 am Beispiel der Photodissoziation von $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$ zu $\text{Au}_3^+ + \text{Au} + \text{Ar}$ bei 2,72 eV (450 nm) zeigt.

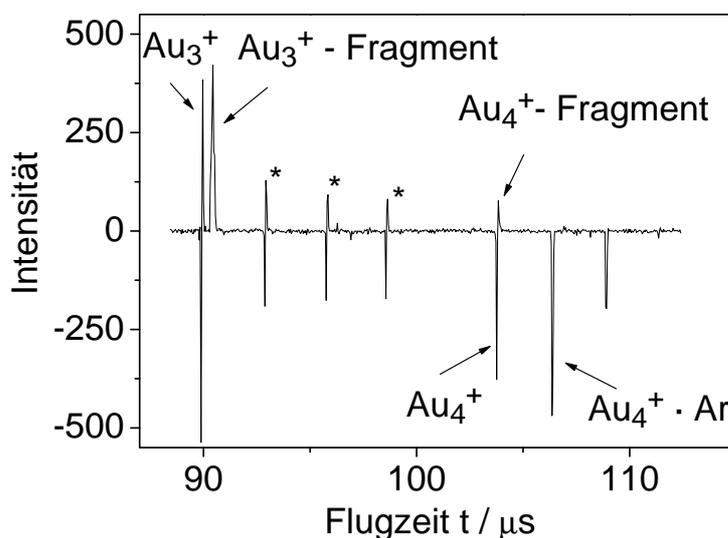


Abbildung 5: Differenz-Massenspektrum im Photodissoziationsmodus. Das Signal der Au_3^+ -Fragmente aus $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$ erscheint kurz nach dem Signal des Au_3^+ -Primärions. Die mit * gekennzeichneten Peaks sind Differenzbildungs-Artefakte.

Im Anschluss an die Beschleunigungselektroden ist das Linsen- und Ablenkensystem angebracht. Es besteht aus je einem Paar Ablenkplatten für horizontale und vertikale Ablenkung und einer elektrostatischen Linse, welche den Ionenstrahl fokussiert.

Der Mikrokanalplatten (engl.: *micro channel plate*, MCP) Detektor D1 (Abbildung 2)

dient zum Nachweis der Ionen und ihrer geladenen Fragmente nach Passieren des Reflektors. Das analoge Signal des MCP-Detektors wird über einen Vorverstärker (VT120A, Fa. EG&G, Verstärkungsfaktor 200, Bandbreite bis 350 MHz) geleitet und in Abhängigkeit der (Flug-) Zeit digitalisiert. Die Signalverarbeitung erfolgt über einen Vielkanalzähler (TurboMCS, EG&G) mit einer Kanalbreite von 5 ns. Innerhalb von 6,7 ns kann jedoch nur ein Ereignis gezählt werden, da die Zählrate auf maximal 150 MHz beschränkt ist.

2.4.4 Optischer Aufbau

Im Rahmen dieser Arbeit kamen zwei verschiedene gepulste Lasersysteme zum Einsatz. Die Erzeugung der Cluster erfolgt in der in Abbildung 3 dargestellten Laserverdampfungsquelle mit einem Nd:YAG-Laser als Verdampfungs laser (Solar Laser Systems, LQ 129). Zur Photodissoziation kam ein mit der dritten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers (Continuum Powerlite 8030) gepumpter, breitbandiger optisch parametrischer Oszillator (OPO, Continuum Panther) zum Einsatz, der Strahlverlauf ist in Abbildung 6 dargestellt. Er umfasst den Wellenlängenbereich von 420 nm bis 2200 nm, wobei der Signalbereich die Wellenlängen 420 nm bis 690 nm abdeckt, die Pulsbreite liegt bei 3 ns - 7 ns [100]. Die Linienbreite ist kleiner als 7 cm^{-1} [100] und ist somit mehr als eine Größenordnung kleiner als die Breite der vermessenen optischen Banden der Cluster. Das Strahlprofil des eingesetzten Lasers entspricht nicht den experimentellen Anforderungen, weshalb der Laserstrahl über einige Blenden und Linsen geführt wird. Zur Homogenisierung des Strahlprofils wird der Primärstrahl mit einem Teleskop auf den zwei- bis vierfachen Durchmesser aufgeweitet und anschließend mit einer Blende mit Durchmesser 4 mm kollimiert. Bei zu geringer Laserleistung wurde der Strahl nicht aufgeweitet und kollimiert, der Durchmesser des Strahlprofils lag hier bei etwa 2 mm. Im Spektralbereich von 2,07 eV bis 2,53 eV war die Laserleistung auch bei nicht aufgeweitetem Laserstrahl sehr gering, weshalb hier mit fokussiertem Laserstrahl gearbeitet wurde (Brennweite $f = 50 \text{ cm}$). Bei nicht aufgeweitetem oder fokussiertem Laserstrahl

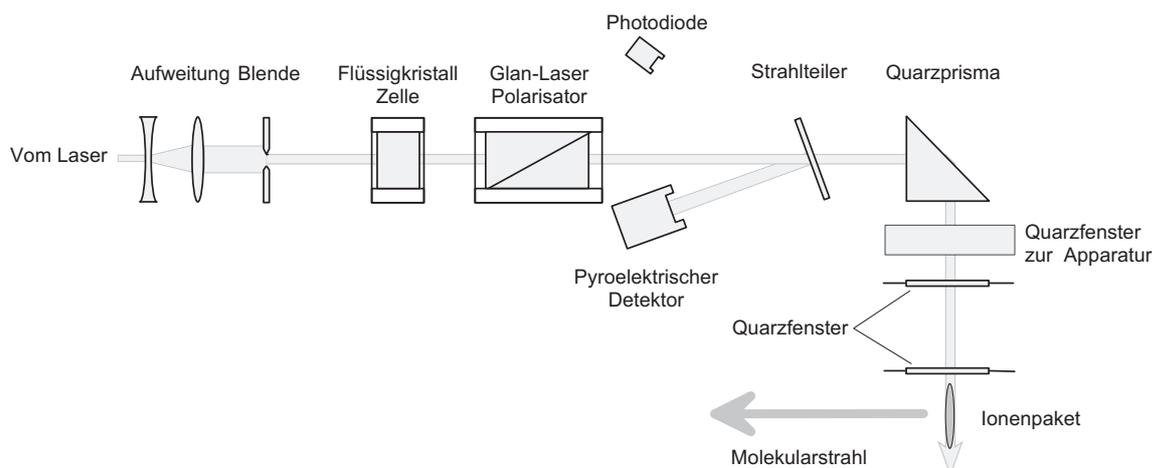


Abbildung 6: Verlauf des Dissoziationslaserstrahls.

konnte das Strahlprofil nicht homogenisiert werden, der hier gemessene Photonenfluss ist fehlerbehaftet. Zur Messung der Lichtintensität befindet sich zwischen Glan-Polarisator und Prisma eine Quarzscheibe. Der von ihr ausgekoppelte Teil des Strahls (5 % - 7 %) wird auf einem pyroelektrischen Detektor (Molelectron JD-09) nachgewiesen. Das digitalisierte Signal (Molelectron JD501) wird über einen Computer ausgelesen. Neben dieser Leistungsmessung wird nach jeder Messung die Gesamtenergie des Laserpulses bei einer bestimmten Wellenlänge mit einem weiteren pyroelektrischen Detektor (MC2501 und Mentor MA10, Scientech) im Vergleich zum ausgekoppelten Anteil gemessen. Diese Messung erfolgt zwischen Strahlteiler und Quarz-Prisma. Der genaue Zeitpunkt des Laserpulses lässt sich über eine schnelle Photodiode (BPY65, Siemens) bestimmen, die das Streulicht des Lasers misst.

Um das Photoabsorptionsgesetz zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.2), muss die Laserintensität kontrolliert abgeschwächt werden. Dies wird über eine nematische Flüssigkristallzelle (Newport, 932 Attenuator) in Verbindung mit einem Glan-Polarisator (Newport, 10GL08) erreicht. Der Brechungsindex des Flüssigkristalls hängt von der Polarisation des Lichts ab und kann über eine angelegte Spannung variiert werden. Die Flüssigkristallzelle verhält sich wie eine variable $\lambda/2$ Platte. Mit Hilfe des Glan-Laser-

Polarisators lässt sich die für das Experiment gewünschte Polarisation einstellen. Die resultierende transmittierte Licht-Intensität kann somit kontinuierlich variiert werden.

2.4.5 Zeitlicher Ablauf des Experiments

Die zeitliche Steuerung des Experiments erfolgt über zwei Pulsgeneratoren (DG535, Fa. Stanford Research Systems und 9100, Fa. EG&G). Eine typische zeitliche Abfolge ist in Abbildung 7 am Beispiel von $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$ gezeigt. Die Zeitskala beginnt mit der Öffnung des Ventils für das Edelgasgemisch, welches in diesem Beispiel $410 \mu\text{s}$ geöffnet bleibt. $1,08 \text{ ms}$ nach Beginn der Ventilöffnung verdampft der Laser das Probenmaterial und nach weiteren $1,09 \text{ ms}$ setzt der Abzugspuls der Beschleunigungsplatten und der Startpuls des Vielkanalzählers (MCS) ein. Der Photodissoziationslaser wird bei jedem zweiten Massenspektrum $3,2 \mu\text{s}$ danach eingestrahlt. Nach einer Flugzeit von $106 \mu\text{s}$ erreicht der $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$ Cluster den Detektor.

2.4.6 Messung

In dieser Arbeit wurde ausschließlich die *Depletion*-Spektroskopie eingesetzt. Dabei wird die Signalabnahme durch Photodissoziation (und gegebenenfalls Photodetachment, siehe Kapitel 3) betrachtet, im Gegensatz zur *Action*-Spektroskopie, bei der die durch Photodissoziation entstehenden Fragmentensignale ausgewertet werden. Ein direkter Vergleich zwischen den Spektren ohne und mit Lichteinwirkung wird erreicht, indem abwechselnd ein Spektrum mit und eines ohne Einstrahlen des Dissoziationslasers aufgenommen wird. Pro Messung bei einer Wellenlänge werden jeweils 3000 Massenspektren mit und 3000 ohne Dissoziationslaser addiert. Um ein Photodissoziations-Spektrum zu erhalten, wurde die Wellenlänge des Dissoziationslasers in Intervallen von 2 nm durchgestimmt. Um die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Spektren zu überprüfen und um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wurden an verschiedenen Tagen drei bis vier Spektren aufgenommen.

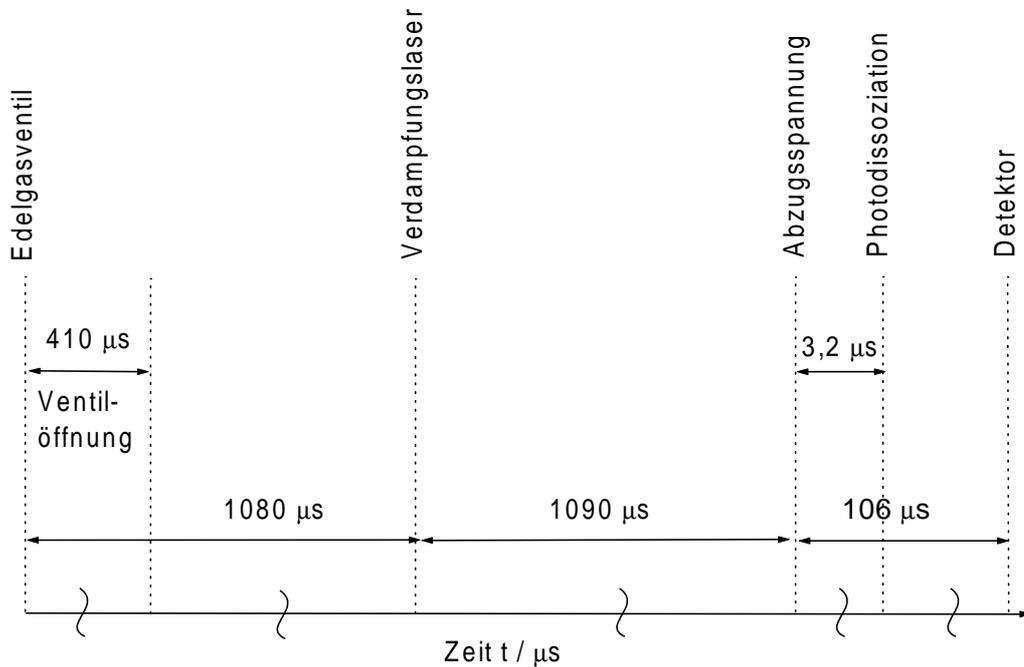


Abbildung 7: Zeitlicher Ablauf des Experiments am Beispiel von $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$.

2.4.7 Fehlerdiskussion

Die Auswertung der Photodissoziationsspektren basiert auf den Gleichungen aus Abschnitt 2.2.1

$$\frac{I_{1h\nu}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha \exp\{-\sigma\Phi\} \quad \text{Ein-Photonen-Prozess}$$

$$\frac{I_{2h\nu}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha (1 + \sigma\Phi) \exp\{-\sigma\Phi\} \quad \text{Zwei-Photonen-Prozess}$$

Die fehlerbehafteten Größen sind das Intensitätsverhältnis $\frac{I}{I_0}$, die Photonenflächendichte Φ und der Überlappungsgrad α .

Systematischer Fehler

Ein großer Beitrag hierzu liefert der systematische Fehler in I/I_0 . Er resultiert aus der Sättigung des Vielkanalzählers. Der Fehler liegt bereits bei einer Ionenrate von weniger

als 0,2 Ionen pro Kanal und Schuss im Peakmaximum und typischen I/I_0 -Werten bei etwa 7 % [30]. Durch entsprechende Begrenzung der Signalintensität wurde versucht, dieser Fehlerquelle entgegen zu wirken.

Ein weiterer Beitrag zum systematischen Fehler kommt aus unzureichender räumlicher und zeitlicher Überlappung des Laserstrahls mit dem Molekularstrahl. Dieser Fehler ist klein, da die zeitliche Überlappung vor jeder Messung optimiert wird und die geometrische Überlappung in der Beschleunigungsregion sehr gut ist. In den Fällen, in denen genügend *Depletion* erfolgt, wird der Überlappingsgrad α durch eine Leistungsabhängigkeits-Messung bestimmt. Als Obergrenze lässt sich ein Fehler von 10 % angeben.

Die Photonenflächendichte Φ , die über die Laserleistung und die Fläche des Laserstrahls bestimmt wird, ist ebenfalls fehlerbehaftet. Die Laserleistung wird während der Messung bestimmt, in dem ein Teil des Laserstrahls ausgekoppelt und auf einen pyroelektrischen Detektor gelenkt wird. Das Verhältnis der Leistung des ausgekoppelten Strahls zur effektiven Laserleistung wird nach jeder Messung über einen weiteren pyroelektrischen Detektor bestimmt. Der Fehler der effektiven Laserleistung des aufgeweiteten Laserstrahls ist fast nur durch den Frequenzgang der Glasplatte bestimmt und dementsprechend gering, der Fehler des Referenzdetektors in der absoluten Eichung muss aber zu ± 15 % angenommen werden. Der Fehler in der Fläche des aufgeweiteten Laserstrahls ist vernachlässigbar gering.

Insgesamt liegt der systematische Fehler der absoluten Querschnitte bei etwa 30 %.

Statistischer Fehler

Wird Gleichung 26 nach σ aufgelöst, so ergibt sich mit der Näherung $\alpha \rightarrow 1$ folgender relativer Größtfehler

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)} \left(\left| \frac{\Delta\frac{I}{I_0}}{\frac{I}{I_0}} \right| + \left| \frac{1 - \frac{I}{I_0}}{\frac{I}{I_0}} \Delta\alpha \right| \right) + \left| \frac{\Delta\Phi}{\Phi} \right| \quad (26)$$

Sowohl für $(I/I_0) \rightarrow 0$ als auch für $(I/I_0) \rightarrow 1$ geht der relative Größtfehler gegen un-

endlich. Bei einer Signalabnahme von 30 % bis 70 % ist der Fehler am kleinsten [23]. Bei der Aufnahme der Photodissoziationsspektren wurde deshalb versucht, diesen Bereich einzuhalten. Gerade bei den reinen kationischen Goldclustern war dies aufgrund der geringen Fragmentierung jedoch nicht immer möglich. Des Weiteren wurden die Spektren mit Schuss-zu-Schuss-Referenz mit insgesamt 6000 Schuss pro Messung aufgezeichnet, um diesen Fehler zu minimieren. Der relative Fehler von I/I_0 lässt sich über die Schwankungen der Signalintensitäten in den Photodissoziationsspektren abschätzen, er liegt bei $\pm 10\% - 50\%$.

2.5 Ergebnisse

2.5.1 Photodissoziationsspektroskopie an $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$

In den Abbildungen 9 bis 11 sind die in dieser Arbeit gemessenen Photodissoziationsspektren von Au_m^+ ($m = 4, 7 \dots 9$), $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}$ ($m = 4, 7 \dots 9$) und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 3$) dargestellt. Im Falle von $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0, 1$) umfasst das Spektrum den Spektralbereich von 2,14 eV - 3,35 eV. Für alle anderen Cluster wurden die Spektren im Bereich von 2,14 eV - 3,02 eV aufgenommen. Die Ergebnisse für $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 4$) wurden bereits publiziert [32, 33], so dass hier auf eine ausführliche Diskussion verzichtet wird. Die Spektren werden dennoch aufgeführt, um Trends der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Clustergröße besser diskutieren zu können. Die Energie, Halbwertsbreite und Oszillatorstärke der experimentell beobachteten elektronischen Übergänge sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Für die Cluster Au_4^+ , $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}$ ($m = 4, 7 \dots 9$) und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 1 \dots 3$) konnte mittels Leistungsabhängigkeits-Messungen allen Übergängen ein Ein-Photonen-Prozess zugrunde gelegt werden. Beispielfhaft ist die Messung für $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ bei einer Photonen-Energie von 2,59 eV (478 nm) in Abbildung 8 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Anpassung nach einem Ein-Photonen-Prozess die experimentellen Daten besser beschreibt.

Für die reinen Au_m^+ ($m = 7 \dots 9$) Cluster konnte keine Leistungsabhängigkeits-Messung durchgeführt werden, da hier die Signalabnahme nach Einstrahlen des Laserlichts zu gering war. Mittels der RRKM-Theorie wurde abgeschätzt (Abschnitt 2.2.3), dass innerhalb des experimentellen Zeitfensters von 35 μs der Au_8^+ Cluster nach Absorption von zwei Photonen der Energie 3 eV nur zu 50 % dissoziiert ist. Die Spektren wurden dementsprechend nach einem Zwei-Photonen-Prozess mit gleichem Absorptionsquerschnitt für beide Photonen ausgewertet, die Photodissoziationsquerschnitte für diese Cluster sollten folglich als untere Grenzen angesehen werden.

Einen Ausweg aus der geringen Fragmentierung innerhalb der experimentellen Zeitskala bietet die Adsorption von Argon-Atomen auf die Clusteroberfläche. Die geringe

Bindungsenergie des Argon-Adsorbats bietet dem Cluster die Möglichkeit, die zusätzliche innere Energie nach Photonenabsorption durch Abspaltung des Argon-Atoms abzubauen (siehe Abschnitt 2.2). Ein Vergleich der Spektren der reinen (Zwei-Photonen-Prozess) mit denen der bedeckten Goldcluster (Ein-Photonen-Prozess) in den Abbildungen 9 und 10 verdeutlicht, dass sich die Absorptionsquerschnitte der Cluster durch Argon-Belegung nicht dramatisch verändern. Dagegen steigt die „Ein-Photonen-Fragmentierungseffizienz“ durch Argon-Belegung signifikant an.

Die Halbwertsbreiten der gut aufgelösten spektralen Peaks sind vergleichbar mit denen der an der gleichen Apparatur gemessenen Cluster $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 4$) [32] und $\text{Ag}_4^+ \cdot (\text{N}_2)_n$ ($n = 0 \dots 4$) [101] und liegen im Bereich von 100 meV. Dies spiegelt die relativ geringe innere Energie der Cluster wider, wie sie bereits für die Cluster $\text{Ag}_4^+ \cdot (\text{N}_2)_n$ ($n = 0 \dots 4$) bestimmt wurde [101]. Die Schwingungstemperatur dieser Cluster lag je nach Anzahl adsorbierter N_2 -Moleküle bei 150 K bis 260 K.

Grundsätzlich wird beim Betrachten der Spektren deutlich, dass die kleineren Goldcluster mit vier beziehungsweise sieben Atomen signifikante Depletion-Querschnitte bei Photonen-Energien unterhalb von 2,75 eV aufweisen. Bei den größeren Clustern hingegen beginnen die intensiven Übergänge erst bei einer Photonen-Energie von 2,75 eV¹. In Messungen der elektronischen Anregungsspektren der ungeraden kationischen Goldcluster komplexiert mit Xenon ($\text{Au}_m^+ \cdot \text{Xe}_n$, $n = 7, 9, 11, 13$) von Collings *et al.* [102] wurde berichtet, dass die Absorptionsquerschnitte im Blauen weiter ansteigen, bis sie ein lokales Maximum bei etwa 3,7 eV erreichen². Aus apparativen Gründen musste in dieser

¹Durch die Adsorption eines Argon-Atoms an die größeren Cluster wäre auch bei Photonen-Energien kleiner als 2,75 eV die Beobachtung eines vollständigen Zerfalls der Cluster möglich, falls es in diesem Energiebereich Übergänge gäbe.

²Bei den einzigen gemeinsam untersuchten Clustergrößen $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Xe}/\text{Ar}$ sowie $\text{Au}_9^+ \cdot \text{Xe}/\text{Ar}$ ist die Übereinstimmung zwischen den jeweiligen spektralen Datensätzen mäßig bis schlecht. Dies liegt vermutlich an zwei Gründen: (i) stärkere Wechselwirkung zwischen Au_m^+ und Xenon sowie (ii) Unzulänglichkeiten der alten Messung [102], die nicht vollständig massenspezifisch durchgeführt werden konnte.

Dissertation auf eine Messung bei höheren Photonen-Energien mit Hilfe des Farbstofflasers (wie im Falle von Au_4^+ und $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$ seinerzeit geschehen) verzichtet werden. Die Berechnung der elektronischen Anregungsspektren mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie können hierbei als Interpretationshilfe herangezogen werden. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 2.6 diskutiert.

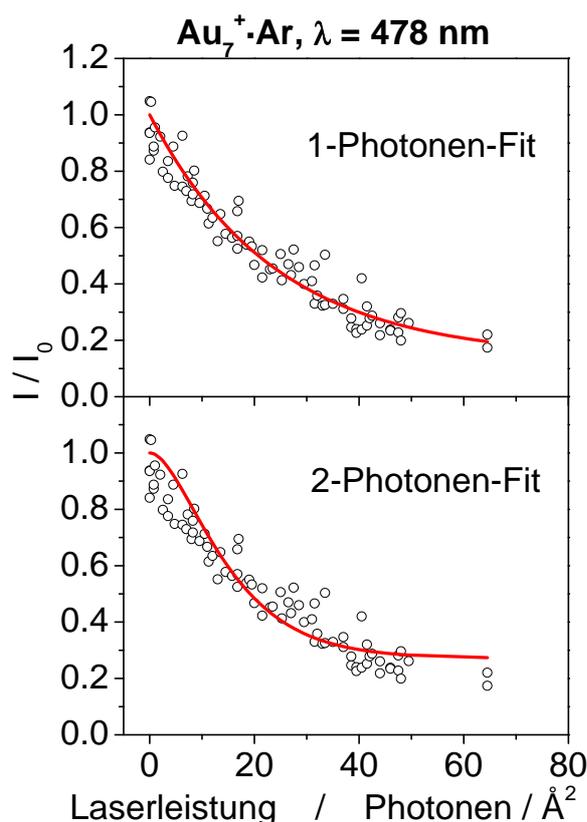


Abbildung 8: Leistungsabhängigkeits-Messung für $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$. Die offenen Kreise entsprechen den experimentellen Werten. Oben: Die durchgezogene Linie verdeutlicht eine Anpassung nach einer Ein-Photonen-Abhängigkeit. Für den Photodissoziationsquerschnitt σ ergibt sich ein Wert von $0,04 \text{ \AA}^2$ bei einem Überlappungsgrad von 86 %. Unten: Die durchgezogene Linie verdeutlicht eine Anpassung nach einem Zwei-Photonen-Prozess. Für den Photodissoziationsquerschnitt σ ergibt sich hier ein Wert von $0,12 \text{ \AA}^2$ bei einem Überlappungsgrad von 73 %. Der Ein-Photonen-Fit ist in deutlich besserer Übereinstimmung mit der gemessenen Leistungsabhängigkeit.

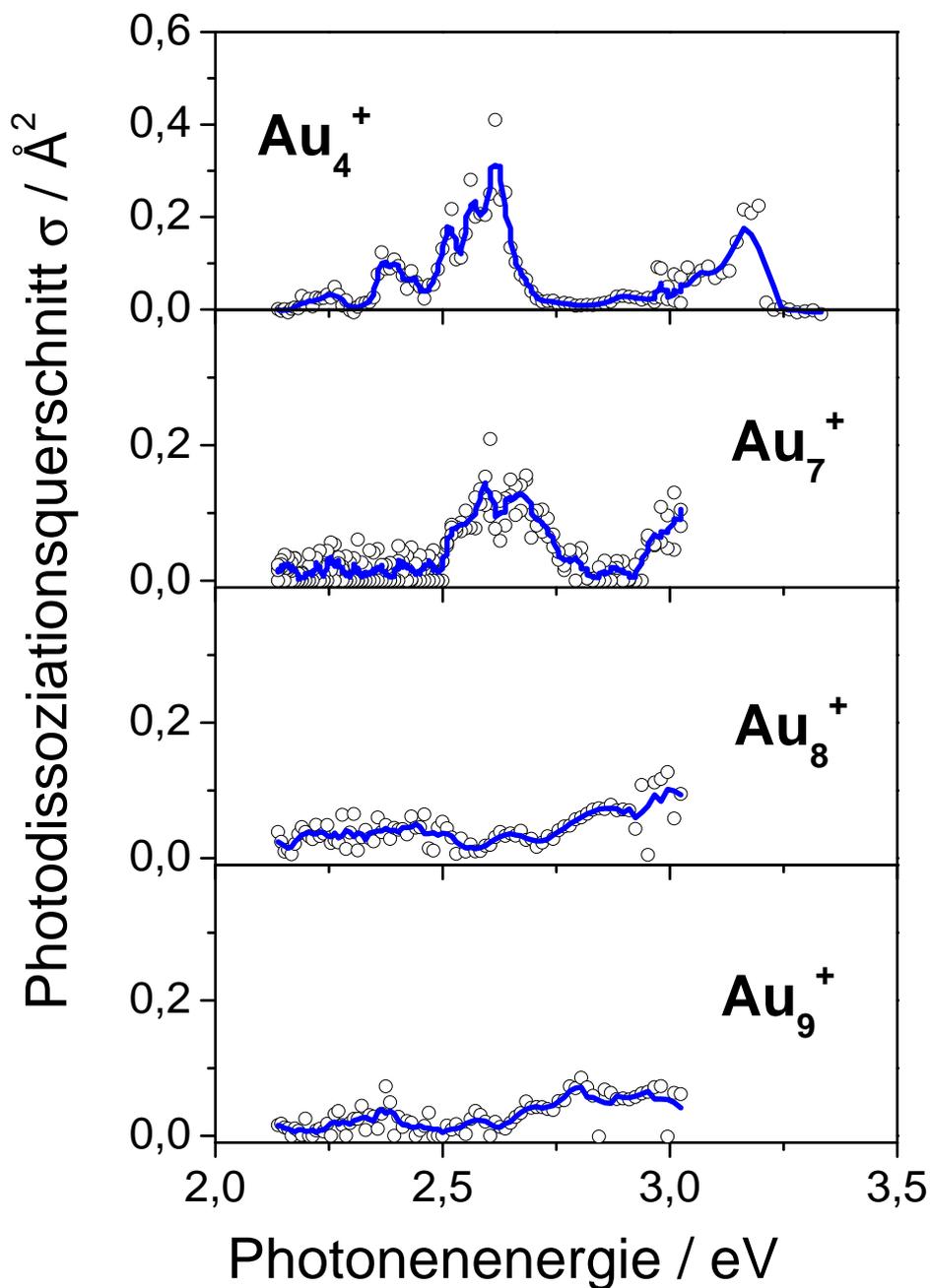


Abbildung 9: Photodissoziationsspektren der reinen Au_m^+ -Cluster ($m = 4, 7 \dots 9$). Die Kreis-Symbole entsprechen den Messpunkten, die in Schritten von 2 nm aufgenommen wurden. Die durchgezogene Linie entspricht einem gleitenden Mittelwert über jeweils fünf Punkte und dient zur Führung des Auges. Ausgewertet unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses für Au_4^+ , und eines Zwei-Photonen-Prozesses für $\text{Au}_7^+ - \text{Au}_9^+$.

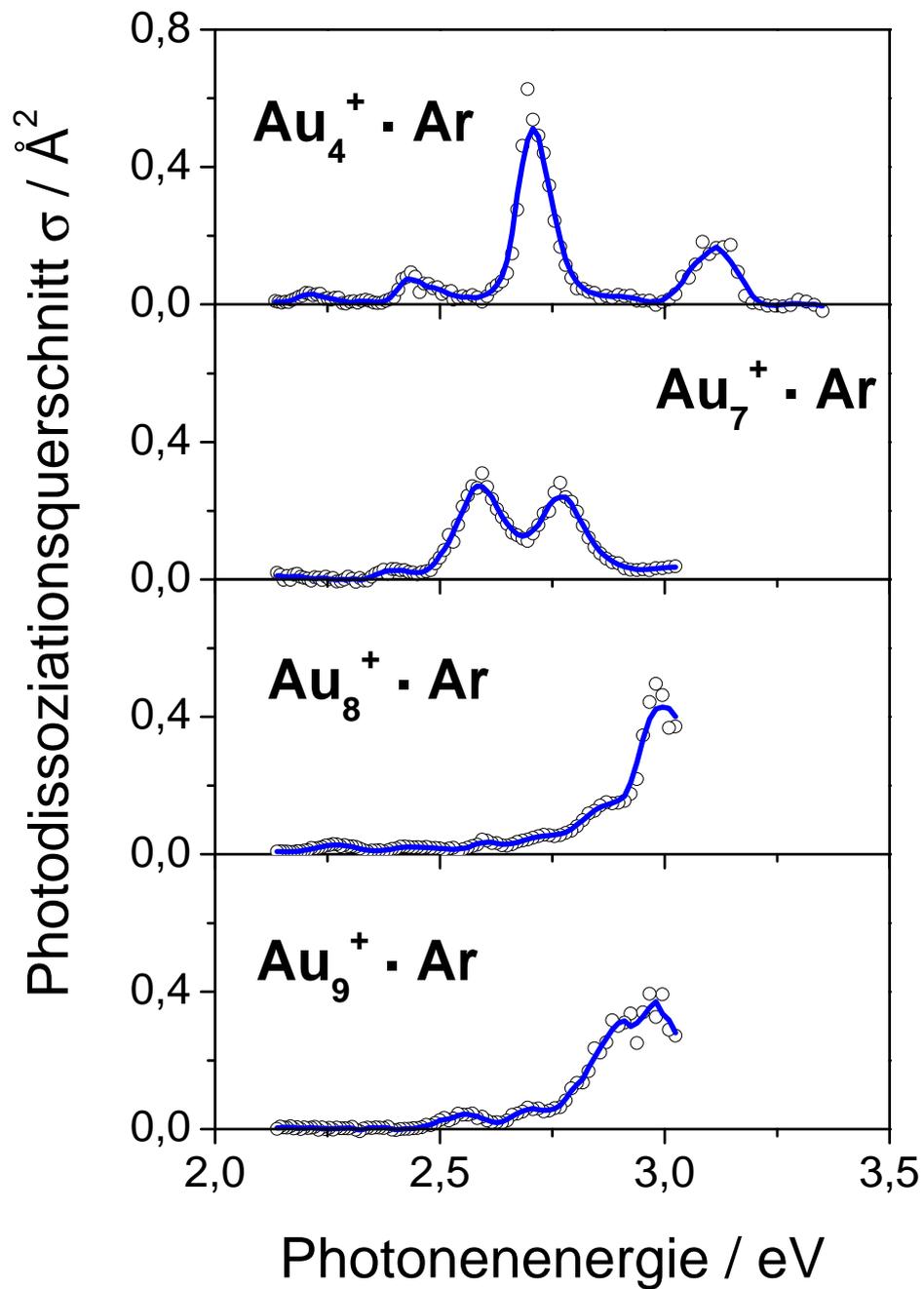


Abbildung 10: Photodissoziationspektren der $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}$ -Cluster ($m = 4, 7 \dots 9$). Die Kreis-Symbole entsprechen den Messpunkten, die in Schritten von 2 nm aufgenommen wurden. Die durchgezogene Linie entspricht einem gleitenden Mittelwert über jeweils fünf Punkte und dient zur Führung des Auges. Ausgewertet unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses.

Tabelle 1: Peakpositionen, Halbwertsbreiten (FWHM) und Oszillatorstärken für $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($m = 4, 7 \dots 9; n = 0, 1$).

Cluster	Energie ^a $h\nu$ / eV	FWHM / eV	Oszillatorstärke ^b
Au_4^+	2,25	0,09	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	2,40	0,06	$8,1 \cdot 10^{-3}$
	2,46 bis 2,72 ^c		$3,5 \cdot 10^{-2}$
	2,90 bis 3,25 ^c		$2,3 \cdot 10^{-2}$
Au_7^+	2,63	0,21	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	$> 2,9^d$		
Au_8^+	$> 2,75^d$		
Au_9^+	$> 2,6^d$		
$\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$	2,21	0,06	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	2,43	0,04	$6,0 \cdot 10^{-3}$
	2,70	0,14	$1,3 \cdot 10^{-1}$
	3,12	0,11	$1,8 \cdot 10^{-2}$
$\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$	2,39	0,09	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	2,60	0,11	$3,4 \cdot 10^{-2}$
	2,77	0,11	$3,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{Au}_8^+ \cdot \text{Ar}$	$> 2,7^d$		
$\text{Au}_9^+ \cdot \text{Ar}$	2,56	0,16	$4,4 \cdot 10^{-3}$
	$> 2,7^d$		

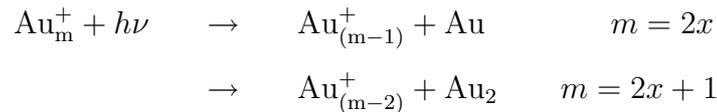
^aDie Peakpositionen entsprechen den Maxima einer Gauß-Anpassung an den jeweiligen Übergang.

^bDie Oszillatorstärke ergibt sich zu $f = 0,91107 \cdot \int \sigma(E)dE$, wenn der Photodissoziationsquerschnitt in Å^2 und die Photonen-Energie in eV eingesetzt werden.

^cDa diese Übergänge stark strukturiert sind, wird hier nur ein Energiebereich angegeben. Eine Angabe zur FWHM ist hier nicht sinnvoll.

^dDieser Peak erstreckt sich über den gemessenen Photonen-Energie-Bereich hinaus. Angegeben wurde deshalb die Energie, bei der der Peak deutlich beginnt.

Das Fragmentierungsmuster der Cluster Au_m^+ ($m = 7 \dots 9$), $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}$ ($m = 7 \dots 9$) und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 3$) wurde nicht detailliert untersucht. In der Gruppe von Schweikhard [103–107] wurde ermittelt, dass die reinen Goldcluster mit gerader Anzahl von Goldatomen nach Absorption von Photonen ähnlicher Energie wie in dieser Arbeit ein einzelnes, neutrales Goldatom verlieren. Im Fall von ungerader Anzahl von Goldatomen im Cluster reagieren die Teilchen unter Verlust eines neutralen Gold-Dimers.



Ein ähnliches Fragmentierungsverhalten wird für die Cluster Au_7^+ und Au_9^+ in Rechnungen der Gruppe um Fernández beschrieben, in denen für Au_9^+ ein Dimer-Verlust als energetisch günstigster Zerfallskanal vorhergesagt wurde, für Au_7^+ jedoch ein Monomer-Verlust [43].

Die Cluster mit Ar-Bedeckung fragmentieren nach folgendem Muster, wobei ein weiterer Zerfall in kleinere Clustergrößen nicht ausgeschlossen werden kann.



Bisher wurde stets davon ausgegangen, dass der Einfluss einiger weniger Argon-Atome auf die geometrische und elektronische Struktur der Goldcluster eher gering sei. Der Vergleich der Spektren von $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ für $m = 4, 8$ und 9 und $n = 0, 1$ bestätigt diese Aussage in erster Näherung. Auffallend ist jedoch das Spektrum für $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ (siehe Abbildung 11). Im Vergleich zum Spektrum des reinen Au_7^+ , in dem ein breiter Peak bei 2,6 eV situiert ist, zeigt dieses Spektrum *zwei* intensive Übergänge, bei 2,6 und 2,77 eV. Erhöht man die Argon-Belegung weiter, so ändern diese ihre relative Oszillatorstärke zueinander und verschieben leicht in den blauen Bereich. Dies kann folgende Ursachen haben: Entweder handelt es sich um zwei unterschiedliche geometrische Strukturen der zugrunde liegenden Goldcluster-“Kerne“, das heisst um ein Isomeregemisch, welches mit zunehmender Argon-Belegung eine andere Zusammensetzung aufweist, oder die elektronische (und geometrische) Struktur des Au_7^+ -Clusters wird durch die Argon-Adsorption

so weit gestört, dass sich die optischen Eigenschaften messbar ändern. Ein Vorliegen unterschiedlicher Isomere mit verschiedenem Absorptionsverhalten ist unwahrscheinlich, da in jedem Peak bei maximaler Laserleistung eine Signalabnahme von über 80 Prozent erzielbar war. Ein erster Erklärungsversuch könnte sein, dass man für den reinen Au_7^+ -Cluster eine (hoch) symmetrische Struktur annimmt. Die Adsorption von Argon-Atomen an diesen Cluster würde auch ohne Änderung der Clusterkern-Struktur die Symmetrie brechen, was zu einer energetischen Aufspaltung von Orbitalen im Cluster und somit zu einer Aufspaltung des Photodissoziationspeaks führen könnte. Dies wird im Abschnitt 2.6 mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen ausführlicher diskutiert.

Tabelle 2: Peakpositionen, Halbwertsbreiten (FWHM) und Oszillatorstärken für $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 3$)

Cluster	Energie ^a $h\nu$ / eV	FWHM / eV	Oszillatorstärke ^b
Au_7^+	2,63	0,21	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	$> 2,9^c$		
$\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$	2,39	0,09	$2,1 \cdot 10^{-3}$
	2,60	0,11	$3,4 \cdot 10^{-2}$
	2,77	0,11	$3,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_2$	2,47	0,15	$1,1 \cdot 10^{-2}$
	2,65	0,13	$3,1 \cdot 10^{-2}$
	2,80	0,18	$4,4 \cdot 10^{-2}$
$\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_3$	2,23	0,06	$2,6 \cdot 10^{-3}$
	2,50	0,27	$3,1 \cdot 10^{-2}$
	2,69	0,10	$2,6 \cdot 10^{-2}$
	2,82	0,10	$3,6 \cdot 10^{-2}$

^aDie Peakpositionen entsprechen den Maxima einer Gauß-Anpassung an den jeweiligen Übergang.

^bDie Oszillatorstärke ergibt sich zu $f = 0,91107 \cdot \int \sigma(E)dE$, wenn der Photodissoziationsquerschnitt in Å^2 und die Photonen-Energie in eV eingesetzt werden.

^cDieser Peak erstreckt sich über den gemessenen Photonen-Energie-Bereich hinaus. Angegeben wurde deshalb die Energie, bei der der Peak deutlich beginnt.

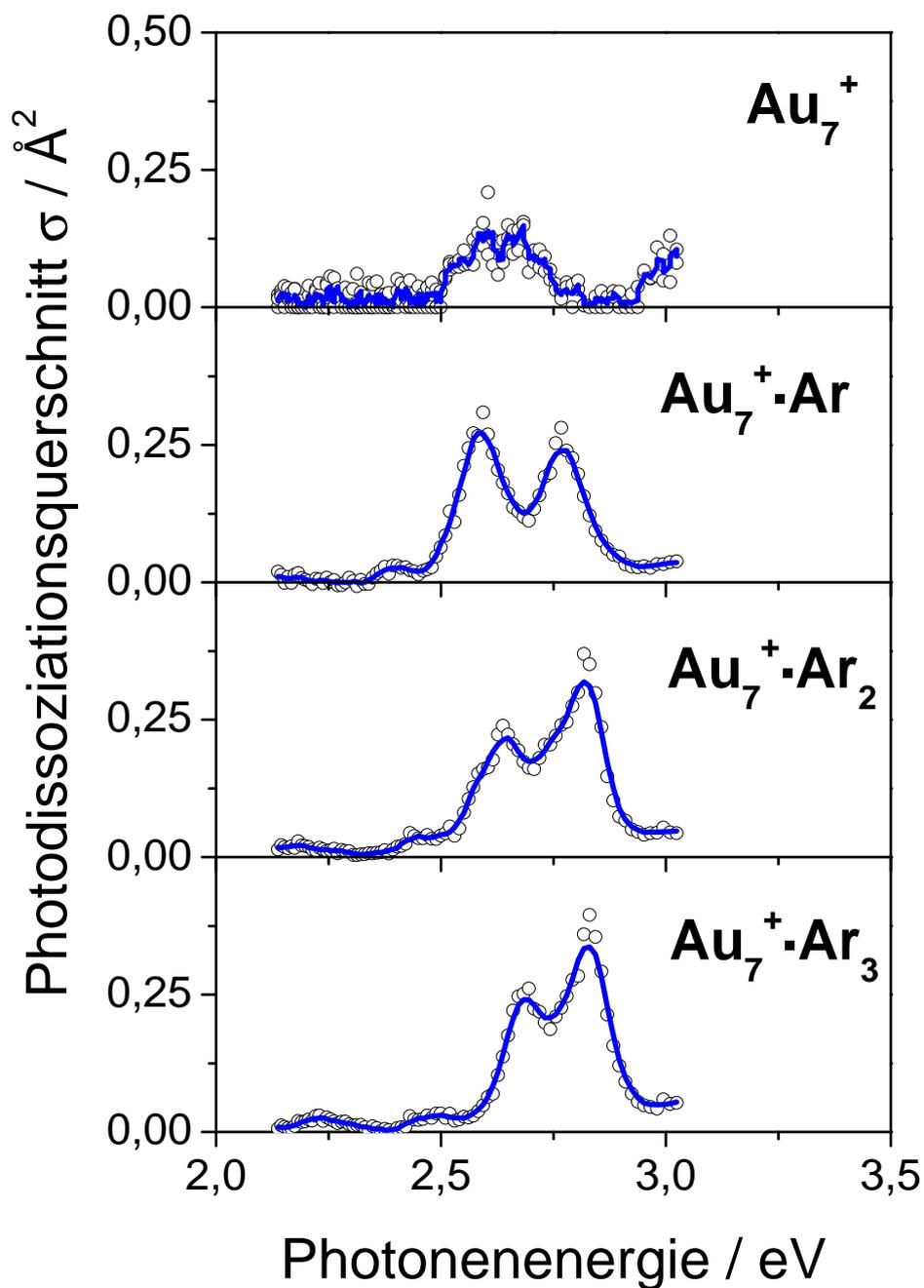


Abbildung 11: Photodissoziationsspektren der $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ -Cluster ($n = 0 \dots 3$). Die Kreis-Symbole entsprechen den Messpunkten, die in Schritten von 2 nm aufgenommen wurden. Die durchgezogene Linie entspricht einem gleitenden Mittelwert über jeweils fünf Punkte und dient zur Führung des Auges. Ausgewertet wurde unter der Annahme eines Zwei-Photonen-Prozesses für Au_7^+ , und eines Ein-Photonen-Prozesses für $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 1 \dots 3$).

2.5.2 Rechnerische Details

Die Berechnungen wurden sowohl mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) [108] unter Verwendung des Funktional B3-LYP [77, 83, 84], als auch mittels der Møller-Plesset-Theorie (RI-MP2) [85, 86] durchgeführt, welche im Programmpaket TURBOMOLE [109] implementiert sind. In den DFT-Rechnungen wurde die Austauschkorrelationsenergie mit einem Gitter mittlerer Dichte berechnet (m3). Für Ar wurde ein Basissatz von TZVP-Qualität verwendet [Ar: (14s9p1d)/[5s4p1d]] (*triple zeta valence plus polarization*) [110]. Für die Au-Atome wurden die inneren 60 Elektronen (Kr 4d¹⁰4f¹⁰) über ein effektives Rumpfpotential (engl.: *effective core potential*, ECP-28-MWB) [110, 111] beschrieben, welches skalare relativistische Effekte berücksichtigt. Die 5s, 5p, 5d und 6s Elektronen wurden explizit berechnet, hierfür wurde ein optimierter (9s7p5d1f)/[7s5p3d1f]-Basissatz gewählt [28].

Bei den Berechnungen mittels der Møller-Plesset-Theorie wurde die Rechenzeitverkürzung durch die RI-Näherung (engl.: *resolution of the identity*) ausgenutzt [77, 112]. Der Einfluss auf die so erhaltenen Energiewerte ist gering. Als Basissatz wurde für die Gold-Atome derselbe Basissatz wie in den DFT-Rechnungen eingesetzt, während für Ar ein Basissatz von TZVPP-Qualität verwendet wurde [Ar: (14s9p1d2f) / [5s5p1d2f]]. Die Hilfsbasissätze für Au und Ar von 7s5p3d1f- beziehungsweise TZVPP-Qualität wurden von Weigend und Mitarbeitern wie in [85] beschrieben optimiert.

Im Folgenden werden für die jeweiligen Cluster die berechneten Strukturen und die entsprechenden elektronischen Anregungsspektren vorgestellt. Im Abschnitt 2.6 werden diese Ergebnisse vergleichend mit den gemessenen Photodissoziationsspektren der einzelnen Cluster diskutiert. Hierbei soll zunächst geklärt werden, inwieweit die theoretischen Ergebnisse überhaupt sinnvoll mit dem Experiment zu vergleichen sind. Anschließend soll versucht werden, die wahrscheinlichste geometrische und elektronische Struktur der im Experiment untersuchten kationischen Goldcluster zu ermitteln.

Zu Beginn wurden für die Cluster Au_m⁺ (m = 2...9), Au₄⁺ · Ar, Au₇⁺ · Ar_n (n = 0...3), Au₃⁺ · Ar und Au₉⁺ · Ar verschiedene mögliche Isomere mittels DFT, und für

jeden $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}^7$ - und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ -Cluster ($n = 0 \dots 3$) zusätzlich mittels RI-MP2 berechnet. Die entsprechenden RI-MP2-Berechnungen für Au_m^+ ($m = 2 \dots 9$) wurden bereits von Gilb et al. [28] durchgeführt. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der DFT und der RI-MP2 Methode liegen vor allem in den verkürzten Bindungslängen, bei Ar-Belegung verschiebt auch die energetische Reihenfolge der Isomere innerhalb der Fehlergrenzen. Im Folgenden werden nur die Strukturen mit DFT vorgestellt, da ausgehend von diesen die TD-DFT-Rechnungen durchgeführt wurden. Alle erhaltenen Strukturen wurden mit dem Programm „NumForce“ über die numerische Berechnung der Kraftkonstanten-Matrix (0,02 a_0 Verschiebung) daraufhin überprüft, ob sie einem Minimum oder einem Sattelpunkt auf der Potentialfläche entsprechen. Für Minimumstrukturen der DFT-Berechnungen wurden anschließend elektronische Anregungsspektren mit dem Programm „escf“ berechnet [78, 79]. Hierbei muss angemerkt werden, dass keine Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt wurde, obgleich diese einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Anregungsspektren haben könnte [113–118]. In neutralen Goldclustern wurde zum Beispiel gefunden, dass der Abstand zwischen energetisch höchst besetztem (HOMO) und energetisch niedrigst unbesetztem Orbital (LUMO) nicht monoton mit der Clustergröße abnimmt, wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung in die Berechnungen mit aufgenommen wird [119]. Der Einfluss auf die Grundzustandsstruktur der Goldcluster hingegen scheint nicht durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung beeinflusst zu werden [119–121].

2.5.3 Berechnete Strukturen kationischer Goldcluster

Die energetisch günstigsten Strukturen für die Cluster Au_m^+ ($m = 2 \dots 6$) und die jeweils energetisch günstigsten zwei- und dreidimensionalen Strukturen für die Cluster $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($m = 7 \dots 9$; $n = 0, 1$) und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 2, 3$) sind in den Abbildungen 12 und 13 dargestellt. Zusätzlich sind sie in Abschnitt 2.5.4 in den Abbildungen 15 und 16

⁷Die Ergebnisse zu den Clustern $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 4$) wurden bereits ausführlich an anderer Stelle vorgestellt [33, 32].

der berechneten elektronischen Anregungsspektren enthalten. Im Anhang C sind neben diesen Strukturen auch die höchsten besetzten Molekülorbitale dargestellt. Bis zu einer Größe von Au_6^+ liegen die dreidimensionalen Strukturen energetisch sehr viel ungünstiger. Die Bindungslängen der einzelnen Cluster sind im Anhang D aufgeführt, sofern sie nicht in den Abbildungen der Strukturen selbst enthalten sind. Sie stimmen mit den bisher berichteten Daten gut überein [28, 43, 44, 122, 123]. Für die zweidimensionalen Cluster steigen die mittleren Bindungslängen leicht mit zunehmender Clustergröße an. Allgemein sind die mittleren Bindungslängen der dreidimensionalen Cluster größer als die der zweidimensionalen. Im Nachfolgenden sollen nur einzelne Strukturen, die eine Besonderheit aufweisen, explizit diskutiert werden. Ansonsten wird auf die ausführliche Diskussion in [28] verwiesen.

Au_5^+ Für den kationischen Cluster Au_5^+ ist die energetisch günstigste Struktur die „X“-Form, wobei die planare und die um 90° verdrehte Struktur energetisch gleichwertig sind. Die Grundzustandsstruktur des neutralen und anionischen fünfatomigen Goldclusters („W“-Form [27]) stellt innerhalb der DFT/B3-LYP Berechnungen keine Minimumstruktur des Kations dar. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Rousseau *et al.* für $\text{Au}_m^+ \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ [47] und von Fernández *et al.* [43]. Im ersteren Falle kann dies auf eine eventuelle Störung der Goldcluster-Struktur durch die starke Bindung des Methanols an den Cluster zurückgeführt werden. Im letzteren Fall wurde ein GGA-Funktional verwendet. Hierbei können je nach ausgewähltem Funktional unterschiedliche Resultate erhalten werden. In der Untersuchung der Cluster $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 4$) [32] wurde deutlich, dass für die Beschreibung elektronischer Anregungsspektren das Funktional B3-LYP am geeignetsten ist.

Au_7^+ In DFT-Berechnungen von Gilb *et al.* [28] mit dem Funktional BP-86 wurde für Au_7^+ eine planare, zentrierte Sechsring-Struktur gefunden. Innerhalb der Berechnungen mit dem Funktional B3-LYP entspricht diese Struktur jedoch einem Sattelpunkt, welche zu einer leicht aus der Ebene heraus (ca. 20 pm) verzerrten Struktur relaxiert. Die erhaltene Struktur ähnelt einer abgeflachten Cyclohexan-Sessel-Konformation. Dies

wurde auch von Remacle und Kryachko berichtet [44].

Au₉⁺ Für die dreidimensionale Struktur von Au₉⁺ sind zwei Strukturen aufgeführt, obwohl die eine der beiden wesentlich höher in der Energie liegt als die andere (um 0,339 eV). Sie entsprechen den energetisch günstigsten bisher berechneten Strukturen. Von Weis *et al.* wurde berichtet, dass sich diese beiden Au₉⁺ Isomere bei tiefen Temperaturen bilden und bei Raumtemperatur ineinander umwandeln [29]. Da sich in der vorliegenden Dissertation die Bedingungen, unter denen die Cluster erzeugt wurden, nur wenig von denen in Weis *et al.* unterscheiden, muss davon ausgegangen werden, dass auch in dem hier vorgestellten Experiment zwei Isomere vorliegen können.

Au₇⁺ · Ar_n (n = 0...3) Für die Cluster Au₇⁺ · Ar_n (n = 0...3) wurden in der Literatur bislang keine Ergebnisse vorgestellt. Die mittels Dichtefunktionaltheorie berechneten Strukturen sind in Abbildung 13, sowie im Anhang C mit den entsprechenden HOMOs dargestellt. Wie schon im Falle der Au₄⁺ · Ar_n (n = 0...4) [32] werden die Argon-Atome direkt an ein einzelnes Gold-Atom gebunden, im Falle der zweidimensionalen Strukturen bevorzugt in der Cluster-Ebene. Da bekannt ist, dass die Dichtefunktionaltheorie besonders die schwachen Bindungen (wie der Adsorption eines Argon-Atoms an einen Goldcluster) oft nur unzureichend beschreibt, wurden alle Strukturen auch mittels der RI-MP2 Theorie berechnet. Die energetische Reihenfolge der Strukturen auf dem Niveau der RI-MP2 Theorie sind jeweils in Klammern gegeben. Sowohl die Au-Au- als auch die Au-Ar-Bindungslängen der RI-MP2-Strukturen sind im Vergleich zu den DFT-Rechnungen um vier bis zehn Prozent verkürzt. Allgemein ist der energetische Abstand zwischen energetisch günstigster zweidimensionaler und energetisch günstigster dreidimensionaler Struktur in RI-MP2-Rechnungen wesentlich geringer. Die BSSE-korrigierten Bindungsenergien (engl.: *basis set superposition error*) sind in Tabelle 3 gegeben. Die geringe Bindungsenergie des Argon-Atoms an den kationischen Goldcluster lässt vermuten, dass das Argon-Atom in der Lage ist, durch geeignete Schwingungsanregung um den Goldcluster herum zu diffundieren. Dies wird in Abschnitt 2.6 näher diskutiert.

Au₉⁺ · Ar Die zweidimensionale Struktur des Au₉⁺ Clusters relaxierte nach Argon-Adsorption in die energetisch günstigste dreidimensionale Struktur. Somit konnte kein elektronisches Anregungsspektrum einer zweidimensionalen Au₉⁺ · Ar Struktur berechnet werden.

Tabelle 3: BSSE korrigierte Bindungsenergien in meV für verschiedene Au₇⁺ · Ar_n-Isomere (n = 0...3) (siehe Abbildung 13), berechnet sowohl mit DFT als auch mit RI-MP2.

	DFT / meV	RI-MP2 / meV
Au ₇ ⁺ · Ar (I)	46	136
Au ₇ ⁺ · Ar (II)	0	94
Au ₇ ⁺ · Ar (III)	84	209
Au ₇ ⁺ · Ar ₂ (I)	51	89
Au ₇ ⁺ · Ar ₂ (II)	47	89
Au ₇ ⁺ · Ar ₂ (III)	48	85
Au ₇ ⁺ · Ar ₂ (IV)	80	139
Au ₇ ⁺ · Ar ₃ (I)	20	130
Au ₇ ⁺ · Ar ₃ (II)	18	131
Au ₇ ⁺ · Ar ₃ (III)	60	163

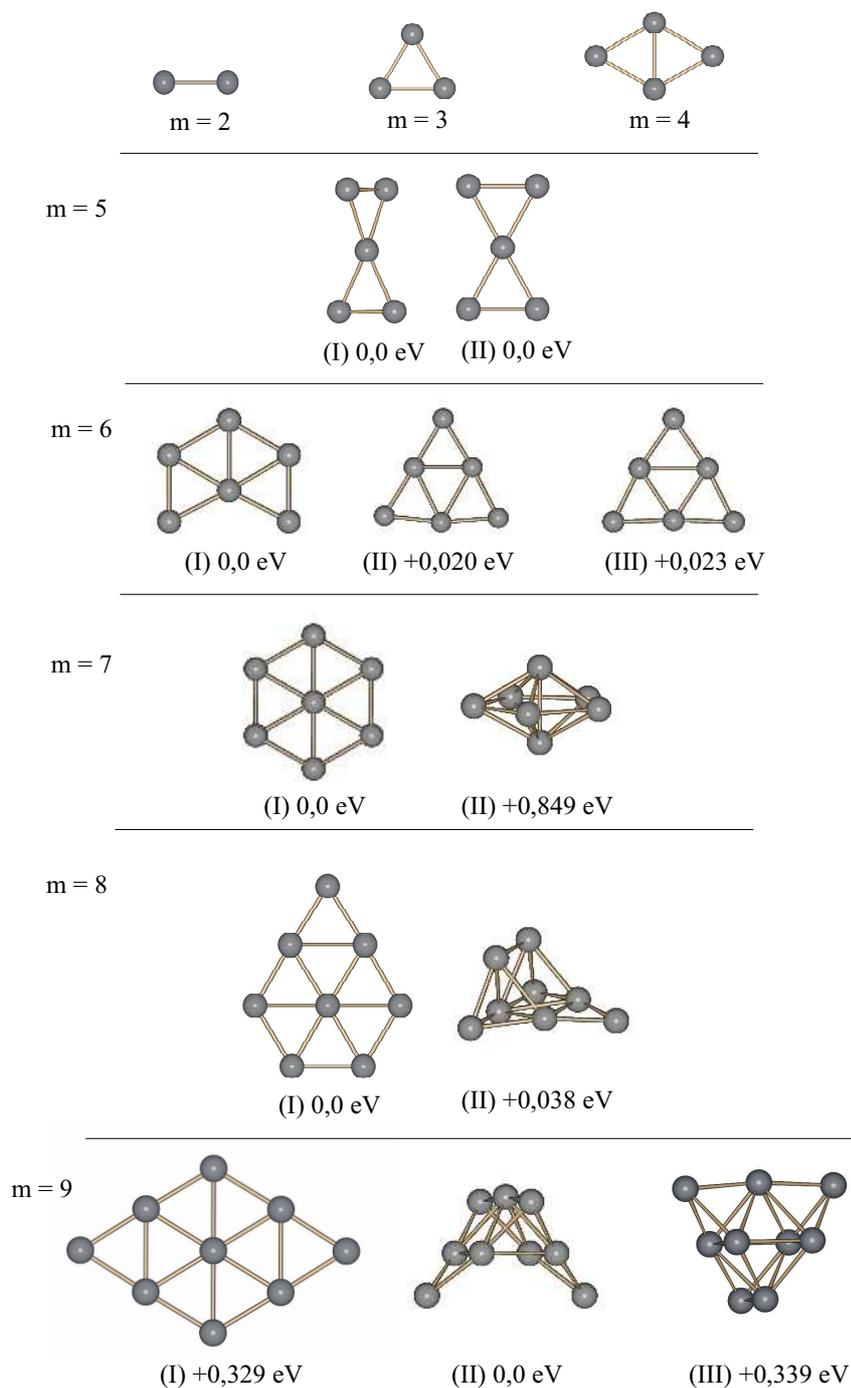


Abbildung 12: Energetisch günstigste Strukturen für die Cluster Au_m^+ ($m = 2 \dots 6$) und die jeweils energetisch günstigsten zwei- und dreidimensionalen Strukturen für die Cluster Au_m^+ ($m = 7 \dots 9$). Mit angegeben ist die energetische Reihenfolge der jeweiligen Isomere der DFT-Berechnungen.

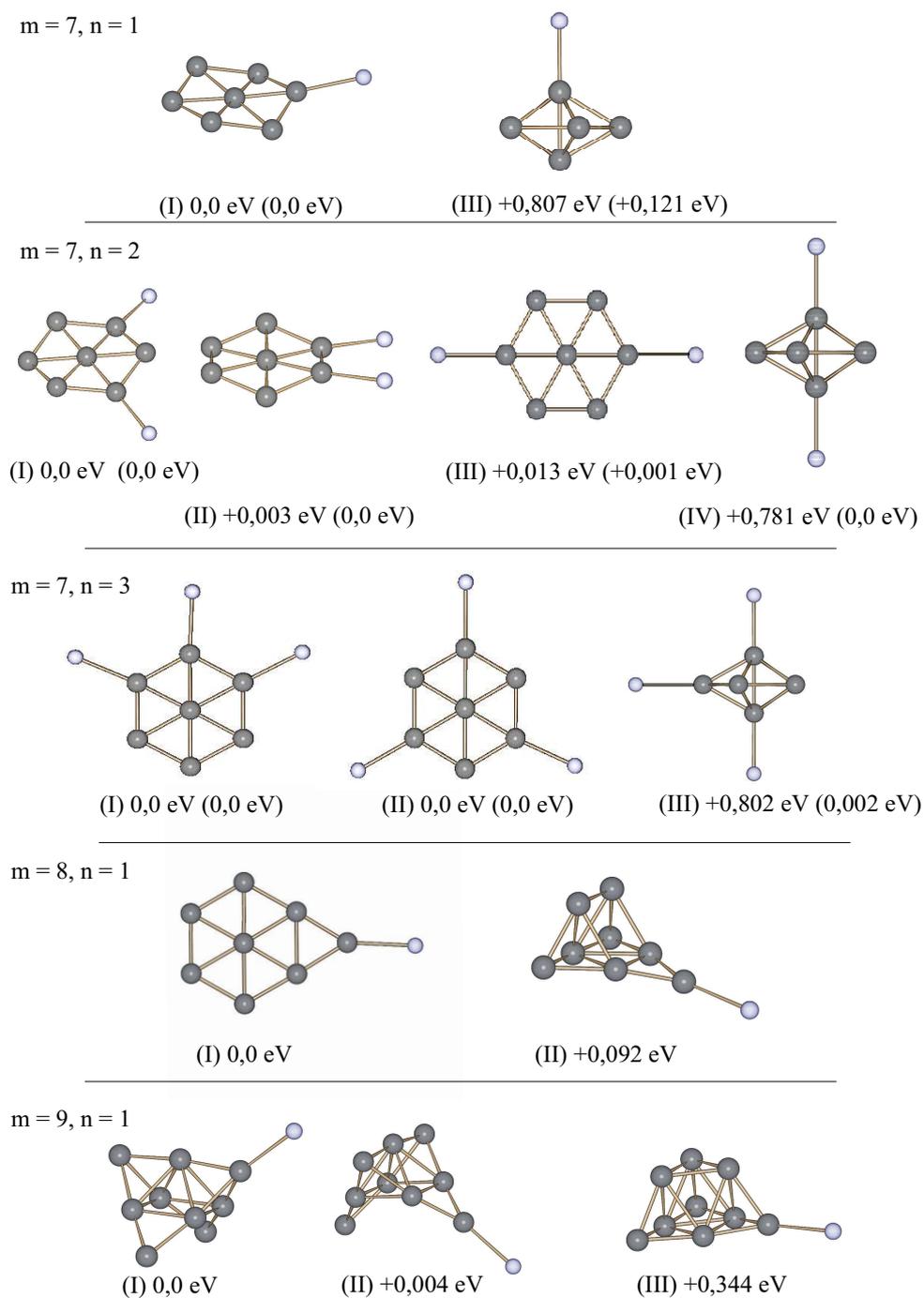


Abbildung 13: Energetisch günstigste zwei- und dreidimensionale Strukturen für die Cluster $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($m = 7, n = 1 \dots 3$; $m = 8, 9, n = 1$). Mit angegeben ist die energetische Reihenfolge der jeweiligen Isomere der DFT-Berechnungen, sowie, in Klammern, die energetische Reihenfolge der jeweiligen Isomere der RI-MP2-Berechnungen.

2.5.4 Berechnete elektronische Anregungsspektren

In den Abbildungen 14, 15 und 16 sind die mittels TD-DFT berechneten elektronischen Anregungsspektren der reinen kationischen Goldcluster im Bereich von 0 eV bis 6 eV dargestellt. Die Balkenspektren entsprechen den berechneten Positionen und Oszillatorstärken der Übergänge. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Simulation des Anregungsspektrums mittels verbreiteter Gauß-Funktionen basierend auf diesen Übergänge. Als mittlere Breite der simulierten Übergänge wurde die mittlere Halbwertsbreite (110 meV) der experimentell gemessenen Peaks von $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0, 1$) und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 3$) eingesetzt. Die Spektren sind unkorrigiert dargestellt. Der spektrale Bereich von 0 eV bis 2 eV beziehungsweise bis 2,5 eV wurde vergrößert abgebildet, um hier liegende schwache Übergänge darzustellen. Die den berechneten Spektren zugrunde liegenden Strukturen der Cluster wurden in die Graphiken eingefügt.

Liegen mehrere Isomere in einem kleinen energetischen Intervall vor, so entsprechen die dargestellten Spektren einer (gleich gewichteten) Überlagerung der jeweiligen Einzelspektren. In diesen Fällen muss davon ausgegangen werden, dass sich beide Isomere im Ionenstrahl befinden, die sich gegebenenfalls auf der experimentellen Zeitskala ineinander umwandeln können, zum Beispiel im Falle des Au_5^+ -Clusters. Die energetische Reihenfolge der jeweiligen Isomere ist in Klammern (schwarz) angegeben. Ebenso ist in Klammern (rot) notiert, um wieviel das jeweilige zwei- oder dreidimensionale Isomer energetisch höher als die jeweils andere Dimensionalität liegt. Im Falle des zweidimensionalen Au_6^+ -Clusters sind sich die einzelnen Spektren der jeweiligen Isomere so ähnlich, dass sich auch im Vergleich mit experimentellen Daten nicht klären ließe, welches Isomer vorliegt. Da sie einen ähnlichen räumlichen Querschnitt aufweisen, lassen sie sich auch nicht über ihre Ionenmobilitäten trennen [28].

Die Eigenschaften der elektronischen Übergänge wie Symmetrie, energetische Position und beteiligte Orbitale sind beispielhaft für die Cluster Au_2^+ bis Au_5^+ im Energieintervall von 0 eV bis 4 eV im Anhang E wiedergegeben. Eine Angabe der Eigenschaften aller Übergänge aller berechneter Cluster würde den Umfang dieser Arbeit überschreiten.

Die an den Übergängen beteiligten Orbitale weisen vor allem d -Orbital-Charakter auf, außer im Falle von Au_2^+ . Hier dominieren vor allem Orbitale mit s -Charakter.

Für die planaren Cluster Au_m^+ ($m = 4, 7 \dots 9$), $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$, $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 3$) liegt das elektrische Übergangsdipolmoment bei allen Übergängen im Energieintervall von 2,0 eV bis 3,5 eV mit erkennbarer Oszillatorstärke innerhalb der Molekülebene.

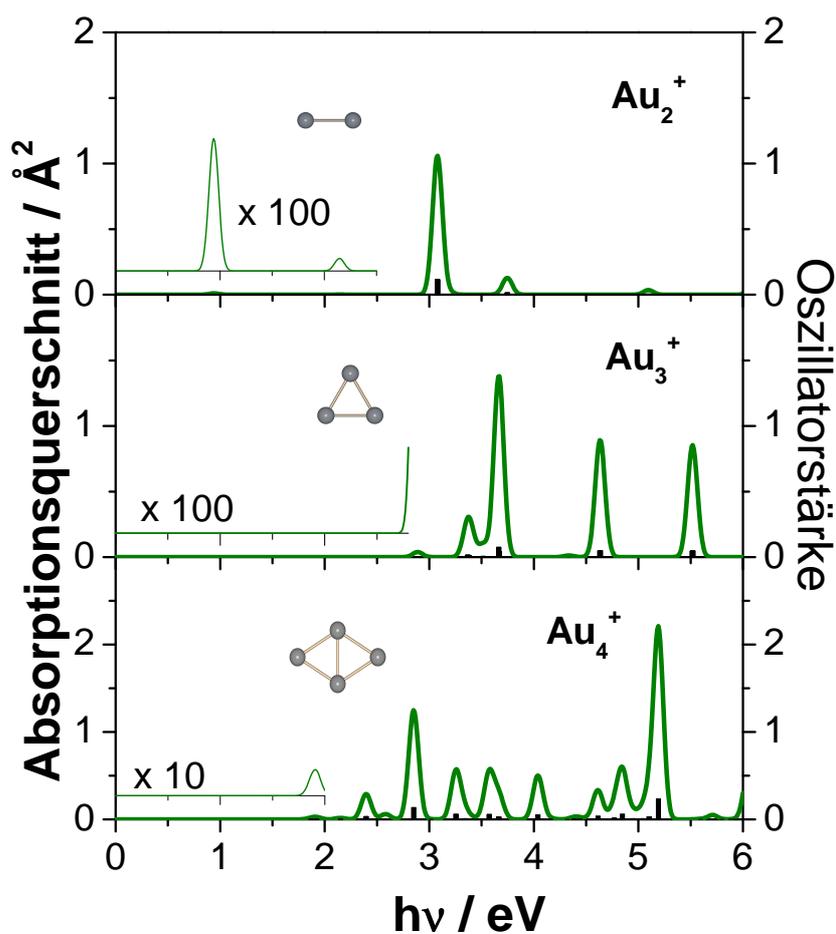


Abbildung 14: Mittels TD-DFT berechnete elektronische Anregungsspektren für die zweidimensionalen Grundzustands-Isomere von Au_m^+ ($m = 2 \dots 4$). Die Balkenspektren entsprechen den berechneten energetischen Positionen und Oszillatorstärken der Übergänge, die durchgezogenen Linien entsprechen einer Simulation des Anregungsspektrums mittels verbreiteter Gauß-Funktionen basierend auf diesen Übergängen. Näheres siehe Text.

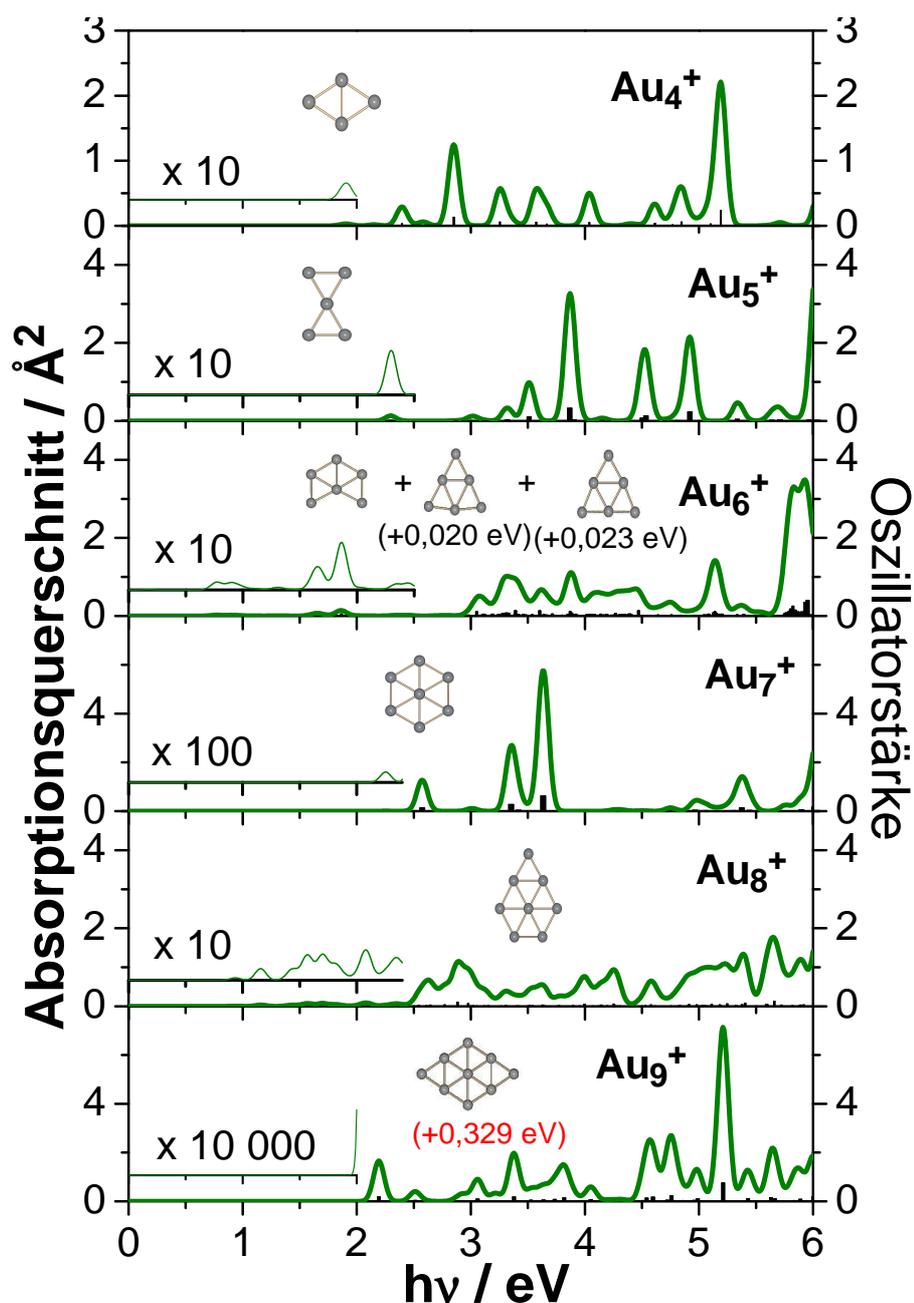


Abbildung 15: Mittels TD-DFT berechnete elektronische Anregungsspektren für die zweidimensionalen Isomere von Au_m^+ ($m = 4 \dots 9$). Die Balkenspektren entsprechen den berechneten energetischen Positionen und Oszillatorstärken der Übergänge, die durchgezogenen Linien entsprechen einer Simulation des Anregungsspektrums mittels verbreiteter Gauß-Funktionen basierend auf diesen Übergänge. Ab Au_9^+ sind die berechneten Grundzustandsisomere von Au_m^+ dreidimensional. Näheres siehe Text.

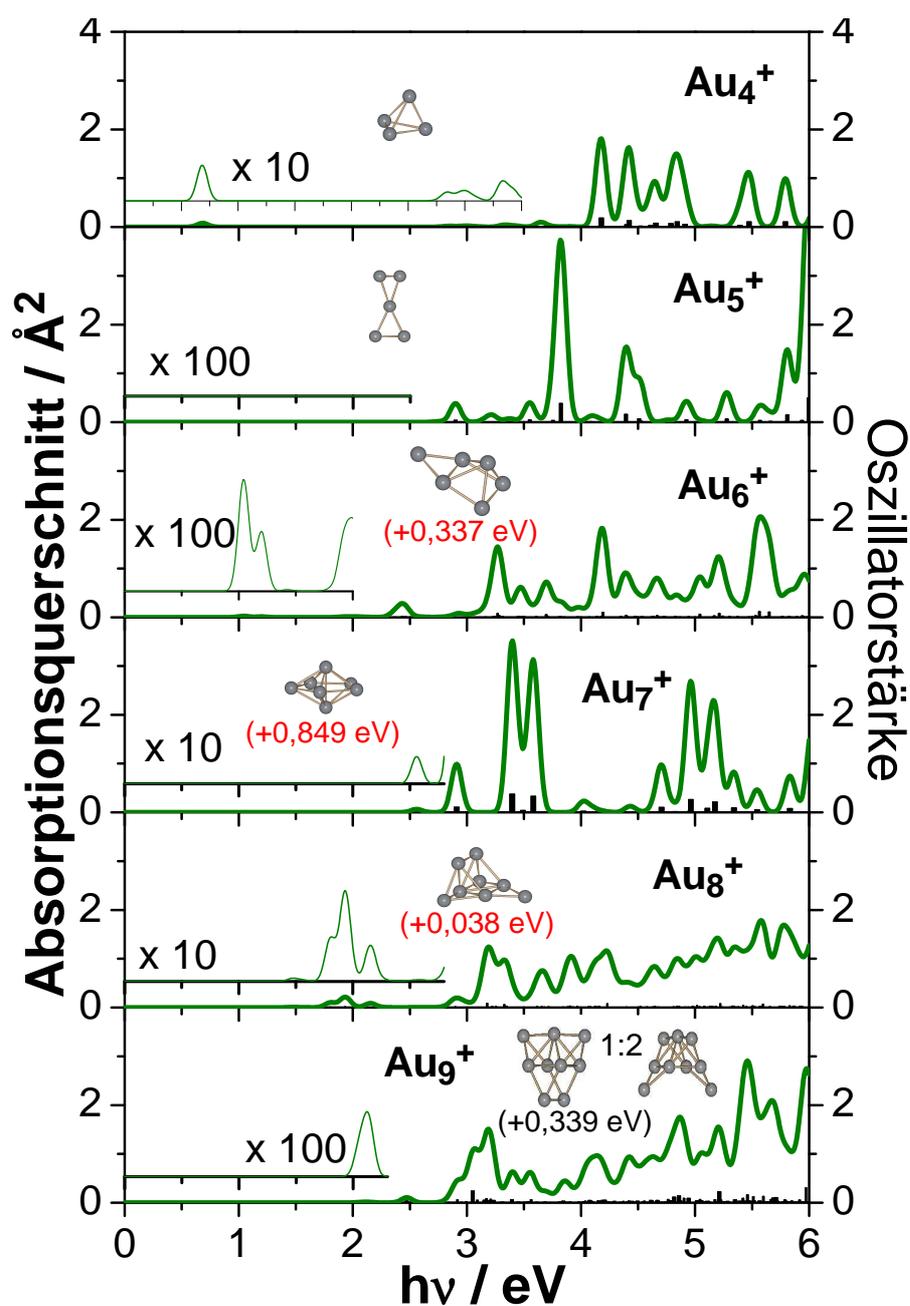


Abbildung 16: Mittels TD-DFT berechnete elektronische Anregungsspektren für die energetisch günstigsten dreidimensionalen Isomere von Au_m^+ ($m = 4 \dots 9$). Die Balkenspektren entsprechen den berechneten energetischen Positionen und Oszillatorstärken der Übergänge, die durchgezogenen Linien entsprechen einer Simulation des Anregungsspektrums mittels verbreiteter Gauß-Funktionen basierend auf diesen Übergänge. Näheres siehe Text.

2.6 Vergleich von experimentellen und theoretischen Ergebnissen

2.6.1 Photodissoziationspektren als Funktion der Clustergröße: $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$, $m = 4, 7 \dots 9$, $n = 0, 1$

Abbildung 17 liefert einen direkten Vergleich zwischen den experimentell erhaltenen Photodissoziationspektren und den mittels TD-DFT berechneten elektronischen Anregungsspektren. Aus den berechneten Oszillatorstärken wurde das Anregungsspektrum mittels verbreiteter Gauß-Funktionen simuliert. Als mittlere Breite der simulierten Übergänge wurde die mittlere Halbwertsbreite (110 meV) der experimentell gemessenen Peaks von $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0, 1$) und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 3$) eingesetzt. Die so erhaltenen Absorptionsspektren wurden auf den Cluster $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$ dahingehend normiert, dass die im untersuchten Spektralbereich mittleren integralen Oszillatorstärken der simulierten Anregungsspektren den experimentell ermittelten Werten entsprechen. Die Absorptionsquerschnitte der simulierten Spektren wurden somit um einen Faktor von 2,4 reduziert. Zusätzlich wurde die Energieskala der berechneten Spektren um 0,2 eV zu niedrigeren Anregungsenergien hin verschoben, um den Grad der Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu optimieren. Dies liegt im Rahmen der Ungenauigkeit von mittels TD-DFT berechneten elektronischen Anregungsspektren, welche mindestens $\pm 0,2$ eV beträgt [124]. Hierbei wird angenommen, dass die Ungenauigkeit der berechneten Anregungsspektren unabhängig von der Clustergröße ist.

Die experimentell erhaltenen Photodissoziationspektren zeigen zwischen Au_7^+ und Au_8^+ beziehungsweise zwischen $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ und $\text{Au}_8^+ \cdot \text{Ar}$ qualitativ einen Sprung: Die kleineren Cluster weisen intensive Übergänge im Bereich von 2,5 eV bis 3 eV auf, während sich die Spektren der größeren Cluster dadurch charakterisieren lassen, dass die intensiven Übergänge erst bei Photonen-Energien von 2,75 eV und höher beginnen. Dies könnte die in diesem Bereich liegende Wandlung von zwei- zu dreidimensionalen Strukturen widerspiegeln. Ein Vergleich der experimentellen Photodissoziationspektren mit den berechneten Anregungsspektren lässt dies als wahrscheinlich erscheinen. Für den

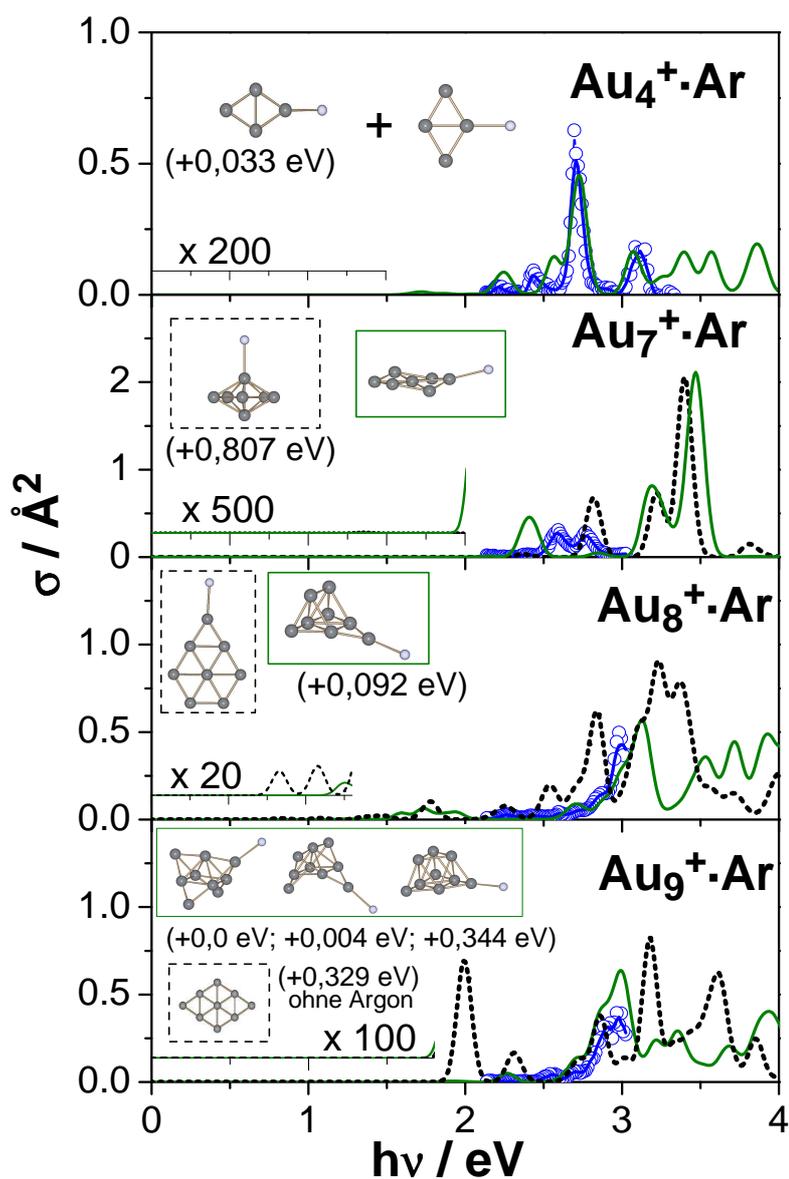


Abbildung 17: Vergleich zwischen Photodissoziationsmessungen an $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}$ ($m = 4, 7 \dots 9$, offene Kreise entsprechen den experimentellen Werten, die dazugehörige durchgezogene Linie entspricht einem gleitenden Mittelwert über fünf Punkte und dient zur Führung des Auges) und TD-DFT-Ergebnissen für die elektronischen Anregungsspektren von $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}$ ($m = 4, 7 \dots 9$) bzw. Au_9^+ (nach Energieanpassung und Normierung – siehe Text). Die durchgezogene Linie entspricht dem wahrscheinlichsten Isomer, die gepunktete dem zwei- bzw. dreidimensionalen Analogon. Die Graphiken enthalten die Strukturen der den Berechnungen zugrunde liegenden Isomere. Näheres siehe Text.

Cluster Au_4^+ wurde bereits gezeigt, dass die zweidimensionale rhombische Struktur das Photodissoziationsspektrum von $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 4$) am besten beschreibt [32, 33]. Für $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ lässt sich allein aus Abbildung 17 keine eindeutige Aussage darüber treffen, welche Struktur dem Cluster tatsächlich zugrunde liegt. Da die pentagonale Bipyramide um 807 meV energetisch ungünstiger liegt, ist es wahrscheinlich, dass die zweidimensionale Struktur vorliegt. Zusätzlich wurde in Messungen der Ionenmobilitäten von Au_7^+ unter sehr ähnlichen experimentellen Bedingungen berichtet, dass die zweidimensionale Struktur vorliegt [28]. Auf den detaillierten Einfluss der Argon-Komplexierung in den Clustern $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 3$) wird im nachfolgenden Abschnitt genauer eingegangen. Für den $\text{Au}_8^+ \cdot \text{Ar}$ Cluster lässt sich eindeutig die dreidimensionale Struktur zuordnen, dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der Ionenmobilitätsmessungen von Weis *et al.* an Au_8^+ [28]. Im Falle des $\text{Au}_9^+ \cdot \text{Ar}$ zeigt sich, dass das Spektrum des dreidimensionalen Isomerengemischs besser im Einklang mit dem Experiment steht, als das des zweidimensionalen Isomers. Für letzteres konnte keine stabile $\text{Au}_9^+ \cdot \text{Ar}$ -Struktur gefunden werden, weshalb Abbildung 17 das Spektrum der planaren Struktur des reinen Au_9^+ enthält. In den Ionenmobilitätsmessungen von Weis *et al.* [28] wurden ebenfalls die dreidimensionalen Strukturen des Au_9^+ als die im Experiment vorliegenden ermittelt, die sich bei Raumtemperatur wahrscheinlich ineinander umwandeln [29].

Inwieweit die Absorptionsquerschnitte im Experiment zu höheren Photonen-Energien hin weiter ansteigen, oder ob in den experimentellen Spektren die Absorptionsmaxima für diese Übergänge bereits erreicht sind, lässt sich abschließend nicht eindeutig klären, zumal die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie Oszillatorstärken generell überschätzt (was vielleicht auch die allgemeine Skalierung um den Faktor 2,4 – siehe vorherige Seite – zumindest partiell erklärt).

2.6.2 Einfluss der Argon-Atome: $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$, $n = 0 \dots 3$

Der Vergleich des experimentellen Photodissoziationsspektrums von Au_7^+ und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ mit den berechneten Spektren lieferte keine eindeutige Aussage über die Struktur des Au_7^+ -Clusters. Um weitere Hinweise über die Struktur zu erhalten, und um den Einfluss der Bindung von Argon-Atomen an den Goldcluster zu studieren, wurden die Cluster $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ mit bis zu drei Ar-Atomen untersucht. In Abbildung 18 sind die experimentellen Ergebnisse den berechneten elektronischen Anregungsspektren gegenübergestellt. Letztere wurden wiederum um 0,2 eV zu niedrigeren Energien hin verschoben. Die ausgehend von den berechneten Oszillatorstärken der jeweiligen Übergänge simulierten elektronischen Anregungsspektren wurden entsprechend der Normierung auf $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$ skaliert. Die Spektren mit durchgezogener Linie entsprechen denen der zweidimensionalen Struktur-Isomeren. Hierbei wurden pro Cluster $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 3$) die Spektren der jeweiligen Isomere bezüglich der Position der Argon-Atome mit gleicher Gewichtung übereinander gelagert ($n = 1$: Isomer (I); $n = 2$: Isomere (I), (II) und (III); $n = 3$: Isomer (I) und (II), siehe Abbildung 13 sowie Graphiken im Anhang C). Die jeweiligen Einzelspektren der Isomere sind in Anhang F dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht jeweils den Spektren, denen die dreidimensionale Bipyramide zugrunde liegt.

Auch hier ergibt sich keine eindeutige Aussage darüber, welche Clusterstrukturen tatsächlich vorliegen. Insbesondere lässt sich mit den berechneten elektronischen Anregungsspektren nicht klären, weshalb der Peak bei 2,6 eV im Photodissoziationsspektrum der Cluster mit Argon-Belegung in zwei unterschiedliche Übergänge aufspaltet, deren Verhältnis der Oszillatorstärke von der Anzahl der Argon-Atome abhängt. Da die Dichtefunktionaltheorie schwache Bindungen wie die Argon-Bindung an den Goldcluster oft nur unzureichend beschreibt, wurden mittels der hierfür besser geeigneten RI-MP2-Methode verschiedene Strukturen optimiert. Ausgehend von diesen Strukturen wurden mittels TD-DFT die elektronischen Anregungsspektren berechnet. Im Falle des $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ resultierten vielversprechende Ergebnisse, die wesentlich besser mit dem

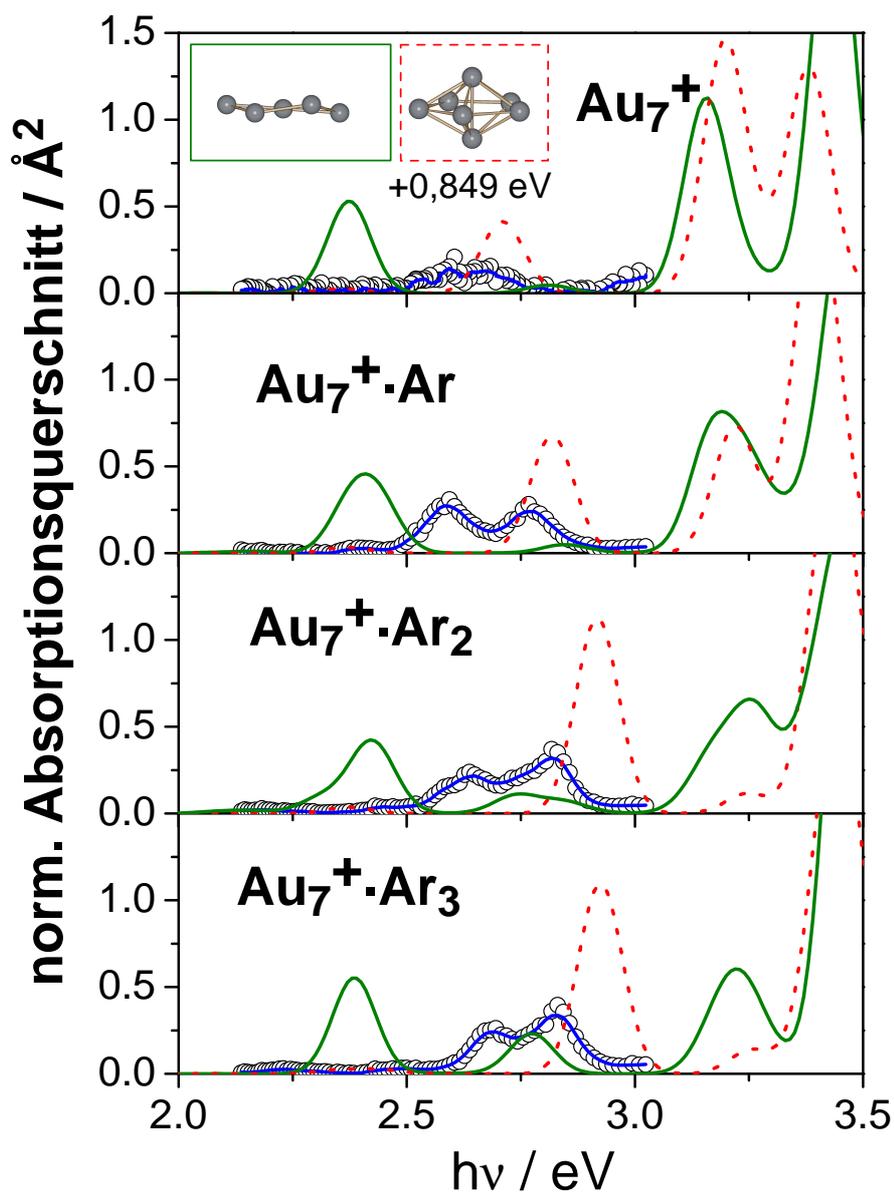


Abbildung 18: Vergleich von Photodissoziationsmessungen an $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0 \dots 3$) mit TD-DFT-Berechnungen (nach Energieanpassung und Normierung – siehe Text). Die offenen Kreise entsprechen den experimentellen Werten, die dazugehörige durchgezogene Linie entspricht einem gleitenden Mittelwert über fünf Punkte und dient zur Führung des Auges. Innerhalb der TD-DFT-Ergebnisse entsprechen die durchgezogenen Linien den zweidimensionalen Isomeren, die gestrichelten Linien dem jeweiligen dreidimensionalen Isomer.

Experiment in Einklang zu bringen waren. Für die Cluster $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_2$ und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_3$ jedoch lieferten auch die RI-MP2-Strukturen keine befriedigenden Ergebnisse. Ausgehend von diesen Beobachtungen und der Tatsache, dass der wesentliche Unterschied zwischen den jeweiligen mittels DFT und RI-MP2 bestimmten Strukturen darin liegt, dass die Bindungslängen auf dem Niveau der RI-MP2-Ergebnisse verkürzt sind, wurde der Abstand des Argon-Atoms an den Goldcluster systematisch variiert, um die Auswirkungen auf die optisch erlaubten Übergänge zu studieren. Ausgehend von der Gleichgewichtsgeometrie des $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ Clusters innerhalb der DFT-Berechnungen wurde das Argon-Atom um 1 a.u. beziehungsweise 0,5 a.u. hin beziehungsweise vom Cluster weg bewegt, ohne die Struktur des Clusters an sich zu verändern. Diese Abstandsvariation hat weitreichende Folgen elektronischer Natur. Die ursprüngliche Symmetrie D_{3d} des reinen Au_7^+ Clusters wird durch die Adsorption eines Argon-Atoms gebrochen, die Entartung der Orbitale wird aufgehoben. Dies betrifft insbesondere das höchste besetzte Orbital (HOMO), welches sich im $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ Cluster über die Bindung des Argon-Atoms an den Goldcluster hinaus ausdehnt. Abbildung 19 verdeutlicht, wie stark sich die energetische Lage der Orbitale als Funktion des Abstands des Argon-Atoms zum Cluster hin verschiebt. Gerade die Lage des LUMO (niedrigst unbesetztes Molekülorbital), des HOMO und des direkt darunter liegenden Orbitals (HOMO-1) variiert stark mit dem Abstand des Argon-Atoms. Bei der DFT-Gleichgewichtsgeometrie sind die beiden Orbitale kaum energetisch aufgespalten. Je weiter das Argon-Atom weggerückt wird, desto geringer wird sein Einfluss auf die elektronische Struktur. Wird der Abstand jedoch verkürzt, so nimmt die Aufspaltung immer weiter zu. Dies beeinflusst das elektronische Anregungsspektrum im hier betrachteten Energieintervall direkt, da bei diesen Übergängen meist das HOMO oder HOMO-1 beteiligt ist. Die Auswirkungen sind in Abbildung 20 dargestellt. Bereits ab einer Abstandsverringerung um 0,5 a.u. spaltet der Übergang in zwei Bereiche auf, bei einer Reduktion um weitere 0,5 a.u. wird dies noch deutlicher. Der Vergleich des experimentellen Photodissoziationsspektrums mit dem berechneten Absorptionsspektrum zeigt also, dass weder die Dichtefunktionaltheorie noch die

Møller-Plesset-Störungstheorie in der Lage sind, die Bindungslänge der Argon-Atome an den Au_7^+ -Cluster korrekt wiederzugeben. Dies kann daran liegen, dass das Argon-Atom stärker an den kationischen Goldcluster gebunden ist, als es die quantenmechanischen Berechnungen vorhersagen. Hierfür kann ein partieller Ladungstransfer zwischen Argon-Atom und Goldcluster (engl.: *charge transfer*) verantwortlich sein, dessen Einfluss erfahrungsgemäß generell schwierig ist, mit quantenmechanischen Methoden zu beschreiben. Ein grober Anhaltspunkt liefert die Ladungsdichteverteilung innerhalb des $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ -Clusters, die ausgehend von der mittels DFT bestimmten Struktur mittels einer Mulliken'schen Populationsanalyse ermittelt wurde. Das zentrale Goldatom trägt die positive Ladung zu 50 %, die übrige Ladung ist auf alle Atome, auch das Argon-Atom, ungefähr gleich verteilt. Die in Tabelle 3 aufgeführten BSSE-korrigierten Bindungsenergien der Argon-Atome an den Goldcluster sind demnach als untere Grenze zu betrachten. Prinzipiell könnte solch eine stärkere Wechselwirkung der Argon-Atome an die kationischen Goldcluster zu einer Änderung der Clusterkern-Struktur relativ zum nackten Cluster-Kation führen, wie es von Neumaier *et al.* in einer Studie zur Adsorptionskinetik von CO an kationischen Goldclustern in einem FT-ICR-Massenspektrometer [49, 50] und von Fielicke *et al.* in Infrarot-Multiphotonen-Depletion-Spektren [51] beschrieben wird. Um dies zu überprüfen, müsste die Spektroskopie an den kationischen Goldclustern in andere Wellenlängenbereiche unter- und vor allem oberhalb des hier untersuchten Spektralbereichs ausgedehnt werden, um eine bessere Zuordnung zu den berechneten Spektren zu ermöglichen. Im Zuge immer weiter steigender Leistungsfähigkeit heutiger Computer lassen sich zudem in Zukunft genauere quantenmechanische Methoden einsetzen, um die Grundzustandsstrukturen (sowie die elektronischen Anregungsspektren) besser berechnen zu können. Bislang lässt sich nur annehmen, dass die tatsächliche Bindungsenergie des Argon-Atoms an den Goldcluster den berechneten Wert nicht dramatisch übersteigt, da die mittlere Verschiebung des „Zentrums“ des Doppelpicks relativ zum nicht aufgespaltenen bei einem um 1 a.u. verkürzten Au-Ar-Abstand weniger als 0,1 eV beträgt. Somit erscheint eine Strukturänderung des Clusterkerns nach Adsorption von

Argon unwahrscheinlich.

Die Aufspaltung des Übergangs im Experiment von Au_7^+ zu $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ ist also auf eine Reduktion der Symmetrie und somit auf eine Aufhebung der Entartung der an den Übergängen beteiligten Orbitale zurückzuführen. Gerade bei den Clustern mit zwei und drei Argon-Atomen ist der Einfluss auf das elektronische Anregungsspektrum sicherlich davon abhängig, an welcher Position das Argon-Atom an den Cluster bindet.

Die berechneten elektronischen Anregungs-Spektren der Cluster Au_m^+ und $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}$ ($m = 8, 9$) unterscheiden sich im Fall der dreidimensionalen Strukturen nur wenig, der Einfluss des Argon-Atoms ist hier vernachlässigbar. Für die zweidimensionale Struktur des Au_9^+ konnte kein stabiles Argon-Addukt gefunden werden. Das ausgehend von der zweidimensionalen Struktur des $\text{Au}_8^+ \cdot \text{Ar}$ berechnete elektronische Absorptionsspektrum zeigt erneut, dass die Adsorption von Argon-Atomen an kationische Goldcluster vor allem bei hoch symmetrischen Strukturen zu einer Änderung des berechneten elektronischen Anregungsspektrums führt. Die einzelnen Spektren sind in Anhang F dargestellt.

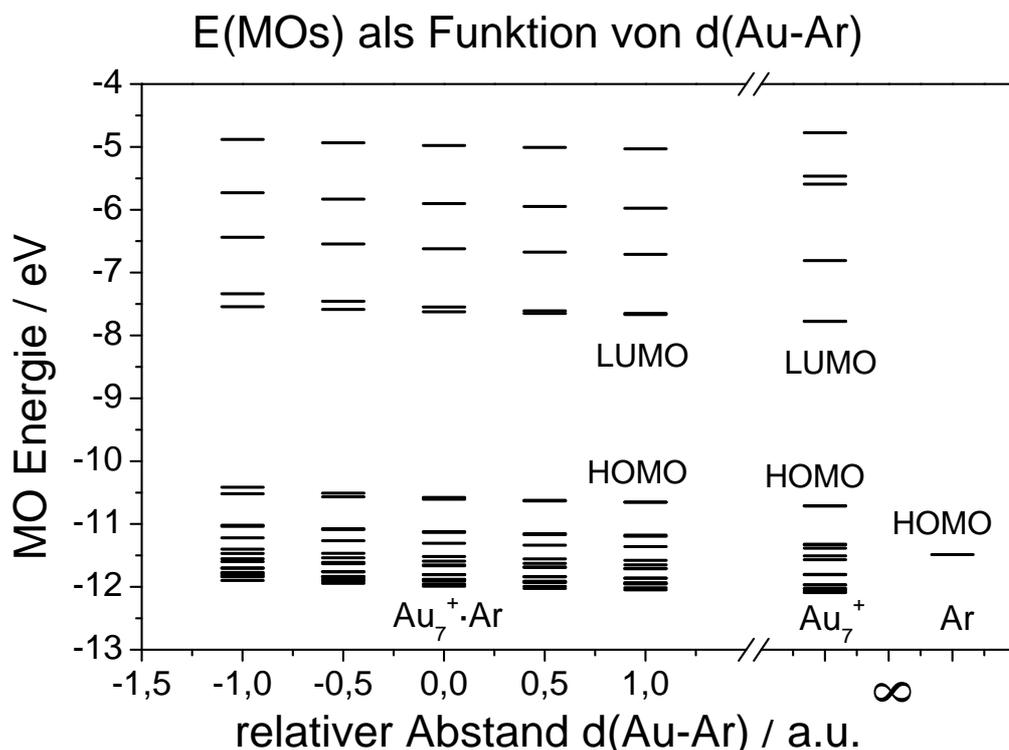


Abbildung 19: Abhängigkeit der energetischen Lage der Molekülorbitale $E(MO)$ im $Au_7^+ \cdot Ar$ -Cluster (Isomer(I)) als Funktion des Abstands Argon-Atom zu Goldcluster $d(Au-Ar)$ in atomaren Einheiten, unter Beibehaltung der Struktur des Goldclusters. $d(Au-Ar) = 0$ entspricht dem Gleichgewichtsabstand der DFT-Rechnung (305 pm = 5,8 a.u.). Hervorgehoben ist die Lage des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO).

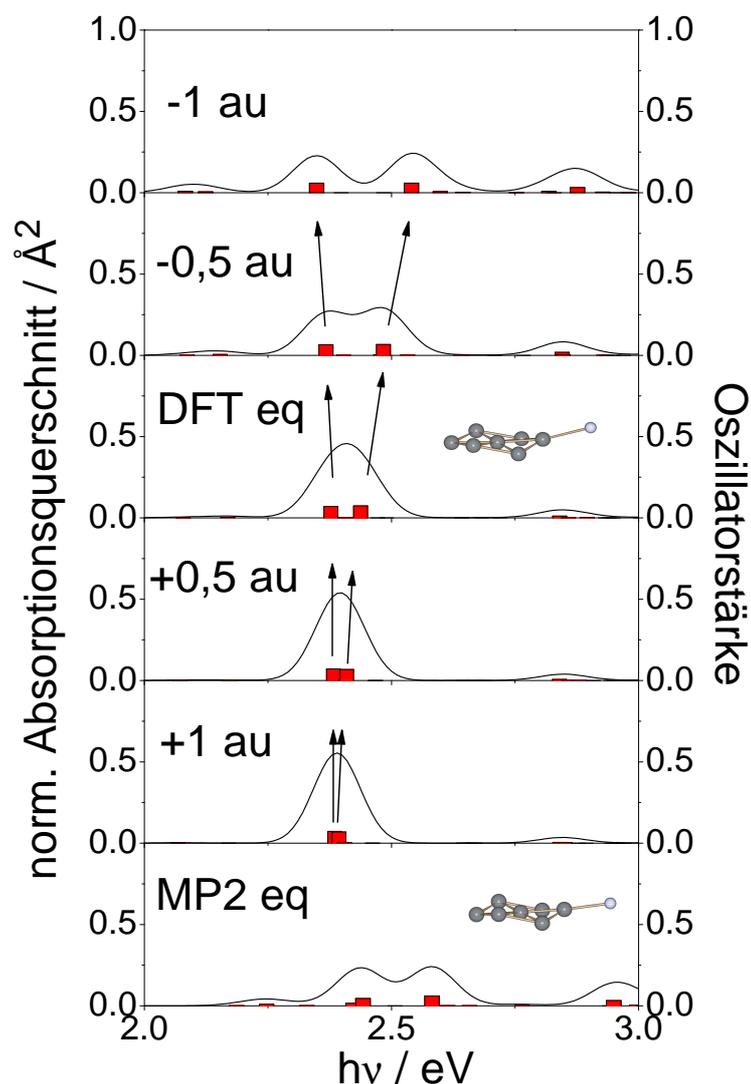


Abbildung 20: Abhängigkeit der elektronischen Anregungsspektren im $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ -Cluster (Isomer(I)) vom Abstand des Argon-Atoms zum Goldcluster $d(\text{Au-Ar})$ in atomaren Einheiten, unter Beibehaltung der Struktur des Goldclusters, ausgehend von der Gleichgewichtsstruktur der DFT-Berechnungen (DFT eq, $d(\text{Au-Ar}) = 5,8$ a.u.). Zusätzlich ist das elektronische Anregungsspektrum ausgehend von der RI-MP2-Gleichgewichtsstruktur angegeben (MP2 eq, $d(\text{Au-Ar}) = 5,2$ a.u.). Die Balkenspektren entsprechen den berechneten Oszillatorstärken, die durchgezogenen Linien den auf den Cluster $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}$ normierten simulierten elektronischen Absorptionsspektren. Die Energien sind um $0,2$ eV zu niedrigeren Energien hin verschoben.

2.7 Fazit

Die elektronischen Photodissoziationsspektren von Au_m^+ ($m = 4, 7 \dots 9$) und $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}$ ($m = 4, 7 \dots 9$) im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich zeigen größenabhängige Veränderungen, die auch von einem Wandel der zugrunde liegenden Strukturen geprägt sind. Ab einer Clustergröße von Au_8^+ beziehungsweise $\text{Au}_8^+ \cdot \text{Ar}$ beginnen die intensiven elektronischen Übergänge erst im nahen UV-Bereich, wohingegen die kleineren gemessenen Clustergrößen auch im sichtbaren Bereich deutliche Übergänge aufweisen. Elektronische Anregungsspektren, die mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie für die im Experiment vorliegenden Clustergrößen berechnet wurden, zeigen, dass die experimentellen Daten konsistent sind mit einem Strukturwandel des Goldclusterkerns bei $m = 7/8$ von zwei- auf dreidimensionale Topologien. Im Allgemeinen beschreibt die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie die experimentellen Photodissoziationsspektren recht gut. Die optisch erlaubten Übergänge werden um etwa 0,2 eV zu hoch vorhergesagt, die Oszillatorstärken werden um einen Faktor von circa 2,4 überschätzt. Im Detail gibt es allerdings deutliche Abweichungen zwischen Experiment und Theorie, welche derzeit noch eine genaue Struktur-Zuordnung allein aufgrund eines Vergleichs zwischen Experiment und berechneten Absorptionsspektren verhindern.

Der Einfluss von Argon-Atomen auf die Cluster ist bei geringer Bedeckung klein, der größte Effekt zeigt sich durch eine deutliche Erhöhung der Fragmentierungseffizienz im experimentellen Zeitfenster nach Absorption eines sichtbaren Photons. Ausnahmen sind offensichtlich hoch symmetrische Cluster, bei welchen die Argon-Belegung die Symmetrie erniedrigt. Eine Aufhebung der energetischen Entartung von Molekülorbitalen kann die Folge sein, wie hier im Falle von $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ beobachtet. Sowohl die Dichtefunktionaltheorie als auch die Møller-Plesset-Störungstheorie zeigen Schwächen bei der Berechnung von $\text{Au}_m^+ \dots \text{Ar}$ Bindungsabständen und -stärken. Die Bindungslänge wird nicht korrekt wiedergegeben, die Bindungsstärke des Argon-Atoms an den kationischen Goldcluster wird zu gering berechnet. Dies lässt sich möglicherweise auf eine *charge-transfer*-Wechselwirkung zwischen Argon-Atom und Goldcluster zurückführen.

3 Spektroskopische Untersuchungen an $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, $\text{M} = \text{H}_2, \text{Zn}, \text{Cu}$

3.1 Motivation

Das Interesse an der Aufklärung der Struktur und des Verhaltens von in der Gasphase isolierten mehrfach geladenen Anionen ist groß, insbesondere unter dem Gesichtspunkt der Metastabilität dieser Ionen. Ein typisches Beispiel metastabiler Multianionen sind die vierfach negativ geladenen Metall-Phthalocyanin-Tetrasulfonate, $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$, einschließlich der freien Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Base, $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, die in unserer Gruppe einen Forschungsschwerpunkt darstellen. Diese Tetraanionen haben sämtlich eine negative vierte Elektronenaffinität im Bereich von -1 eV. In Abbildung 21 ist die Herstellung vierfach negativ geladener Phthalocyanin-Moleküle durch die Kondensationsmethode nach Weber und Bush [125] skizziert, welche zu vier Isomeren führt, die sich hauptsächlich in der Position der SO_3^- -Gruppen unterscheiden. Die Prozentangaben bezüglich der Häufigkeit der unterschiedlichen Isomere beziehen sich auf die symmetriebedingte Bildungswahrscheinlichkeit. Die tatsächliche Isomeren-Zusammensetzung wird jedoch primär über die Reaktionskinetik bestimmt und kann somit von der in der Graphik angegebenen Zusammensetzung abweichen. Die Auftrennung in einzelne Isomere (über Flüssigchromatographie) ist äußerst komplex und bisher nicht vollständig möglich. Die in dieser Arbeit eingesetzten Substanzen entsprechen einem Isomerengemisch.

In Experimenten an einem FT-ICR-Massenspektrometer (*Fourier Transform Ionen Cyclotron Resonanz-Massenspektrometer*) wurden Messungen zur Signalabnahme nach Photoneneinstrahlung (im Folgenden *Photodepletion*-Messungen genannt) an $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ mit $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{H}_2$ bei 355 nm sowie im Wellenlängenbereich von 570 nm bis 695 nm (entsprechend 3,49 eV und 2,18 eV - 1,78 eV) durchgeführt [126]. Als Zerfallskanal auf der experimentellen Zeitskala von 10 ms wurden Elektronenverlust

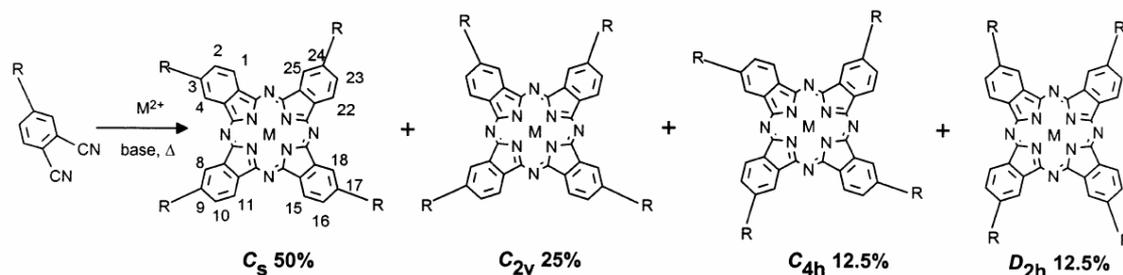


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Synthese (und der Molekülstruktur) der Phthalocyanin-Moleküle $[MPc(SO_3)_4]^{4-}$ und die Häufigkeit der verschiedenen resultierenden Isomere bezüglich der Position der SO_3^- -Gruppen. $R = SO_3^-Na^+$.

und Abspaltung von geladenen SO_3^- - und neutralen SO_2 -Fragmenten nach Absorption von zwei Photonen beobachtet. Das Phthalocyanin-Gerüst des Chromophors blieb intakt. In einer weiteren FT-ICR-massenspektrometrischen Studie bei Raumtemperatur wurden die Moleküle $[NiPc(SO_3)_4]^{4-}$ und $[CuPc(SO_3)_4]^{4-}$ auf spontanen Elektronenverlust aus dem elektronischen Grundzustand hin untersucht, im Falle von $[NiPc(SO_3)_4]^{4-}$ unter dem speziellen Aspekt von verschiedenen Isomeren bezüglich der Position der SO_3^- -Gruppen [127]. Die Raten des spontanen Elektronenverlusts der unterschiedlichen Substitutionsisomeren von $[NiPc(SO_3)_4]^{4-}$ variierte beträchtlich, bis zu einem Faktor von 37. Die Elektronenverlustraten lassen sich dabei nicht mit der Theorie nach Klotz [128] über thermischen Elektronenverlust erklären. Vielmehr handelt es sich um einen Tunnelprozess durch die repulsive Coulombbarriere der Multianionen. Die mittlere Elektronenverlustrate einer nicht nach Isomeren aufgetrennten Probe unterscheidet sich kaum, wenn das Metallatom ausgetauscht wird, wie am Beispiel von $[CuPc(SO_3)_4]^{4-}$ und $[NiPc(SO_3)_4]^{4-}$ gezeigt wurde. Dies spiegelt auch die Beobachtung der Photoelektronenspektroskopie wider: Die Spektren beider Moleküle unterscheiden sich bei einer Detachment-Energie von 3,49 eV (355 nm) nur unwesentlich. Dies lässt vermuten, dass die abgelösten Elektronen entweder dem Phthalocyanin-Gerüst oder den SO_3^- -Gruppen, nicht aber dem zentralen Metallatom, entstammen. In quantenchemischen Be-

rechnungen sowohl an $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ [127] als auch an $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ [34, 35] wurde gezeigt, dass die Elektronendichte des höchsten besetzten Molekülorbitals hauptsächlich über den Phthalocyanin-Ring verteilt ist, und die SO_3^- -Gruppen nicht am HOMO beteiligt sind. Somit liegt nahe, dass die in den oben erwähnten Experimenten abgelösten Elektronen primär dem Phthalocyanin-Gerüst entstammen.

Um die Dynamik der mittels Nanosekunden-Photoelektronenspektroskopie gemessenen Übergänge [41] näher zu beleuchten, wurden von O.T. Ehrler bereits an $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, $M = \text{Cu, Ni, H}_2$, Pump-Probe-Femtosekunden-Photoelektronenspektren aufgezeichnet [42]. Dabei wurde im Falle des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ zum ersten Mal direkt beobachtet, dass die Relaxation des Moleküls zu 95 % über Elektronenverlust durch Tunneln durch die repulsive Coulombbarriere hindurch erfolgt, wenn das Molekül mit einer Wellenlänge von 775 nm elektronisch resonant angeregt wird. Dies warf die Frage auf, ob dies auch bei anderen Anregungswellenlängen beobachtet werden kann, und inwieweit sich die resonante elektronische Anregung des Moleküls auf den Tunnelprozess auswirkt. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit das Photoelektronenspektrum von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der anregenden Wellenlänge mittels eines durchstimmbaren Lasers im sichtbaren Bereich untersucht. Zudem wurden an derselben Apparatur Photodepletionmessungen durchgeführt. In beiden Experimenten waren sowohl die Quellbedingungen als auch der Anregungslaser identisch, so dass die Ergebnisse beider Experimente direkt miteinander verglichen werden können. Zusätzlich sollte der Einfluss der Zeitskala des Experiments im Vergleich der Photodepletion-Messungen des FT-ICR- mit denen des Flugzeit-Massenspektrometers untersucht werden.

Im Folgenden werden zunächst einige relevante Besonderheiten mehrfach geladener Anionen vorgestellt, bevor in Abschnitt 3.2.2 die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie dargestellt werden, insbesondere unter dem Gesichtspunkt metastabiler Multianionen (Abschnitt 3.2.3). Anschließend wird der experimentelle Aufbau in Abschnitt 3.3 beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse der Photodepletion- und Photoelektronenspektroskopie-Messungen werden in Abschnitt 3.4 vorgestellt. Ihre Dis-

kussion erfolgt in den Abschnitten 3.4.4 und 3.4.6. Im Anschluss werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst (Abschnitt 3.5).

3.2 Photoelektronenspektroskopie und mehrfach geladene Anionen

3.2.1 Repulsive Coulombbarriere in mehrfach geladenen Anionen

Seit die Erzeugung mehrfach geladener Anionen durch Elektrospray-Ionisierung (ESI) in der Gasphase gelingt, stehen ausreichend intensive Ionenstrahlen zur Verfügung, um diese über spektroskopische Methoden wie Photodepletion- oder Photoelektronenspektroskopie zu charakterisieren. Während die Elementarprozesse der Photodepletion bereits im ersten Teil dieser Arbeit ausführlich diskutiert wurden, wird hier explizit auf die Photoelektronenspektroskopie eingegangen. Im Zusammenspiel mit der Photodepletionspektroskopie bietet sie den Vorteil, einen direkten Einblick in die elektronische Struktur der Multianionen zu erhalten.

Bei der Photoelektronenspektroskopie an Neutralteilchen erfahren die abgelösten Elektronen beim Verlassen des Ursprungssystems eine langreichweitige *attraktive* Wechselwirkung des zurückbleibenden Teilchens. Wird ein Elektron von einem mehrfach geladenen Anion abgelöst, so erfährt dieses jedoch eine langreichweitige *repulsive* Wechselwirkung durch die am molekularen Rumpf zurückbleibenden negativen Ladungen. Zusammen mit der kurzreichweitigen attraktiven Wechselwirkung durch die Atomkerne, die das Elektron an das Molekül bindet, bildet sich eine repulsive Coulombbarriere (engl.: *repulsive Coulomb barrier*, RCB) für das auslaufende Elektron [129, 130]. Diese vermag das Elektron am Molekül zu halten, selbst wenn dieses eine Anregungsenergie erfährt, die seine Bindungsenergie übersteigt. Ist die Anregungsenergie hoch genug, kann das Elektron die Coulombbarriere überwinden. Zusätzlich besteht für n -fach geladene Anionen mit negativer n -ter Elektronenaffinität die Möglichkeit eines spontanen Tunnelvorgangs durch die RCB. Graphisch ist die repulsive Coulombbarriere in Abbildung 22 am Beispiel eines metastabilen Multianions skizziert.

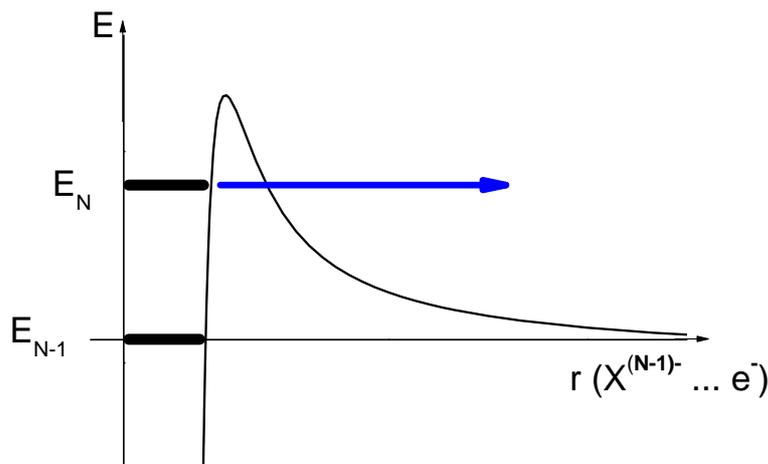


Abbildung 22: Skizzierung eines Tunnelvorgangs durch die repulsive Coulombbarriere im Falle eines metastabilen Multianions. E_N steht für die Energie des Teilchens mit N Elektronen, E_{N-1} für die Energie des Teilchens mit $(N-1)$ Elektronen mit dem abgelösten Elektron in unendlichem Abstand. r entspricht dem Abstand des auslaufenden Elektrons e^- zum verbleibenden Multianion $X^{(N-1)-}$.

3.2.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) geht auf den photoelektrischen Effekt zurück, wie er 1905 von Einstein für Metalloberflächen beschrieben wurde [131]. Nach Einstrahlung von Photonen geeigneter Wellenlänge in ein Molekül(ion) lassen sich ebenfalls Elektronen ablösen (engl.: *electron detachment*). Die kinetische Energie E_{kin} der so entstandenen freien Elektronen setzt sich zusammen aus der Anregungsenergie $h\nu$ und ihrer Bindungsenergie EBE .

$$E_{kin} = h\nu - EBE \quad (27)$$

Über die Messung der kinetischen Energie der abgelösten Elektronen lassen sich Ionisierungsenergien von Molekülen bestimmen. Zusätzlich können die Energien elektronisch angeregter Endzustände (in der Struktur des Ausgangszustands) gemessen werden. Um die elektronische Struktur der Valenzelektronen von Ionen zu untersuchen, wird in der Regel Licht im sichtbaren bis ultravioletten Bereich eingesetzt.

Bei der quantenmechanischen Beschreibung lassen sich die Ionisierungsenergien in ein-

fachster Näherung über *Koopmans' Theorem* abschätzen. Hierbei ergibt sich die Ionisierungsenergie $IP(n)$ aus der negativen Orbitalenergie ε_n des n -ten abgelösten Elektrons.

$$IP(n) = {}^N E_0 - ({}^{N-1}) E_n = -\varepsilon_n \quad (28)$$

${}^N E_0$ entspricht der Grundzustandsenergie eines N -Elektronen-Moleküls, $({}^{N-1}) E_n$ der Energie des um das n -te Elektron verringerten Moleküls, wobei die zugrunde liegenden Einteilchen-Wellenfunktionen als identisch angenommen werden.

Nicht berücksichtigt bleiben hierbei Korrelations- und relativistische Effekte und die Relaxation der elektronischen Struktur des zurückgelassenen Neutralteilchens (beziehungsweise Ions). Diese Näherung wird deshalb auch häufig als „*frozen orbital approximation*“ bezeichnet. Aufgrund von Fehlerkompensationen liefert die Anwendung des Theorems von Koopmans dennoch oft sehr gute Ergebnisse.

Eine ausführlichere Formulierung liegt in der Beschreibung der elektronischen Struktur vor und nach Ablösen des Elektrons. Hier wird davon ausgegangen, dass sich das Elektron sehr schnell vom System (hier Monoanion oder neutrales Molekül) löst und anschließend nicht mehr damit wechselwirkt. Der elektronische Zustand des Neutralteilchens beziehungsweise des Kations relaxiert, die Kerne können jedoch innerhalb dieser Zeitskala nicht folgen. Die Übergänge erfolgen vertikal im Sinne des Franck-Condon-Prinzips und können für einfach negativ geladene Ausgangszustände in unterschiedlich hoch schwingungsangeregte Zustände des Neutralteilchens münden, im Falle von neutralen Molekülen in die entsprechenden Zustände des Kations. Die Separation des Verhaltens der Kerne und der Elektronen ermöglicht eine ebenfalls separierte Beschreibung der relativen Intensitäten eines vibronischen Übergangs, wie Gleichung 29 verdeutlicht.

$$I(v', f \leftarrow v, i) \propto |\langle \Psi_{f,v'} | \hat{\mu} | \Psi_{i,v} \rangle|^2 = \underbrace{|\langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle|^2}_{\mu_{f,i}} \times \underbrace{|\langle \phi_{v'}^f | \phi_v^i \rangle|^2}_{F_{v',v}^{f,i}} \quad (29)$$

Die Intensität eines vibronischen Übergangs $I(v', f \leftarrow v, i)$ ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $\hat{\mu}$. Dieses lässt sich in das elektronische Übergangsdipolmoment $\mu_{f,i}$ und den Franck-Condon-Faktor des dazugehörigen Schwingungs-

übergangs $F_{v',v}^{f,i}$ separieren. Hier stehen i und f für die elektronischen, v und v' für die vibronischen Ausgangs- beziehungsweise Endzustände. Ψ sind die Gesamtwellenfunktionen, ψ die elektronischen und ϕ die entsprechenden Schwingungs-Wellenfunktionen.

Sind die Gleichgewichtsstruktur des Anions und des Neutralteilchens nahezu identisch, erfolgt der intensivste Übergang ohne Änderung der Schwingungsquantenzahl. Unterscheiden sich die Strukturen des Anions und des Neutralteilchens, so kann der Übergang auch unter Schwingungs-An- oder Abregung erfolgen. Liegt ein Übergang aus einem schwingungsangeregten Zustand des Anions unter Verringerung der kinetischen Energie der Kerne vor, so spricht man von sogenannten *hot bands*. Nur wenn sich die Schwingungsquantenzahl im intensivsten Übergang nicht ändert, entspricht die gemessene vertikale Detachment-Energie (VDE) der adiabatischen Elektronenaffinität (AEA) des entsprechenden Zustands. Die spektrale Breite der Einhüllenden eines vibronischen Übergangs kann als Maß dafür gesehen werden, wie stark sich die Struktur des Endzustands von der des ursprünglichen Moleküls unterscheidet. Erfolgt der Übergang in einen dissoziativen Zustand, resultiert ein stark verbreitertes Photoelektronenspektrum, wobei keine diskrete Schwingungsstruktur beobachtbar ist.

3.2.3 Photoelektronenspektroskopie an Multianionen

Bei der Photoelektronenspektroskopie an mehrfach geladenen Anionen müssen die auslaufenden Elektronen die repulsive Coulombbarriere (RCB) überwinden (siehe Abbildung 22) oder durch Tunneln durchqueren. Durch Aufzeichnen von Photoelektronenspektren bei zunehmender Anregungs- beziehungsweise Detachment-Energie, wie es zum Beispiel mit einem durchstimmbaren Laser möglich ist, lässt sich diese Coulombbarriere abtasten und eventuelle Tunnelprozesse lassen sich untersuchen. Hierbei ist zu beachten, dass alle elektronischen Zustände des Multianions prinzipiell eine eigene RCB aufweisen, die sich in ihrer Form und Höhe unterscheiden können. Wird ein *stabiles Multianion im Grundzustand* mit zunehmender Photonen-Energie angeregt, so werden die Photoelektronen dann direkt abgelöst, wenn die Photonen-Energie mindestens der Summe aus

Bindungsenergie und Höhe der RCB entspricht. Auch wenn schnelle Tunnelprozesse (mit sehr viel kleineren effektiven Querschnitten) schon bei geringeren Energien vorkommen, ergibt sich ein diskontinuierlicher Sprung in der Photoelektronen-Ausbeute an dieser Schwelle. Da Einsteins Formel $E_{kin} = h\nu - EBE$ weiterhin gilt, lässt sich die Bindungsenergie des abgelösten Elektrons über seine kinetische Energie bestimmen (Gleichung 30). Aus der Differenz der Photonen-Energie, bei der die RCB gerade überschritten wird ($h\nu_{Schwelle}$), und der EBE, ergibt sich die Höhe der RCB (Gleichung 31).

$$EBE = h\nu - E_{kin} \quad (30)$$

$$E(RCB) = EBE - h\nu_{Schwelle} \quad (31)$$

Besonders für in Bezug auf Elektronenverlust *im Grundzustand metastabile Multianionen* besteht zusätzlich die Möglichkeit des effizienten Tunnelns durch die RCB (siehe Abbildung 23). Die Photoelektronenspektren werden bereits unterhalb der Schwelle zum direkten Detachment über die RCB messbare Tunnelelektronen-Signaturen aufweisen. Die Intensität dieser Beiträge wird über die Tunnelwahrscheinlichkeit bestimmt⁸. Diese hängt exponentiell von der energetischen Höhe sowie der Breite der RCB ab, so dass der Tunnelprozess umso effektiver ist, je dichter sich der angeregte Detachment-Zustand an der Spitze der RCB befindet. In Photoelektronenspektren des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ von Wang *et al.* [34, 35] wurde neben einem Zwei-Photonen-Prozess zur direkten Elektronen-Ablösung über die RCB hinweg auch ein Elektronenverlust durch Tunneln durch die RCB hindurch nach resonanter elektronischer Ein-Photonen-Anregung postuliert. Im Falle des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wurde mittels Kurzzeit-PES direkt gezeigt [42, 132], dass bei einer Anregungswellenlänge von 775 nm ein elektronisch angeregter Zustand besetzt wird, der anschließend aufgrund seiner ausreichend hohen Lebensdauer über Elektronenverlust durch Tunneln durch die RCB hindurch relaxiert. Im Vergleich zum spontanen Elektronenverlust aus dem Grundzustand der Moleküle $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und

⁸Die Intensität wird genau genommen über die aus der Tunnelwahrscheinlichkeit resultierende Ausbeute an Elektronen, die in dem zur Verfügung stehenden Zeitfenster emittiert werden, bestimmt.

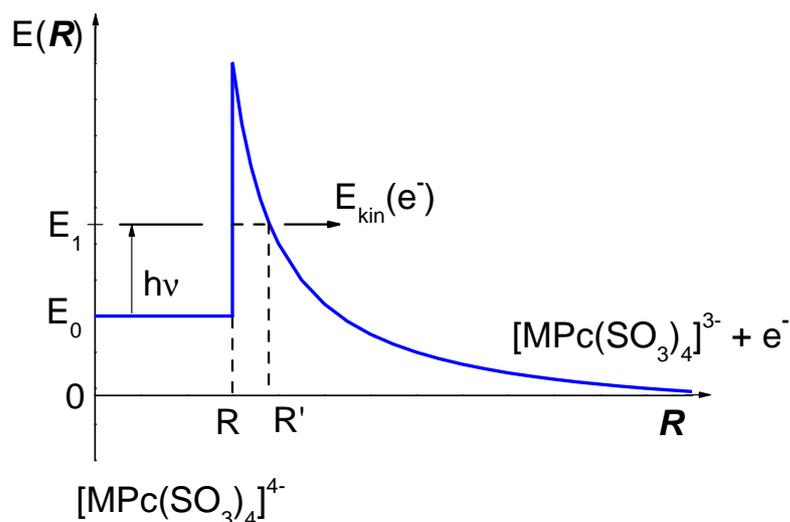


Abbildung 23: Schematische Darstellung des resonanten Tunnelvorgangs durch die repulsive Coulombbarriere im Falle eines metastabilen Multianions $[\text{MPC}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach Photonenanregung. Hier steht E_0 für die Grundzustandsenergie des $[\text{MPC}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, E_1 für die Energie eines elektronisch angeregten Zustands. $h\nu$ entspricht der Photonen-Energie, $E_{\text{kin}}(e^-)$ der kinetischen Energie des auslaufenden Elektrons. $R-R'$ entspricht der Breite der repulsiven Coulombbarriere bei der Energie E . \mathbf{R} ist die Trajektorie, entlang der das Elektron das Multianion verlässt. Zur Vereinfachung wurde angenommen, dass die Zustände E_0 und E_1 mit der gleichen Tunnelbarriere assoziiert sind.

$[\text{NiPC}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ [127] erhöht sich dabei die Tunnelrate um mehr als 14 Größenordnungen [132]. Inwieweit sich solch eine Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit durch resonante elektronische Anregung verallgemeinern lässt, ist Gegenstand dieser Arbeit. Neben einer elektronischen Anregung kann auch eine Schwingungsanregung der Multianionen den Elektronenverlust durch Tunneln beeinflussen. Bei einer Studie des metastabilen Zerfalls von $\text{PtCl}_x\text{Br}_{4-x}^{2-}$ ($x = 0 \dots 4$) in einer Penning-Falle [133, 134] wurde beobachtet, dass die Tunnelrate des spontanen Elektronenverlusts von PtCl_4^{2-} stark von der Schwingungsanregung des Teilchens abhängt. Der Grund dafür ist, dass sich die Gleichgewichts-Struktur des Dianions stark von der Struktur des Monoanions unterscheidet und sich damit die vertikale Detachment-Energie stark mit der Schwingungsbewegung verändert.

Die repulsive Coulombbarriere wird anhand quantenmechanischer Betrachtungen als

räumlich anisotrop und nicht-lokal beschrieben und hängt zusätzlich sowohl vom Anfangs- als auch vom Endzustand des Übergangs ab [129, 130]. Mit der heute zur Verfügung stehenden Rechenleistung ist weder eine exakte Berechnung der tatsächlichen Form der RCB noch die Berechnung der Eigenschaften des Grundzustands oder der angeregter Zustände für ein elektronisch metastabiles Molekül von der Größe der Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen durchführbar.

3.3 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 24 ist der experimentelle Aufbau der Apparatur wiedergegeben. Im Rahmen dieser Arbeit soll nur auf die Grundzüge des experimentellen Aufbaus eingegangen werden, die Details wurden bereits an anderer Stelle vorgestellt [41, 42, 135]. Im Wesentlichen besteht die Apparatur aus Ionenquelle, einem Flugzeitmassenselektor sowie einem senkrecht dazu stehenden Photoelektronenspektrometer. Die Ionen werden in einer Elektrospray-Ionisierungsquelle erzeugt und über einen Ionentrichter in einen Hexapol zur Zwischenspeicherung geführt. Die gepulste Extraktion erfolgt in die Beschleunigungsregion eines Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers, senkrecht zur Abzugsrichtung. Nach der Beschleunigung in die feldfreie Flugstrecke passieren die Ionen das Reflektron, bevor sie auf einem Mikrokanalplatten-Detektor nachgewiesen werden. Die Einstrahlung eines gepulsten Lasers im Bereich der Beschleunigungsregion beziehungsweise auf der Driftstrecke des Reflektron-Flugzeitmassenspektrometers (nach der Massenselektion) erlaubt die Messung von sowohl Photodepletion- als auch Photoelektronenspektren. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die apparativen Gemeinsamkeiten der beiden Experimente erläutert. Anschließend wird auf die Unterschiede der beiden Messverfahren eingegangen.

3.3.1 Elektrospray-Ionisierungsquelle und Ionenführung

Das Prinzip der Elektrospray-Ionisierung (ESI) geht auf Arbeiten von Dole zurück [136], in der Makromoleküle mit definiertem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis mittels Elektrospray-Ionisierung in der Gasphase erzeugt und anschließend mittels eines Faraday-Käfigs nachgewiesen wurden. Im Jahre 1984 haben Fenn *et al.* [137] die Elektrospray-Ionisierung aufgegriffen, um instabile Anionen (zum Beispiel Tetracyanoquinodimethan, oder Mononatriumglutamat) in der Gasphase massenspektrometrisch zu untersuchen.

Zur Darstellung der $[\text{MPC}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{H}_2$) wurde eine gesättigte wässrige Lösung der Natrium-Salze der verschiedenen Phthalocyanin-Moleküle im Verhältnis 1:9 mit Methanol versetzt und hieraus in der Elektrospray-Ionisierungsquelle (ESI-Quelle)

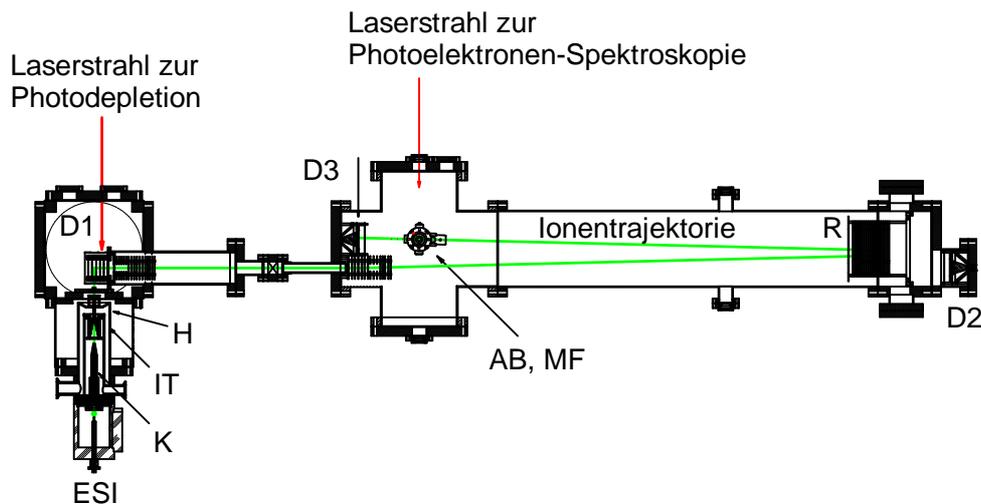


Abbildung 24: Aufbau der Apparatur (ESI: Elektrospray-Ionisierungsquelle, K: Kapillare, IT: Ionen-Trichter, H: Hexapol, Dn: Detektoren, AB: Abbremsoptik, MF: magnetische Flasche, senkrecht zur Blattebene, R: Reflektron).

bei Raumtemperatur gesprüht. Als Zerstäubungsgas wurde N_2 (Linde, Reinheit 4.6) eingesetzt. Der Vorschub der Lösung erfolgte über eine Spritzenpumpe (TSE, Modell Nr. 540100) bei einer Flussrate von $200 \mu\text{l/h}$. Die ESI-Quelle entspricht einer modifizierten kommerziell erhältlichen Elektrospray-Ionisierungsquelle von Analytica of Branford (Modell Nr. 104169). Die Edelstahl-Sprühkapillare befindet sich auf gleicher Achse wie die Desolvatationskapillare. Im Gegensatz zum ursprünglichen, kommerziellen Aufbau erfolgt der Transfer nicht mehr über eine Glaskapillare, die an den Enden metallbeschichtet ist, sondern über eine Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von $0,5 \text{ mm}$. Sie ist in einen Kupferblock eingebettet, der sich zwischen Raumtemperatur und 200°C thermostatisieren lässt. Nach Verlassen der Edelstahlkapillare gelangen die Ionen über einen Radiofrequenz (RF)-Ionenrichter zur Zwischenspeicherung in einen elektrostatischen Hexapol. Der RF-Ionenrichter besteht aus dicht hintereinander angebrachten Elektroden, an denen eine abwechselnd um eine Phasendifferenz π verschobene RF-Hochspannung anliegt, welche die Ionen entlang des Trichters führt. Eine zusätzlich zwischen den Ein- und Ausgang des Trichters angelegte Potentialdifferenz beschleunigt

die Ionen dabei durch die im Durchmesser immer enger werdenden Elektroden hin zum Hexapol. Für eine ausführlichere Diskussion der Funktionsweise des RF-Ionentrichters sei auf die Arbeit von O.T. Ehrler [42] verwiesen.

Im Hexapol, an den ebenfalls eine RF-Spannung angelegt wird [135], wird der bis dahin kontinuierliche Ionenstrom für einige 10 ms zwischengespeichert. Daraufhin wird der Speicher durch Anlegen eines Spannungspulses geleert, das heisst der ursprünglich kontinuierliche Ionenstrom wird in gepulste Pakete hoher Ionenintensität komprimiert. Bei der gepulsten Extraktion wird die Endplatte des Hexapols geerdet und der über eine Einzellinse fokussierte Molekularstrahl gelangt in die Beschleunigungsregion des Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometers.

3.3.2 Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer

Es wurde ein Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (ReTOF-MS) (Fa. R. M. Jordan) mit Massenselektor, modifizierter Beschleunigungsregion und Linseneinheit eingesetzt. Der Massenselektor kam im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Einsatz, da die Ionen bereits durch die Einstellung der Verzögerungszeit zwischen Hexapol-Abzugspuls und Beschleunigungsspannungspuls ausreichend massenselektiert waren.

Die Beschleunigungsregion besteht aus fünf Elektroden (analog zu dem Aufbau in Abschnitt 2.4.3) und lässt sich sowohl im Photodepletion- als auch im Wiley-McLaren-Modus betreiben. Im Anschluss an die Beschleunigungselektroden ist das Linsen- und Ablensystem angebracht. Es besteht aus je einem Paar Ablenkplatten für horizontale und vertikale Ablenkung und einer elektrostatischen Linse, welche den Ionenstrahl fokussiert. Die Beschleunigungskammer ist von der Reflektronkammer über ein Plattenventil getrennt, so dass beide Kammern unabhängig voneinander evakuiert werden können. Beim Eintritt in die Reflektronkammer passieren die Ionen erneut eine Linsen- und Ablenkeinheit, bevor sie nach feldfreier Flugstrecke das Reflektron passieren. Bei der Photodepletionspektroskopie werden die Ionen anschließend am MCP-Detektor aufgezeichnet (D3, Abbildung 24). Im Falle der Photoelektronen-Spektroskopie werden die Ionen nach

Passieren des Reflektrons durch eine gepulste Spannung vor dem Detachment-Gebiet des Photoelektronenspektrometers abgebremst, bevor sie im unteren Bereich der magnetischen Flasche senkrecht zu ihrer Flugrichtung mit dem Photodetachment-Laser bestrahlt werden. Die durch den Laser abgelösten Elektronen werden durch die magnetische Flasche zum Elektronendetektor (MCP) geführt und anhand ihrer Flugzeit analysiert.

3.3.3 Photodepletionmessungen

Der Aufbau der Beschleunigungsregion entspricht dem für die Photodepletionmessungen an kationischen Goldclustern (siehe Abschnitt 2.4) [37]. Der Depletionlaserstrahl tritt im Bereich des Ortsfokus der ersten Beschleunigungsstufe senkrecht zum Molekularstrahl ein. Über eine Nachbeschleunigung gelangen die Ionen über ein Reflekttron auf einen Mikrokanalplatten-(MCP-)Detektor. Typische Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich von 4 kV. Das analoge Signal des MCP-Detektors wird zur Schuss-zu-Schuss-Referenz direkt mit zwei digitalen Speicheroszilloskopen gemessen (LeCroy, 9350A, 9350C, 500 MHz). Pro Wellenlänge werden abwechselnd 1000 Messungen mit, sowie 1000 Messungen ohne Einstrahlen des Depletionlasers aufgenommen, um eine eventuelle Signalabnahme zum Beispiel durch spontanen Elektronenverlust auszuschließen.

Optischer Aufbau Zur Photodepletionspektroskopie an $[\text{MPC}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{H}_2$) wird, wie bereits im Fall der Messungen an kationischen Goldclustern, ein mit der dritten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers (Continuum Powerlite 8030) gepumpter, breitbandiger optisch parametrischer Oszillator (OPO, Continuum Panther) mit einem Wellenlängenbereich von 420 nm bis 690 nm eingesetzt (vergleiche Abschnitt 2.4.4). In Abbildung 25 ist der Strahlengang des Photodepletion-Laserstrahls abgebildet.

Das Strahlprofil des eingesetzten Lasers ist stark divergent, weshalb der Laserstrahl über einige Blenden und Linsen geführt wird. Der orthogonal zur Apparatur verlaufende Laserstrahl wird über ein Quarzprisma umgelenkt und über ein Periskop auf die

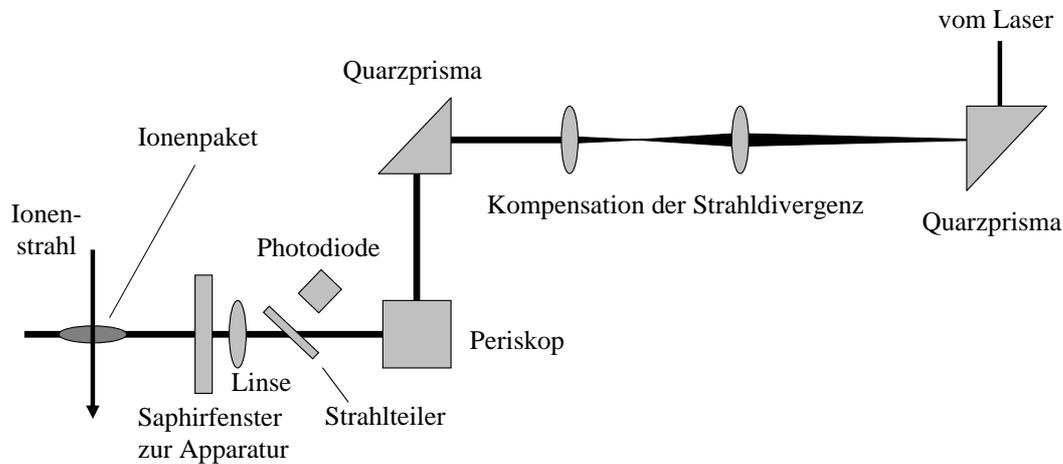


Abbildung 25: Verlauf des Photodepletionlaserstrahls.

Höhe der Apparatur gebracht. Um eine möglichst hohe Photonenflächendichte am Kreuzungspunkt zwischen Laser- und Ionenstrahl zu erhalten, wird der Laserstrahl über eine Linse schwach durch ein Saphirfenster in die Apparatur fokussiert. Der Durchmesser des Strahlprofils am Kreuzungspunkt von Ionen- und Laserstrahl liegt bei 2 mm.

Zur Messung der Lichtintensität ist zwischen dem Periskop und der Linse eine Quarzscheibe eingebracht. Der von ihr ausgekoppelte kleine Teil des Strahls (5 % - 7 %) wird auf eine schnelle Photodiode gelenkt, über die gleichzeitig der genaue Zeitpunkt des Laserpulses bestimmt wird. Der induzierte Spannungsabfall an der Photodiode wird über ein Oszilloskop ausgelesen. Neben dieser Leistungsmessung wird nach jeder Messung die gesamte Energie des Laserpulses im gemessenen Photonen-Energie-Bereich in Abständen von 10 nm mit einem kalibrierten pyroelektrischen Detektor (PM150 und PowerMax5100, Molectron) zwischen Linse und Saphirfenster gemessen, um die Energie des ausgekoppelten Anteils zu bestimmen.

Um die Abhängigkeit der Photodepletion-Prozesse von der Laserleistung zu bestimmen, wurde die Pump-Leistung des OPO über den eingebauten Abschwächer (Polari-

sator plus $\lambda/2$ -Platte) verringert. Die resultierende transmittierte Licht-Intensität lässt sich somit kontinuierlich variieren. Der Einsatz des Abschwächers verändert den Strahlengang nicht und wird ohnehin im regulären Betrieb benötigt, um eine Beschädigung des BBO-Kristalls durch überhöhte Pumpleistung des Nd:YAG-Lasers zu vermeiden.

Zeitlicher Ablauf des Experiments Die zeitliche Steuerung des Experiments erfolgt über vier Pulsgeneratoren (DG535, Fa. Stanford Research Systems und 9100, Fa. EG&G). Eine typische zeitliche Abfolge ist in Abbildung 26 am Beispiel der Photodepletion von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ gezeigt. Die experimentelle Zeitskala beginnt damit, dass ein Spannungspuls zur Ionenextraktion an die Endplatte des Hexapols angelegt wird. $9,7 \mu\text{s}$ danach werden die Ionen an den Beschleunigungsplatten des Reflektron-Massenspektrometers gepulst beschleunigt und die Signalaufzeichnung mittels Speicheroszilloskopen beginnt. Der Photodepletionlaser wird bei der Messung jedes zweiten Massenspektrums $1,78 \mu\text{s}$ nach Beschleunigung der Ionen eingestrahlt. Nach einer Flugzeit von insgesamt $67,8 \mu\text{s}$ erreicht das $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Ion den Detektor. Das Experiment wird mit einer Wiederholrate von 60 Hz durchgeführt.

Messung In dieser Arbeit wurde zur Parametrisierung des Ionenzerfalls nach optischer Anregung die *Depletion*-Spektroskopie eingesetzt. Dabei wird die Signalabnahme des Mutterions betrachtet, im Gegensatz zur *Action*-Spektroskopie, bei der die durch verschiedene Zerfallsprozesse entstehenden Ionensignale mit zum Mutterion unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen ausgewertet werden. Um eine Signalabnahme ohne Einwirkung des Lasers bei der Auswertung der Photodepletionquerschnitte auszuschließen, wird der Depletionlaser nur bei jeder zweiten Aufzeichnung eines Massenspektrums eingestrahlt. Jedes Massenspektrum (mit und ohne Einstrahlen des Depletionlasers) entspricht einer Addition von 1000 Einzelmessungen. Die Wellenlänge des Depletionlasers wurde in Intervallen von 2 nm durchgestimmt. Um die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Spektren zu überprüfen und um das Verhältnis zwischen Ionensignal

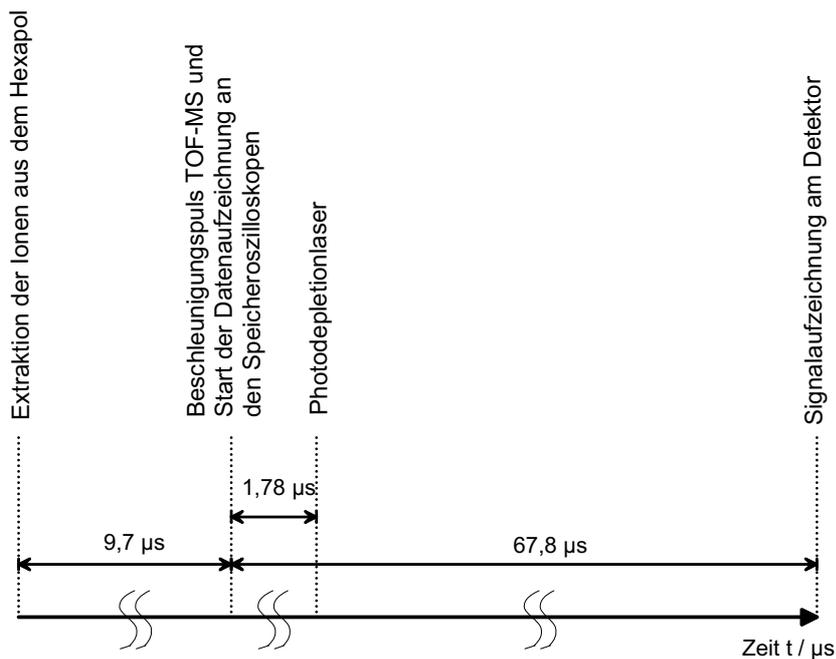


Abbildung 26: Zeitlicher Ablauf des Photodepletion-Experiments am Beispiel von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$.

und statistischem Rauschen zu verbessern, wurden an verschiedenen Tagen mehrere Spektren aufgenommen.

3.3.4 Photoelektronenspektroskopie

Für die Photoelektronenspektroskopie wurde die Beschleunigungsregion des Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometers im Wiley-McLaren-Aufbau betrieben (siehe Abbildung 27). Hier wird die erste, geringere Beschleunigungsstufe zwischen Elektrode 1 und 2 angelegt, die Hauptbeschleunigung erfolgt zwischen Elektrode 2 und 3. Die Elektroden 3, 4 und 5 sind in diesem Fall geerdet. Typische Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich von 1 kV. Größere Werte würden dazu führen, dass das Ionenpaket nach dem Abbremspuls räumlich zu stark ausgedehnt wäre. Neben einer geringeren Ionenkonzentration im Nachweisvolumen würde die Energieauflösung des Photoelektronenspektrometers durch die größere Geschwindigkeitsverteilung der Ionen und somit der abgelösten

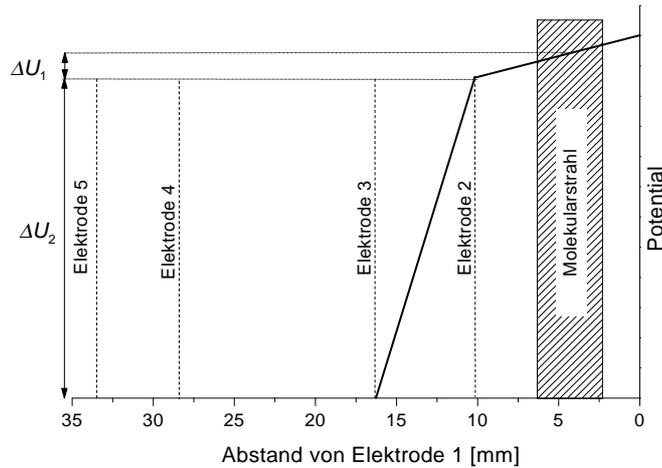


Abbildung 27: Beschaltung der Beschleunigungsregion im Wiley-McLaren-Modus.

Elektronen herabgesetzt werden.

Nach Passieren des Reflektors werden die Ionen in der Abbremsregion (siehe Abbildung 24, AB und Abbildung 28) auf etwa 50 eV abgebremst. Die Abbremsoptik besteht aus zwei ineinander gelagerten Edelstahlrohren, die in die abgeschirmte Detachment-Region so übergehen, dass die Ionen eine räumliche Fokussierung erfahren. Das äußere Rohr dient zur Abschirmung, das innere Rohr ist mit zwei Nickelnetzen versehen, um einen feldfreien Raum zu erzeugen. Um die Ionen abzubremsen, wird, sobald sich das Ionenpaket innerhalb der beiden Nickelnetze befindet, über einen Zeitraum von etwa 1 μs eine Spannung von etwa 1 kV an den inneren Zylinder angelegt. Anschließend wird das innere Rohr wieder auf Erdpotential gelegt. Durch die Linsenwirkung der Felddurchgriffe in das Detachmentgebiet gelangen die Ionen fokussiert und abgebremst in die Detachment-Region. Die richtige Wahl der Abbremsspannung und -dauer reduziert die Breite dE_e der Photoelektronen-Signale deutlich, welche proportional zur Wurzel der verbleibenden kinetischen Energie der Ionen E_{Ion} skaliert [138]:

$$dE_e = m_e v_e dv_e = 2\sqrt{2m_e E_e} \sqrt{2\frac{E_{Ion}}{m_{Ion}}} = 4\sqrt{\frac{m_e}{m_{Ion}}} E_e E_{Ion} \quad (32)$$

Hier stehen m_e und m_{Ion} für die Masse des Elektrons beziehungsweise Ions, v_e entspricht

der Geschwindigkeit des Elektrons, E_e und E_{Ion} bezeichnen die kinetische Energie der Elektronen sowie der Ionen.

Etwa $1 \mu\text{s}$ nach dem Abbremsen trifft der Detachment-Laserstrahl senkrecht auf den Ionenstrahl. Die dabei abgelösten Elektronen werden innerhalb der magnetischen Flasche ähnlich wie in einem Flugzeit-Massenspektrometer anhand ihrer Flugzeit analysiert und mittels eines MCP-Detektors aufgezeichnet.

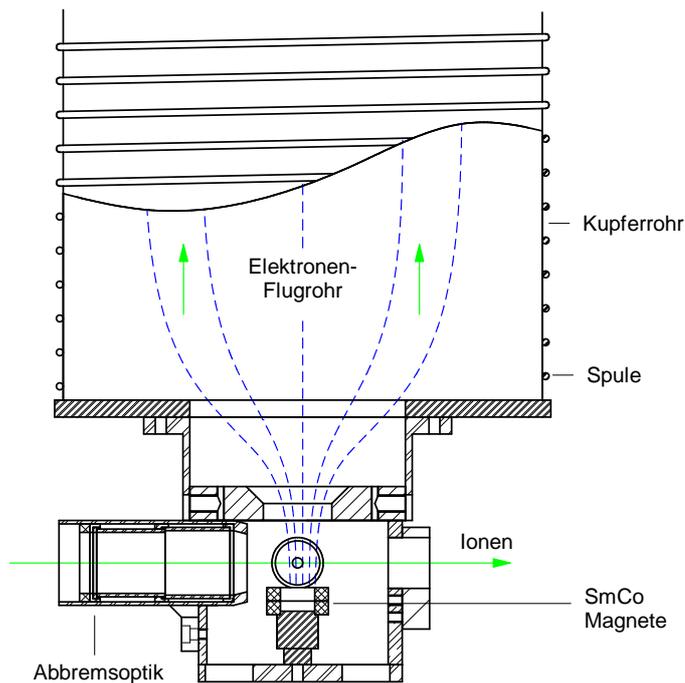


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Abbremsregion und der magnetischen Flasche. Die gestrichelten Linien deuten die Feldlinien der magnetischen Flasche an. Graphik entnommen aus [41].

Die magnetische Flasche Die magnetische Flasche entspricht einem modifizierten Aufbau nach Kruit und Read [41, 138–141] und bietet gegenüber herkömmlichen Photoelektronenspektrometern den Vorteil, dass alle abgelösten Elektronen, unabhängig von ihrer Emissionsrichtung, nachgewiesen werden können. Ein inhomogenes Magnetfeld zwingt Elektronen, die in zum Detektor entgegengesetzter Richtung emittiert werden,

zur Richtungsänderung. Dazu werden die Ionen kurz oberhalb des Bereichs höchster Feldstärke mit dem Laserstrahl bestrahlt. Elektronen, die in den dem Elektronendetektor entgegengesetzten Halbraum emittiert werden, werden durch das ansteigende Magnetfeld abgebremst und schließlich in Richtung des Detektors beschleunigt. Dadurch gelingt es, 100 % der abgelösten Elektronen zu detektieren. Elektronen, die in Richtung des Photoelektronenspektrometers emittiert werden, werden zunächst in Richtung der Spektrometerachse parallelisiert, bevor sie über die Driftstrecke zum Detektor gelangen. Diese zwei Prozesse reduzieren die Auflösung des Photoelektronenspektrometers im Vergleich zur Dopplerverbreiterung durch die Geschwindigkeit der Ionen nur geringfügig ($\Delta E/E \approx 2\%$) [138, 140, 142]. Das inhomogene Magnetfeld im Kreuzungsbereich zwischen Laser- und Molekularstrahl geht in ein homogenes über, dessen Magnetfeldlinien die gesamte magnetische Flasche bis hin zum Detektor parallel durchziehen. Die Elektronen werden mittels des MCP-Detektors nachgewiesen. Das analoge Signal wird über einen Vorverstärker (VT120, Fa. EG&G) geleitet und in Abhängigkeit der Flugzeit digitalisiert. Die Signalverarbeitung erfolgt über einen Vielkanalzähler (MCS, 7886, Fa. FAST Comtec) mit einer gebündelten Kanalbreite von 8 ns.

Kalibrierung In der Photoelektronenspektroskopie interessiert die kinetische Energie E_{kin} der abgelösten Elektronen der Masse m_e , die über ihre unterschiedliche Flugzeit t auf der Strecke l nachgewiesen wird. Hierfür gilt folgender Zusammenhang.

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e \frac{l^2}{t^2} \quad (33)$$

Um einige systematische Fehler zu minimieren, wird Gleichung 33 erweitert:

$$E = \frac{A}{(t - t_0)^2} + E_0 \quad (34)$$

Zu systematischen experimentellen Fehlern zählt zum Beispiel eine eventuelle Potentialdifferenz zwischen Detachment-Gebiet und Detektor, wie sie durch Aufladungseffekte entstehen kann. Sie wird durch E_0 in Gleichung 34 berücksichtigt. Zusätzlich können

Fehler durch eine Zeitverzögerung zwischen Beginn der Datenaufnahme am Multikanalzähler und tatsächlichem Eintreffen des Laserstrahls auf den Molekularstrahl über t_0 kompensiert werden. Um die tatsächliche Länge des Photoelektronen-Flugrohrs zu berücksichtigen, beinhaltet die Kalibrierungsformel in Gleichung 34 den Faktor A .

Zur Kalibrierung wurden das Iodid-Anion I^- und das Dianion $[PtBr_4]^{2-}$ herangezogen. In Abbildung 29 sind die jeweiligen untergrundkorrigierten Photoelektronenspektren bei den entsprechenden Wellenlängen in Abhängigkeit der Flugzeit der abgelösten Elektronen dargestellt. Im Falle des I^- lassen sich die zwei Zustände $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ beobachten, die sich aus der Aufspaltung des elektronischen Grundzustands des Iod-Atoms durch Spin-Bahn-Kopplung ergeben. Die jeweiligen Elektronenaffinitäten des Iod-Atoms sowie die Werte für die vertikalen Detachment-Energien (relativ zum Grundzustand von $[PtBr_4]^{2-}$) der Zustände des $[PtBr_4]^-$ sind in Tabelle 4 gegeben. Hieraus ergeben sich typische Werte für die Kalibrierungskonstanten von $A = 7,34 \cdot 10^{-12} \text{ eVs}^{-2}$, $E_0 = 0,38 \text{ eV}$ und $t_0 = 0,26 \cdot 10^{-6} \text{ s}$. Zur Bestimmung der Peakmaxima in den jeweiligen Spektren wurde eine Gaußverteilung an die Peaks angepasst.

Tabelle 4: Adiabatische Elektronenaffinitäten (AEA) der Zustände des Iod-Atoms und vertikale Detachment-Energien (VDE) (relativ zum Grundzustand von $[PtBr_4]^{2-}$) der Zustände des $[PtBr_4]^-$.

Iod	AEA / eV	Referenz	$[PtBr_4]^-$	VDE / eV	Referenz
$^2P_{3/2}$	3,059	[143]	X	-0,1	[35, 36]
$^2P_{1/2}$	4,002	[144]	A	0,1	
			B	0,65	
			C	1,15	
			D	1,4	
			E	1,9	
			F	2,08	

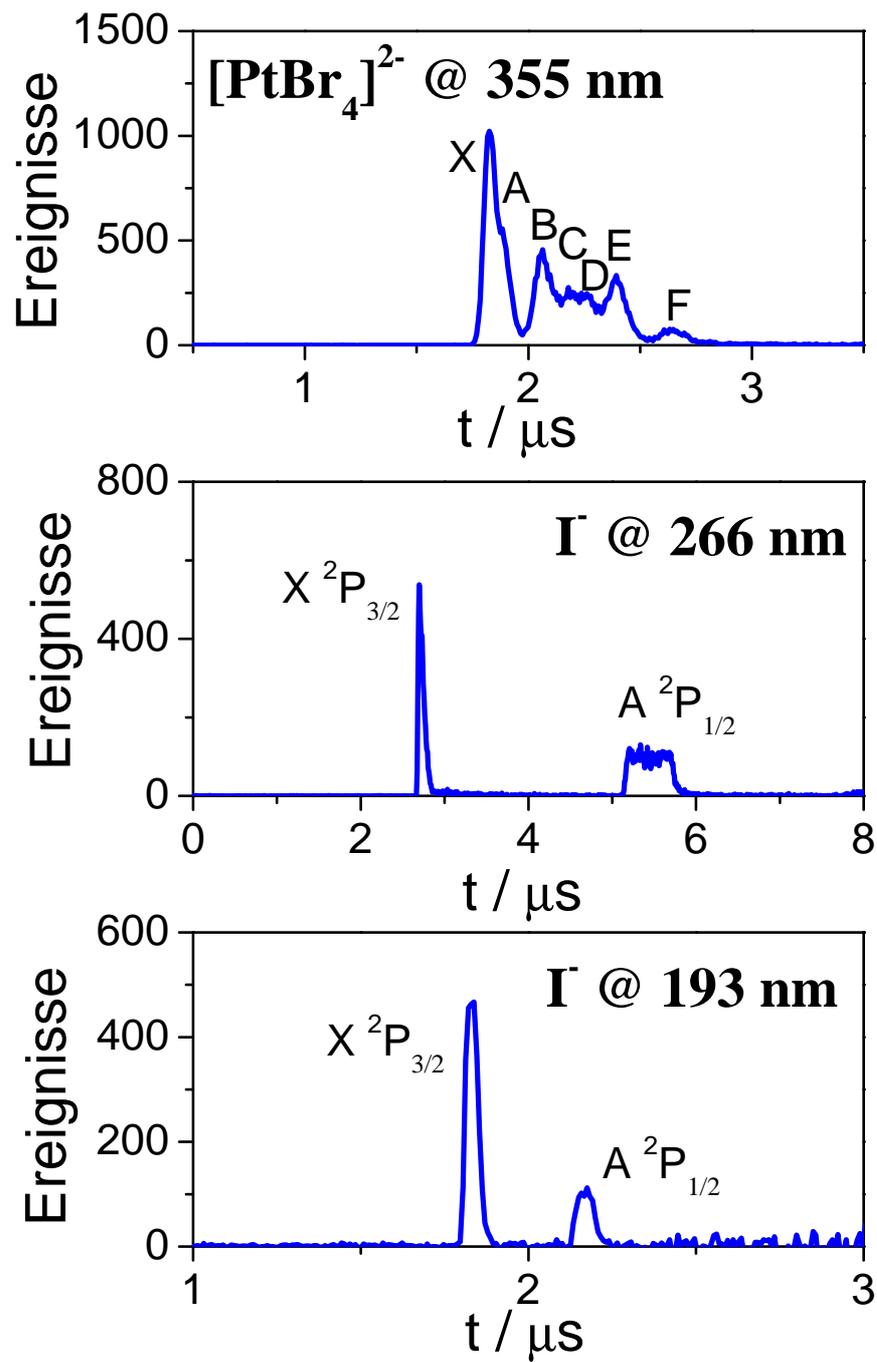


Abbildung 29: Photoelektronenspektren von [PtBr₄]²⁻ bei 355 nm und von I⁻ bei 266 nm und 193 nm zur Kalibrierung. Aufgetragen sind die Anzahl der nachgewiesenen Elektronen gegen deren Flugzeit.

Messung Pro Photoelektronenspektrum wurden je nach Ionen- und Elektronen-Signalintensität 5 000 bis 300 000 Einzelmessungen aufsummiert. Um eine Untergrundkorrektur durchführen zu können, wird abwechselnd ein Spektrum mit und eines ohne Ionen-speicherung im Hexapol aufgezeichnet, so dass im letzteren Falle kaum Ionen im Molekularstrahl vorhanden sind. Der Photodetachment-Laser wird bei jedem Spektrum eingestrahlt, um auch Untergrund-Elektronen, die durch die Ionisierung der Apparatur-Wände oder von Restgas durch Laserstreulicht entstehen, zu erfassen. Die Kalibrierung wird täglich durchgeführt, um leichte Schwankungen in den Gerätekonstanten an unterschiedlichen Messtagen zu berücksichtigen. Um die Reproduzierbarkeit der Daten zu gewährleisten, werden die Messungen an mehreren verschiedenen Tagen wiederholt. Die Spektren werden in der Zeit-Domäne aufgezeichnet, zur Auswertung der Photoelektronenspektren werden sie in die Energie-Domäne transformiert. Um die integrale Intensität zu erhalten, bedarf es einer Jacobi-Transformation der Flugzeitspektren. Für den Zusammenhang der Intensität des Spektrums in der Energie- und in der Zeit-Domäne gilt Gleichung 35, deren Herleitung in Anhang G gegeben ist.

$$I(E) \propto (t - t_0)^3 I(t) \quad (35)$$

Optischer Aufbau Zur Messung der Photoelektronenspektren kamen drei verschiedene Lasersysteme zum Einsatz: (i) ein mit der dritten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers (Continuum Powerlite 8030) gepumpter, breitbandiger optisch parametrischer Oszillator (OPO, Continuum Panther, Pulsbreite 3 ns - 7 ns je nach Wellenlänge, Linienbreite $< 7 \text{ cm}^{-1}$), (ii) ein Nd:YAG-Laser ($\lambda = 266 \text{ nm}, 355 \text{ nm}, 532 \text{ nm}$, Quanta-Ray, Spectra Physics, Pulsbreite 1 ns - 4 ns je nach Wellenlänge, Linienbreite $< 1 \text{ cm}^{-1}$) und (iii) ein ArF-Excimer ($\lambda = 193 \text{ nm}$, ATLEX SP 2001, ATL-Lasertechnik, Pulsbreite 2 ns).

Der Verlauf des OPO-Laserstrahls ist in Abbildung 30 dargestellt. Nach Kompensation des Höhenunterschieds zwischen Lasertisch und Apparatur wird der Strahl über einen Klappspiegel und eine Blende (Durchmesser 2 mm) über ein MgF_2 -Fenster in die Apparatur geleitet. Zur Messung von Photoelektronenspektren mit den anderen Lasersy-

stemmen kann der Klappspiegel so umgeklappt werden, dass der Laserstrahl des Nd:YAG-Lasers beziehungsweise des ArF-Excimers ungehindert passieren kann. Der Laserstrahl des ArF-Excimers wird über ein Spiegel- und Blendensystem durch ein MgF₂-Fenster in die Apparatur geleitet. Der Laserstrahl des Nd:YAG-Lasers wird über ein Quarzprisma und eine Blende auf ein Periskop geleitet, um ihn unter Erhalt der Laserpolarisationsrichtung auf die Höhe des Eintrittsfensters der Apparatur zu bringen. Anschließend passiert er mehrere Blenden und einen dielektrischen Spiegel, der für die Wellenlänge des ArF-Excimers reflektierend, für die Wellenlängen der Harmonischen des Nd:YAG jedoch transmittierend ist. Der Eintritt in die Apparatur erfolgt über den gleichen Strahlengang wie bereits die beiden oben genannten Laserstrahlen.

Innerhalb der Apparatur passiert der Laserstrahl eine weitere Blende (Durchmesser 2 mm) und tritt nach orthogonaler Kreuzung mit dem Ionenstrahl über ein weiteres MgF₂-Fenster aus der Apparatur aus. Seine Leistung kann anschließend mit Hilfe eines pyroelektrischen Detektors bestimmt werden.

Zeitlicher Ablauf des Experiments Die zeitliche Steuerung des Experiments erfolgt über vier Pulsgeneratoren (DG535, Fa. Stanford Research Systems und 9100, Fa. EG&G). Eine typische zeitliche Abfolge ist in Abbildung 31 am Beispiel der Aufzeichnung eines Photoelektronenspektrums von [H₂Pc(SO₃)₄]⁴⁻ dargestellt. Die experimentelle Zeitskala beginnt mit der gepulsten Schaltung des Potentials an der Endplatte des Hexapols, um die Ionen zu extrahieren. 9 μs danach werden die Ionen in der Beschleunigungsregion des Flugzeit-Massenspektrometers beschleunigt. Nach einer Flugzeit von 124,8 μs durch das Reflektron hindurch werden die Ionen über die Dauer von 0,9 μs abgebremst. 126,8 μs nach dem Abzugspuls der Beschleunigungsspannung des Flugzeit-Massenspektrometers wird der Photoelektronen-Laser eingestrahlt, er setzt den Startpunkt für die Aufzeichnung der Flugzeit der abgelösten Elektronen. Das Flugzeit-Spektrum der Elektronen wird über einen Zeitraum von 40 μs aufgezeichnet. Das Experiment wird mit einer Wiederholrate von 30 Hz betrieben.

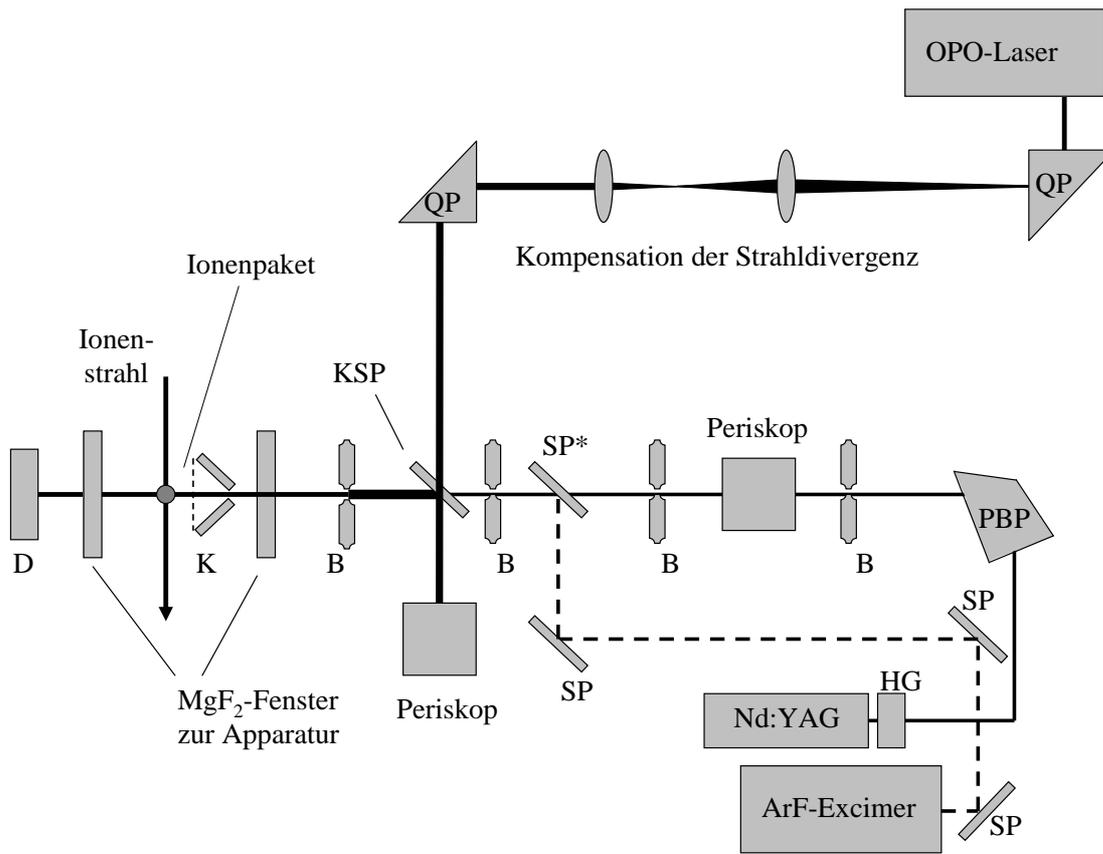


Abbildung 30: Verlauf des Photodetachment-Laserstrahls. QP: Quarzprisma, PBP: Pellin-Broca Prisma, B: Blende, K: Kollimator, SP: Spiegel, KSP: Klappspiegel, D: pyroelektrischer Detektor, SP*: Spiegel, reflektierend für ArF-Laser, transmittierend für Harmonische des Nd:YAG-Lasers, HG: Frequenzvervielfacher.

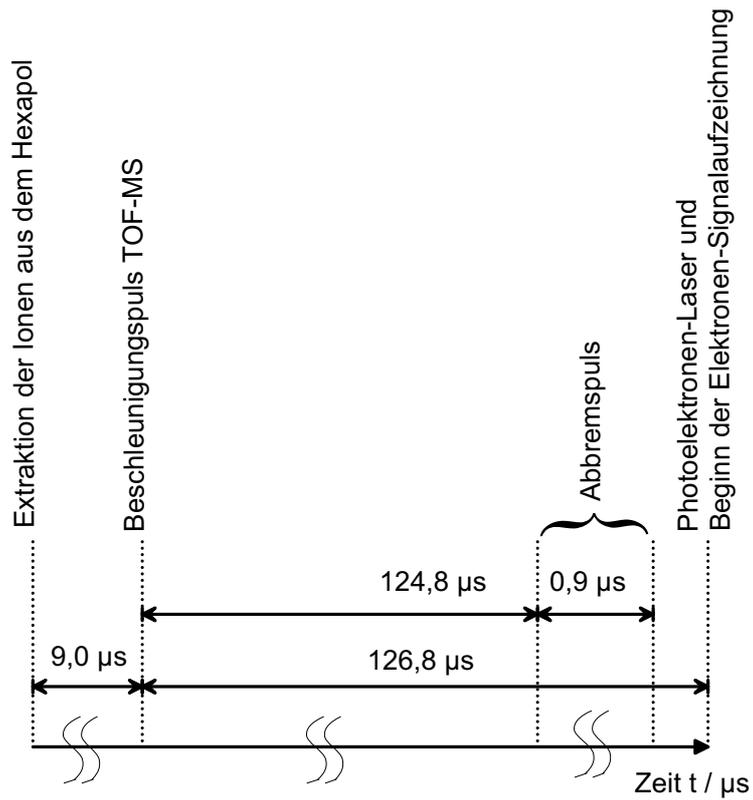


Abbildung 31: Zeitlicher Ablauf des Photoelektronenspektroskopie-Experiments am Beispiel von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$.

3.4 Ergebnisse

Grundsätzlich kann ein Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanion $[\text{Mpc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{H}_2$) auf unterschiedliche Weise mit Photonen der Energie von 2 eV bis 6 eV wechselwirken, dazu zählen Photodissoziation, Photolumineszenz oder Elektronen-Autodetachment via Tunneln durch die repulsive Coulombbarriere (RCB), sowie direkte Elektronen-Ablösung. Einen Überblick bietet Abbildung 32.

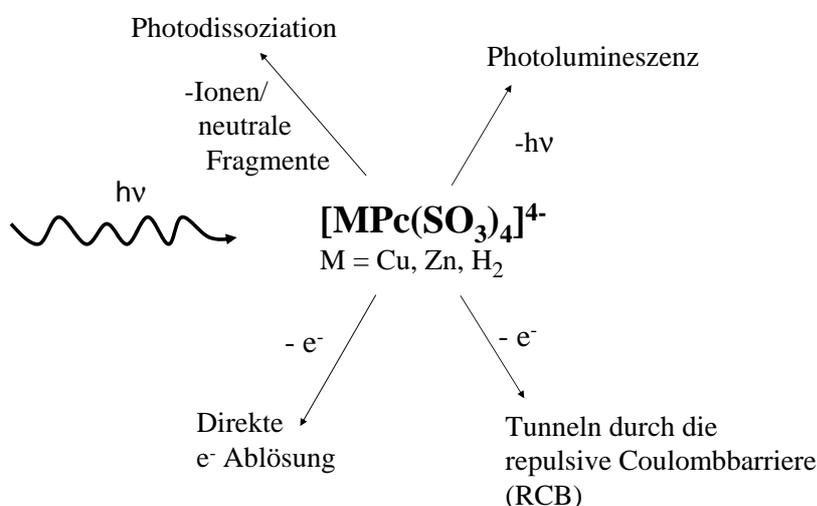


Abbildung 32: Relaxations-Möglichkeiten der in dieser Arbeit untersuchten $[\text{Mpc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Moleküle nach Einstrahlen eines Laserpulses.

Die Untersuchung dieser Relaxations-Möglichkeiten mittels *Photodepletion*- und *Photoelektronen*-Spektroskopie soll dazu beitragen, die elektronische Struktur und die Zerfallsdynamik dieser in der Gasphase isolierten metastabilen, vierfach negativ geladenen Moleküle aufzuklären. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf eine mögliche Elektronen-Emission durch Tunneln durch die repulsive Coulombbarriere hindurch. Hierzu wurden Photoelektronenspektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge aufgezeichnet, um eine eventuelle Verstärkung dieser Elektronen-Emission durch resonante elektronische Anregung zu untersuchen. Um Aufschluss über die elektronischen Absorp-

tionsenergien zu erhalten, wurden ebenfalls Photodepletionspektren aufgezeichnet. Eine Relaxierung über Photolumineszenz kann vernachlässigt werden, wie mittels Femtosekunden-Spektroskopie für $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nachgewiesen wurde [42, 145].

Die experimentellen Ergebnisse sowie deren Diskussion beziehen sich hier explizit auf die Charakterisierung der *in der Gasphase isolierten* vierfach negativ geladenen Ionen. In Lösung spielen Lumineszenz-Prozesse bei der Relaxation der Phthalocyanin-Moleküle eine große Rolle [146], ebenso wie die Bildung von Dimeren und Oligomeren, zum Beispiel durch π -Stapelung, bei dem sich zwei oder mehrere Phthalocyanin-Moleküle so anordnen, dass ihre Pc-Gerüste übereinander gelagert werden (siehe zum Beispiel [147–150]).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Photodepletionspektroskopie an Zink- und Kupfer-Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen, sowie am Tetraanion der freien Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Base $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, ($M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{H}_2$) einzeln vorgestellt (Abschnitte 3.4.1, 3.4.2 und 3.4.3), bevor sie in Abschnitt 3.4.4 vergleichend diskutiert werden. Im Anschluss daran (Abschnitt 3.4.5) wird die Abhängigkeit des Photoelektronenspektrums von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ von der eingestrahlten Photonen-Energie untersucht. Die Ergebnisse zu $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ werden in Abschnitt 3.4.6 diskutiert. In Abschnitt 3.5 werden die Ergebnisse zu den Phthalocyanin-Molekülen zusammengefasst.

3.4.1 Photodepletionspektroskopie an $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$

In Abbildung 33 ist das Photodepletionspektrum von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ im Photonen-Energie-Bereich von 1,80 eV bis 3,02 eV dargestellt. Die im Spektrum aufgetragenen Photodepletionquerschnitte σ_{min} stellen untere Grenzen dar, da der Zerfall des Moleküls nach Einstrahlen des Lasers auf der experimentellen Zeitskala nur unvollständig erfolgt, wie unten gezeigt wird. Das Spektrum ist entsprechend eines Zwei-Photonen-Prozesses ausgewertet. Als Überlappungsgrad wurden je nach Spektralbereich des Lasers und Messtag Werte zwischen 0,3-0,4 (1,8 eV bis 2,5 eV) und 0,3-0,7 (2,5 eV bis 3,0 eV)

eingesetzt, die der maximal erreichten Signalabnahme im jeweiligen Spektralbereich entsprechen⁹. Die Eigenschaften der Übergänge sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

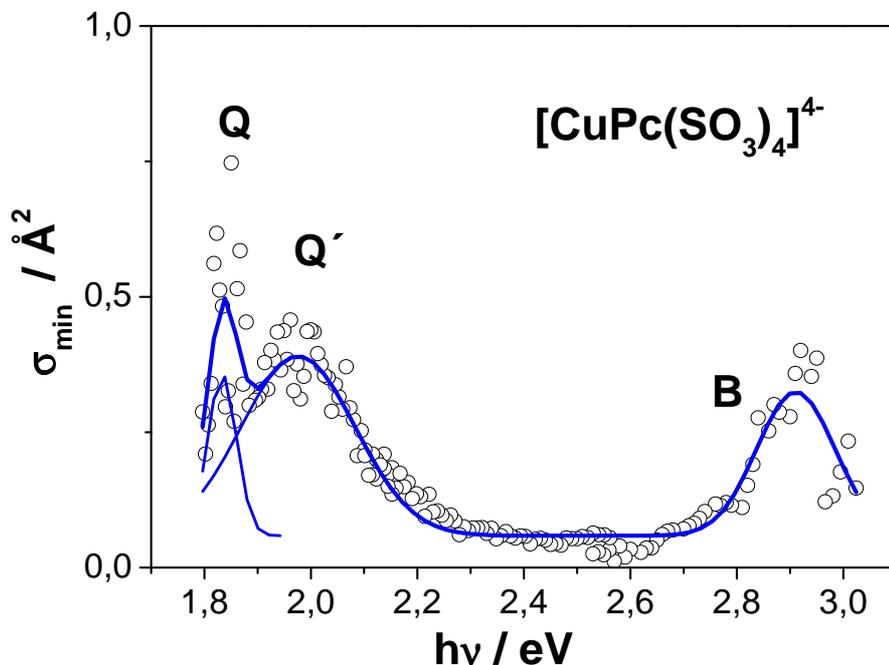


Abbildung 33: Photodepletionspektrum von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Die Kreis-Symbole entsprechen den Messpunkten, die in Schritten von 2 nm aufgenommen wurden. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung mehrerer Gaußfunktionen an die Messpunkte, die einzelnen Gaußkurven sind zusätzlich mit dünnerer Linie eingetragen. Auswertung unter der Annahme eines Zwei-Photonen-Prozesses.

Das Spektrum umfasst drei Banden, die mit Q, Q' und B bezeichnet werden, entsprechend der Bezeichnung der Übergänge im Absorptionsspektrum des neutralen, unsubstituierten CuPc-Dampfes [151]. Die im Spektrum mit B bezeichnete Bande entspricht der niederenergetischen Flanke der eigentlichen B-Bande (*Soret*-Bande) des Moleküls, welche sich (in den Gasphasen-Spektren [151]) weiter in den UV-Bereich ausdehnt.

⁹Bei 2,2 eV und 2,5 eV müssen die im Strahlengang des Lasers montierten dielektrischen Spiegel gewechselt werden, da die Beschichtung nur für einen bestimmten Wellenlängen-Bereich optimiert ist. Die anschließend erforderliche Neujustage des Laserstrahls erfolgt unter Maximierung der Signalabnahme, dennoch kann ein unterschiedlicher Überlappungsfaktor resultieren.

Tabelle 5: Peakpositionen, Photodepletionquerschnitte σ , Halbwertsbreiten (FWHM) und Oszillatorstärken f , ausgewertet unter Anpassung von Gaußfunktionen an die experimentellen Daten, sowie beobachtete Zerfallskanäle für $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$.

Peak	$h\nu$ in eV	σ in \AA^2	FWHM in eV	f^a	beobachtete Zerfallskanäle
Q	1,84	0,37	0,08	0,02	SO_3^- -Verlust
Q'	1,98	0,41	0,24	0,12	SO_3^- -Verlust
B	2,92	0,40	0,18	0,07	SO_3^- -Verlust

^aDie Oszillatorstärke ergibt sich zu $f = 0,91107 \cdot \int \sigma(E)dE$, wenn der Photodepletionquerschnitt in \AA^2 und die Photonen-Energie in eV eingesetzt werden.

Eine Messung der Signalabnahme als Funktion der Laserleistung ergab für den Photodepletionprozess, welcher der Q'-Bande zugrunde liegt, eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit. Im Bereich der Q-Bande war die maximal erreichbare Photonenflächendichte zu gering, um eine aussagekräftige Messung durchführen zu können. Hier sind die Photodepletionquerschnitte stärker fehlerbehaftet als im übrigen gemessenen Spektralbereich, da die Signalabnahme geringer als 30 % war. Dies führt zu einem erhöhten statistischen Fehler (vergleiche Abschnitt 2.4.7). Leistungsabhängigkeits-Messungen im Bereich der Soret-(B)-Bande bei 2,86 eV lieferten keine eindeutige Aussage über ein dem Prozess zugrunde liegendes Absorptiongesetz. In Leistungsabhängigkeits-Messungen an einem FT-ICR-Massenspektrometer bei Wellenlängen von 355 nm, 608 nm, 638 nm und 660 nm wurde eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit beobachtet [126], so dass auch hier davon ausgegangen wird, dass der Photodepletionprozess im gesamten untersuchten Spektralbereich einem Zwei-Photonen-Prozess entspricht.

Fragmentierungskanäle Die Photodepletionmessungen erfolgten durch Auswertung der Signalabnahme des Mutterions. Das hierbei im Massenspektrum beobachtete Fragment ist SO_3^- . Des Weiteren sollte das Trianion $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{3-}$ als Zerfallsprodukt zu

beobachten sein. Die Einstellungen des Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometers zum Zeitpunkt der Messungen waren auf die Transmission des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ optimiert, nicht jedoch auf die des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{3-}$. Eine Beobachtung des Elektronenverlusts über die Entstehung des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{3-}$ -Fragments war deshalb nicht möglich.

In einer FT-ICR-massenspektrometrischen Studie der Photodepletionspektren von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ im Spektralbereich von 1,78 eV (695 nm) bis 2,3 eV (540 nm) wurden weitere Zerfallskanäle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ beobachtet, die sowohl von der experimentellen Zeitskala, als auch von der Höhe der Photonenflächendichte abhängen [126]. Grundsätzlich wurde der Verlust von Elektronen, SO_3^- und neutralem SO_2 beobachtet. Ein besonders ausgeprägtes Zerfallsmuster ergab sich nach einem Zeitfenster von 10 ms zwischen Einstrahlen des Laserpulses und Detektion der Ionen. Neben dreifach negativ geladenen Fragmenten entstanden auch zwei- und einfach geladene Ionen. Eine Untersuchung in Abhängigkeit der Laserintensität ergab, dass die zunächst entstehenden Fragmente sequentiell durch erneute Photonenabsorption weiter zerfallen, wobei zur Bildung von Trianionen etwa zwei und für Dianionen etwa vier Photonen zur Bildung ausreichen. In allen beobachteten Fällen blieb das Phthalocyanin-Gerüst intakt.

Zeitskala der Fragmentierung: RRKM-Abschätzung Der in der Studie am FT-ICR-Massenspektrometer erhaltene Photodepletionquerschnitt im Maximum der Q-Bande übertrifft mit etwa $(3,5 \pm 1,8) \text{ \AA}^2$ [126] den hier im Re-ToF-Massenspektrometer beobachteten Querschnitt von $(0,37 \pm 0,19) \text{ \AA}^2$ um ein Zehnfaches. Geht man davon aus, dass die Signalabnahme nach Einstrahlen des Lasers von Dissoziationsmechanismen dominiert wird (und Elektronenverlust in erster Näherung vernachlässigt werden kann), so lässt sich dieser Unterschied unter dem Gesichtspunkt der unterschiedlichen experimentellen Zeitskalen der beiden Experimente betrachten. Unter der Annahme einer unimolekularen Dissoziation lässt sich die Zerfallsratenkonstante des angeregten $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der Photonen-Energie über die RRKM-Ratenkonstante abschätzen.

Gleichung 11 aus Abschnitt 2.2.3 sei hier zur Verdeutlichung noch einmal angegeben.

$$k(\epsilon) = g \frac{G^\ddagger(\epsilon_i - \epsilon_{Diss})}{h N(\epsilon_i)}$$

Die Details zur Berechnung der RRKM-Ratenkonstante für den Zerfall des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ unter Verlust einer SO_3^- -Gruppe sind in Anhang H beschrieben. Um den Einfluss der unterschiedlichen experimentellen Zeitskalen zu verdeutlichen, wurde die Signalabnahme von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ über die RRKM-Ratenkonstante in Abhängigkeit der Anregungsenergie unter Annahme eines Zwei-Photonen-Prozesses berechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 34 für eine Dissoziationsbarriere der SO_3^- -Gruppe von 600 meV dargestellt. Im Bereich der Q-Bande (1,84 eV) ergibt sich unter obigen Annahmen eine RRKM-Ratenkonstante von $1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht einer Signalabnahme des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ von 1 % im Zeitraum zwischen Bestrahlung mit dem Laser und Nachbeschleunigung innerhalb der Beschleunigungsregion des Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometers (Re-ToF), oder einer Signalabnahme von 31 %, wenn der Cluster zwischen Einstrahlen des Lasers und Eintritt in das Reflektron fragmentiert. In Experimenten an einem FT-ICR-Massenspektrometer hingegen beträgt die Zeit zwischen Einstrahlen des Dissoziationslasers und Detektion der Fragmente mindestens eine Millisekunde. Innerhalb dieses Zeitraums ist das $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Molekül bereits zu 100 % zerfallen.

Die stark unterschiedlichen Photodepletionquerschnitte lassen sich somit darauf zurückführen, dass der unimolekulare Zerfall des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Moleküls aufgrund der kurzen experimentellen Zeitskala von maximal $35 \mu\text{s}$ innerhalb des am Re-ToF-Massenspektrometer durchgeführten Experiments nur unvollständig erfolgt. Die dargestellten Photodepletionquerschnitte stellen demzufolge nur untere Grenzen dar. Eine Extrapolation der Photodepletionquerschnitte unter Berücksichtigung der RRKM-Ratenkonstante auf den Wert bei vollständiger Dissoziation erscheint hier nicht sinnvoll. Die Dissoziationsbarriere der SO_3^- -Gruppe wurde nur abgeschätzt und beeinflusst die Reaktionsratenkonstante stark. Zudem ist nicht bekannt, in welchem Energiebereich des Spektrums welcher Zerfallskanal (Elektronenverlust, unimolekularer Zerfall) wie stark zur Signal-

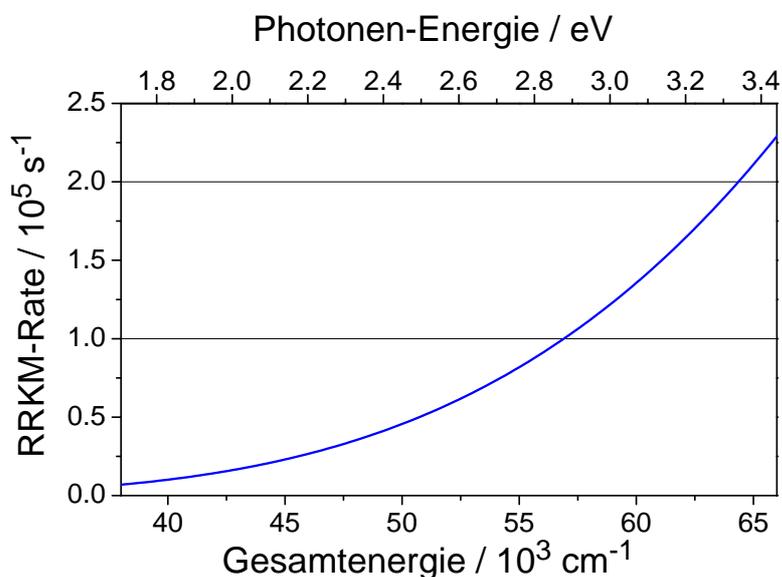


Abbildung 34: Verlauf der RRKM-Ratenkonstante für die Dissoziation von angeregtem $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der Anregungs-Wellenlänge unter der Annahme eines Zwei-Photonen-Prozesses und einer Dissoziationsbarriere der SO_3^- -Gruppe von 600 meV. Die Energieskala in cm^{-1} entspricht einer angenommenen inneren Energie von 1,3 eV (entspricht Raumtemperatur) plus zwei Photonen der entsprechenden Energie. Die Photonen-Energie-Skala in eV bezieht sich auf die Energie des jeweils eingestrahlteten Photons.

abnahme des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ beiträgt. Dies schließt derzeit auch eine Kalibrierung der Photodepletionquerschnitte anhand des FT-ICR-MS-Experiments aus.

3.4.2 Photodepletionspektroskopie an $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$

In Abbildung 35 ist das Photodepletionspektrum von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ im Bereich von 1,80 eV bis 2,95 eV dargestellt. Die Auswertung erfolgte unter Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses (siehe unten). Als Überlappungsfaktor wurden je nach Messtag und Spektralbereich des Lasers Werte von 0,4 bis 0,7 (1,8 eV bis 2,1 eV) und 0,3 bis 0,4 (2,1 eV bis 3,0 eV) eingesetzt, sie entsprechen der jeweiligen maximalen Signalabnahme

im entsprechenden Spektralbereich. Wie bereits im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ stellen die im Spektrum aufgetragenen Photodepletionquerschnitte σ_{min} untere Grenzen dar, da möglicherweise nicht alle Moleküle nach Ein-Photonen-Anregung auf der Zeitskala des Experiments zerfallen können (siehe unten). Die Eigenschaften der Übergänge sind in Tabelle 6 zusammengefasst, die Bestimmung der Peakpositionen und Halbwertsbreiten erfolgte über die Anpassung einer Gaußfunktion an den jeweiligen Übergang. Das Spektrum umfasst die Übergänge Q, Q', Q'' und B, die Bezeichnungen entsprechen denen der Absorptionsprozesse des neutralen, unsubstituierten ZnPc-Dampfes [151]. Die im Spektrum mit B bezeichnete Bande entspricht der niederenergetischen Flanke der eigentlichen B-Bande (*Soret*-Bande) des Moleküls, welche sich (in den Gasphasen-Spektren [151]) weiter in den UV-Bereich ausdehnt. Je nach Anregungswellenlänge wurden unterschiedliche Zerfallskanäle beobachtet, siehe Tabelle 6.

Bei 2,08 eV (596 nm, Q'-Bande) und bei 2,77 eV (448 nm, B-Bande) wurde die Signalabnahme als Funktion der eingestrahelten Photonenflächendichte aufgezeichnet. Die Photonen-Energie wurde so gewählt, dass sowohl die Photonenflächendichte als auch die Signalabnahme möglichst maximal einstellbar sind. Eine Anpassung an die Photodepletionsgesetze (siehe Abschnitt 2.2.1) zeigt deutlich, dass es sich bei beiden Übergängen um einen Ein-Photonen-Zerfallsprozess handelt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 36 und Tabelle 7 dargestellt. Im Bereich der Q-Bande war die maximal erhältliche Photonenflächendichte zu gering, um eine aussagekräftige Messung in Abhängigkeit der Photonenflächendichte durchführen zu können. Wie bereits im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, sind auch hier die Photodepletionquerschnitte stärker fehlerbehaftet als im übrigen gemessenen Spektralbereich (vergleiche Abschnitt 3.4.1 und 2.4.7).

Aus Messungen am FT-ICR-Massenspektrometer liegen für $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ keine Daten vor, so dass ein Vergleich hier nicht möglich ist. In Messungen der Kurzzeit-Dynamik des $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wurde beobachtet, dass die elektronisch angeregten Zustände des $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei gleicher Anregungsenergie teilweise deutlich langlebiger sind als die des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ [145]. Besonders der erste Dipol erlaubte angeregte Zustand zerfällt

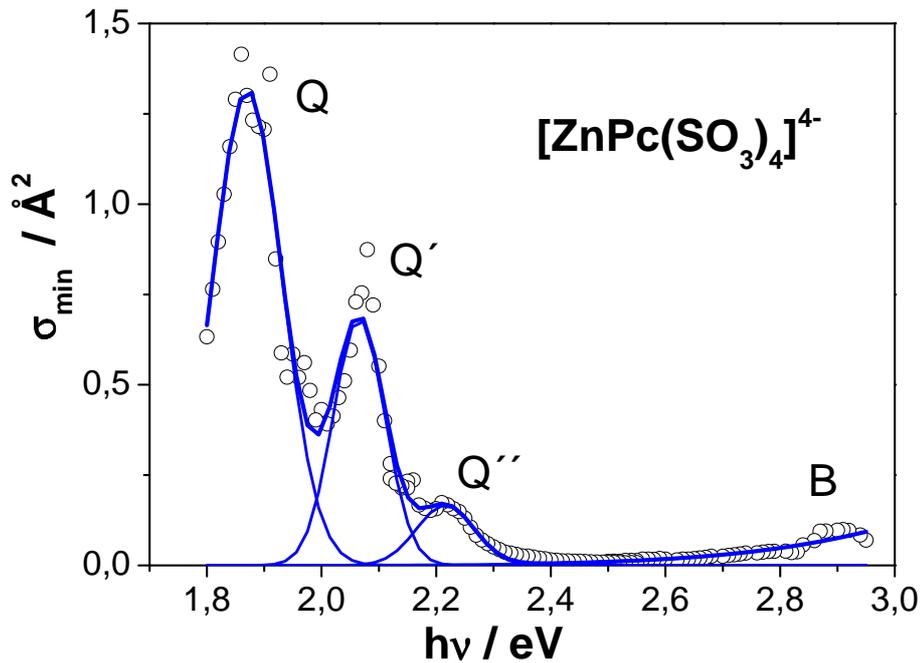


Abbildung 35: Photodepletionspektrum von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Die Kreis-Symbole entsprechen den Messpunkten, die in Schritten von 2 nm aufgenommen wurden. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung mehrerer Gaußfunktionen an die Messpunkte, die einzelnen Gaußkurven sind zusätzlich mit dünnerer Linie eingetragen. Auswertung unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses.

im Falle des $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ über Innere Konversion langsamer, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron das Molekül nach resonanter elektronischer Anregung durch Tunneln durch die RCB verlässt, erhöht wird. In dieser Arbeit wird als Zerfallsprodukt nach Laseranregung in allen Fällen das Trianion $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{3-}$ beobachtet, welches durch Elektronenverlust aus dem Tetraanion entsteht. Geht man von einer ähnlich hohen repulsiven Coulombbarriere wie im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ aus [34, 35], so müssten die Elektronen eine Mindestenergie von 3,5 eV aufweisen, um direkt abgelöst zu werden. Im gesamten Spektralbereich von 1,80 eV bis 2,95 eV wurde jedoch eine Ein-Photonen-Abhängigkeit der Photodepletionprozesse beobachtet, weshalb die direkte Elektronen-Emission über die RCB hinweg ausgeschlossen werden kann. Dies legt den Schluss nahe,

Tabelle 6: Peakpositionen, Photodepletionquerschnitte σ , Halbwertsbreiten (FWHM) und Oszillatorstärken f , ausgewertet unter Anpassung von Gaußfunktionen an die experimentellen Daten, sowie Zerfallskanäle für $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$.

Peak	$h\nu$ in eV	σ in \AA^2	FWHM in eV	f^a	beobachtete Zerfallskanäle
Q	1,88	1,31	0,16	0,16	$[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{3-}$, $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_3\text{SO}_2]^{3-}$, $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)]^{2-}$, $[\text{ZnPc}(\text{SO})]^{2-}$, (SO_3^- -Verlust)
Q'	2,07	0,67	0,12	0,07	siehe Q
Q''	2,21	0,17	0,12	0,02	$[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{3-}$, $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$, SO_3^- -Verlust
B	2,91	0,10	0,11	0,02	$[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{3-}$, $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_3]^{3-}$, SO_3^- -Verlust

^aDie Oszillatorstärke ergibt sich zu $f = 0,91107 \cdot \int \sigma(E)dE$, wenn der Photodepletionquerschnitt in \AA^2 und die Photonen-Energie in eV eingesetzt werden.

dass der Elektronenverlust durch Tunneln durch die RCB erfolgt. Die Dissoziation des Moleküls wird nur als zweitgrößter Beitrag zur Signalabnahme angesehen. Der Tunnelprozess verläuft auf einer wesentlich schnelleren Zeitskala (für $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ schneller als 70 ps [42]) als die unimolekulare Dissoziation (für $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ länger als 35 μs), so dass das geringe Zeitfenster des Experiments nicht mehr ins Gewicht fällt. Die erhaltenen Photodepletionquerschnitte sind dennoch als untere Grenzen anzusehen, da nicht genau bekannt ist, zu welchem Prozentsatz andere Prozesse zur Signalabnahme beitragen.

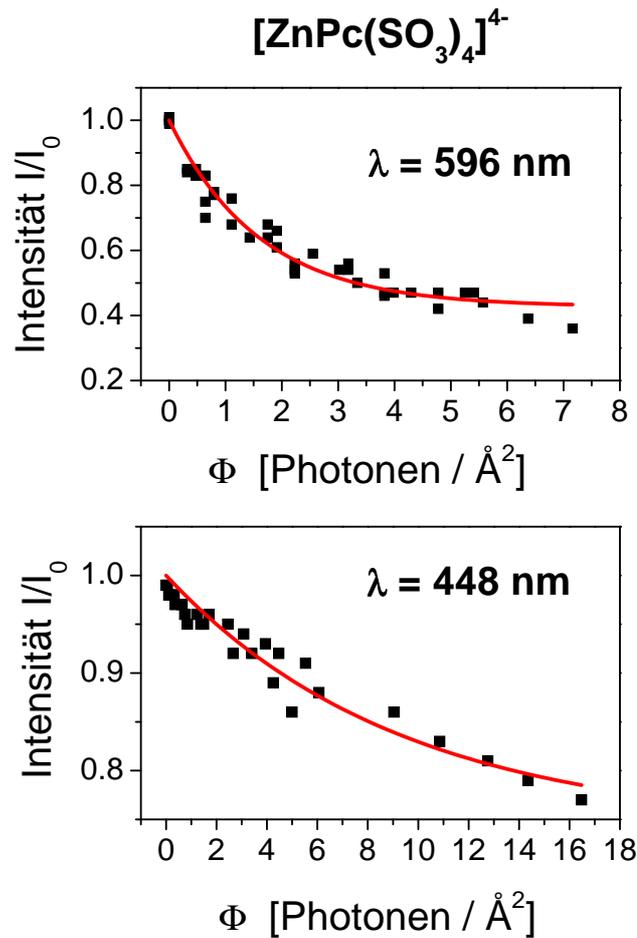


Abbildung 36: Messung der Signalabnahme von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der eingestrahnten Photonenflächendichte Φ bei einer Photonen-Energie von oben: 2,08 eV (596 nm, Q'-Bande) und unten: 2,77 eV (448 nm, B-Bande). Die Symbole entsprechen den Messpunkten, die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung nach einer Ein-Photonen-Gesetzmäßigkeit.

Tabelle 7: Ergebnisse der Anpassung eines Ein-Photonen-Gesetzes an die Photonenflächendichte-Abhängigkeit der Photodepletionprozesse bei den Wellenlängen $\lambda = 596 \text{ nm}$ und $\lambda = 448 \text{ nm}$ (vgl. Abbildung 36) für den Photodepletionquerschnitt σ und den Überlappungsgrad α .

	σ in \AA^2	α
$\lambda = 596 \text{ nm}$ (Q')	0,62	0,57
$\lambda = 448 \text{ nm}$ (B)	0,09	0,22

3.4.3 Photodepletionspektroskopie an $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$

In Abbildung 37 ist das Photodepletionspektrum von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ im Bereich von 1,80 eV bis 2,95 eV dargestellt, es wurde unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses ausgewertet (siehe unten). Wie bereits im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ stellen die im Spektrum aufgetragenen Photodepletionquerschnitte σ_{min} untere Grenzen dar (siehe unten). Der eingesetzte Überlappungsfaktor entspricht auch hier der jeweiligen maximalen Signalabnahme im entsprechenden Spektralbereich und liegt je nach Messtag bei 0,1-0,2 im Spektralbereich von 1,8 eV bis 2,5 eV und bei 0,4 im Spektralbereich von 2,5 eV bis 3,0 eV. Die Eigenschaften der Übergänge sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Das Spektrum umfasst die Übergänge Q_x , Q_y , Q' und B, die Bezeichnungen der Übergänge wurden entsprechend denen des Absorptionsspektrums des neutralen H_2Pc gewählt [151]. Die in den Metall-substituierten Phthalocyaninen auftretende Q-Bande ist in der freien Base aufgrund der niedrigeren Symmetrie dieses Moleküls (D_{2h} statt D_{4h} bezüglich des Phthalocyanin-Gerüsts) aufgespalten in einen Q_x - und einen Q_y -Beitrag. Die im Spektrum mit B bezeichnete Bande entspricht der niederenergetischen Flanke der eigentlichen B-Bande (*Soret*-Bande) des Moleküls, welche sich (in den Gasphasen-Spektren [151]) weiter in den UV-Bereich ausdehnt.

Bei 1,99 eV (622 nm, Q_y -Bande) und 2,91 eV (426 nm, B-Bande) wurde die Signalabnahme als Funktion der eingestrahnten Photonenflächendichte aufgezeichnet. Die Photonen-Energien wurden so gewählt, dass sowohl die Photonenflächendichte als auch die Signalabnahme möglichst maximal einstellbar sind. Im Bereich der Q_x -Bande war die Signalabnahme aufgrund geringer Photonenflächendichte zu gering, um eine Messung in Abhängigkeit der Photonenflächendichte durchführen zu können. Eine Anpassung an die Photodepletionsgesetze (siehe Abschnitt 2.2.1) liefert für beide Übergänge Q_y und B eine Ein-Photonen-Abhängigkeit. Dies steht im Gegensatz zu den FT-ICR-MS-Ergebnissen, bei denen, ausgehend von den Ergebnissen zur Leistungsabhängigkeit des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, für $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ im gesamten Energie-Bereich eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit angenommen wurde. Die in dieser Arbeit gemessene Ein-Photonen-Abhän-

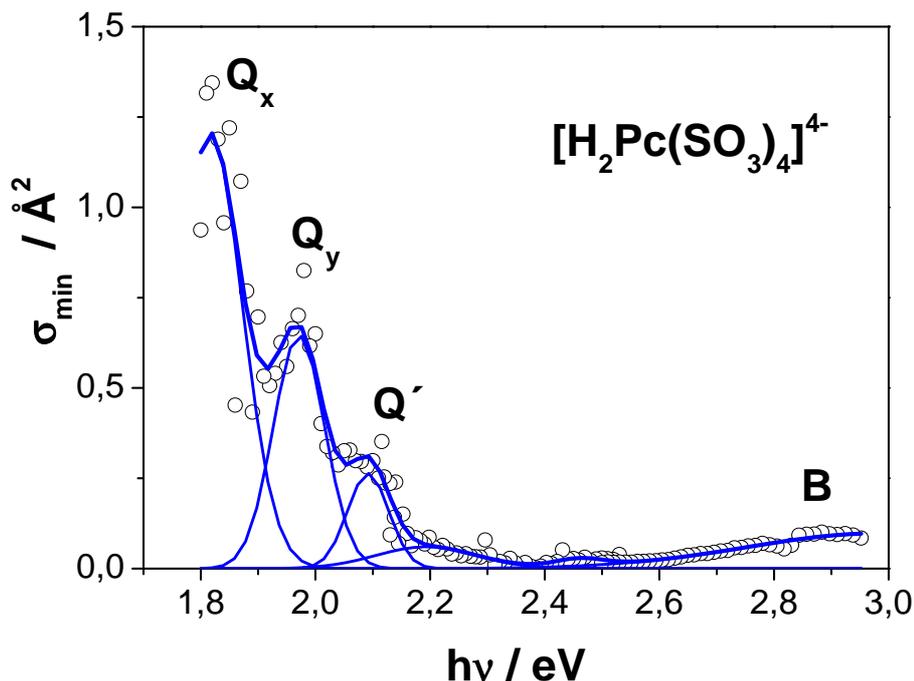


Abbildung 37: Photodepletionspektrum von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Die Kreis-Symbole entsprechen den Messpunkten, die in Schritten von 2 nm aufgenommen wurden. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung mehrerer Gaußfunktionen an die Messpunkte, die einzelnen Gaußkurven sind zusätzlich mit dünnerer Linie eingetragen. Auswertung unter der Annahme eines Ein-Photonen-Prozesses.

gigkeit wird darauf zurück geführt, dass auch hier, wie bereits bei $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, die Signalabnahme vor allem über Elektronenverlust durch Tunneln durch die RCB erfolgt, da der erste Dipol erlaubte elektronisch angeregte Zustand $^1\tilde{\text{A}}^{4-}$ (entspricht der Q_x -Anregung) des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ebenfalls langlebiger ist als im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ [42]. Die Fragmentierung des Moleküls liefert nur den zweitgrößten Beitrag zur Signalabnahme. Wie bereits in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, erfolgt die Elektronen-Emission durch Tunneln wesentlich schneller als die unimolekulare Dissoziation (Tunnelratenkonstante für $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$: 10^{10} s^{-1} - 10^{12} s^{-1} [42], RRKM-Ratenkonstante für $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$: 10^4 s^{-1} bei 1,84 eV Photonen-Energie), weshalb das geringe Zeitfenster des Experiments nicht mehr so stark ins Gewicht fällt. Dies erklärt, warum hier der

Tabelle 8: Peakpositionen, Photodepletionquerschnitte σ , Halbwertsbreiten (FWHM) und Oszillatorstärken f , ausgewertet unter Anpassung von Gaußfunktionen an die experimentellen Daten, sowie Fragmentierungskanäle für $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$.

Peak	$h\nu$ in eV	σ in \AA^2	FWHM in eV	f^a	beobachtete Zerfallskanäle
Q_x	1,82	1,20	0,16	0,15	SO_3^- -Verlust
Q_y	1,98	0,64	0,10	0,07	SO_3^- -Verlust
Q'	2,09	0,26	0,10	0,03	SO_3^- -Verlust
B	2,90	0,02	0,24	0,02	SO_3^- -Verlust

$[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{3-}, [\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)]^{2-}$

^aDie Oszillatorstärke ergibt sich zu $f = 0,91107 \cdot \int \sigma(E)dE$, wenn der Photodepletionquerschnitt in \AA^2 und die Photonen-Energie in eV eingesetzt werden.

Unterschied der Photodepletionquerschnitte des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ im Maximum der Q_x -Bande in dieser Arbeit ($(1,20 \pm 0,6) \text{\AA}^2$) mit denen im FT-ICR-Massenspektrometer erhaltenen ($(3,5 \pm 1,8) \text{\AA}^2$) [126] nicht so deutlich ist wie im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Bei einer Auswertung der Messungen im FT-ICR-MS nach einer Ein-Photonen-Gesetzmäßigkeit würde sich der Unterschied beider Experimente durch den dadurch verringerten Photodepletionquerschnitt weiter reduzieren. Die hier erhaltenen Photodepletionquerschnitte sind dennoch als untere Grenzen anzusehen, da nicht bekannt ist, zu welchem Prozentsatz andere unimolekulare Zerfallsprozesse zur Signalabnahme beitragen. Die Messungen der Photoelektronenspektren in Abhängigkeit der Detachment-Wellenlänge können weitere Aufschlüsse über die Zerfallskanäle in Abhängigkeit der Anregungs-Wellenlänge liefern. Eine gemeinsame Diskussion der Ergebnisse beider Experimente erfolgt in Abschnitt 3.4.6.

3.4.4 Diskussion der Photodepletionspektren

Vergleich der $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Moleküle untereinander In Tabelle 9 sind die Positionen der Übergänge Q, Q' und B der einzelnen Moleküle $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ einander gegenüber gestellt. Die Photodepletionspektren unterscheiden sich bei Austausch des Zentralatoms kaum. Dies bestätigt die bisherigen Beobachtungen sowohl aus Photoelektronenspektren [127, 41] als auch bei thermischen Zerfallsraten [127] unterschiedlicher $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ (M = Cu, Ni, H₂), dass die den beobachteten Prozessen zugrunde liegenden Orbitale primär am Phthalocyanin-Gerüst lokalisiert sind, und weniger an den Metallzentren.

Tabelle 9: Peakpositionen der Übergänge der $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, M = Cu, Zn H₂.

	$[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	$[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	$[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$
Q	1,84 eV	1,88 eV	1,82 eV (Q _x) 1,98 eV (Q _y)
Q'	1,98 eV	2,07 eV	2,09 eV
B	2,92 eV	2,91 eV	2,90 eV

Vergleich mit anderen experimentellen Arbeiten In den Abbildungen 38 und 39 sind die Photodepletionspektren von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ den Ergebnissen der Photodepletionspektroskopie an $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in einem FT-ICR-Massenspektrometer im spektralen Bereich von 570 nm bis 695 nm [126], sowie den Gasphasen-Absorptionsspektren von ZnPc, CuPc und H₂Pc von Edwards und Gouterman [151] gegenüber gestellt. Abbildung 38 beinhaltet zusätzlich das in wässriger Lösung aufgezeichnete UV-VIS-Spektrum des Natrium-Salzes des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ [152]. In Tabelle 10 sind die Eigenschaften der jeweiligen Übergänge der Photodepletionspektren den Gasphasen-Absorptionsspektren von ZnPc, CuPc und H₂Pc gegenüber gestellt. Hier sind zusätzlich Ergebnisse von Fielding und MacKay [153]

mit aufgeführt, deren Veröffentlichung jedoch kein abgebildetes Spektrum enthält.

Ein Vergleich der Absorptionsmaxima der Q- und Q'-Bande der Photodepletionmessungen an den Multianionen $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ mit denen der Gasphasenspektren von Edwards und Gouterman *et al.* [151] und von Fielding und MacKay [153] zeigt, dass sich die Spektren durch die vier zusätzlichen SO_3^- -Gruppen nicht wesentlich verändern, obwohl das Molekül dadurch vierfach negativ geladen ist. Dies bestätigt, dass, wie im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bereits vorgeschlagen [39, 40, 126, 127], die negative Ladung an den SO_3^- -Gruppen lokalisiert ist und das Absorptionsspektrum nicht beeinflusst. Der im Photodepletionspektrum mit B bezeichnete Übergang (*Soret*-Bande) stellt die niederenergetische Flanke der eigentlichen B-Bande dar, deren Intensität im Spektrum des neutralen MPc -Dampfes ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{H}_2$) bei zunehmender Photonenenergie weiter ansteigt. Die leichten Abweichungen der Peakpositionen zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und den experimentellen Ergebnissen von Kordel *et al.* im Fall des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ lassen sich auf die unvollständige unimolekulare Dissoziation in dieser Arbeit zurückführen. Im Fall des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wirkt sich die kurze experimentelle Zeitskala nicht so stark auf die Signalabnahme aus, da angenommen wird, dass diese hier zu einem großen Teil über Elektronenverlust durch Tunneln durch die RCB erfolgt.

Im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Natrium-Salzes des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in wässriger Lösung lässt sich der Photodepletionquerschnitt der FT-ICR-Messungen ($(3,5 \pm 1,8) \text{ \AA}^2$) innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Absorptionsquerschnitt in Lösung ($(1,4 \pm 0,7) \text{ \AA}^2$) in Übereinstimmung bringen. Der in dieser Arbeit für $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ gemessene Photodepletionquerschnitt liegt signifikant unterhalb des in Lösung gemessenen Absorptionsquerschnitts, was die unvollständige Dissoziation des Moleküls im Re-ToF-Experiment widerspiegelt. Die Photodepletionquerschnitte der Moleküle $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ hingegen stimmen gut mit dem Absorptionsquerschnitt des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in wässriger Lösung überein. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Signalabnahme durch Dissoziation im Falle der Moleküle $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$

und $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ höchstens eine untergeordnete Rolle spielt, und dass die Relaxation der Moleküle primär über Elektronenverlust durch Tunneln erfolgt, wie dies in Femtosekunden-PES-Messungen an $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 775 nm beobachtet wurde [42, 132]. Die Bildung der SO_3^- -Fragmente nach Photonenabsorption kann aus einem Zwei-Photonen-Prozess resultieren. Ebenfalls ist nicht auszuschließen, dass das nach Elektronenverlust entstandene $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{3-}$ nach erneuter Photonenabsorption unter Verlust einer SO_3^- -Gruppe reagiert. Die in dieser Arbeit gemessenen Photodepletionquerschnitte stellen somit im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ eindeutig untere Grenzen dar, für die Moleküle $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ hingegen entsprechen sie innerhalb der Fehlergrenzen eher den erwarteten Werten.

Tabelle 10: Peakpositionen der $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Photodepletionspektren, $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{H}_2$ und der Gasphasen-Absorptionsspektren der neutralen MPc, $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{H}_2$.

	$[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	$[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ FT-ICR [126]	CuPc aus [151] 510 °C - 550 °C Gasphase	CuPc aus [153] 468 °C Gasphase
	$h\nu$ in eV (nm)	$h\nu$ in eV (nm)	$h\nu$ in eV (nm)	$h\nu$ in eV (cm^{-1})
Q	1,84 (674)	1,88 (660)	1,89 (658)	1,90 (15 315)
Q'	1,98 (626)	2,03 (610)	2,07 (600)	2,07 (16 705)
Q''				2,23 (17 960)
B	$> 2,92^a$ (425)		3,81 (325)	
	$[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$		ZnPc aus [151] 556 °C Gasphase	ZnPc aus [153] 468 °C Gasphase
	$h\nu$ in eV (nm)		$h\nu$ in eV (nm)	$h\nu$ in eV (cm^{-1})
Q	1,88 (661)		1,88 (661)	1,88 (15 163)
Q'	2,07 (600)		2,07 (600)	2,06 (16 625)
Q''	2,21 (561)			
B	$> 2,91^a$ (426)		3,80 (327)	
	$[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$	$[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ FT-ICR [126]	H_2Pc aus [151] 500 °C Gasphase	H_2Pc aus [153] 400 °C Gasphase
	$h\nu$ in eV (nm)	$h\nu$ in eV (nm)	$h\nu$ in eV (nm)	$h\nu$ in eV (cm^{-1})
Q_x	1,82 (681)	1,82 (684)	1,81 (686)	1,81 (14 600)
Q_y	1,98 (626)	1,90 (651)	1,99 (623)	2,00 (16 100)
Q'	2,09 (593)			2,15 (17 360)
B	$> 2,90^a$ (428)		3,65 (340)	

^aDies stellt die niederenergetische Flanke der *Soret*-(B-)Bande dar.

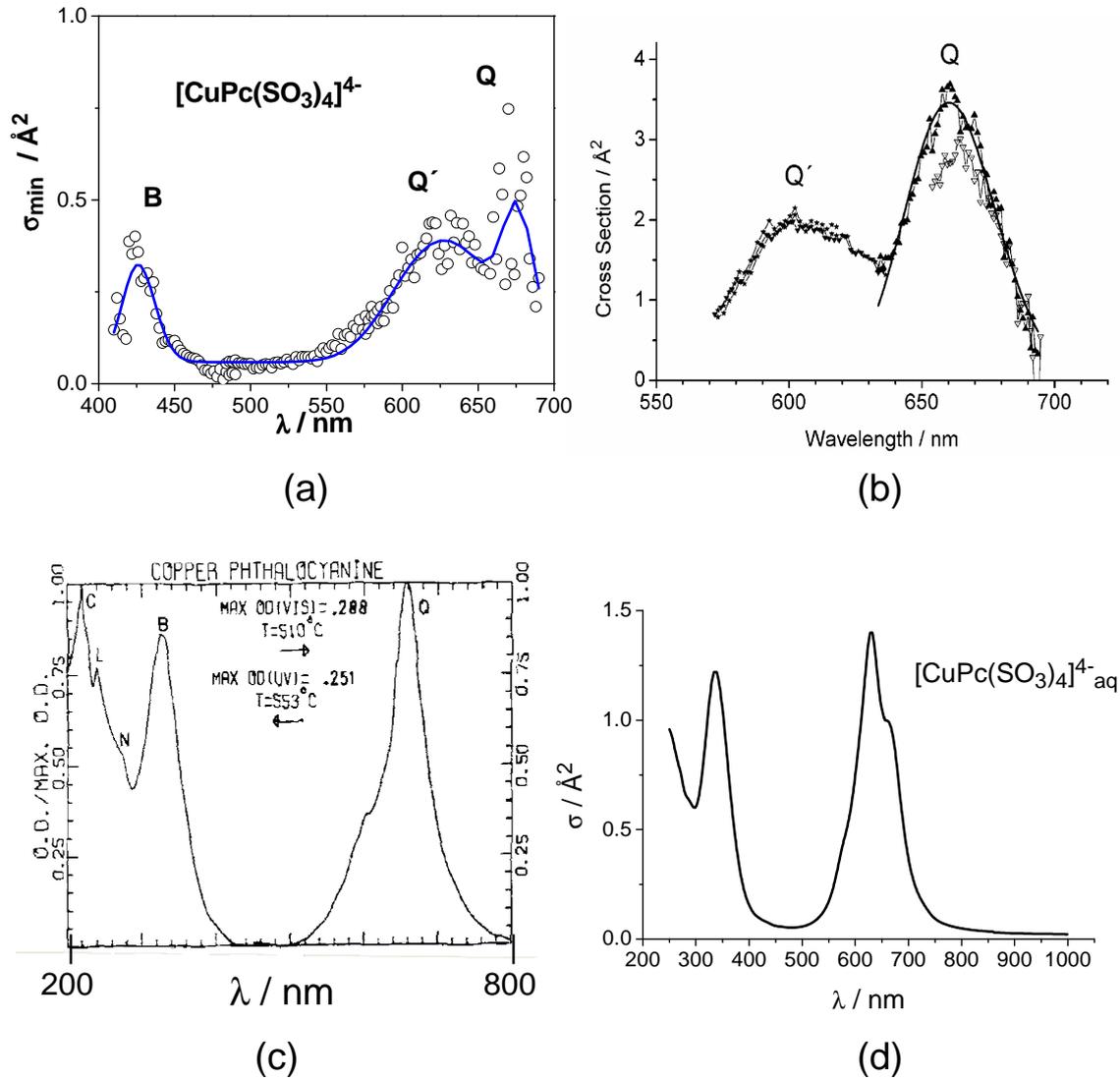


Abbildung 38: (a): Photodepletionspektrum von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, diese Arbeit. (b): Photodepletionspektrum von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, aufgenommen in einem FT-ICR-Massenspektrometer, Graphik entnommen aus [126]. (c) Gasphasen-Absorptionsspektrum des neutralen CuPc bei circa 550 °C, Graphik entnommen aus [151]. (d) UV-VIS-Absorptionsspektrum des Natriumsalzes des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in wässriger Lösung bei Raumtemperatur, Graphik entnommen aus [152].

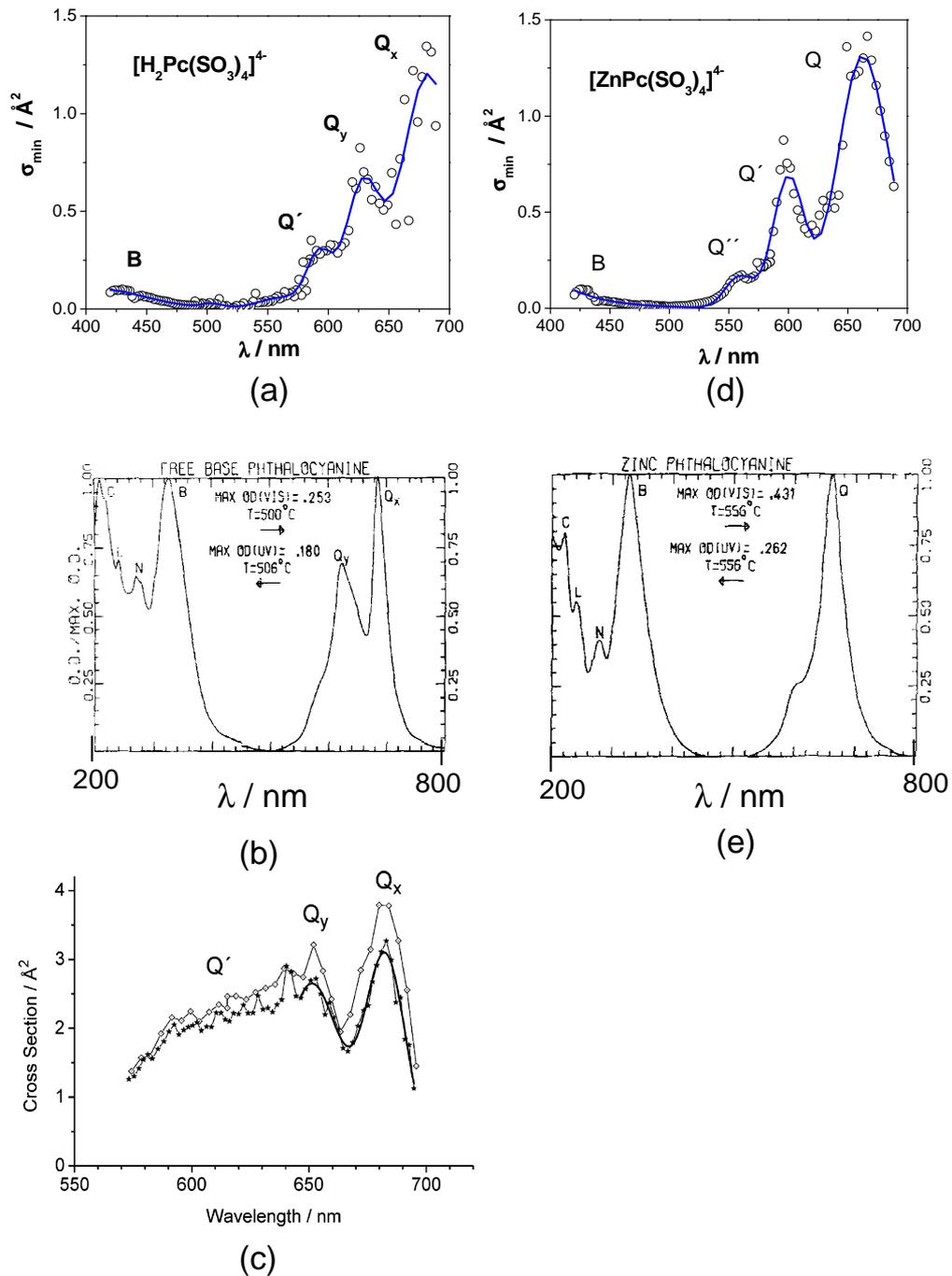


Abbildung 39: (a): Photodepletionspektrum von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, diese Arbeit. (b): Gasphasen-Absorptionsspektrum des neutralen H_2Pc bei circa 500°C , Graphik entnommen aus [151]. (c) Photodepletionspektrum von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, aufgenommen in einem FT-ICR-Massenspektrometer, Graphik entnommen aus [126]. (d) Photodepletionspektrum von $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, diese Arbeit. (e): Gasphasen-Absorptionsspektrum des neutralen ZnPc bei circa 550°C , Graphik entnommen aus [151].

Vergleich mit quantenmechanischen Berechnungen Quantenmechanische Berechnungen von metastabilen Multianionen sind mit den heute zur Verfügung stehenden Methoden für Moleküle der Größe der $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nicht durchführbar. Die Photo-depletionspektren der Tetraanionen $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{H}_2$ sind den Absorptionsspektren der neutralen Analoga ZnPc , CuPc und H_2Pc in der Gasphase jedoch sehr ähnlich (siehe oben). Die für die Absorptionen in diesem Spektralbereich relevanten Molekülorbitale unterscheiden sich (bis auf eine systematische Verschiebung auf der Energieskala) demzufolge nur wenig, so dass die Berechnungen an den neutralen Molekülen, ohne SO_3^- -Substituenten, zur Erklärung der Übergänge herangezogen werden können. Im Folgenden werden deshalb die Photodepletionspektren unter Verwendung der Berechnungen der neutralen MPc -Moleküle diskutiert.

Die erste theoretische Beschreibung der Absorptionsspektren von Phthalocyaninen lieferte Gouterman [151]. Er erklärte die Übergänge (Q- und B-Bande) mit einem „Vier-Orbital-Schema“, das zunächst zur Beschreibung der Absorptionsspektren von Porphyrinen aufgestellt wurde [154], und die beiden höchsten besetzten und niedrigst unbesetzten π -Orbitale umfasst. Die Ergebnisse von SCMO-PPP-CI-Berechnungen (selbstkonsistente Molekülorbital – Pariser, Parr, Pople – Konfigurations-Wechselwirkung) von Gouterman *et al.* [151, 155] decken sich mit diesem einfachen Modell: Die Übergänge, die der Q- und der B-Bande entsprechen, sind reine Ein-Elektronen-Übergänge. Die Q-Bande wurde dem $\pi - \pi^*$ -Übergang aus dem HOMO ($2 a_{1u}(\pi)$) in das LUMO ($6 e_g(\pi^*)$) zugeschrieben. Die B-Bande entspricht einem $\pi - \pi^*$ -Übergang aus dem Orbital $4 a_{2u}(\pi)$ ebenfalls nach $6 e_g(\pi^*)$. An beiden Übergängen ist ausschließlich das Phthalocyanin-Gerüst beteiligt, nicht jedoch das Metallatom beziehungsweise die zwei H-Atome. Im Bereich der B-Bande liegen zusätzlich $n - \pi^*$ -Übergänge, die zu einer Verbreiterung der im Experiment beobachteten *Soret*-(B)-Bande führen. Sie entsprechen Übergängen aus einem am N-Atom lokalisierten freien Elektronenpaar in das Phthalocyanin-Gerüst. Die Q'-Bande wurde von Gouterman *et al.* zunächst einer der elektronischen Anregung überlagerten Schwingungsanregung (Q(0,1)) zugeschrieben. Tatsächlich entspricht die

Q'-Bande einer Schwingungsprogression, an der mehrere Schwingungszustände beteiligt sind. Die Q''-Bande wurde zunächst als Q(0,2)-Anregung beschrieben. In einigen experimentellen Arbeiten [156–160] wurde jedoch angemerkt, dass die Q''-Bande nicht nur über eine zusätzliche Schwingungsanregung erklärt werden kann, sondern vielmehr eine weitere elektronische Anregung beteiligt sein soll, die über Schwingungskopplung mit der Q-Bande an Intensität gewinnt. Inwieweit hier $n - \pi^*$ -Übergänge, wie sie im Bereich der B-Bande auftreten, eine Rolle spielen, wird in der Literatur bis heute kontrovers diskutiert [156–167].

Die aktuellsten Berechnungen von Absorptionsspektren neutraler MPc-Moleküle ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{H}_2$) wurden mittels der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des Funktionals B3-LYP und eines def2-TZVP-Basissatzes von O.T. Ehrler durchgeführt [42]. Für alle drei Moleküle wurde eine planare Struktur der Symmetrie D_{4h} für ZnPc und CuPc und D_{2h} für H₂Pc als Grundzustandsstruktur ermittelt. Dies deckt sich mit Kristallstrukturanalysen im Festkörper [168–170]. In Abbildung 40 ist das mittels DFT berechnete Molekülorbital-Schema des neutralen H₂Pc neben den elektronischen Zustände dargestellt. Zusätzlich (als Pfeile) eingetragen sind die mittels TD-DFT berechneten elektronischen Übergänge, die den Q_x - und Q_y -Banden entsprechen [42] (siehe Tabelle 11). Die Ergebnisse der TD-DFT-Rechnungen für die Moleküle H₂Pc, CuPc und ZnPc sind in den Tabellen 11 bis 15 den experimentellen Ergebnissen gegenüber gestellt. Die Q-Bande lässt sich für alle drei Moleküle einem Ein-Elektronen- ($\pi - \pi^*$)-Übergang zuordnen, die berechneten Übergangsenergien stimmen innerhalb der Fehlergrenzen der zeitabhängigen Dichtefunktional-Methode (± 200 meV) mit den experimentell beobachteten überein. Die an diesem HOMO-LUMO-Übergang beteiligten Orbitale ($2 a_{1u} \rightarrow 7 e_g$ für CuPc und ZnPc, $4 a_u \rightarrow 6 b_{3g}/6 b_{2g}$ für H₂Pc) erstrecken sich ausschließlich auf das Phthalocyanin-Gerüst, und nicht auf das Zentralatom. Im Fall von H₂Pc und ZnPc liegen im Bereich der Q'- beziehungsweise Q'-und Q''-Banden keine weiteren erlaubten oder verbotenen elektronischen Übergänge, die diese experimentell erklären könnten. Sie werden deshalb einer Schwingungsprogression der Q-Bande zuge-

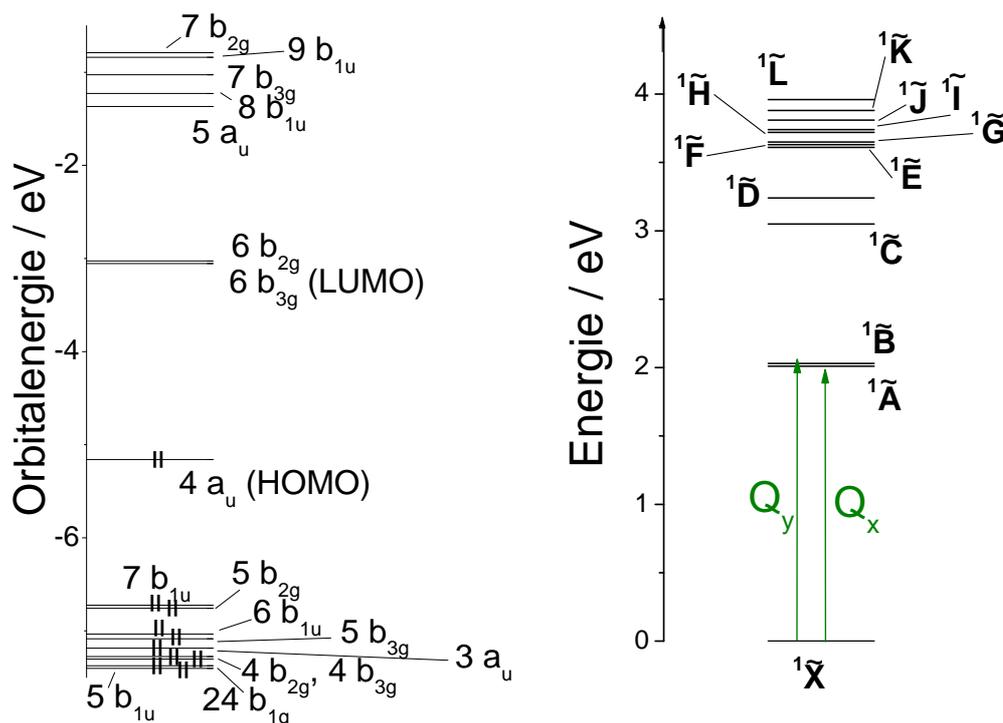


Abbildung 40: Links: Molekülorbital-Schema für H_2Pc aus Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen [42]. Rechts: Elektronische Zustände des H_2Pc . Zusätzlich (als Pfeile) eingetragen sind die mittels TD-DFT für H_2Pc berechneten elektronischen Übergänge, die den Q_x - und Q_y -Banden entsprechen [42].

schrieben. Der berechnete, energetische Unterschied zwischen der Q_x - und Q_y -Bande des H_2Pc beträgt lediglich 0,02 eV, im Photodepletionspektrum des $\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4^{4-}$ liegt er jedoch bei 0,16 eV. Ob nun der im Experiment mit Q_x bezeichnete Peak bereits beide Übergänge umfasst, und der als Q_y bezeichnete Prozess ebenfalls einer Schwingungsprogression der Q-Bande entspricht, oder ob die energetische Aufspaltung der Orbitale $6 b_{3g}$ und $6 b_{2g}$ mittels DFT zu gering berechnet wird, kann nicht abschließend geklärt werden.

Ein direkter Vergleich der Eigenschaften der B- (*Soret*)- Bande zwischen Experiment und Rechnung ist nicht möglich, da der im Experiment beobachtete Übergang lediglich der niederenergetischen Flanke entspricht. Generell sind an der B- oder auch *Soret*-

Bande mehrere Übergänge beteiligt. Im Falle von ZnPc und H₂Pc sind zum einen die zwei höchsten besetzten und die zwei niedrigsten unbesetzten Orbitale beteiligt, die sich über das Phthalocyanin-Gerüst erstrecken, wie dies bereits von Gouterman *et al.* [151] mit dem „Vier-Orbital-Modell“ beschrieben wurde. Zum anderen existieren in diesem Energie-Bereich einige Übergänge aus tieferliegenden, am Stickstoff lokalisierten, freien Elektronenpaaren (30 e_u für ZnPc, 28 b_{2u} für H₂Pc), die den berichteten $n - \pi^*$ -Übergängen entsprechen. Im Falle des CuPc wird die B-Bande auf dem Niveau der TD-DFT-Berechnungen [42] durch Übergänge aus tieferliegenden Orbitalen beschrieben, die teilweise den freien Elektronenpaaren der N-Atome entsprechen (30 e_u). Das von Gouterman vorgeschlagene „Vier-Orbital-Modell“ für die Phthalocyanine kann somit im Bereich der *Soret*-Bande nicht mehr uneingeschränkt angewandt werden.

Zusätzlich wird von paritäts-verbotenen Übergängen mit Ladungs-Übertrag (engl.: *charge-transfer*) zwischen Cu-Atom und Phthalocyanin-Gerüst berichtet [42], die bei 1,81 eV, 2,58 eV, 2,70 eV, 2,80 eV, 2,92 eV, 3,50 eV, 3,62 eV und 3,95 eV liegen. Im Bereich der Q'-Bande liegen keine weiteren verbotenen Übergänge, auch $n - \pi^*$ -Übergänge wurden von O.T. Ehrler in diesem Spektralbereich nicht beobachtet [42]. Die fehlende Beteiligung der am Zentralatom lokalisierten Orbitale an den Übergängen ist im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, in denen sich die Absorptions- und Photoelektronen-Spektren bei verschiedenen Zentralatomen kaum unterscheiden.

Die berechneten Oszillatorstärken werden leicht überschätzt (Faktor 3,4)¹², wie ein Vergleich der experimentellen Werte für [H₂Pc(SO₃)₄]⁴⁻ und [ZnPc(SO₃)₄]⁴⁻ mit den berechneten für H₂Pc und ZnPc zeigt. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Berechnungen an den neutralen Molekülen durchgeführt werden, im Experiment aber die sulfonierten Tetraanionen untersucht werden, da die Differenz sowohl für die freie Base als auch für das Zink-Phthalocyanin etwa gleich ist. Im Falle des [CuPc(SO₃)₄]⁴⁻ ist

¹²Das Verhältnis der mittels TD-DFT berechneten Oszillatorstärken (f_{calc}) zu den experimentellen (f_{exp}) berechnet sich wie folgt. H₂Pc: $(f_{calc}(Q_x) + f_{calc}(Q_y)) / (f_{exp}(Q_x) + f_{exp}(Q_y) + f_{exp}(Q')) = 3,4$. ZnPc: $f_{calc}(Q) / (f_{exp}(Q) + f_{exp}(Q') + f_{exp}(Q'')) = 3,4$.

der Unterschied größer, er liegt bei einem Faktor 6. Dies kann durch die unvollständige unimolekulare Dissoziation im experimentellen Zeitfenster des Flugzeit-Massenspektrometers erklärt werden.

Tabelle 11: Peakpositionen und Oszillatorstärken f des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Photodepletionspektrums sowie die Zusammensetzung der Dipol erlaubten Übergänge (Singulett \rightarrow Singulett) und der Triplett-Zustände aus TD-DFT-Berechnungen [42].

	$[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$		H_2Pc : TD-DFT [42]			beteiligte Orbitale ^a
	$h\nu$ in eV	f	Übergang	$h\nu$ in eV	f	
Q_x	1,82	0,15	1 B_{2u}	2,01	0,406	4 $a_u \rightarrow$ 6 b_{2g} (91 %)
Q_y	1,98	0,07	1 B_{3u}	2,03	0,446	4 $a_u \rightarrow$ 6 b_{3g} (94 %)
Q'	2,09	0,03				
B^b	$> 2,90^c$	0,02	2 B_{2u}	3,05	0,057	7 $b_{1u} \rightarrow$ 6 b_{3g} (93 %)
"			2 B_{3u}	3,24	0,004	7 $b_{1u} \rightarrow$ 6 b_{2g} (92 %)
"			3 B_{3u}	3,61	0,07	4 $a_u \rightarrow$ 7 b_{3g} (52 %) 3 $a_u \rightarrow$ 6 b_{3g} (41 %)
"			3 B_{2u}	3,63	0,111	3 $a_u \rightarrow$ 6 b_{2g} (54 %) 6 $b_{1u} \rightarrow$ 6 b_{3g} (37 %)

^aIn Klammern ist die prozentuale Beteiligung gegeben. Nur Ein-Elektronen-Anregungsbeiträge mit einer Beteiligung von mindestens 3 % sind aufgeführt.

^bDie B-Bande besteht nach TD-DFT-Berechnungen aus mindestens zehn verschiedenen Anregungen, siehe auch Tabelle 12.

^cDies stellt die niederenergetische Flanke der *Soret*-(B-)Bande dar.

Tabelle 12: Fortsetzung der Tabelle 11.

$[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$		H_2Pc : TD-DFT [42]			beteiligte Orbitale ^a
$h\nu$ in eV	f	Übergang	$h\nu$ in eV	f	
B		4 B _{3u}	3,65	0,332	6 b _{1u} → 6 b _{2g} (32 %) 5 b _{1u} → 6 b _{2g} (29 %) 4 a _u → 7 b _{3g} (19 %) 3 a _u → 6 b _{3g} (17 %)
"		5 B _{3u}	3,72	0,003	3 a _u → 6 b _{3g} (38 %) 4 a _u → 7 b _{3g} (23 %) 6 b _{1u} → 6 b _{2g} (22 %) 5 b _{1u} → 6 b _{2g} (12 %)
"		4 B _{2u}	3,74	0,86	6 b _{1u} → 6 b _{3g} (42 %) 3 a _u → 6 b _{2g} (41 %) 4 a _u → 7 b _{2g} (6 %) 5 b _{1u} → 6 b _{3g} (4 %)
"		1 B _{1u}	3,81	0,002	28 b _{3u} → 6 b _{2g} (98 %)
"		5 B _{2u}	3,88	0,227	5 b _{1u} → 6 b _{3g} (49 %) 4 a _u → 7 b _{2g} (33 %) 2 a _u → 6 b _{2g} (10 %)
"		2 B _{1u}	3,96	0,001	28 b _{2u} → 6 b _{3g} (97 %)
Triplet-Zustände			1,12		4 a _{1u} (α) → 6 b _{3g} (β)
			1,21		4 a _{1u} (α) → 6 b _{2g} (β)
			2,76		7 b _{1u} (β) → 6 b _{2g} (α)
			2,80		7 b _{1u} (β) → 6 b _{3g} (α)

^aIn Klammern ist die prozentuale Beteiligung gegeben. Nur Ein-Elektronen-Anregungsbeiträge mit einer Beteiligung von mindestens 3 % sind aufgeführt.

Tabelle 13: Peakpositionen und Oszillatorstärken f des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Photodepletionspektrums sowie die Zusammensetzung der Dipol erlaubten Übergänge (Dublett \rightarrow Dublett) und des energetisch niedrigsten Quartett-Zustands aus TD-DFT-Berechnungen [42].

$[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$			CuPc: TD-DFT [42]			
Über- gang	$h\nu$ in eV	f	Über- gang	$h\nu$ in eV	f	beteiligte Orbitale ^a
			1 E _u	1,10	0,0002	2 a _{1u} \rightarrow 7 e _g (99 %)
Q	1,84	0,02	2 E _u	2,03	0,82	2 a _{1u} \rightarrow 7 e _g (95 %)
Q'	1,98	0,12				
B ^b	> 2,92 ^c	0,07	3 E _u	2,90	< 0,0001	6 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (46 %) 3 b _{2u} \rightarrow 7 e _g (37 %)
"			4 E _u	3,12	0,0005	5 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (41 %) 3 b _{2u} \rightarrow 7 e _g (26 %) 6 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (21 %)
"			5 E _u	3,32	0,0002	2 a _{1u} \rightarrow 8 e _g (47 %) 3 b _{2u} \rightarrow 7 e _g (23 %) 2 b _{1u} \rightarrow 7 e _g (13 %)
"			6 E _u	3,38	0,012	3 b _{2u} \rightarrow 7 e _g (92 %)
"			7 E _u	3,42	0,001	5 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (48 %) 6 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (23 %) 2 a _{1u} \rightarrow 8 e _g (11 %) 3 b _{2u} \rightarrow 7 e _g (7 %)

^aIn Klammern ist die prozentuale Beteiligung gegeben. Nur Ein-Elektronen-Anregungsbeiträge mit einer Beteiligung von mindestens 3 % sind aufgeführt, die entsprechenden α - und β -Orbitale sind gleichermaßen beteiligt, weshalb hier auf eine explizite Angabe verzichtet wird.

^bDie B-Bande besteht nach TD-DFT-Berechnungen aus mindestens acht verschiedenen Anregungen, siehe auch Tabelle 14.

^cDies stellt die niederenergetische Flanke der *Soret*-(B-)Bande dar.

Tabelle 14: Fortsetzung der Tabelle 13.

[CuPc(SO ₃) ₄] ⁴⁻		CuPc: TD-DFT [42]			
Über- gang	$h\nu$ in eV f	Über- gang	$h\nu$ in eV f	beteiligte Orbitale ^a	
B		8 E _u	3,52 0,0006	2 b _{1u} → 7 e _g (67 %) 2 a _{1u} → 8 e _g (18 %) 1 a _{1u} → 7 e _g (8 %)	
"		1 A _{2u}	3,62 < 0,0001	3 b _{2u} (β) → 16 b _{1g} (β) (97 %)	
"		2 A _{2u}	3,65 < 0,0001	30 e _u → 7 e _g (86 %)	
Quartett-Zustand			1,40	2 a _{1u} (β) → 7 e _g (α)	

^aIn Klammern ist die prozentuale Beteiligung gegeben. Nur Ein-Elektronen-Anregungsbeiträge mit einer Beteiligung von mindestens 3 % sind aufgeführt, die entsprechenden α- und β-Orbitale sind gleichermaßen beteiligt, weshalb hier auf eine explizite Angabe verzichtet wird.

Tabelle 15: Peakpositionen und Oszillatorstärken f des $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Photodepletionspektrums sowie die Zusammensetzung der Dipol erlaubten Übergänge (Singulett \rightarrow Singulett) und des energetisch niedrigsten Triplett-Zustands aus TD-DFT-Berechnungen [42].

$[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$		ZnPc: TD-DFT [42]				
	$h\nu$ in eV	f	Übergang	$h\nu$ in eV	f	beteiligte Orbitale ^a
Q	1,88	0,16	1 E _u	2,03	0,85	2 a _{1u} \rightarrow 7 e _g (94 %)
Q'	2,07	0,07				
Q''	2,21	0,02				
B ^b	> 2,91 ^c	0,02	2 E _u	3,33	0,015	3 b _{2u} \rightarrow 7 e _g (92 %)
"			3 E _u	3,63	0,306	6 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (48 %) 5 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (40 %) 2 b _{1u} \rightarrow 7 e _g (6 %)
"			4 E _u	3,69	0,462	2 b _{1u} \rightarrow 7 e _g (64 %) 2 a _{1u} \rightarrow 8 e _g (25 %) 6 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (10 %)
"			5 E _u	3,78	0,114	2 a _{1u} \rightarrow 8 e _g (65 %) 2 b _{1u} \rightarrow 7 e _g (27 %)
"			6 E _u	3,83	1,019	5 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (43 %) 6 a _{2u} \rightarrow 7 e _g (30 %) 1 a _{1u} \rightarrow 7 e _g (12 %) 2 a _{1u} \rightarrow 8 e _g (8 %)
"			1 A _{2u}	3,91	0,002	30 e _u \rightarrow 7 e _g (96 %)
Triplett-Zustand				1,34		2 a _{1u} (β) \rightarrow 7 e _g (α)

^aIn Klammern ist die prozentuale Beteiligung gegeben. Nur Ein-Elektronen-Anregungsbeiträge mit einer Beteiligung von mindestens 3 % sind aufgeführt.

^bDie B-Bande besteht nach TD-DFT-Berechnungen aus mindestens sechs verschiedenen Anregungen.

^cDies stellt die niederenergetische Flanke der *Soret*-(B-)Bande dar.

3.4.5 Photoelektronenspektroskopie an $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der Detachment-Wellenlänge

In Abbildung 41 sind zunächst die Photoelektronenspektren von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei 266 nm (4,66 eV) und 355 nm (3,49 eV) als Funktion der Elektronen-Bindungsenergie (EBE) dargestellt. Im Spektrum bei 266 nm lassen sich zwei Maxima beobachten, Peak X bei -0,7 eV und Peak T bei 2,23 eV. Im Spektrum bei 355 nm sind es drei Maxima: ein breiter, intensitätsschwacher Peak X' im Bereich von -1,6 eV bis -2,6 eV, ein Maximum X bei -0,7 eV und ein Peak T bei 1,06 eV. In Abbildung 42 sind die Leistungsabhängigkeiten der Signaturen X' und T bei einer Detachment-Wellenlänge von 355 nm abgebildet. Die Anpassung erfolgte entsprechend folgender Lambert-Beer-ähnlicher Gesetzmäßigkeiten (Gleichung 36, vergleiche Anhang A bei 100 % Überlappung).

$$\begin{aligned} N(e^-)_{1h\nu} &= I_0 [1 - \exp\{-\sigma P\}] && \text{Ein-Photonen-Prozess} \\ N(e^-)_{2h\nu} &= I_0 [1 - (1 + \sigma P) \exp\{-\sigma P\}] && \text{Zwei-Photonen-Prozess} \end{aligned} \quad (36)$$

Hier stehen $N(e^-)_{1/2h\nu}$ für die Anzahl der Photoelektronen-Ereignisse im Falle der Einbeziehungsweise Zwei-Photonen-Abhängigkeit, I_0 entspricht der ursprünglich vorhandenen Ionenanzahl im Detachmentgebiet, σ steht für den Querschnitt des Prozesses¹³ und P für die Laserleistung. Der Übergang, der dem Peak X' zugrunde liegt, entspricht einem Zwei-Photonen-Prozess. Der Peak T entstammt einem Ein-Photonen-Prozess. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von O.T. Ehrler zur Kurzzeit-Dynamik [42]. Der Peak T ist relativ schmal und scheint bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge eine unterschiedliche Bindungsenergie aufzuweisen. Dieser Prozess T wird einem Tunnelvorgang eines Elektrons durch die repulsive Coulombbarriere zugeschrieben [42]. Er soll im Folgenden näher untersucht werden. Hierzu wurde im Bereich von 420 nm bis 640 nm bei ausgewählten Wellenlängen das Photoelektronenspektrum von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ gemessen. Die in Abbildung 43 dargestellten Spektren sind auf die Signalintensität der bestrahlten Ionen sowie auf die Photonenzahl pro aufgezeichnetem Spektrum normiert

¹³Auf den Mechanismus des Elektronenverlusts wird im Verlauf dieses Abschnitts eingegangen.

und in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen (EKE) aufgetragen. Der Peak T ist bei allen Detachment-Wellenlängen bei der selben kinetischen Energie zu beobachten. Seine Intensität ändert sich allerdings als Funktion der Wellenlänge.

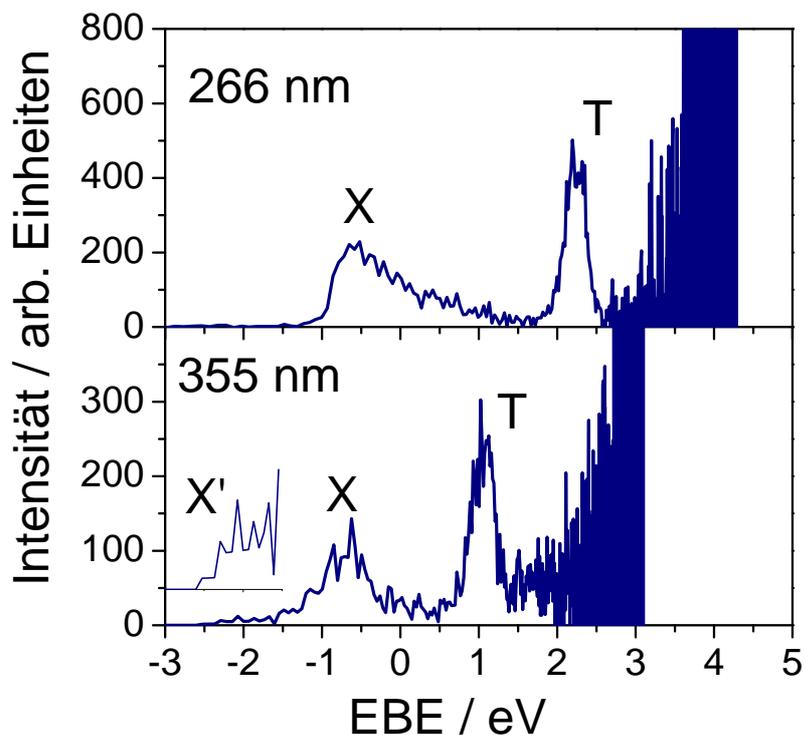


Abbildung 41: Photoelektronenspektren von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der Bindungsenergie der Elektronen (EBE) bei einer Wellenlänge des Photoelektronenspektroskopie-Lasers von 266 nm (4,66 eV) (oben) und 355 nm (3,49 eV) (unten), der Bereich des Peaks X' ist zusätzlich zehnfach vergrößert dargestellt.

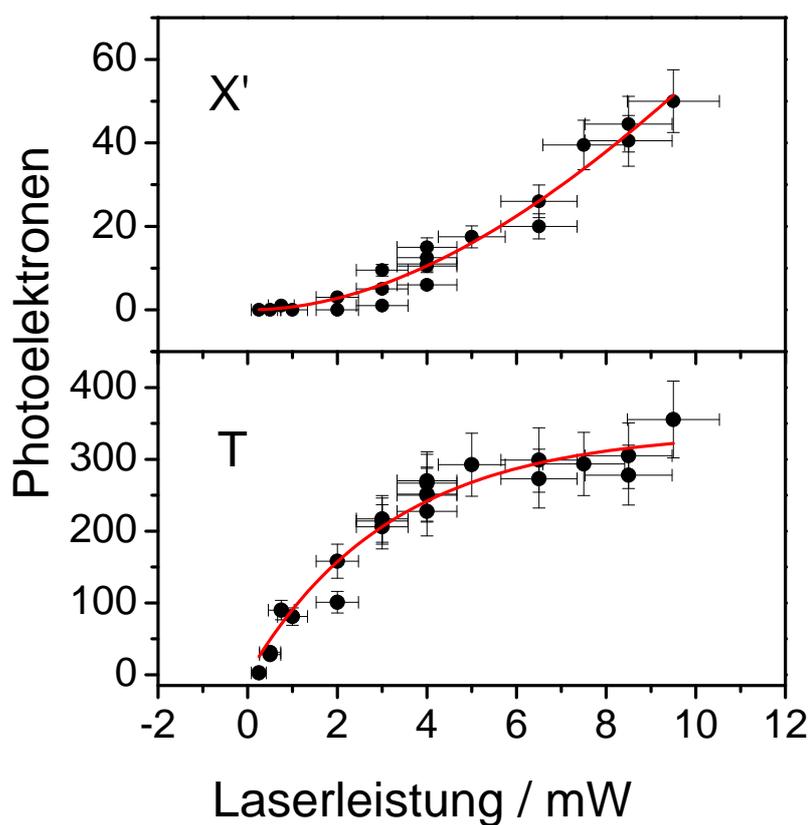


Abbildung 42: Leistungsabhängigkeits-Messungen der Photoelektronenspektren von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei einer Wellenlänge von 355 nm (3,49 eV). Oben: Peak X', unten: Peak T. Die Punkte entsprechen den experimentellen Daten mit den entsprechenden Fehlerbalken, die durchgezogene Linie einer Anpassung nach einem Zwei- beziehungsweise Ein-Photonen-Prozess (Peak X' bzw. Peak T) gemäß Gleichung 36.

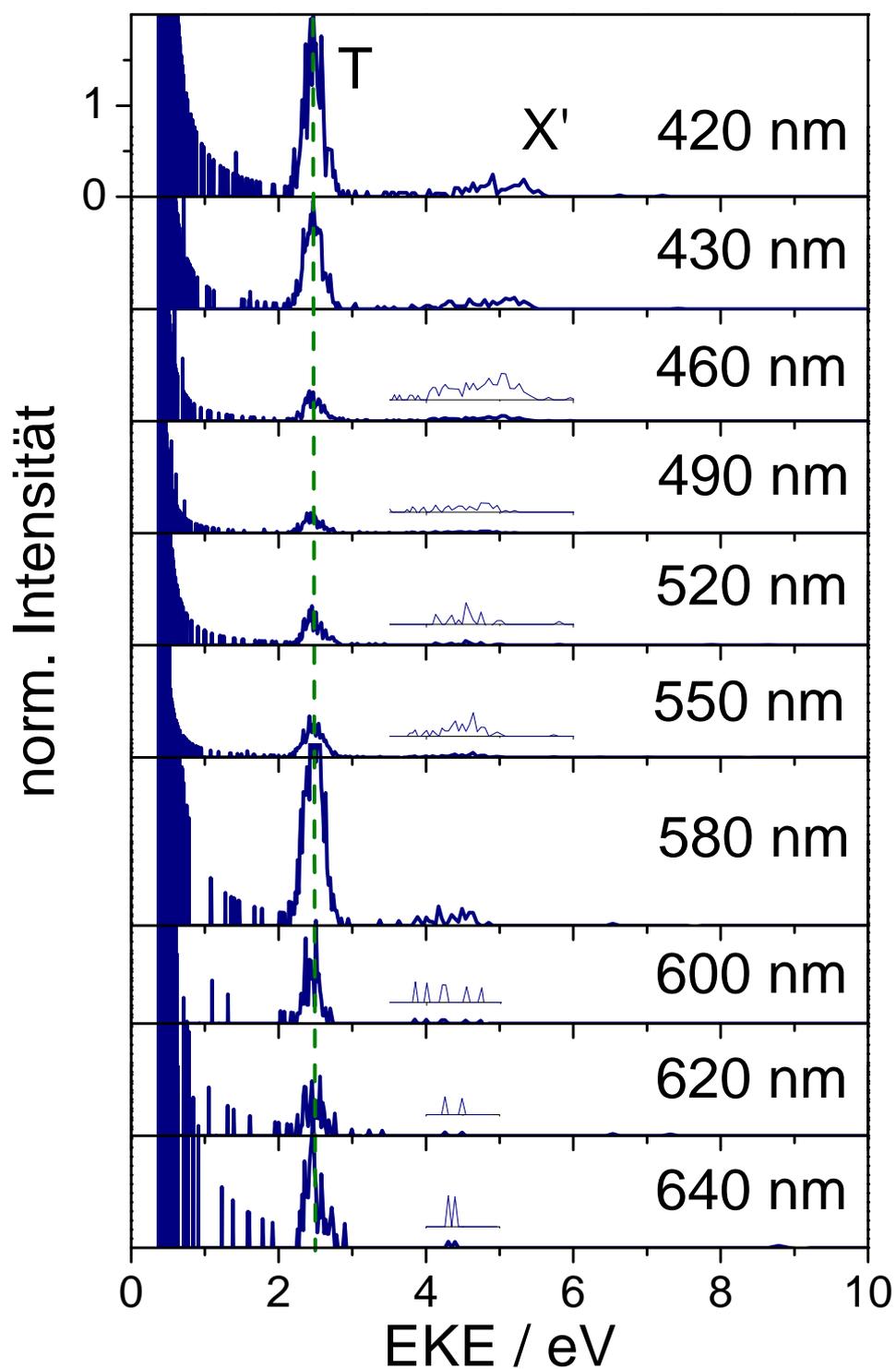


Abbildung 43: Photoelektronenspektren von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen (EKE) bei verschiedenen Wellenlängen des Detachment-Lasers. Der Bereich des Peaks X' ist fünffach vergrößert dargestellt.

3.4.6 Diskussion der Ergebnisse für $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$

Es stellt sich nun die Frage, welchen Ursprungs vor allem der dem Tunnelprozess zugeordnete Peak T, aber auch die anderen Peaks in den Photoelektronenspektren sind. Zum besseren Verständnis der elektronischen Struktur ist in Abbildung 40 in Abschnitt 3.4.4 das mittels DFT berechnete Molekülorbital-Schema des neutralen H_2Pc neben den mittels TD-DFT berechneten elektronischen Zuständen des H_2Pc dargestellt. Zusätzlich (als Pfeile) eingetragen sind die elektronischen Übergänge, die den Q_x - und Q_y -Banden entsprechen [42] (siehe Tabellen 11 und 12, Abschnitt 3.4.4).

Zunächst soll kurz auf die Peaks X und X' eingegangen werden, bevor der Tunnelprozess ausführlicher diskutiert wird. Anschließend werden die Ergebnisse der Photoelektronenspektroskopie eingesetzt, um das Photodepletionspektrum näher zu deuten.

Photoelektronenspektrum: Peak X, Peak X'

Peak X Wie bereits von O.T. Ehrler aus Messungen sowohl der Nanosekunden-Photoelektronenspektroskopie [41] als auch der Kurzzeit-Dynamik ermittelt [42], entspricht der Peak X dem vertikalen Ablösen eines Elektrons aus dem Grundzustand des metastabilen $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$ in den Grundzustand des Trianions $[H_2Pc(SO_3)_4]^{3-}$ ($E_{VDE} = -0,7$ eV) über die repulsive Coulombbarriere hinweg. In dieser Arbeit wurde deutlich, dass der Peak in den Photoelektronenspektren bei 266 nm und 355 nm zu beobachten ist, ab einer Detachment-Wellenlänge von 420 nm jedoch nicht mehr (siehe Abbildungen 41 und 43). Daraus lässt sich die Höhe der repulsiven Coulombbarriere für den Grundzustand des $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$ auf den Bereich $2,95$ eV (420 nm) $< E(RCB) \leq 3,49$ eV (355 nm) eingrenzen. Im Falle des $[CuPc(SO_3)_4]^{4-}$ wurde die Höhe der repulsiven Coulombbarriere von Wang *et al.* [39, 40] zu etwa 3,5 eV abgeschätzt. Der Vergleich zeigt ein weiteres Mal, dass sich die Eigenschaften der Phthalocyanin-Moleküle mit unterschiedlichen Zentralatomen kaum unterscheiden.

Peak X' Der Peak X' lässt sich bis zu einer Anregungs-Wellenlänge von 600 nm (2,70 eV) in den Photoelektronenspektren erkennen (siehe Abbildungen 41 und 43).

Darüber hinaus war die Signalintensität für eine eindeutige Zuordnung nicht ausreichend. Die *Position* des Peaks X' in Bezug auf die Darstellung versus der Elektronen-Bindungsenergie lässt sich aufgrund der geringen Signalintensität nur auf $\pm 0,5$ eV bestimmen. Abbildung 44 zeigt, dass sich innerhalb dieser Fehlergrenzen die Position des Peaks bezüglich der Elektronen-Bindungsenergie mit zunehmender Detachment-Wellenlänge nicht ändert. Die integrierte normierte Peak-*Intensität* jedoch hängt von der Detachment-Wellenlänge ab. Sie verhält sich ähnlich dem durch Photodepletion bestimmten Depletionquerschnitt¹⁴ (siehe Abbildung 45). Diese beiden Beobachtungen sprechen dafür, dass die abgelösten Elektronen (gebundenen) elektronisch angeregten Zuständen des Tetraanions entstammen. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von O.T. Ehrler aus Messungen der Kurzzeit-Dynamik des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, in denen der Peak X' bei einer Anregungswellenlänge von 775 nm als Ablösung eines Elektrons aus dem Zustand $^1\tilde{\text{A}}^{4-}$ (Anregung in das Orbital $6 b_{3g}$) und /oder $^1\tilde{\text{B}}^{4-}$ (Anregung in $6 b_{2g}$) unter Absorption eines zweiten Photons der Wellenlänge 775 nm interpretiert wurde. Dieses Photodetachment kann in mindestens zwei unterschiedliche elektronisch angeregte (End)-Zustände des Trianions [42] führen. Zu erwähnen ist auch, dass der $^1\tilde{\text{B}}^{4-}$ -Zustand vermutlich durch Innere Konversion auf einer Zeitskala von etwa 470 fs wahrscheinlich in den energetisch nahezu entarteten $^1\tilde{\text{A}}^{4-}$ -Zustand relaxiert [42]. Dieser weist eine Lebensdauer von etwa 70 ps auf, bevor er durch Tunnelemission relaxiert. In dieser Zeit ist die Absorption eines zweiten Photons der Wellenlänge 775 nm möglich.

Photoelektronenspektrum: Peak T

Dem *Peak T* liegt ein Ein-Photonen-Prozess zugrunde (Abbildung 42), er ist bei allen Wellenlängen des PES-Lasers zu beobachten. Da die abgelösten Elektronen für

¹⁴Hierbei sollte beachtet werden, dass dem Photodepletionspektrum ein Ein-Photonen-Prozess zugrunde liegt, während der X'-Peak einem Zwei-Photonen-Prozess entspricht. Der Querschnitt zur Absorption des ersten Photons wird dabei etwa dem Ein-Photonen-Depletion-Querschnitt entsprechen, der Querschnitt für die Absorption des zweiten Photons hingegen lässt sich nicht entfalten, er hängt, unter anderem, von der Lebensdauer des angeregten Zustands ab.

alle Detachment-Wellenlängen die selbe kinetische Energie von 2,47 eV aufweisen (siehe Abbildung 43), muss das Elektron bei allen Vorgängen aus dem selben Zustand stammen. Die Peak-Position bezüglich der Auftragung gegen die *EBE* verändert sich bei zunehmender Detachment-Wellenlänge stark zu niedrigeren Bindungsenergien hin (von +0,5 eV zu -0,5 eV), wie in Abbildung 44 dargestellt. Er kann somit keiner Energie eines bestimmten Endzustands des $[H_2Pc(SO_3)_4]^{3-}$ zugeordnet werden, sondern wird vielmehr als Tunnelprozess der Elektronen aus einem elektronisch angeregten Zustand des $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$ heraus durch die RCB hindurch beschrieben. In Abbildung 45 ist die Abhängigkeit der integralen normierten Photoelektronen-Intensität gegen die Detachment-Wellenlänge aufgetragen und dem Photodepletionspektrum des $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$ gegenüber gestellt. Es wird deutlich, dass die resonante elektronische Anregung des Moleküls die Intensität des Elektronenverlusts durch Tunneln durch die RCB stark erhöht. Offensichtlich relaxieren alle elektronisch angeregten Zustände sehr schnell und teilweise sehr effizient in den niedrigsten angeregten elektronischen Zustand hinein, dessen lange Lebensdauer den Tunnelprozess ermöglicht. Dies ist mit der Beobachtung von Fluoreszenz-Prozessen zu vergleichen, bei denen nach Kashas Regel der Fluoreszenz-Übergang für viele Moleküle aus dem energetisch niedrigsten elektronisch angeregten Zustand erfolgt.

Tunneln als Konkurrenzprozess zur direkten Elektronenablösung

Sowohl dem Peak X', welcher der Ablösung eines Elektrons über die RCB hinweg entspricht, als auch dem Tunnelvorgang T liegt zunächst dieselbe Ein-Photonen-Absorption zugrunde. Vergleicht man die jeweilige Peakintensität mit dem Photodepletionquerschnitt, so zeigen beide Prozesse eine qualitativ gleiche Abhängigkeit der Detachment-Wellenlänge (siehe Abbildung 45). Allerdings wird deutlich, dass die Intensität des Tunnelvorgangs wesentlich höher ist als die des Peaks X'.

Des Weiteren folgt der Verlauf beider Detachment-Vorgänge oberhalb 580 nm nicht mehr dem Verlauf des Depletion-Spektrums. Es werden, relativ gesehen, weniger Photoelektronen beobachtet. Der Grund dafür ist derzeit noch offen. Mögliche Erklärungen

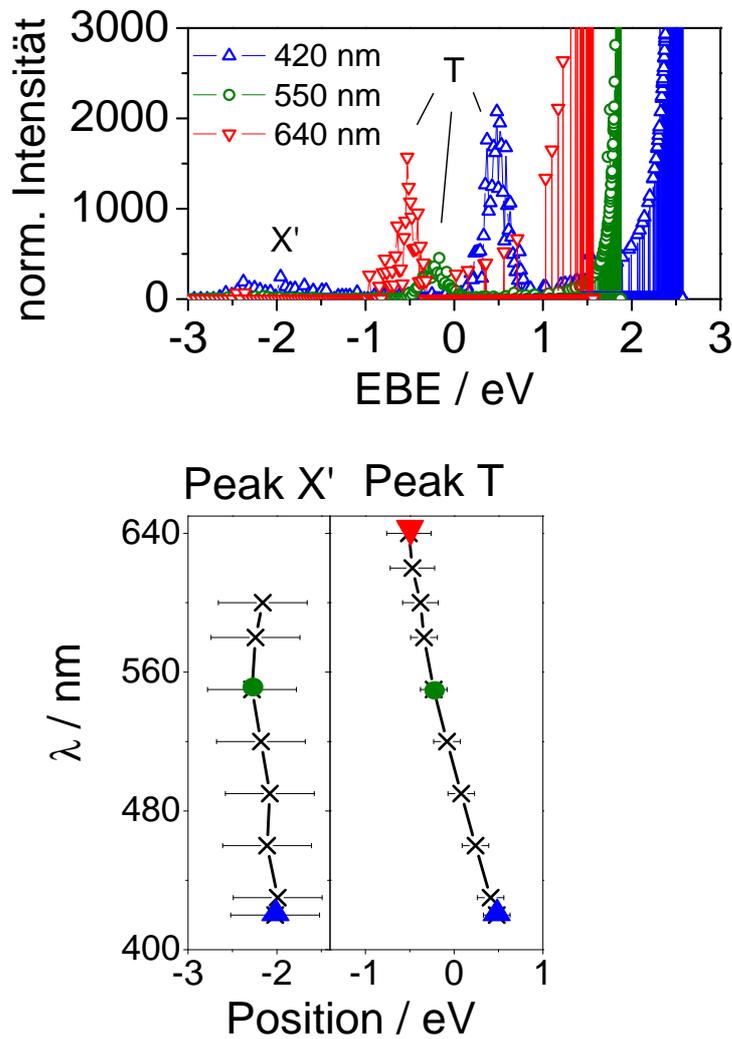


Abbildung 44: Oben: Photoelektronenspektrum von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei einer Wellenlänge des Photoelektronenspektroskopie-Lasers von 420 nm (2,95 eV), 550 nm (2,25 eV) und 640 nm (1,94 eV) in Abhängigkeit der Elektronen-Bindungs-Energie (EBE). Unten: Abhängigkeit der Peakposition in eV als Funktion der Detachment-Wellenlänge λ für die Peaks X' und T, die Werte für 420 nm, 550 nm und 640 nm sind entsprechend dem oberen Abbildungsteil hervorgehoben.

(auch in Anbetracht der Kurzzeit-Messungen von O.T. Ehrler bei einer Anregungs-Wellenlänge von 775 nm [42, 132]) sind (i) ein interferierender Triplet-Zustand (siehe Tabelle 12) im Bereich von 620 nm bis 650 nm, also eine Relaxation über Intersystem-

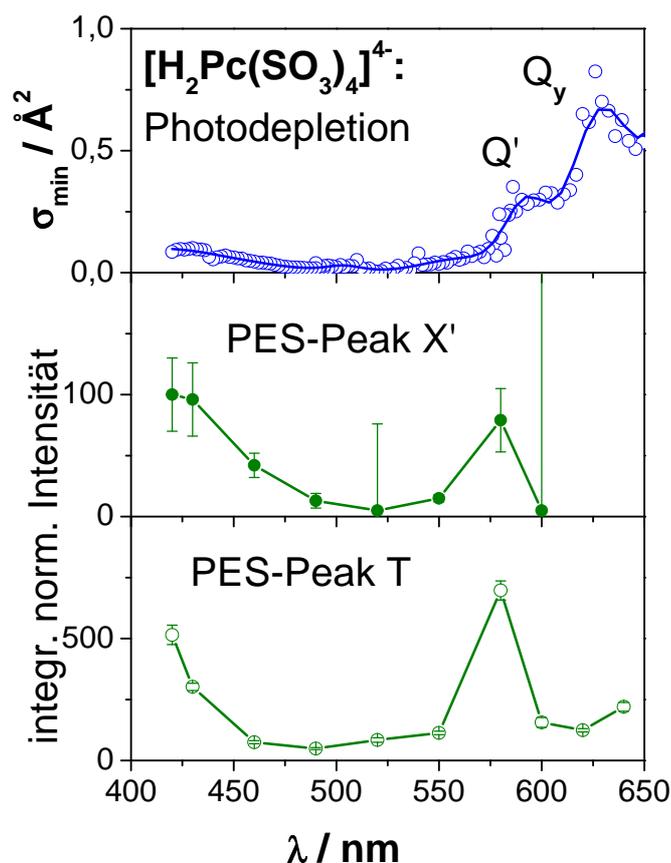


Abbildung 45: Oben: Photodepletionspektrum von $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$. Mitte und unten: Abhängigkeit der integrierten normierten Signalintensität von Peak X' (Mitte) und Peak T (unten) des Photoelektronenspektrums von der Detachment-Wellenlänge λ . Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des Integrals einer Gaußanpassung an die jeweiligen Peaks.

Crossing, oder (ii) eine sehr viel schnellere Relaxationsrate des ${}^1\tilde{B}^{4-}$ -Zustands über Innere Konversion, als dies bei den elektronisch angeregten Zuständen der Fall ist, die der Q'- und Q_x-Bande entsprechen. Untersuchungen mittels Kurzzeit-Photoelektronenspektroskopie in diesem Spektralbereich könnten hier weitere Erkenntnisse liefern.

Photodepletionspektrum: Elektronen-Emission oder Fragmentierung

Aus obigen Ergebnissen lassen sich Schlussfolgerungen ableiten, in welchem energetischen Bereich welcher Zerfallskanal das Photodepletionspektrum von $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$

bestimmt. Aus Abbildung 45 wird ersichtlich, dass die Elektronen-Emission durch Tunneln sowohl im Bereich der B- als auch der Q'-Bande eine große Rolle spielt. Im Bereich der Q_y-Bande erfolgt die Signalabnahme im Photodepletionspektrum nicht nur über Elektronen-Emission, sondern muss auch zu einem gewissen Teil über Fragmentierung des Moleküls erfolgen. Da die Fragmentierung so langsam erfolgt, dass sie auf der experimentellen Zeitskala nur unvollständig beobachtet werden kann, wie im Falle des [CuPc(SO₃)₄]⁴⁻ in Abschnitt 3.4.1 gezeigt, wird im Bereich der Q_y-Bande der Photodepletionquerschnitt am stärksten fehlerbehaftet sein, so dass der tatsächliche Wert höher sein wird.

Für den Fall der Q_x-Bande bleibt aus dieser Arbeit offen, ob die Signalabnahme mehrheitlich von Elektronen-Emission oder Fragmentierung des Moleküls bestimmt wird. Die Femtosekunden-PES-Messungen zeigen jedoch bei einer Anregungs-Wellenlänge von 775 nm, dass hier die relativ lange Lebensdauer von etwa 70 ps des elektronisch angeregten ¹Ä⁴⁻-Zustands ausreicht, um eine Relaxierung des Moleküls durch Elektronen-Emission durch Tunneln zu mehr als 90 % zu ermöglichen. Insofern scheint es wahrscheinlich, dass bei einer direkten Anregung in diesen Zustand die Relaxation über Elektronenverlust durch Tunneln durch die RCB hindurch einen großen Beitrag zur Photodepletion liefern wird.

Das direkte Elektronen-Detachment nach Absorption von zwei Photonen gleicher Energie über die Coulombbarriere hinweg (Peak X' im PES) trägt in den Bereichen der B- und Q'-Bande nur geringfügig zur Signalabnahme bei. Im Bereich der *Soret*-Bande ist das direkte Zwei-Photonen-Ablösen eines Elektrons bei den hier eingesetzten Laserleistungen etwas effizienter als im Bereich der Q'-Bande. Da aber letztendlich sowohl die Ein- als auch die Zwei-Photonen-Absorption die gleiche Konsequenz auf das Depletion-Signal haben, trägt die X'-Anregung auch im *Soret*-Bereich nicht zu einer Verfälschung des Depletion-Querschnitts bei.

3.5 Fazit

Die Wechselwirkung von metastabilen Tetraanionen $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{H}_2$) mit Laserlicht im sichtbaren bis nahen UV-Spektralbereich wurde mittels *Photodepletion*- und *Photoelektronen*-Spektroskopie untersucht. Die Kombination dieser Methoden erlaubte eine verbesserte Aufklärung der elektronischen Eigenschaften, speziell im Hinblick auf die Elektronen-Emission aus einem elektronisch angeregten Zustand durch die repulsive Coulombbarriere hindurch, wie dies für $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ zu beobachten ist.

Die Aufnahme des *Photoelektronenspektrums* des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der Anregungs-Wellenlänge ermöglichte zunächst eine Abschätzung der energetischen Größe der repulsiven Coulombbarriere (RCB) zu $3,5 \text{ eV} > \text{RCB} > 2,95 \text{ eV}$. Des Weiteren wurde deutlich, dass die durch Tunneln durch die RCB emittierten Elektronen bei allen Anregungs-Wellenlängen im untersuchten Spektralbereich von 420 nm bis 640 nm dieselbe kinetische Energie aufweisen. Die Intensität der Emission ist dabei eine Funktion der Anregungs-Wellenlänge, ihr Verlauf entspricht in weiten Bereichen dem Intensitätsverlauf des *Photodepletionspektrums* des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Die resonante elektronische Anregung durch ein einzelnes Photon verstärkt also die Elektronen-Ablösung durch Tunneln. Ein Vergleich der *Photoelektronenspektren* in Abhängigkeit der Anregungs-Wellenlänge mit dem *Photodepletionspektrum* von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ zeigt, dass die Signalabnahme im elektronischen *Photodepletionspektrum* im Bereich der Q'- und B-Bande primär durch Elektronenverlust durch Tunneln durch die RCB hindurch bestimmt wird. Einen kleinen Beitrag zur Signalabnahme liefern das direkte Ablösen eines Elektrons über die RCB hinweg (Peak X' im PES) und eine Fragmentierung des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Moleküls über unimolekularen Zerfall (Q_y-Bande). Im Bereich der Q_x-Bande konnten aufgrund zu geringer Laserleistung keine *Photoelektronenspektren* aufgezeichnet werden.

Die *Photodepletionspektren* der drei Moleküle $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$, $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ unterscheiden sich kaum. Auch im Vergleich mit den elektronischen Absorptionsspektren der neutralen, unsubstituierten MPc ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{H}_2$) in der Gas-

phase zeigen sich kaum Unterschiede. Dies verdeutlicht, dass die an den elektronischen Übergängen beteiligten Orbitale primär am Phthalocyanin-Gerüst, nicht jedoch an den SO_3^- -Gruppen, dem Zentralatom oder an den beiden zentralen Wasserstoff-Atomen lokalisiert sind. Die Photodepletion erfolgt im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ primär über unimolekulare Dissoziation aus dem elektronischen Grundzustand nach Absorption von zwei Photonen und entsprechender Energieumverteilung. Abschätzungen mittels der RRKM-Theorie zeigen, dass dieser Zerfall innerhalb des experimentellen Zeitfensters von $35 \mu\text{s}$ nicht vollständig abgeschlossen ist. Die erhaltenen Photodepletionquerschnitte stellen demnach eine untere Schranke der tatsächlichen Querschnitte dar. Im Fall des $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ hingegen trägt der Elektronenverlust nach Absorption eines einzelnen Photons durch Tunneln durch die repulsive Coulombbarriere hindurch einen Großteil zur Signalabnahme bei. Die Fragmentierung der Moleküle stellt nur einen geringen Beitrag dar.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Anwendung der Photodissoziations- beziehungsweise Photodepletion- und Photoelektronen-Spektroskopie im sichtbaren und nahen UV-Spektralbereich hat im Zusammenspiel mit quantenmechanischen Berechnungen zur Aufklärung der geometrischen Struktur kationischer Gold-Cluster $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($m = 4, 7 \dots 9$; $n = 0, 1$) und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 2, 3$) und der elektronischen Struktur vierfach negativ geladener, metastabiler Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{H}_2$) beigetragen.

Es wurde gezeigt, dass die Veränderung der elektronischen Photodissoziationsspektren der $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($m = 4, 7 \dots 9$; $n = 0, 1$) und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 2, 3$) mit zunehmender Größe der spektroskopierten Cluster einem Übergang von zwei- zu dreidimensionalen Strukturen im Clusterkern entspricht. Die Ergebnisse der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie stimmen qualitativ mit den experimentellen überein. Eine quantitative Strukturbestimmung alleine aus dem Vergleich der experimentellen mit den berechneten elektronischen Anregungsspektren ist derzeit jedoch noch nicht möglich.

Die Photodepletionspektren der $[\text{MPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{H}_2$) zeigten, dass die an den elektronischen Übergängen beteiligten Orbitale primär am Phthalocyanin-Gerüst lokalisiert sind. Im Falle des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ist die Signalabnahme durch unimolekulare Dissoziation auf der experimentellen Zeitskala nicht vollständig abgeschlossen. Die elektronische Anregung der $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ - und $[\text{ZnPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Moleküle führt primär zu einer Elektronen-Emission durch die repulsive Coulombbarriere hindurch, die Fragmentierung der Moleküle spielt eine untergeordnete Rolle.

Für $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ließ sich anhand der Photoelektronenspektroskopie mit durchstimmbarer Anregungs-Wellenlänge die energetische Höhe der repulsiven Coulombbarriere im Bereich von 2,95 eV und 3,5 eV eingrenzen. Der Vergleich mit dem elektronischen Photodepletionspektrum zeigte, dass die Elektronen-Emission durch Tunneln durch diese Barriere hindurch im Bereich resonanter elektronischer Anregung deutlich verstärkt wird; die beteiligten Zustände und Orbitale konnten ermittelt werden.

Für die Zukunft wäre es nun interessant, die spektroskopischen Untersuchungen auf Isomeren-reine Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen auszudehnen. Eine Auftrennung der einzelnen Isomere könnte dabei über ihre unterschiedliche Ionenmobilität erfolgen und die Spektroskopie direkt im Anschluss im Ionenstrahl. Ebenso wäre es interessant, die Moleküle bei möglichst geringer Schwingungsanregung zu spektroskopieren, um den Einfluss der Schwingungsprogression im Bereich der Q-Bande auf die Mechanismen des Elektronen-Verlusts zu studieren, vor allem im Falle des $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Die geringe Schwingungsanregung könnte in einer gekühlten elektrostatischen Ionenfalle realisiert werden. Mittels gezielten, zeitaufgelösten Pump-Probe-Messungen im Bereich der Q_y -Bande von $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ könnte die zeitliche Entwicklung dieses Zustands verfolgt werden. Eine Relaxation durch Innere Konversion oder Intersystem Crossing, die schneller erfolgt als die des durch Q_x -Anregung populierte tunnelnden Zustands, könnte die geringe Tunneleffizienz im Bereich der Q_y -Bande erklären. Von großem Interesse wäre auch die Untersuchung der Photoelektronenspektren weiterer metastabiler Multi-anionen in Abhängigkeit der anregenden Wellenlänge, um zu prüfen, inwieweit sich die Elektronen-Emission durch Tunneln auch dort durch resonante elektronische Anregung verstärken ließe.

Literatur

- [1] M.M. Kappes, *Chem. Rev.* **88**, 369, 1988.
- [2] K. Clemenger, *Phys. Rev. B* **32**, 1359, 1985.
- [3] C.R.C. Wang, S. Pollack, und M.M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 26, 1990.
- [4] C.R.C. Wang, S. Pollack, D. Cameron und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **93**, 3787, 1990.
- [5] S. Pollack, C.R.C. Wang und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **94**, 2496, 1990.
- [6] K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, W.A. de Heer, A. Scheidemann und W.D. Knight, *Phys. Rev. B* **43** (6), 4565, 1991.
- [7] K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Scheidemann und W.D. Knight, *Z. Phys. D* **19** (43-45), 43, 1991.
- [8] C.R.C. Wang, S. Pollack, T.A. Dahlseid, G.M. Koretsky und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **96**, 7931, 1992.
- [9] Ch. Ellert, M. Schmidt, Ch. Schmitt, T. Reiners und H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* **75** (9), 1731, 1995.
- [10] T. Reiners, Ch. Ellert, M. Schmidt und H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* **74** (9), 1558, 1995.
- [11] Ch. Ellert, M. Schmidt, T. Reiners und H. Haberland, *Z. Phys. D* **39**, 317, 1997.
- [12] M. Schmidt und H. Haberland, *Eur. Phys. J. D* **6** (1), 109, 1999.
- [13] M. Schmitt, C. Ellert, W. Kronmüller und H. Haberland, *Phys. Rev. B* **59** (16), 10970, 1999.

-
- [14] C.R.C. Wang, S. Pollack, J. Hunter, G. Alameddin, T. Hoover, D. Cameron, S. Liu und M.M. Kappes, *Z. Phys. D* **19**, 13, 1991.
- [15] S. Pollack, C.R.C. Wang, T.A. Dahlseid und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **96**, 4918, 1992.
- [16] M. Broyer, J. Chevaleyre, P. Dugourd, J.P. Wolf und L. Wöste, *Phys. Rev. A* **42** (11), 6954, 1990.
- [17] P. Dugourd, J. Blanc, V. Bonačič-Koutecký, M. Broyer, J. Chevaleyre, J. Koutecký, J. Pittner, J.P. Wolf und L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.* **67** (19), 2638, 1991.
- [18] J. Blanc, V. Bonačič-Koutecký, M. Broyer, J. Chevaleyre, P. Dugourd, J. Koutecký, C. Scheuch, J.P. Wolf und L. Wöste, *J. Chem. Phys.* **96** (3), 1793, 1992.
- [19] C. Ellert, M. Schmidt, C. Schmitt, H. Haberland und C. Guet, *Phys. Rev. B* **59** (12), R7841, 1999.
- [20] C. Ellert, M. Schmidt, H. Haberland, V. Veyret und V. Bonačič-Koutecký, *J. Chem. Phys.* **117** (8), 3711, 2002.
- [21] M.F. Jarrold und K.M. Creegan, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 116, 1990.
- [22] B.A. Collings, K. Athanassenas, D.M. Rayner und P.A. Hackett, *Z. Phys. D* **26**, 36, 1993.
- [23] D. Schooß, Dissertation, Universität Karlsruhe 1999.
- [24] D. Schooß, S. Gilb, J. Kaller, M.M. Kappes, F. Furche, A. Köhn, K. May und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **113** (13), 5361, 2000.
- [25] A. Terasaki, S. Minemoto, M. Iseda und T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **9**, 163, 1999.

- [26] F. Federmann, K. Hoffmann, N. Quaas und J.P. Toennies, *Eur. Phys. J. D* **9**, 11, 1999.
- [27] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, Ch. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117** (15), 6982, 2002.
- [28] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **116** (10), 4094, 2002.
- [29] P. Weis, T. Bierweiler, E. Vollmer und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117**, 9293, 2002.
- [30] S. Gilb, Dissertation, Universität Karlsruhe 2001.
- [31] S. Gilb, K. Jacobsen, D. Schooß, F. Furche, R. Ahlrichs und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **121** (10), 4619, 2004.
- [32] A. Schweizer, J. M. Weber, S. Gilb, H. Schneider, D. Schooß und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **119** (7), 3699, 2003.
- [33] Alexia Schweizer, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 2002.
- [34] X.-B. Wang und L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3402, 1999.
- [35] X.-B. Wang und L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2339, 2000.
- [36] D. Löffler, J.M. Weber und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **123** (4), 224308, 2005.
- [37] J. Friedrich, Dissertation, Universität Karlsruhe 2001.
- [38] J. Friedrich, S. Gilb, O.T. Ehrler, A. Behrendt und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117** (6), 2635, 2002.
- [39] X.-B. Wang und L.-S. Wang, *Nature* **400**, 245, 1999.
- [40] X.-B. Wang, K. Ferris und L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **104**, 25, 2000.

-
- [41] O.T. Ehrler, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 2002.
- [42] O.T. Ehrler, Dissertation, Universität Karlsruhe 2006.
- [43] E.M. Fernández, J.M. Soler, I.L. Garzón und L.C. Balbás, *Phys. Rev. B* **70** (16), 165403/1, 2004.
- [44] F. Remacle und E.S. Kryachko, *J. Chem. Phys.* **122** (4), 044304, 2005.
- [45] R. Rousseau, G. Dietrich, S. Krückeberg, K. Lützenkirchen, D. Marx, L. Schweikhard und C. Walther, *Chem. Phys. Lett.* **295**, 41, 1998.
- [46] G. Dietrich, S. Krückeberg, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard und C. Walther, *J. Chem. Phys.* **112** (2), 752, 2000.
- [47] R. Rousseau und D. Marx, *J. Chem. Phys.* **112** (2), 761, 2000.
- [48] K.-I. Sugawara, F. Sobott und A.B. Vakhtin, *J. Chem. Phys.* **118** (17), 7808, 2003.
- [49] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **122**, 104702, 2005.
- [50] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **123**, 049901, 2005.
- [51] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D.B. Pedersen, B. Simard und D.M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (23), 8416, 2005.
- [52] R.A. Marcus und O.K. Rice, *J. Phys. Colloid Chem.* **55**, 894, 1951.
- [53] Ch. Sieber, W. Harbich, K.-H. Meiwes-Broer und Ch. Félix, *Chem. Phys. Lett.* **433**, 32, 2006.
- [54] Ch. Sieber, J. Buttet, W. Harbich, Ch. Félix, R. Mitrič und V. Bonačič-Koutecký, *Phys. Rev. A* **70**, 041201(R), 2004.

- [55] Ch. Félix, Ch. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **86** (14), 2992, 2001.
- [56] Ch. Félix, Ch. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1,2), 105, 1999.
- [57] I. Rabin, W. Schulze und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **108**, 5137, 1998.
- [58] L. König, I. Rabin, W. Schulze und G. Ertl, *Science* **274**, 5291, 1996.
- [59] W. Harbich, S. Fedrigo und J. Buttet, *J. Chem. Phys.* **96** (11), 8104, 1992.
- [60] S. Fedrigo, W. Harbich und J. Buttet, *J. Chem. Phys.* **99** (8), 5712, 1993.
- [61] A. Schrimpf, C. Boekstiegel, H.-J. Stöckmann, T. Bornemann, K. Ibbeken, J. Kraft und B. Herkert, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 3677, 1996.
- [62] B. Herkert, A. Schrimpf, K. Götsche, T. Bornemann und H.-J. Stöckmann, *Phys. Rev. B* **51** (22), 15763, 1995.
- [63] T.P. Bigioni, R.L. Whetten und Ö. Dag, *J. Phys. Chem. B* **104** (30), 6983, 2000.
- [64] S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M.A. El-Sayed, T.G. Schaaff und R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **106** (13), 3410-3415, 2002.
- [65] E. Dulkeith, T. Niedereichholz, T.A. Klar, J. Feldmann, G. von Plessen, D.I. Gittins, K.S. Mayya und F. Caruso, *Phys. Rev. B* **70**, 205424, 2004.
- [66] J.P. Wilcoxon, J.E. Martin, F. Parsapour, B. Wiedenman und D.F. Kelley, *J. Chem. Phys.* **108** (21), 9137-9143, 1998.
- [67] M.B. Mohamed, V. Volkov, S. Link und M.A. El-Sayed, *Chem. Phys. Lett.* **317** (6), 517, 2000.
- [68] G.A. Bishea und M.D. Morse, *Chem. Phys. Lett.* **171**, 430, 1990.

-
- [69] G.A. Bishea und M.D. Morse, *J. Chem. Phys.* **95** (8), 5646, 1991.
- [70] G.A. Bishea und M.D. Morse, *J. Chem. Phys.* **95** (12), 8779, 1991.
- [71] A.M. James, P. Kowalczyk, B. Simard, J.C. Pinegar und M.D. Morse, *J. Mol. Spec.* **168**, 248, 1994.
- [72] J.C. Fabbi, J.D. Langenberg, Q.D. Costello, M.D. Morse und L. Karlsson, *J. Chem. Phys.* **115** (16), 7543, 2001.
- [73] G. Ganteför, *in Vorbereitung*.
- [74] K. Hansen, A. Herlert, L. Schweikhard und M. Vogel, *Phys. Rev. A* **73**, 063202, 2006.
- [75] T. Diederich, J. Tiggesbäumker und K.-H. Meiwes-Broer, *J. Chem. Phys.* **116** (8), 3263, 2002.
- [76] O. Treutler und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102** (1), 346, 1995.
- [77] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **242**, 652, 1995.
- [78] R. Bauernschmitt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 454, 1996.
- [79] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **264**, 573, 1997.
- [80] F. Furche, *J. Chem. Phys.* **114** (14), 5982, 2001.
- [81] F. Furche, Dissertation, Universität Karlsruhe 2002.
- [82] E.K.U. Gross und W. Kohn, *Advan. Quantum Chem.* **21**, 255, 1990.
- [83] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.S. Ashvar, C.F. Chabalowski und M.J. Frisch, *Faraday Discuss.* **99**, 103, 1994.

- [84] B.A. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (6), 3098, 1988.
- [85] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **294** (1-3), 143, 1998.
- [86] F. Weigend und M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **97** (1-4), 331, 1997.
- [87] A. Szabo und N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1989.
- [88] R.G. Parr und W. Wang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York 1989.
- [89] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385, 1951.
- [90] S.H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200, 1980.
- [91] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524, 1986.
- [92] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547, 1988.
- [93] C. Lee, W. Yang und R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785, 1988.
- [94] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822, 1986.
- [95] T.G. Dietz, M.A. Duncan, D.E. Powers und R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74** (11), 6511, 1981.
- [96] V.E. Bondybey und J.H. English, *J. Chem. Phys.* **74**, 6978, 1981.
- [97] M. Gensic, M. Morse, S. O'Brien und R. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 2123, 1985.
- [98] P. Milani und W.A. de Heer, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 1150, 1990.
- [99] W.C. Wiley und I.H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150, 1955.

-
- [100] Herstellerangaben.
- [101] D. Schooß, S. Gilb, J. Kaller, M.M. Kappes, F. Furche, A. Köhn, K. May und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **113** (13), 5361, 2000.
- [102] B.A. Collings, K. Athanassenas, D. Lacombe, D.M. Rayner und P.A. Hackett, *J. Chem. Phys.* **101** (5), 3506, 1994.
- [103] St. Becker, G. Dietrich, H.-U. Hasse, N. Klisch, H.-J. Kluge, D. Kreisle, St. Krückeberg, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, H. Weidele und J. Ziegler, *Comp. Mat. Science* **2**, 633, 1994.
- [104] St. Becker, G. Dietrich, H.-U. Hasse, N. Klisch, H.-J. Kluge, D. Kreisle, St. Krückeberg, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, H. Weidele und J. Ziegler, *Z. Phys. D* **30**, 341, 1994.
- [105] C. Walther, St. Becker, G. Dietrich, H.-J. Kluge, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard und J. Ziegler, *Z. Phys. D* **38**, 51, 1996.
- [106] M. Vogel, K. Hansen, A. Herlert und L. Schweikhard, *Eur. Phys. J. D* **16** (1-3), 73, 2001.
- [107] L. Schweikhard, K. Hansen, A. Herlert, M.D.H. Lablanca, G. Marx und M. Vogel, *Int. J. Mass Spectrom.* **219** (2), 363, 2002.
- [108] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240** (4), 283, 1995.
- [109] R. Ahlrichs, M. Bär, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165, 1989.
- [110] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100** (8), 5829, 1994.
- [111] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll und H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **77**, 123, 1990.

- [112] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser und R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283, 1995.
- [113] P. Romaniello und P.L. Boeij, *J. Chem. Phys.* **122**, 164303, 2005.
- [114] F. Wang und T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **123**, 194102, 2005.
- [115] J. Gao, W. Zou, W. Liu, Y. Xiao, D. Peng, B. Song und C. Liu, *J. Chem. Phys.* **123**, 054102, 2005.
- [116] J. Gao, W. Liu, B. Song und C. Liu, *J. Chem. Phys.* **121** (14), 6658, 2004.
- [117] S. Mishra, V. Vallet und W. Domcke, *Chem. Phys. Chem.* **7**, 723, 2006.
- [118] F. Wang, T. Ziegler, E. van Lenthe, S. van Gisbergen und E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **122**, 204103, 2005.
- [119] L. Xiao und L. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 452, 2004.
- [120] E. van Lenthe, J.G. Snijders und E.J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **105** (15), 6505, 1996.
- [121] A. Dal Corso und A.M. Conte, *Phys. Rev. B* **71**, 115106, 2005.
- [122] R. Wesendrup, T. Hunt und P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **112** (21), 9356, 2000.
- [123] A.V. Walker, *J. Chem. Phys.* **122**, 094310, 2005.
- [124] F. Furche. Persönliche Mitteilung.
- [125] J.H. Weber und D.H. Busch, *Inorg. Chem.* **4**, 469, 1965.
- [126] M. Kordel, D. Schoof, S. Gilb, M.N. Blom, O. Hampe und M.M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **108**, 4830, 2004.

-
- [127] K. Arnold, T.S. Balaban, M.N. Blom, O.T. Ehrler, S. Gilb, O. Hampe, J.E van Lier, J. M. Weber und M.M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **107**, 794, 2003.
- [128] R.N. Compton, A.A. Tuinman, C.E. Klots, M.R. Pederson und D.C. Patton, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4367, 1997.
- [129] A. Dreuw und L.S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **63**, 049904(E), 2001.
- [130] A. Dreuw und L.S. Cederbaum, *Chem.Rev.* **102**, 181, 2002.
- [131] A. Einstein, *Ann. Phys.* **14** (S1), 164, 1905.
- [132] O.T. Ehrler, J.-P. Yang, A.B. Sugiharto, A.-N. Unterreiner und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **127**, 184301, 2007.
- [133] P. Weis, O. Hampe, S. Gilb und M.M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **321** (5,6), 426, 2000.
- [134] M.N. Blom, O. Hampe, S. Gilb, P. Weis und M.M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **115** (8), 3690, 2001.
- [135] K. Matheis, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 2002.
- [136] M. Dole, L.L. Mack, R.L. Hines, R.C. Mobley, L.D. Ferguson und M.B. Alice, *J. Chem. Phys.* **49** (5), 2240-2249, 1968.
- [137] M. Yamashita und J.B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **88**, 4671, 1984.
- [138] O. Cheshnovsky, S.H. Yang, C.L. Pettiette, M.J. Craycraft und R.E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **58**, 2131, 1987.
- [139] P. Kruit und F.H. Read, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 313, 1983.
- [140] G. Ganteför, K.H. Meiwes-Broer und H.O. Lutz, *Phys. Rev. A* **37**, 2716, 1988.
- [141] T. Tsuboi, E.Y. Xu, Y.K. Bae und K.T. Gillen, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1357, 1988.

- [142] C.G. Eisenhardt, Dissertation, FU Berlin 2000.
- [143] D. Hanstorp und M. Gustafsson, *J. Phys.B: At.Mol.Opt.Phys* **25**, 1773, 1992.
- [144] C.E. Moore, *Atomic Energy Levels*. National Bureau of Standards, Washington D.C. 1958.
- [145] O.T. Ehrler. Persönliche Mitteilung.
- [146] P.G. Seybold und M. Gouterman, *J. Mol. Spec.* **31**, 1, 1969.
- [147] K. Bernauer und S. Fallab, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1287, 1961.
- [148] R.J. Blagrove und L.C. Gruen, *Aust. J. Chem.* **25**, 2553, 1972.
- [149] A. Harriman und M.-C. Richoux, *J.C.S. Faraday II* **76**, 1618, 1980.
- [150] H. Abramczyk, I. Szymczyk, G. Waliszewska und A. Lebioda, *J. Phys. Chem. A* **107**, 264, 2004.
- [151] L. Edwards und M. Gouterman, *J. Mol. Spec.* **33**, 292, 1970.
- [152] M. Kordel, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 2002.
- [153] P.E. Fielding und A.G. MacKay, *Aust. J. Chem.* **17**, 750, 1964.
- [154] M. Gouterman, *J. Mol. Spec.* **6**, 138, 1961.
- [155] A.J. McHugh, M. Gouterman und C. Weiss, Jr., *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **24**, 346, 1972.
- [156] T.C. VanCott, J.L. Rose, G.C. Misener, B.E. Williamson, A.E. Schrimpf, M.E. Boyle und P.N. Schatz, *J. Phys. Chem.* **93**, 2999, 1989.
- [157] J. Mack und M.J. Stillman, *J. Phys. Chem.* **99**, 7935, 1995.
- [158] F.L. Plows and A.C. Jones, *J. Mol. Spec* **194**, 163, 1999.

-
- [159] T.-H. Huang, K.E. Rieckhoff und E.M. Voigt, *J. Phys. Chem.* **85**, 3322, 1981.
- [160] T.-H. Huang, K.E. Rieckhoff und E.M. Voigt, *J. Chem. Phys.* **77** (7), 3424, 1982.
- [161] P.S.H. Fitch, Ch.A. Haynam und D.H. Levy, *J. Chem. Phys.* **73** (3), 1064, 1980.
- [162] P.S.H. Fitch, Ch.A. Haynam und D.H. Levy, *J. Chem. Phys.* **74** (12), 6612, 1981.
- [163] V.E. Bondybey und J.H. English, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (13), 3446, 1979.
- [164] K.A. Nguyen und R. Pachter, *J. Chem. Phys.* **114** (24), 10757, 2001.
- [165] G. Ricciardi, A. Rosa und E.J. Baerends, *J. Phys. Chem. A* **105**, 5242, 2001.
- [166] J. Mack und M.J. Stillman, *Inorg. Chem.* **40**, 812, 2001.
- [167] A. Henriksson, B. Roos und M. Sundbom, *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **27**, 303, 1972.
- [168] C.J. Brown, *J. Chem. Soc. (A)*, 2488, 1968.
- [169] B.F. Hoskins, S.A. Mason und J.C.B. White, *J. chem. Soc. D*, 554, 1969.
- [170] W.R. Scheidt und W.J. Dow, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1101, 1977.
- [171] C. Walther, S. Becker, G. Dietrich, H.J. Kluge, M. Lindlinger, K. Luetzenkirchen, L. Schweikhard und J. Ziegler, *Z. Phys. D* **38**, 51, 1996.
- [172] P.C. Haarhoff, *Mol. Phys.* **6** (3), 337, 1963.
- [173] P.C. Haarhoff, *Mol. Phys.* **7** (2), 101, 1964.
- [174] HyperChem Release 6.0, Hypercube Inc. 1999.
- [175] N. Wiberg A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York 1995.
- [176] S.M. Chackalackal und F.E. Stafford, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4815, 1966.

- [177] H. Meier und B. Zeeh M. Hesse, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1987.

Anhang

A Herleitung der Absorptionsgesetze

Für die Absorption von Photonen zur Zeit t gelten für die Anzahl Teilchen $I_n(t)$ ($n =$ Anzahl der absorbierten Photonen) folgende Ratengleichungen [171]

$$\frac{dI_0(t)}{dt} = -I_0(t)\sigma_1\phi \quad (37)$$

$$\frac{dI_1(t)}{dt} = I_0(t)\sigma_1\phi - I_1(t)\sigma_2\phi \quad (38)$$

$$\frac{dI_2(t)}{dt} = I_1(t)\sigma_2\phi \quad (39)$$

Hierbei ist σ_i der Absorptionsquerschnitt für die Absorption des i -ten Photons, ϕ ist der Photonenfluss, die Photonenabsorptionsrate ist $\sigma\phi$. Eine iterative Lösung dieser Gleichungen mit den Anfangsbedingungen $I_0(0) = I_0$ und $I_{n>0}(0) = 0$ führt zu den Gleichungen

$$\frac{I_0(t)}{I_0} = \exp\{-\sigma_1\phi t\} \quad (40)$$

$$\frac{I_1(t)}{I_0} = \frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} (\sigma_1 \exp\{-\sigma_2\phi t\} - \sigma_2 \exp\{-\sigma_1\phi t\}) \quad (41)$$

$$\frac{I_2(t)}{I_0} = 1 + \frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} (\sigma_2 \exp\{-\sigma_1\phi t\} - \sigma_1 \exp\{-\sigma_2\phi t\}) \quad (42)$$

Betrachtet man nun, wie in der Photodissoziationsspektroskopie, den Anteil der Teilchen, die nicht zerfallen (I/I_0), so lassen sich die Gleichungen umformulieren. Unter Einführung der Photonenflächendichte $\Phi = \phi t$ ergibt sich das Lambert-Beersche Gesetz für den jeweiligen Absorptionsprozess

$$\frac{I_{1h\nu}}{I_0} = \exp\{-\sigma_1\Phi\} \quad \text{Ein-Photonen-Prozess} \quad (43)$$

$$\frac{I_{2h\nu}}{I_0} = \frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} (\sigma_1 \exp\{-\sigma_2\Phi\} - \sigma_2 \exp\{-\sigma_1\Phi\}) \quad \text{Zwei-Photonen-Prozess} \quad (44)$$

Unter der Annahme gleicher Absorptionsquerschnitte für den Ein- und Zwei-Photonen-Prozess lässt sich Gleichung 44 vereinfachen zu

$$\frac{I_{2h\nu}}{I_0} = (1 + \sigma\Phi) \exp\{-\sigma\Phi\} \quad (45)$$

Unter Berücksichtigung einer nicht vollständigen Überlappung von Laser- mit Ionenstrahl ergeben sich mit Einführung des Überlappungsgrades α (Werte von 1 für vollständige Überlappung bis 0 für keine Überlappung) folgende Gesetzmäßigkeiten

$$\frac{I_{1h\nu}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha \exp\{-\sigma_1\Phi\} \quad \text{Ein-Photonen-Prozess (46)}$$

$$\frac{I_{2h\nu}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha (1 + \sigma\Phi) \exp\{-\sigma\Phi\} \quad \text{Zwei-Photonen-Prozess (47)}$$

B Haarhoff-Näherung

Mittels der Haarhoff-Näherung [172, 173] lassen sich für mehratomige Moleküle sowohl die Schwingungszustandsdichte ρ als auch die Summe der Zustände G näherungsweise berechnen.

$$\rho(\epsilon) = \left(\frac{2}{n\pi}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{12n}\right) \frac{2\pi 100\lambda}{hc\langle\nu\rangle(1+\eta)} \left[(1 + 0,5\eta) \left(1 + \frac{2}{\eta}\right)^{\left(\frac{\eta}{2}\right)} \right]^n \cdot \left[1 - \frac{1}{(1+\eta)^2}\right]^{\beta_0}$$

$$G = \left[\sqrt{\frac{2}{n\pi}} \left(\frac{n}{n+1}\right)^{n+\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{1}{12(n+1)}\right) \frac{\lambda}{1+\eta} \right] \cdot \left[\left(1 + \frac{\eta}{2}\right) \left(1 + \frac{2}{\eta}\right)^{\eta/2} \right]^{n+1} \left[1 - \frac{1}{1+\eta^2}\right]^{\beta_1}$$

$$\beta_m = (n+m-1)(n+m-2)\alpha_2 - n(n+m)/6m$$

$$\alpha_2 = \frac{\langle\nu^2\rangle}{\langle\nu\rangle^2}$$

$$\eta = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \prod_i \frac{\nu_i}{\langle\nu\rangle}$$

Hier steht G für die Summe der Zustände, ϵ für die innere Energie, n für die Anzahl der Schwingungsmoden, h für das Plank'sche Wirkungsquantum, c für die Lichtgeschwindigkeit, ν für die Schwingungswellenzahl, $\eta = \epsilon/\epsilon_0$ entspricht der Energie in Vielfachen der Nullpunktsschwingungsenergie.

C Strukturen der $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ -Cluster

Im Folgenden sind die berechneten Strukturen der Cluster Au_m^+ ($m = 2 \dots 9$), $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}$ ($m = 4, 7 \dots 9$) und $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 2, 3$) in den Abbildungen 46 bis 53 explizit dargestellt. Die rechnerischen Details sind in Abschnitt 2.5.2 auf Seite 39 gegeben. Neben den Strukturen der Cluster sind ihre jeweiligen höchsten besetzten Molekülorbitale (engl.: *highest occupied molecular orbital*, HOMO) abgebildet. Für die kleineren Cluster sind die Bindungslängen in den Graphiken enthalten, für die größeren Cluster ab Au_6^+ sind sie der Übersichtlichkeit halber in den Tabellen 16 bis 23 angegeben.

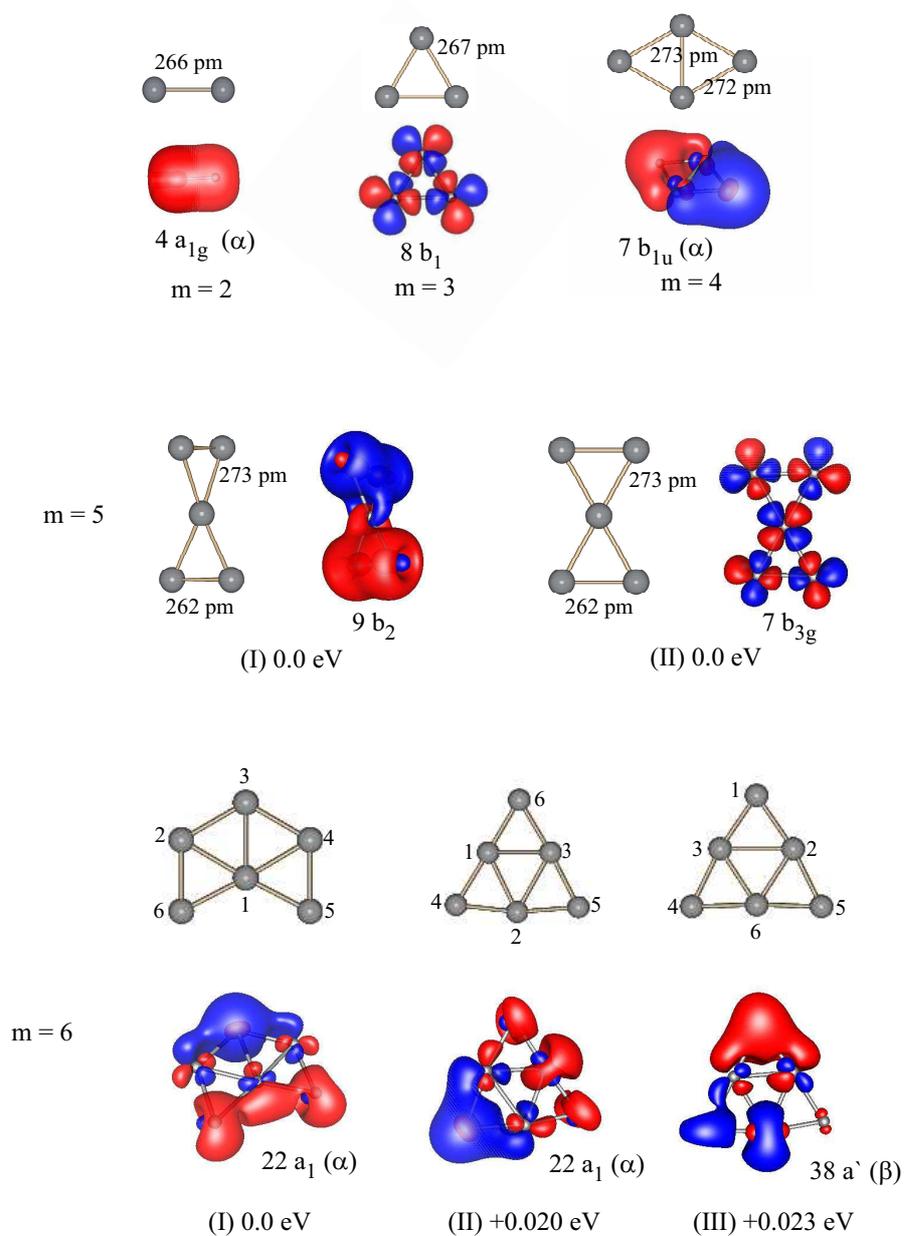


Abbildung 46: Strukturen, HOMOs und deren Symmetrie der Au_m^+ -Isomere ($m = 2 \dots 6$). Bis $m = 5$ sind die Bindungslängen ebenfalls in der Graphik enthalten, für Au_6^+ sind sie entsprechend der in der Abbildung durchnummerierten Atompositionen in Tabelle 16 aufgelistet. Existiert mehr als ein stabiles Isomer im Energieintervall von 100 meV oberhalb des energetisch günstigsten, so sind diese Strukturen ihrer energetischen Reihenfolge nach ebenfalls abgebildet.

$m = 7$

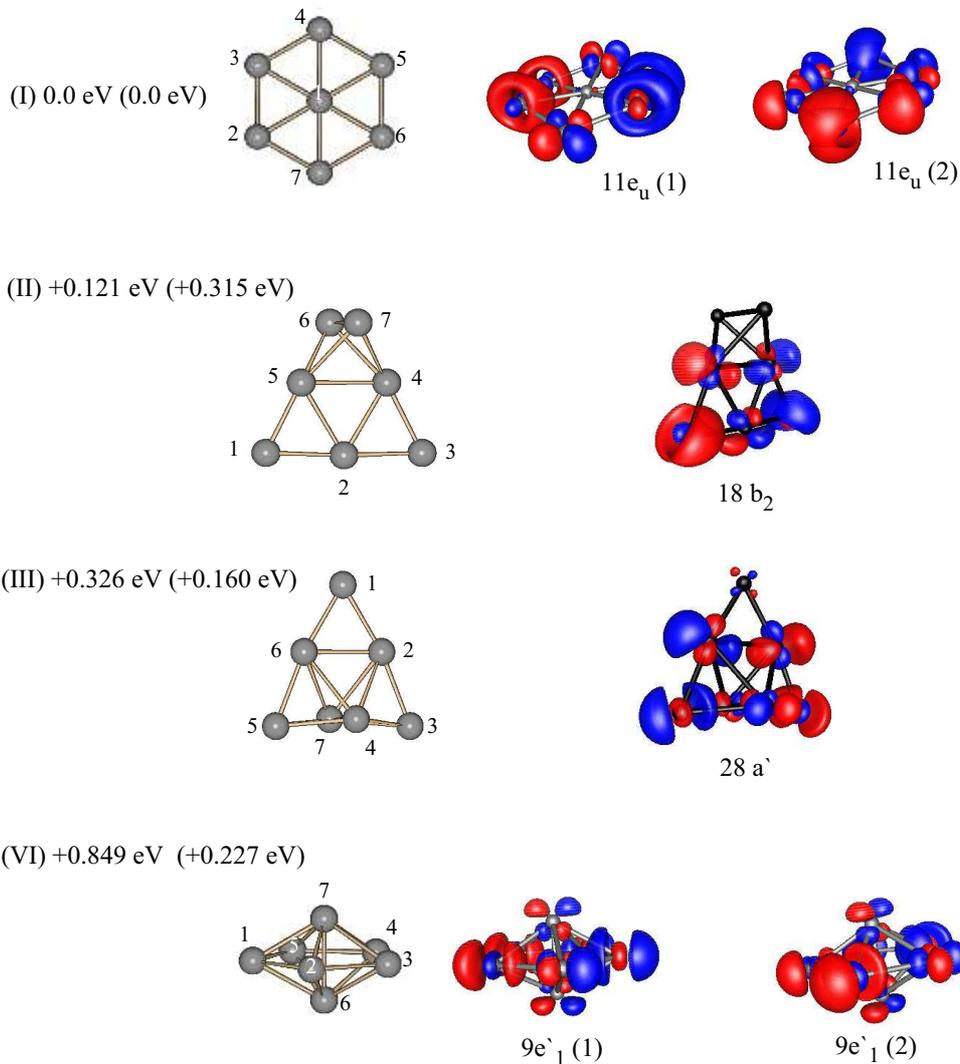
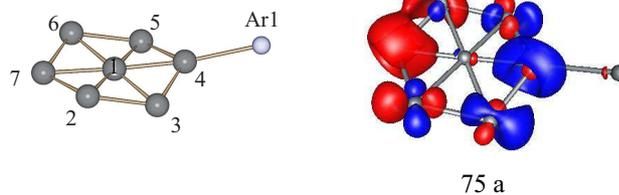


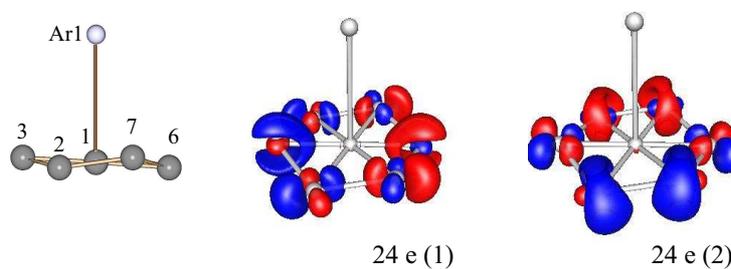
Abbildung 47: Strukturen, HOMOs und deren Symmetrie für die in dieser Arbeit berechneten Au_7^+ -Isomere. Die Bindungslängen sind entsprechend der in der Abbildung durchnummerierten Atompositionen in Tabelle 17 aufgelistet. Die energetische Reihenfolge der Isomere auf dem Niveau der DFT-Rechnungen ist ebenfalls angegeben, die Werte in Klammern entsprechen dabei der Reihenfolge auf dem Niveau der RI-MP2 Methode.

$m = 7; n = 1$

(I) 0.0 eV (0.0 eV)



(II) +0.055 eV (+0.034 eV)



(III) +0.807 eV (+0.121 eV)

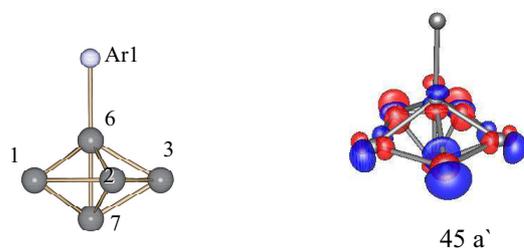
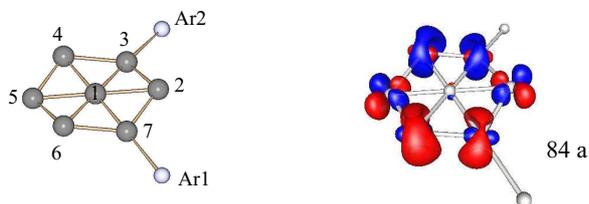


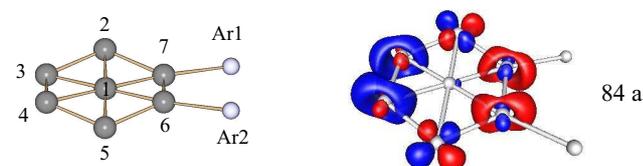
Abbildung 48: Strukturen, HOMOs und deren Symmetrie für die hier berechneten $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ -Isomere. Die Bindungslängen sind entsprechend der in der Abbildung durchnummerierten Atompositionen in Tabelle 18 aufgelistet. Die energetische Reihenfolge der Isomere auf dem Niveau der DFT-Rechnungen ist ebenfalls gegeben, die Werte in Klammern entsprechen dabei der Reihenfolge auf dem Niveau der RI-MP2 Methode.

$$m = 7; n = 2$$

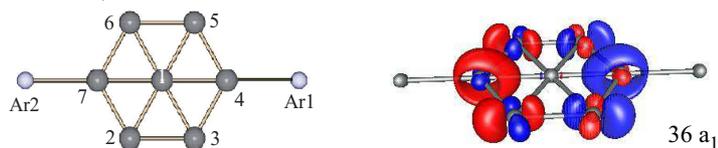
(I) 0.0 eV (0.0 eV)



(II) +0.003 eV (0.0 eV)



(III) +0.013 eV (+0.001 eV)



(IV) +0.781 eV (0.0 eV)

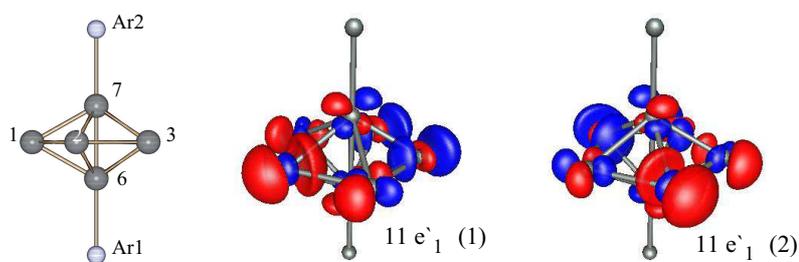
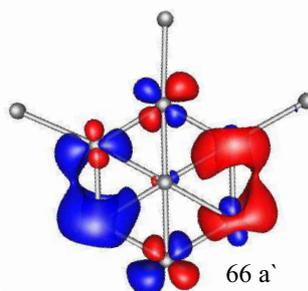
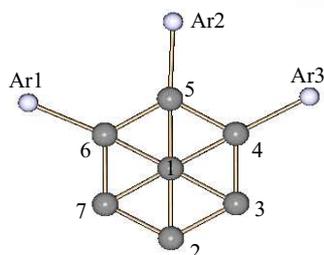


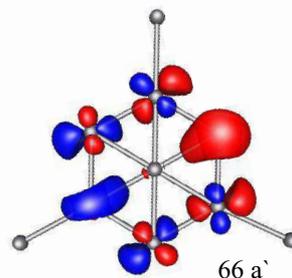
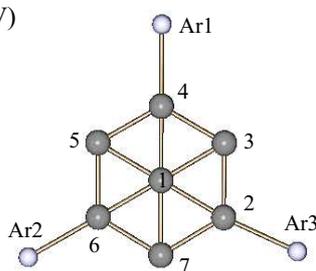
Abbildung 49: Strukturen, HOMOs und deren Symmetrie für die hier berechneten $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_2$ -Isomere. Die Bindungslängen sind entsprechend der in der Abbildung durchnummerierten Atompositionen in Tabelle 19 aufgelistet. Die energetische Reihenfolge der Isomere auf dem Niveau der DFT-Rechnungen ist ebenfalls gegeben, die Werte in Klammern entsprechen dabei der Reihenfolge auf dem Niveau der RI-MP2 Methode.

$$m = 7; n = 3$$

(I) 0.0 eV (0.0 eV)



(II) 0.0 eV (0.0 eV)



(III) +0.802 eV (0.002 eV)

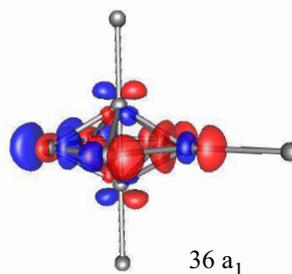
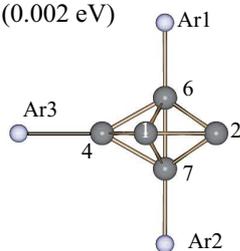


Abbildung 50: Strukturen, HOMOs und deren Symmetrie für die hier berechneten $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_3$ -Isomere. Die Bindungslängen sind entsprechend der in der Abbildung durchnummerierten Atompositionen in Tabelle 20 aufgelistet. Die energetische Reihenfolge der Isomere auf dem Niveau der DFT-Rechnungen ist ebenfalls gegeben, die Werte in Klammern entsprechen dabei der Reihenfolge auf dem Niveau der RI-MP2 Methode.

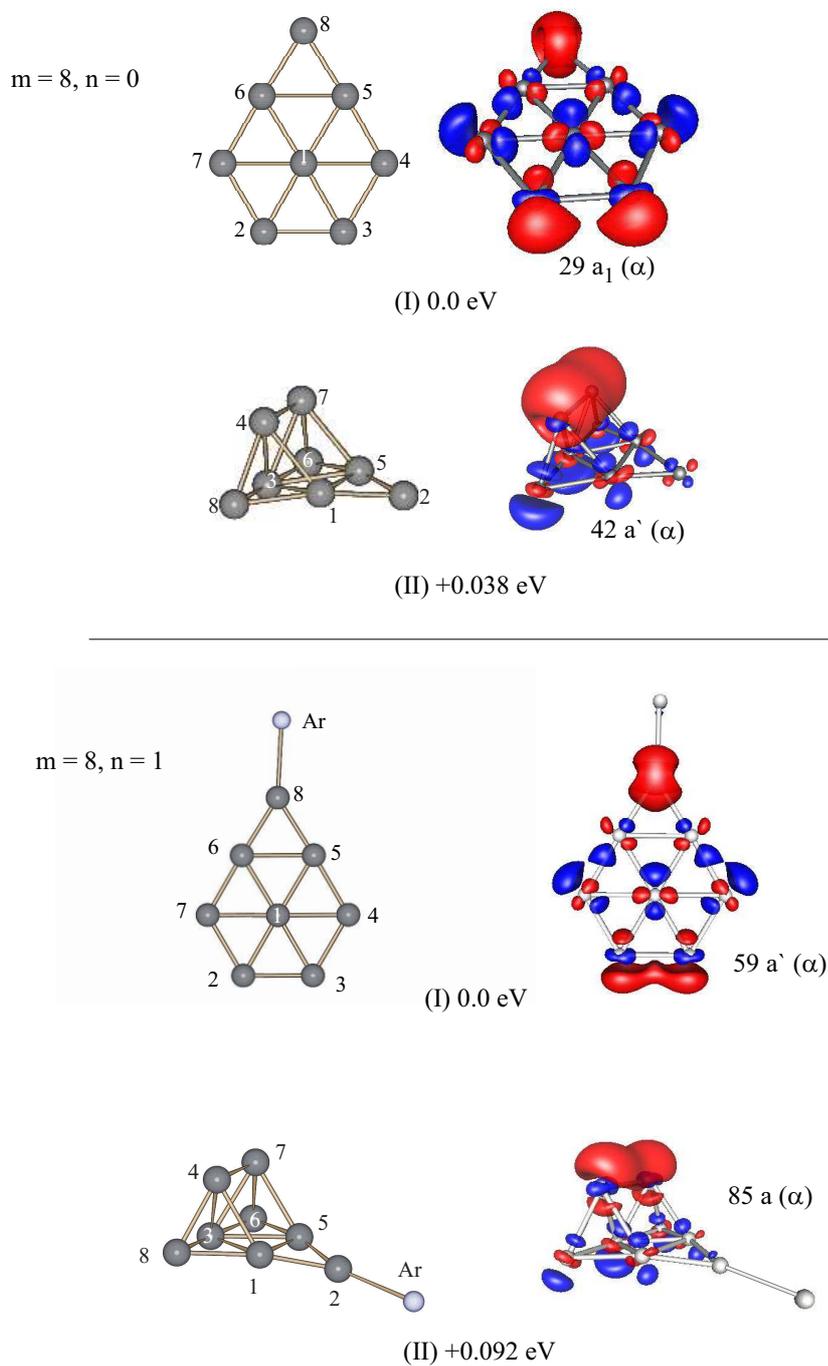


Abbildung 51: Abgebildet ist die in dieser Arbeit berechnete jeweils energetisch günstigste zwei- und dreidimensionale Struktur für Au_8^+ und $\text{Au}_8^+ \cdot \text{Ar}$, ebenso wie die entsprechenden HOMOs und deren Symmetrie. Die Bindungslängen sind entsprechend der in der Abbildung durchnummerierten Atompositionen in Tabelle 21 aufgelistet.

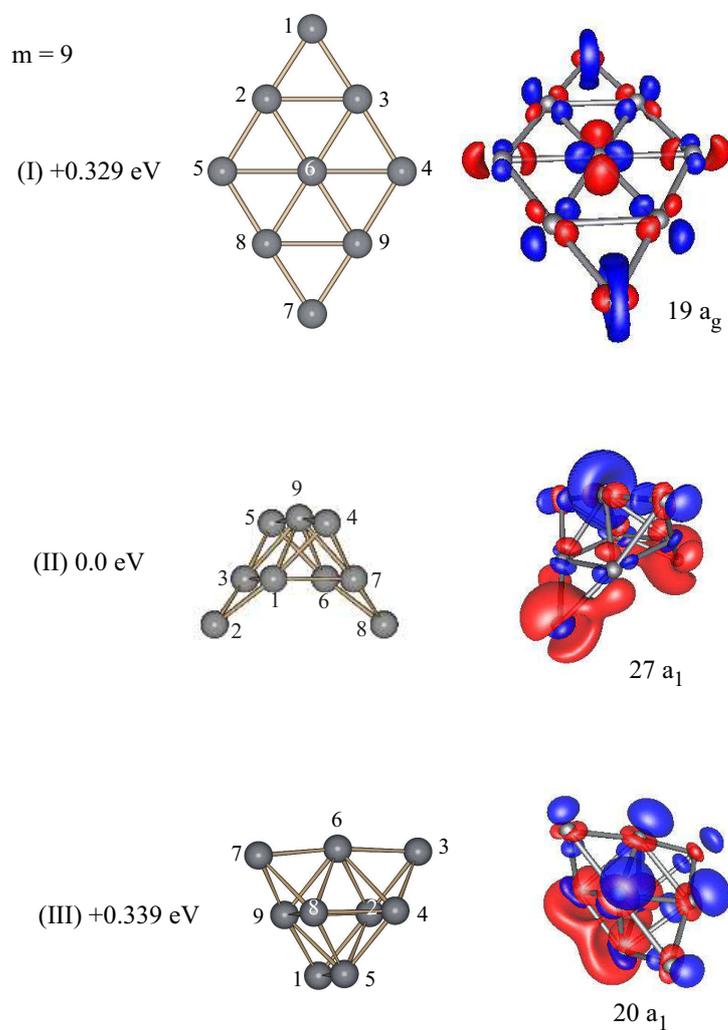


Abbildung 52: Strukturen, HOMOs und deren Symmetrie für die hier berechneten Au₉⁺-Isomere. Die Bindungslängen sind entsprechend der in der Abbildung durchnummerierten Atompositionen in Tabelle 22 aufgelistet, die energetische Reihenfolge der Isomere ist ebenfalls angegeben.

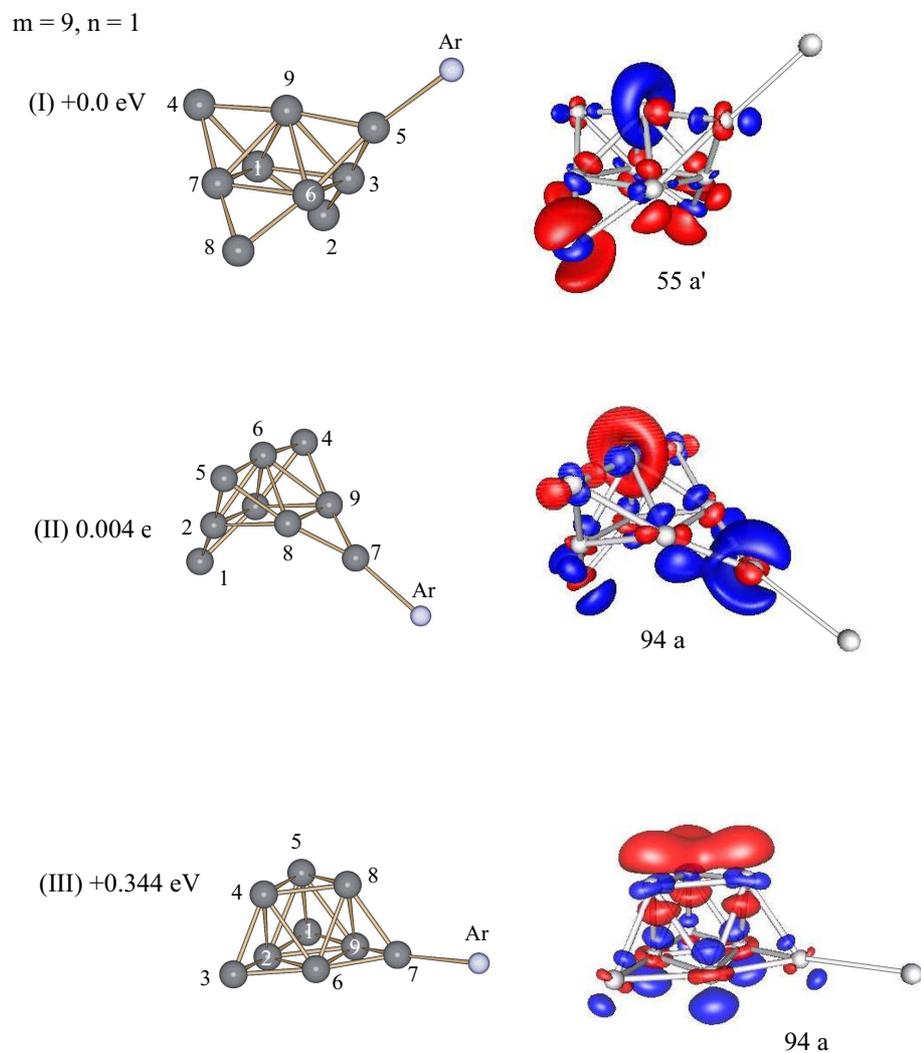


Abbildung 53: Strukturen, HOMOs und deren Symmetrie für die hier berechneten $\text{Au}_9^+ \cdot \text{Ar}$ -Isomere. Die Bindungslängen sind entsprechend der in der Abbildung durchnummerierten Atompositionen in Tabelle 23 aufgelistet. Die energetische Reihenfolge der Isomere auf dem Niveau der DFT-Rechnungen ist ebenfalls gegeben.

D Bindungslängen der $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ -Cluster

Im Folgenden sind die Bindungslängen sowie der mittlere Gold-Gold-Abstand $\langle d \rangle$ der berechneten kationischen Goldcluster-Isomere ab einer Größe von Au_6^+ tabellarisch aufgelistet. Die rechnerischen Details sind in Abschnitt 2.5.2 auf Seite 39 gegeben.

Tabelle 16: Bindungslängen der verschiedenen Au_6^+ Isomere, vergleiche Abbildung 46.

Au_6^+					
(I)		(II)		(III)	
Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm
Au1-Au2	278	Au1-Au2	268	Au6-Au1	266
Au1-Au4	278	Au1-Au3	268	Au6-Au3	267
Au1-Au6	270	Au3-Au4	266	Au1-Au3	271
Au1-Au5	270	Au2-Au5	266	Au1-Au4	268
Au1-Au3	281	Au2-Au3	301	Au3-Au5	268
Au2-Au6	267	Au2-Au6	277	Au1-Au2	298
Au4-Au5	267	Au3-Au6	277	Au3-Au2	288
Au2-Au3	277	Au4-Au6	267	Au4-Au2	267
Au3-Au4	277	Au5-Au6	267	Au2-Au5	266
$\langle d \rangle$	274	$\langle d \rangle$	273	$\langle d \rangle$	273

Tabelle 17: Bindungslängen der verschiedenen Au_7^+ Isomere, vergleiche Abbildung 47.

Au_7^+ (I)		(II)		(III)		(IV)	
Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm
Au1-Au2	274	Au1-Au2	269	Au1-Au2	267	Au1-Au2	289
Au1-Au3	274	Au2-Au3	269	Au1-Au6	267	Au2-Au3	289
Au1-Au4	274	Au1-Au5	265	Au2-Au3	271	Au3-Au4	289
Au1-Au5	274	Au3-Au4	265	Au5-Au6	271	Au4-Au5	289
Au1-Au6	274	Au2-Au4	284	Au2-Au6	285	Au5-Au1	289
Au1-Au7	274	Au2-Au5	284	Au2-Au4	299	Au7-Au1	283
Au2-Au3	277	Au4-Au5	294	Au2-Au7	299	Au7-Au2	283
Au3-Au4	277	Au4-Au6	282	Au6-Au4	299	Au7-Au3	283
Au4-Au5	277	Au4-Au7	282	Au6-Au7	299	Au7-Au4	283
Au5-Au6	277	Au5-Au6	282	Au3-Au4	282	Au7-Au5	283
Au6-Au7	277	Au5-Au7	282	Au3-Au7	282	Au6-Au1	283
Au7-Au2	277	Au6-Au7	266	Au5-Au4	282	Au6-Au2	283
				Au5-Au7	282	Au6-Au3	283
				Au4-Au7	268	Au6-Au4	283
						Au6-Au5	283
						Au6-Au7	280
$\langle d \rangle$	275,5	$\langle d \rangle$	277	$\langle d \rangle$	279	$\langle d \rangle$	285

Tabelle 18: Bindungslängen der verschiedenen $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$ Isomere, vergleiche Abbildung 48.

$\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}$					
(I)		(II)		(III)	
Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm
Au1-Au2	273	Au1-Au2	275	Au1-Au2	289
Au1-Au6	273	Au1-Au3	275	Au2-Au3	289
Au1-Au3	274	Au1-Au4	275	Au4-Au5	289
Au1-Au3	274	Au1-Au5	275	Au1-Au5	289
Au1-Au5	274	Au1-Au6	275	Au3-Au4	290
Au1-Au7	276	Au1-Au7	275	Au1-Au7	282
Au2-Au3	276	Au2-Au3	276	Au2-Au7	282
Au6-Au7	276	Au3-Au4	276	Au3-Au7	282
Au2-Au7	276	Au4-Au5	276	Au4-Au7	282
Au3-Au4	277	Au5-Au6	276	Au5-Au7	282
Au4-Au5	277	Au6-Au7	276	Au1-Au6	284
Au5-Au6	277	Au7-Au2	276	Au3-Au6	284
Ar1-Au4	305	Au1-Ar1	463	Au4-Au6	284
				Au2-Au6	285
				Au5-Au6	285
				Au6-Au7	280
				Au6-Ar1	294
$\langle d \rangle$	275	$\langle d \rangle$	276	$\langle d \rangle$	285

Tabelle 19: Bindungslängen der verschiedenen $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_2$ Isomere, vergleiche Abbildung 49.

$\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_2$							
(I)		(II)		(III)		(IV)	
Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm
Au1-Au2	274	Au1-Au2	274	Au1-Au2	275	Au1-Au2	289
Au1-Au5	274	Au1-Au5	274	Au1-Au3	275	Au2-Au3	289
Au1-Au3	273	Au1-Au6	274	Au1-Au5	275	Au3-Au4	289
Au1-Au7	273	Au1-Au7	274	Au1-Au6	275	Au4-Au5	289
Au1-Au4	275	Au1-Au3	275	Au2-Au3	275	Au5-Au1	289
Au1-Au6	275	Au1-Au4	275	Au5-Au6	275	Au7-Au1	283
Au4-Au5	275	Au3-Au4	275	Au1-Au4	276	Au7-Au2	283
Au5-Au6	275	Au2-Au3	276	Au1-Au7	276	Au7-Au3	283
Au2-Au3	277	Au4-Au5	276	Au3-Au4	276	Au7-Au4	283
Au2-Au7	277	Au5-Au6	277	Au4-Au5	276	Au7-Au5	283
Au3-Au4	276	Au2-Au7	277	Au6-Au7	276	Au6-Au1	283
Au6-Au7	276	Au6-Au7	278	Au2-Au7	276	Au6-Au2	283
						Au6-Au3	283
$\langle d \rangle$	275	$\langle d \rangle$	275	$\langle d \rangle$	275,5	Au6-Au4	283
						Au6-Au5	283
Ar1-Au7	305	Ar1-Au7	304	Ar1-Au4	310	Au6-Au7	281
Ar2-Au3	305	Ar2-Au6	304	Ar2-Au7	309		
						$\langle d \rangle$	285
						Ar1-Au6	296
						Ar2-Au7	296

Tabelle 20: Bindungslängen der verschiedenen $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_3$ Isomere, vergleiche Abbildung 50.

$\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_3$					
(I)		(II)		(III)	
Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm
Au1-Au4	274	Au1-Au2	274	Au1-Au2	288
Au1-Au6	274	Au1-Au4	274	Au2-Au3	290
Au2-Au3	274	Au1-Au6	274	Au3-Au4	290
Au2-Au7	274	Au1-Au3	277	Au4-Au5	290
Au1-Au5	275	Au1-Au5	277	Au5-Au1	290
Au3-Au4	275	Au1-Au7	276	Au1-Au7	283
Au6-Au7	275	Au2-Au3	275	Au2-Au7	283
Au1-Au2	276	Au3-Au4	275	Au3-Au7	283
Au1-Au3	276	Au4-Au5	275	Au4-Au7	283
Au1-Au7	276	Au5-Au6	275	Au5-Au7	283
Au1-Au4	276	Au6-Au7	275	Au1-Au6	283
Au4-Au5	276	Au7-Au2	275	Au2-Au6	283
Au5-Au6	276			Au3-Au6	283
				Au4-Au6	283
$\langle d \rangle$	255,5	$\langle d \rangle$	254	Au5-Au6	283
				Au6-Au7	280
Ar1-Au4	305	Ar1-Au4	303		
Ar2-Au5	306	Ar2-Au6	304	$\langle d \rangle$	285
Ar3-Au6	305	Ar3-Au2	306		
				Ar1-Au6	297
				Ar2-Au7	297
				Ar3-Au4	327

Tabelle 21: Bindungslängen der verschiedenen Au_8^+ und $\text{Au}_8^+ \cdot \text{Ar}$ Isomere, vergleiche Abbildung 51.

Au_8^+				$\text{Au}_8^+ \cdot \text{Ar}$			
(I)		(II)		(I)		(II)	
Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm
Au1-Au2	271	Au1-Au2	267	Au1-Au2	275	Au1-Au2	267
Au1-Au3	271	Au1-Au5	284	Au1-Au3	275	Au1-Au3	294
Au1-Au5	272	Au1-Au8	275	Au1-Au4	277	Au1-Au4	289
Au1-Au6	272	Au1-Au3	294	Au1-Au5	277	Au1-Au5	282
Au1-Au4	274	Au3-Au8	273	Au1-Au6	277	Au1-Au8	276
Au1-Au7	274	Au3-Au5	294	Au1-Au7	277	Au2-Au5	267
Au2-Au3	270	Au5-Au6	275	Au2-Au3	274	Au3-Au4	289
Au3-Au4	273	Au3-Au6	273	Au2-Au7	278	Au3-Au5	295
Au7-Au2	273	Au4-Au1	289	Au3-Au4	278	Au3-Au6	273
Au4-Au5	268	Au4-Au8	280	Au4-Au5	273	Au3-Au7	289
Au6-Au7	268	Au4-Au3	290	Au5-Au6	283	Au3-Au8	273
Au5-Au6	283	Au4-Au7	276	Au5-Au8	269	Au4-Au7	276
Au5-Au8	265	Au5-Au7	289	Au6-Au7	273	Au4-Au8	279
Au6-Au8	265	Au6-Au7	280	Au6-Au8	269	Au5-Au6	276
		Au3-Au7	290			Au5-Au7	290
						Au6-Au7	279
$\langle d \rangle$	271	$\langle d \rangle$	282	$\langle d \rangle$	275	$\langle d \rangle$	281
				Au8-Ar	308	Au2-Ar	307

Tabelle 22: Bindungslängen der verschiedenen Au_9^+ Isomere, vergleiche Abbildung 52.

Au_9^+					
(I)		(II)		(III)	
Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm
Au1-Au2	262	Au1-Au2	267	Au1-Au5	284
Au1-Au3	264	Au2-Au3	267	Au1-Au9	272
Au1-Au6	452	Au6-Au8	267	Au1-Au2	272
Au2-Au5	268	Au7-Au8	267	Au5-Au4	277
Au2-Au6	270	Au1-Au3	285	Au5-Au8	277
Au2-Au8	459	Au6-Au7	285	Au2-Au4	301
Au3-Au4	268	Au1-Au7	293	Au8-Au9	301
Au3-Au6	270	Au3-Au6	293	Au4-Au8	277
Au3-Au9	459	Au3-Au5	275	Au2-Au9	290
Au4-Au9	268	Au1-Au4	275	Au3-Au4	284
Au5-Au8	268	Au4-Au7	275	Au7-Au8	284
Au6-Au8	270	Au6-Au5	275	Au2-Au3	272
Au6-Au9	270	Au1-Au9	292	Au7-Au9	272
Au7-Au6	452	Au3-Au9	292	Au4-Au6	301
Au7-Au8	264	Au7-Au9	292	Au8-Au6	301
Au7-Au9	264	Au6-Au9	292	Au2-Au6	290
		Au4-Au9	275	Au6-Au9	290
		Au5-Au9	275	Au3-Au6	272
				Au6-Au7	272
$\langle d \rangle$	314	$\langle d \rangle$	280	$\langle d \rangle$	284

Tabelle 23: Bindungslängen der verschiedenen $\text{Au}_9^+ \cdot \text{Ar}$ Isomere, vergleiche Abbildung 53.

$\text{Au}_9^+ \cdot \text{Ar}$					
(I)		(II)		(III)	
Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm	Bindung	Länge in pm
Au1-Au2	267	Au1-Au2	267	Au1-Au2	272
Au1-Au3	285	Au1-Au3	267	Au1-Au5	284
Au1-Au4	275	Au2-Au3	285	Au1-Au9	272
Au1-Au7	293	Au2-Au5	274	Au2-Au3	272
Au1-Au9	292	Au2-Au6	292	Au2-Au4	301
Au2-Au3	267	Au2-Au8	293	Au2-Au5	301
Au3-Au5	275	Au3-Au4	274	Au2-Au6	290
Au3-Au6	291	Au3-Au6	292	Au2-Au9	290
Au3-Au9	291	Au3-Au9	293	Au3-Au4	284
Au4-Au9	274	Au4-Au6	274	Au3-Au6	272
Au5-Au6	275	Au4-Au9	275	Au4-Au5	277
Au5-Au9	275	Au5-Au6	274	Au4-Au6	302
Au6-Au7	285	Au5-Au8	275	Au4-Au8	277
Au6-Au8	267	Au6-Au8	292	Au5-Au8	277
Au6-Au9	291	Au6-Au9	292	Au5-Au9	302
Au7-Au8	267	Au7-Au8	267	Au6-Au7	272
		Au7-Au9	267	Au6-Au8	300
				Au6-Au9	288
				Au7-Au8	285
				Au8-Au9	299
$\langle d \rangle$	279	$\langle d \rangle$	280	$\langle d \rangle$	301
Au5-Ar	309	Au7-Ar	308	Au7-Ar	313

E Eigenschaften der berechneten Übergänge der $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ -Cluster

Tabelle 24: Eigenschaften der Übergänge der berechneten elektronischen Anregungsspektren (TD-DFT) des Au_2^+ Clusters. Rechnerische Details siehe Abschnitt 2.5.2, Seite 39.

Au_2^+					
Symmetrie der elektronischen Übergänge	Energie in eV	Oszillator- stärke	Ausgangs- orbital (Charakter)	End- orbital	Beitrag in %
1 A_{2u}	0,94	0,0011	3 $a_{2u} \beta$	4 $a_{1g} \beta$	96
1 E_{1u}	2,15	0,0001	2 $e_{1u} \beta$ (d)	4 $a_{1g} \beta$	88
			2 $e_{1g} \beta$ (p, d)	4 $a_{2u} \beta$	8
2 A_{2u}	3,08	0,1128	4 $a_{1g} \alpha$ (s)	4 $a_{2u} \alpha$	93
2 E_{1u}	3,19	0,0016	2 $e_{1g} \alpha$ (p, d)	4 $a_{2u} \alpha$	74
			2 $e_{1g} \beta$ (p, d)	4 $a_{2u} \beta$	16
			2 $e_{1u} \beta$ (d)	4 $a_{1g} \beta$	9
3 E_{1u}	3,75	0,0137	2 $e_{1g} \beta$ (p, d)	4 $a_{2u} \beta$	76
			2 $e_{1g} \alpha$ (p, d)	4 $a_{2u} \alpha$	21

Tabelle 25: Eigenschaften der Übergänge der berechneten elektronischen Anregungsspektren (TD-DFT) des Au_3^+ Clusters. Rechnerische Details siehe Abschnitt 2.5.2, Seite 39.

Au_3^+					
Symmetrie der elektronischen Übergänge	Energie in eV	Oszillatorstärke	Ausgangsorbital (Charakter)	Endorbital	Beitrag in %
1 A_1	2,89	0,0022	8 b_1 (HOMO) (d)	9 b_1	93
1 B_1	2,89	0,0021	8 b_1 (HOMO) (d)	12 a_1	94
1 B_2	3,32	0,0001	3 a_2 (d)	9 b_1	84
			5 b_2 (d)	12 a_1	13
2 B_2	3,35	0,0001	5 b_2 (d)	12 a_1	48
			4 a_2 (d)	9 b_1	42
2 A_1	3,35	0,0001	7 b_1 (d)	9 b_1	52
			10 a_1 (d)	12 a_1	31
			9 a_1 (d)	12 a_1	9
3 B_2	3,37	0,0159	4 a_2 (d)	9 b_1	56
			5 b_2 (d)	12 a_1	37
2 B_1	3,38	0,0090	7 b_1 (d)	12 a_1	46
			10 a_1 (d)	9 b_1	41
			11 a_1 (s)	9 b_1	9
3 A_1	3,38	0,0084	10 a_1 (d)	12 a_1	54
			7 b_1 (d)	9 b_1	34
			11 a_1 (s)	12 a_1	8
3 B_1	3,50	0,0001	10 a_1 (d)	9 b_1	51
			7 b_1 (d)	12 a_1	48

Tabelle 26: Fortsetzung der Tabelle 25.

Au_3^+					
Symmetrie der elektronischen Übergänge	Energie in eV	Oszillator- stärke	Ausgangs- orbital (Charakter)	End- orbital	Beitrag in %
4 A_1	3,51	0,0051	6 b_1	9 b_1	51
			9 a_1 (d)	12 a_1	31
			10 a_1 (d)	12 a_1	9
4 B_1	3,52	0,0052	9 a_1 (d)	9 b_1	39
			6 b_1	12 a_1	36
			11 a_1 (s)	9 b_1	22
5 A_1	3,56	0,0001	11 a_1 (s)	12 a_1	55
			9 a_1 (d)	12 a_1	11
			6 b_1	9 b_1	11
6 A_1	3,66	0,0748	8 a_1	12 a_1	87
			11 a_1 (s)	12 a_1	4
5 B_1	3,66	0,0338	9 a_1 (d)	9 b_1	54
			11 a_1 (s)	9 b_1	25
			6 b_1	12 a_1	9
6 B_1	3,67	0,0402	6 b_1	12 a_1	52
			11 a_1 (s)	9 b_1	30
			9 a_1 (d)	9 b_1	5

Tabelle 27: Eigenschaften der Übergänge der berechneten elektronischen Anregungsspektren (TD-DFT) des rautenförmigen Au_4^+ Clusters. Rechnerische Details siehe Abschnitt 2.5.2, Seite 39.

Au_4^+					
Symmetrie der elektronischen Übergänge	Energie in eV	Oszillatorstärke	Ausgangsorbital (Charakter)	Endorbital	Beitrag in %
1 B_{3u}	1,87	0,0009	3 $b_{2g} \beta$	7 $b_{1u} \beta$	98
1 B_{1u}	1,92	0,0013	9 $a_g \beta$ (s)	7 $b_{1u} \beta$	83
			8 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{1u} \beta$	9
1 B_{2u}	1,92	0,0005	4 $b_{3g} \beta$ (d)	7 $b_{1u} \beta$	83
2 B_{1u}	2,15	0,0022	8 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{1u} \beta$	83
			7 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{1u} \beta$	7
3 B_{1u}	2,40	0,0302	7 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{1u} \beta$	47
			7 $b_{1u} \alpha$ (HOMO) (s)	10 $a_g \alpha$	32
			4 $b_{3g} \beta$ (d)	7 $b_{2u} \beta$	11
			4 $b_{3g} \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	5
4 B_{1u}	2,58	0,0066	4 $b_{3g} \beta$ (d)	7 $b_{2u} \beta$	55
			7 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{1u} \beta$	25
			4 $b_{3g} \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	16
5 B_{1u}	2,85	0,1333	7 $b_{1u} \alpha$ (HOMO) (s)	10 $a_g \alpha$	43
			4 $b_{3g} \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	34
			7 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{1u} \beta$	12
			9 $a_g \beta$ (s)	7 $b_{1u} \beta$	5
2 B_{3u}	2,87	0,0000	3 $b_{1g} \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	48
			3 $b_{1g} \beta$ (d)	7 $b_{2u} \beta$	33
			2 $b_{1g} \beta$ (d)	7 $b_{2u} \beta$	9
			2 $b_{1g} \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	8

Tabelle 28: Fortsetzung der Tabelle 27

Au ⁺					
Symmetrie der elektronischen Übergänge	Energie in eV	Oszillator- stärke	Ausgangs- orbital (Charakter)	End- orbital	Beitrag in %
2 B _{2u}	2,89	0,0002	8 a _g α (d)	7 b _{2u} α	51
			8 a _g β (d)	7 b _{2u} β	34
			7 a _g β (d)	7 b _{2u} β	3
			7 a _g α (d)	7 b _{2u} α	3
3 B _{2u}	3,02	0,0003	9 a _g β (s)	7 b _{2u} β	74
			9 a _g α (s)	7 b _{2u} α	21
4 B _{2u}	3,15	0,0000	9 a _g α (s)	7 b _{2u} α	59
			8 a _g β (d)	7 b _{2u} β	25
			9 a _g β (s)	7 b _{2u} β	10
6 B _{1u}	3,25	0,0583	4 b _{3g} α (d)	7 b _{2u} α	42
			4 b _{3g} β (d)	7 b _{2u} β	31
			7 b _{1u} α (HOMO) (s)	10 a _g α	12
			7 a _g β (d)	7 b _{1u} β	6
5 B _{2u}	3,31	0,0037	3 b _{3g} β	7 b _{1u} β	48
			6 b _{2u} α	10 a _g α	11
			6 b _{2u} β	10 a _g β	9
			7 a _g α (d)	7 b _{2u} α	9
			7 a _g β (d)	7 b _{2u} β	8
			8 a _g α (d)	7 b _{2u} α	5
			8 a _g β (d)	7 b _{2u} β	4
3 B _{3u}	3,34	0,0064	3 b _{1g} β	7 b _{2u} β	49
			3 b _{1g} α	7 b _{2u} α	38
			2 b _{1g} β	7 b _{2u} β	6

Tabelle 29: Fortsetzung der Tabelle 28

Au_4^+					
Symmetrie der elektronischen Übergänge	Energie in eV	Oszillator- stärke	Ausgangs- orbital (Charakter)	End- orbital	Beitrag in %
6 B_{2u}	3,41	0,0016	7 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{2u} \beta$	40
			7 $a_g \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	30
			3 $b_{3g} \beta$	7 $b_{1u} \beta$	14
			8 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{2u} \beta$	9
4 B_{3u}	3,53	0,0013	2 $b_{2g} \beta$	7 $b_{1u} \beta$	77
			2 $b_{1g} \alpha$	7 $b_{2u} \alpha$	10
			3 $b_{1g} \alpha$	7 $b_{2u} \alpha$	6
5 B_{3u}	3,54	0,0001	2 $b_{1g} \beta$	7 $b_{2u} \beta$	37
			2 $b_{1g} \alpha$	7 $b_{2u} \alpha$	36
			3 $b_{1g} \beta$	7 $b_{2u} \beta$	12
			2 $b_{2g} \beta$	7 $b_{1u} \beta$	10
7 B_{2u}	3,57	0,0566	8 $a_g \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	23
			7 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{2u} \beta$	17
			8 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{2u} \beta$	13
			7 $a_g \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	13
			9 $a_g \alpha$ (s)	7 $b_{2u} \alpha$	9
			9 $a_g \beta$ (s)	7 $b_{2u} \beta$	8
			3 $b_{3g} \beta$	7 $b_{1u} \beta$	7
6 $b_{2u} \beta$	10 $a_g \beta$	4			
8 B_{2u}	3,65	0,0025	6 $b_{2u} \alpha$	10 $a_g \alpha$	48
			7 $a_g \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	24
			8 $a_g \alpha$ (d)	7 $b_{2u} \alpha$	10
			7 $a_g \beta$ (d)	7 $b_{2u} \beta$	6
			6 $b_{2u} \beta$	10 $a_g \beta$	4

Tabelle 30: Fortsetzung der Tabelle 29

Au ₄ ⁺					
Symmetrie der elektronischen Übergänge	Energie in eV	Oszillator- stärke	Ausgangs- orbital (Charakter)	End- orbital	Beitrag in %
9 B _{2u}	3,67	0,0224	6 b _{2u} α	10 a _g α	29
			7 a _g β (d)	7 b _{2u} β	24
			7 a _g α (d)	7 b _{2u} α	18
			3 b _{3g} β	7 b _{1u} β	16
			8 a _g β (d)	7 b _{2u} β	8
6 B _{3u}	3,68	0,0021	2 b _{1g} β	7 b _{2u} β	46
			2 b _{1g} α	7 b _{2u} α	42
			3 b _{1g} β	7 b _{2u} β	5

Tabelle 31: Eigenschaften der Übergänge der berechneten elektronischen Anregungsspektren (TD-DFT) des Au₅⁺ Isomers (II). Rechnerische Details siehe Abschnitt 2.5.2, Seite 39.

Au ₅ ⁺ (II)					
Symmetrie der elektronischen Übergänge	Energie in eV	Oszillator- stärke	Ausgangs- orbital (Charakter)	End- orbital	Beitrag in %
1 B _{1u}	2,30	0,0130	7 b _{3g} (HOMO) (d)	8 b _{2u}	95
1 B _{3u}	2,87	0,0007	4 b _{1g} (d)	8 b _{2u}	90
1 B _{2u}	2,94	0,0007	10 a _g (d)	8 b _{2u}	96
2 B _{3u}	3,01	0,0077	3 b _{1g} (d)	8 b _{2u}	84
			3 a _u (d)	8 b _{3g}	9

Tabelle 32: Fortsetzung der Tabelle 31

Au ₅ ⁺ (II)					
Symmetrie der elektronischen Übergänge	Energie in eV	Oszillator- stärke	Ausgangs- orbital (Charakter)	End- orbital	Beitrag in %
2 B _{1u}	3,03	0,0035	6 b _{3g} (d)	8 b _{2u}	78
			5 b _{3g} (d)	8 b _{2u}	11
			7 b _{2u} (d)	8 b _{3g}	9
3 B _{1u}	3,11	0,0014	5 b _{3g} (d)	8 b _{2u}	79
			6 b _{3g} (d)	8 b _{2u}	11
2 B _{2u}	3,14	0,0000	8 a _g (d)	8 b _{2u}	79
			9 a _g (s, d)	8 b _{2u}	12
3 B _{2u}	3,32	0,0380	9 a _g (s, d)	8 b _{2u}	77
			8 a _g (d)	8 b _{2u}	16
4 B _{2u}	3,51	0,1086	8 b _{1u}	8 b _{3g}	83
			8 a _g (d)	8 b _{2u}	3
			6 b _{2u}	11 a _g	3
			10 a _g (d)	8 b _{2u}	2
4 B _{1u}	3,87	0,3294	8 b _{1u}	11 a _g	81
			5 b _{2u}	8 b _{3g}	7
			7 b _{1u}	11 a _g	5
5 B _{1u}	3,91	0,0269	7 b _{2u}	8 b _{3g}	87
			6 b _{3g} (d)	8 b _{2u}	8
3 B _{3u}	3,94	0,0006	2 b _{1g}	8 b _{2u}	74
			2 a _u	8 b _{3g}	23
4 B _{3u}	3,95	0,0019	3 a _u	8 b _{3g}	89
			3 b _{1g}	8 b _{2u}	10
5 B _{2u}	3,99	0,0002	7 b _{2u}	11 a _g	93

F Berechnete elektronische Anregungsspektren einzelner kationischer Goldcluster

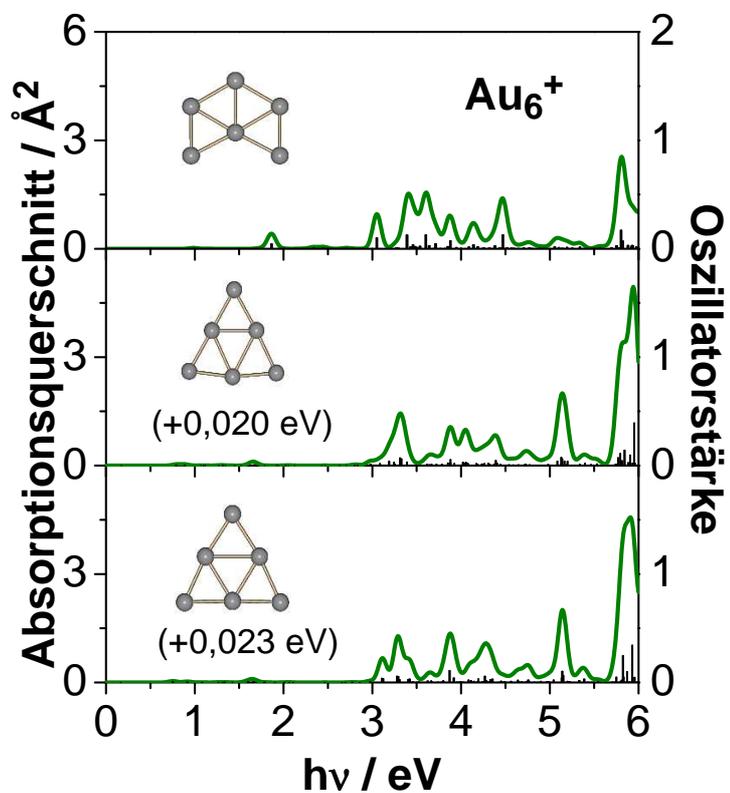


Abbildung 54: TD-DFT-Ergebnisse für die elektronischen Anregungsspektren der einzelnen Isomere von Au_6^+ , die Spektren sind unkorrigiert dargestellt. Die Graphiken enthalten die Strukturen der den Berechnungen zugrunde liegenden Isomere.

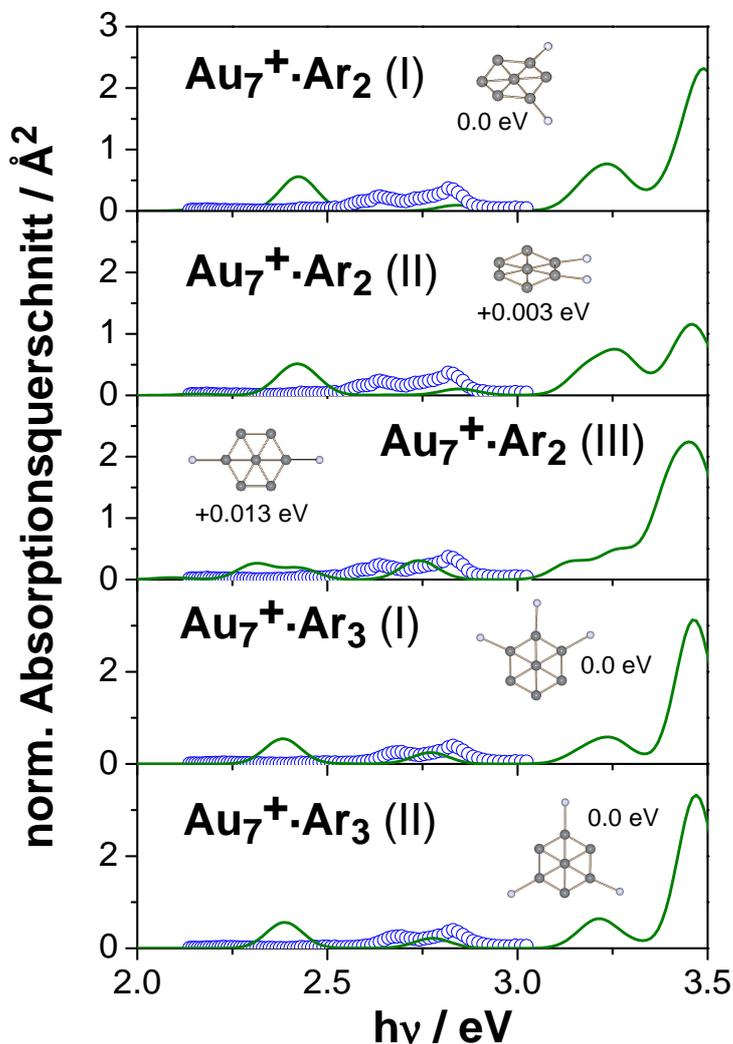


Abbildung 55: Darstellung der Photodissoziationsmessungen an $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 2, 3$, offene Kreise entsprechen den experimentellen Werten, die dazugehörige durchgezogene Linie entspricht einem gleitenden Mittelwert über fünf Punkte und dient zur Führung des Auges) und TD-DFT-Ergebnissen für die elektronischen Anregungsspektren der einzelnen Isomere von $\text{Au}_7^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 2, 3$) (nach Energieanpassung und Normierung – siehe Text), die Graphiken enthalten die Strukturen der den Berechnungen zugrunde liegenden Isomere.

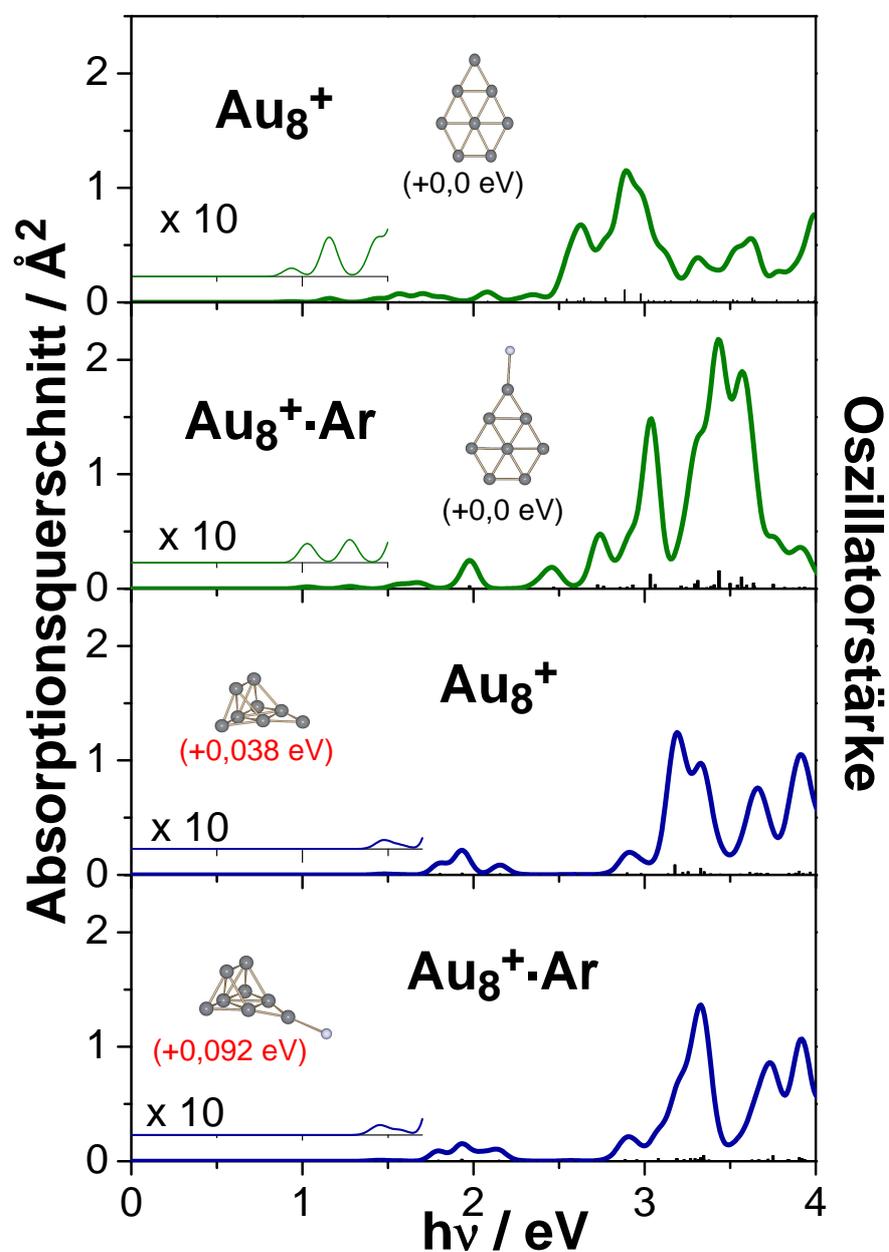


Abbildung 56: TD-DFT-Ergebnisse für die elektronischen Anregungsspektren der einzelnen zwei- und dreidimensionalen Isomere von Au₈⁺ · Ar_n ($n = 0, 1$), die Spektren sind unkorrigiert dargestellt. Die Graphiken enthalten die Strukturen der den Berechnungen zugrunde liegenden Isomere.

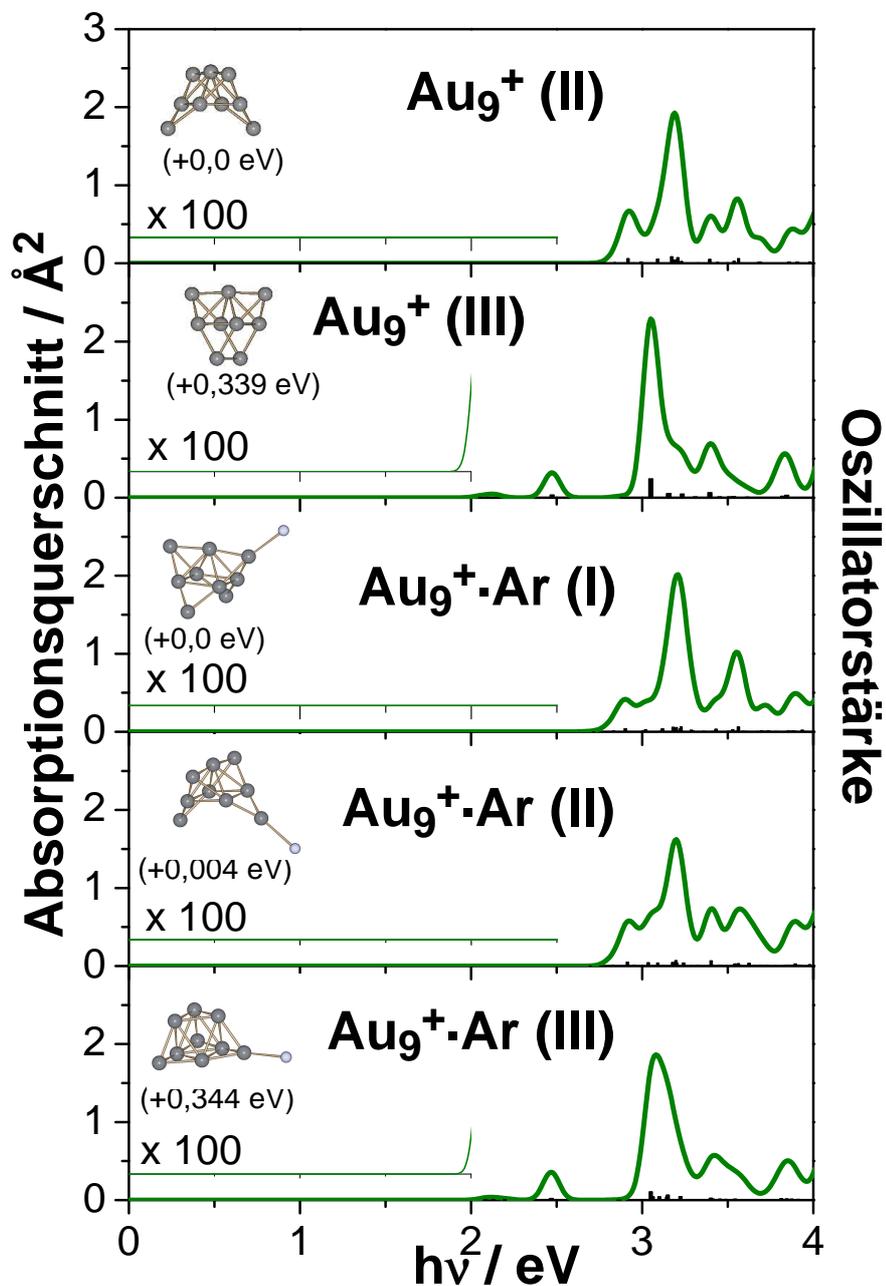


Abbildung 57: TD-DFT-Ergebnisse für die elektronischen Anregungsspektren der einzelnen dreidimensionalen Isomere von $\text{Au}_9^+ \cdot \text{Ar}_n$ ($n = 0, 1$), die Spektren sind unkorrigiert dargestellt. Die Graphiken enthalten die Strukturen der den Berechnungen zugrunde liegenden Isomere.

G Jacobi-Transformation der Flugzeit-PES

Im vorliegenden Experiment werden die Photoelektronenspektren (PES) als Funktion der Flugzeit der Photoelektronen aufgezeichnet. Zur Auswertung werden die Spektren jedoch in Abhängigkeit der kinetischen Energie der abgelösten Elektronen betrachtet. Für die kinetische Energie E der Elektronen gilt folgender Zusammenhang:

$$E = \frac{A}{(t - t_0)^2} + E_0 \quad (48)$$

Hier sind A , t_0 und E_0 die aus der Kalibrierung des Photoelektronenspektrometers resultierenden Gerätekonstanten und t entspricht der Flugzeit. Aufgrund der Nichtlinearität der Transformation in die kinetische Energie ist zur Umwandlung die Multiplikation mit der Jacobi-Determinanten erforderlich. Die integrale Intensität der Flugzeitspektren $I(t)$ muss gleich der integralen Intensität der Spektren in der Energie-Domäne $I(E)$ sein:

$$I(E)dE = I(t)dt \quad (49)$$

Differentiation von Gleichung 48 nach der Zeit liefert:

$$dE = -2\frac{A}{(t - t_0)^3}dt \quad (50)$$

Einsetzen dieser Gleichung in Gleichung 49 liefert nach Umformung die t^3 -Proportionalität.

$$\begin{aligned} I(E)dE &= -I(t)\frac{(t - t_0)^3}{2A}dE \\ I(E) &= -I(t)\frac{(t - t_0)^3}{2A} \\ I(E) &\propto (t - t_0)^3 I(t) \end{aligned} \quad (51)$$

H Bestimmung der RRKM-Ratenkonstante für



Unter der Annahme einer unimolekularen Dissoziation lässt sich die Zerfallsratenkonstante des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der Photonen-Energie über die RRKM-Ratenkonstante abschätzen. Gleichung 11 aus Abschnitt 2.2.3 sei hier zur Verdeutlichung noch einmal angegeben.

$$k(\epsilon) = g \frac{G^\ddagger(\epsilon_i - \epsilon_{Diss})}{h N(\epsilon_i)}$$

Der Verlust einer SO_3^- -Gruppe wird als einziger Zerfallskanal angenommen. Die Dissoziation ist aufgrund der Anzahl der SO_3^- -Gruppen im Molekül vierfach entartet ($g = 4$). Die zur Berechnung der Zustandsdichte notwendigen Schwingungsfrequenzen wurden von Hampe *et al.* [127] mittels PM3-Berechnungen mit HyperChem für $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ermittelt [174]. Aufgrund der geringen geometrischen Differenz zum $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und der geringen Massen- und Größendifferenz der Cu- und Ni-Atome¹⁵ wurden diese Schwingungsfrequenzen direkt übernommen. Bei der Betrachtung dieser Schwingungen lässt sich keine eindeutige RC- SO_3^- Schwingung feststellen, die zum Bindungsbruch führen könnte. Vielmehr ist diese Bindung an etlichen Schwingungen beteiligt. In experimentellen Infrarot-Schwingungsspektren für $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ von Chackalackal und Stafford [176] wurde die C-S Streckschwingung einer Wellenzahl von 750 cm^{-1} zugeordnet. Allgemein liegen typische Schwingungsfrequenzen für R- SO_2 -OR' zwischen 1145 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} beziehungsweise zwischen 1330 cm^{-1} und 1420 cm^{-1} [177]. Um die Frequenz der Bruchschwingung besser abschätzen zu können, wurden die Schwingungsfrequenzen des Arylsulfonats mittels Dichtfunktionaltheorie (Funktional BP-86, Basissatz TZVP) berechnet [145]. Für die C-S-Schwingung ergibt sich ein Wert von 1076 cm^{-1} . Die RRKM-Ratenkonstante wurde bei diesen verschiedenen Wellenzahlen (750 cm^{-1} [176],

¹⁵Masse in atomaren Einheiten: Cu: 63,5 amu; Ni: 58,7 amu; Ionenradius für quadratisch planare, vierfache Koordinationszahl: Cu^{2+} 0,71 Å, Ni^{2+} 0,63 Å; van der Waals-Atom-Radius: Cu 1,4 Å, Ni 1,6 Å [175].

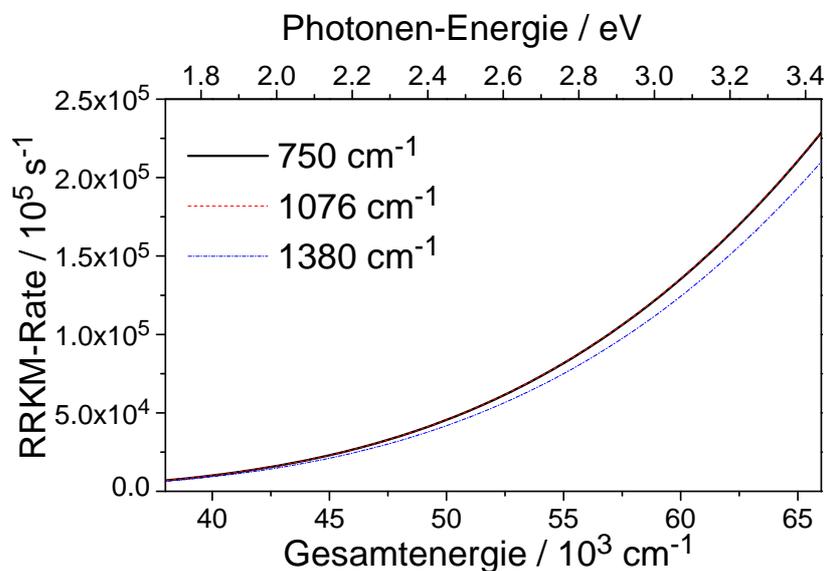


Abbildung 58: Abhängigkeit der RRKM-Ratenkonstante von der Schwingungsfrequenz, die für die Bruchschwingung eingesetzt wird, unter der Annahme einer SO_3^- -Dissoziationsbarriere von 600 meV. Die Energieskala in cm^{-1} entspricht einer angenommenen inneren Energie von 1,3 eV (entspricht Raumtemperatur) plus zwei Photonen der entsprechenden Energie. Die Photonen-Energie-Skala in eV bezieht sich auf die Energie des jeweils eingestrahlteten Photons. Die Kurve für die Schwingungsfrequenz von 750 cm^{-1} fällt nahezu vollständig auf die der Frequenz von 1076 cm^{-1} .

1076 cm^{-1} [145], 1380 cm^{-1} [177]) unter ansonsten identischen Bedingungen berechnet, die Ergebnisse sind in Abbildung 58 dargestellt. Es wird deutlich, dass die Frequenz der Bruchschwingung einen vernachlässigbaren Einfluss auf die RRKM-Ratenkonstante hat, im Folgenden wird die Wellenzahl 1076 cm^{-1} als Frequenz der Bruchschwingung eingesetzt.

Die Zahl der Zustände wurde unter Zuhilfenahme der Haarhoff-Näherung berechnet. Die Dissoziationsbarriere einer SO_3^- -Gruppe ist nicht bekannt und wurde deshalb wie folgt abgeschätzt. Unter der Annahme, dass der Zerfall des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ ausschließlich unter Verlust einer SO_3^- -Gruppe erfolgt, wird die Signalabnahme des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$

nach Lasereinstrahlung aus einem Massenspektrum bei einer bestimmten Wellenlänge ermittelt. Nach einer Reaktionszeit von etwa $1 \mu\text{s}$, die der experimentellen Zeitskala zwischen Kreuzung von Molekular- mit Laserstrahl und zweiter Beschleunigungsstufe entspricht, lässt sich über ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung die vorliegende Reaktionsratenkonstante bestimmen. Daraufhin wurde, ausgehend von einer inneren Energie von $1,3 \text{ eV}$ des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und der Annahme einer zusätzlichen Absorption zweier Photonen der entsprechenden Wellenlänge, die RRKM-Ratenkonstante in Abhängigkeit der Dissoziationsbarriere bestimmt. Die Dissoziationsbarriere, bei der die RRKM-Ratenkonstante der experimentellen Reaktionsratenkonstante erster Ordnung entspricht, wird als Dissoziationsbarriere einer SO_3^- -Gruppe angenommen. Dieses Verfahren wurde bei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt und es wurde jeweils eine untere Grenze auf den Wert der Dissoziationsbarriere von 600 meV erhalten. Treten neben der SO_3^- -Abspaltung weitere Zerfallskanäle auf (zum Beispiel Elektronenverlust), so ist die tatsächliche, durch SO_3^- -Verlust verursachte Signalabnahme, und somit die tatsächliche Reaktionsratenkonstante, geringer, was einer erhöhten Dissoziationsbarriere entspräche.

Da die Dissoziationsbarriere (E_{Diss}) der SO_3^- -Gruppe nur abgeschätzt werden konnte, diese jedoch einen starken Einfluss auf die RRKM-Ratenkonstante ausübt, wurden sowohl die RRKM-Ratenkonstante als auch die Signalabnahme des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei verschiedenen Werten für die Dissoziationsbarriere berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 dargestellt. Über einen Vergleich mit den Ergebnissen zur Signalabnahme im FT-ICR-Massenspektrometer lässt sich prüfen, wie gut die Abschätzung der Dissoziationsbarriere von 600 meV ist. Bei der Photodissoziationsstudie an $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ im FT-ICR-MS wurde im Bereich der Q-Bande 60% - 70% Signalabnahme erhalten. Laut Tabelle 33 sind bei einer Dissoziationsbarriere von 700 meV nach einer Reaktionszeit von 1 ms 80% der Moleküle zerfallen, also etwas mehr als in den FT-ICR-Messungen. Eine leicht höhere Dissoziationsbarriere würde zu einem etwas langsameren Zerfall und somit zu einer geringeren Signalabnahme im gleichen Zeitfenster führen. Zusätzlich kann die

Tabelle 33: RRKM-Ratenkonstante und Zerfall von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in Abhängigkeit der experimentellen Zeitskala und der Dissoziationsbarriere E_{Diss} der SO_3^- -Gruppe nach Absorption zweier Photonen von 1,84 eV (Q-Bande). Näheres siehe Text.

E_{Diss} in meV	RRKM-Ratenkonstante in s^{-1}	Zerfall des $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ in %			
		Re-TOF-		FT-ICR-Zeitfenster	
		1 μs	35 μs	1 ms	10 ms
400	$4 \cdot 10^5$	35	100	100	100
500	$7 \cdot 10^4$	7	91	100	100
600	$1 \cdot 10^4$	1	31	100	100
700	$2 \cdot 10^3$	0	5	79	100
800	$2 \cdot 10^2$	0	1	21	90
1000	4	0	0	0	4

Abschätzung der Dissoziationsbarriere über das gleiche Verfahren wie oben beschrieben auch für das FT-ICR-Experiment durchgeführt werden. Es ergibt sich ein Wert von 790 meV für die Dissoziationsbarriere. Der oben abgeschätzte Wert für E_{Diss} von 600 meV stellt demzufolge eine untere Schranke für die tatsächliche Dissoziationsbarriere dar.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen ganz herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- *Prof. Dr. M.M. Kappes* für die interessante Themenstellung, die sehr gute Betreuung und die große Unterstützung, besonders auch nach der Geburt von Anne.
- *Prof. Dr. R. Ahlrichs* für die freundliche Übernahme des Korreferats.
- *Stefan Gilb* und *Oli T. Ehrler* für die Einführung in die Photodissoziations- beziehungsweise Photoelektronen-Spektroskopie, für gute Diskussionen, große Unterstützung, Geduld, und die gute Zusammenarbeit.
- *Holger Schneider* und *Katerina Matheis* für die Mitarbeit bei den hier gezeigten Ergebnissen.
- *Patrick Weis* für die große Unterstützung bei praktischen und quantenmechanischen Problemen.
- *Prof. Dr. W. Klopper* für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.
- *Filipp Furché*, *Marco Kattaneck*, *Dmitrij Rappoport* und *Florian Weigend* für die große Unterstützung bei quantenmechanischen Problemen.
- *Stefan Jester* für die Freundschaft sowie die große Unterstützung und Aufmunterung, vor allem in der Endphase dieser Arbeit.
- Allen (ehemaligen) Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl II: *Katharina Arnold*, *Mehmet Bardakçi*, *Martine Blom*, *Artur Böttcher*, *Oli T. Ehrler*, *Stefan Gilb*, *Oliver Hampe*, *Frank Hennrich*, *Jochen Friedrich*, *Stefan Jester*, *Oliver Kiowski*, *Matthias Kordel*, *Sergei Lebedkin*, *Anne Lechtken*, *Daniel Löffler*, *Sharali Malik*, *Katerina Matheis*, *Marco Neumaier*, *Esther Oger*, *Christian Rensing*, *Holger Schneider*,

Detlef Schooß, Joachim Tillich, Lars Walter, Patrick Weis, Ralf Wellmann, Ji-Ping Yang und allen weiteren Mitarbeitern für das gute Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

- Den Angestellten des Instituts: *Herrn G. Zerrath, Herrn F. Imhoff, Herrn S. Kleinhans*, und ganz besonders *Regina Fischer, Frau D. Wagner* und *Herrn E. Kretzschmar* für die große Unterstützung und Aufmunterung.
- Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und deren Leitern *Herrn W. Baltz* und *Herrn D. Waltz* für die schnelle Realisierung meiner (nicht immer einfachen) Aufträge.
- Allen, die zur Errichtung der Kindertagesstätte „Die WiKis“ auf dem Campus der Universität Karlsruhe (TH) beigetragen haben und somit die Fortsetzung meiner Promotion ermöglichten.
- Ein ganz großes Dankeschön gilt meiner Familie: *Andreas und Anne* für ihre Unterstützung und für ihre große Geduld mit mir, *meinen Schwestern und Großeltern*, die mich stets unterstützt haben und an *Gabi* für ihre tatkräftige Hilfe!

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei *meinen Eltern* für die seelische, moralische und tatkräftige Unterstützung! Danke, dass Ihr mir mein Studium und meine Promotion ermöglicht habt!

Publikationsliste

- [1] F. Endres, A. Schweizer „The electrodeposition of copper on Au(111) and on HOPG from the 66/34 mol% aluminium chloride/1-butyl-3-methylimidazolium chloride room temperature molten salt: an EC-STM study.“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (23), 5455-5462, 2000.
- [2] A. Schweizer, J.M. Weber, S. Gilb, H. Schneider, D. Schooß und M.M. Kappes „Electronic photodissociation spectroscopy of $\text{Au}_4^+ \cdot \text{Ar}_n$, $n = 0-4$: Experiment and theory.“, *J. Chem. Phys.*, **119** (7), 3699-3710, 2003.
- [3] A.D. Boese, H. Schneider, A.N. Gloess und J.M. Weber „The infrared spectrum of $\text{Au}^- \cdot \text{CO}_2$.“, *J. Chem. Phys.*, **122** (15), 154301/1-154301/7, 2005.
- [4] J.-W. Shin, N.I. Hammer, M.A. Johnson, H. Schneider, A.N. Gloess und J.M. Weber „An infrared investigation of the $(\text{CO}_2)_n^-$ clusters: core ion switching from both the ion and solvent perspectives.“, *J. Phys. Chem. A*, **109** (14), 3146-52, 2005.
- [5] A.N. Gloess, H. Schneider, J.M. Weber und M.M. Kappes „Electronically excited states and visible region photodissociation spectroscopy of $\text{Au}_m^+ \cdot \text{Ar}_n$ clusters ($m=7-9$): molecular dimensionality transition?“, *J. Chem. Phys.*, *eingereicht*.
- [6] A.N. Gloess, K. Matheis, O.T. Ehrler und M. M. Kappes „Photoelectron spectroscopy of $[\text{H}_2\text{Pc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ as a function of the detachment wavelength: probing of the electron tunneling mechanism.“, *in Vorbereitung*.

Lebenslauf

Name	Alexia Natalie Glöß, geborene Schweizer
Geburtstag	24. Dezember 1975
Geburtsort	Freiburg im Breisgau
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	seit dem 9. August 2003 verheiratet mit Dipl.-Chem. Andreas Glöß ein Kind, Anne Sarah, geb. am 6. April 2004
Schulische Laufbahn	Sep. 1982 - Juli 1986 Grundschule Schenkenzell Sep. 1986 - Juni 1995 Gymnasium Schramberg
Studium	SS 1996 - SS 2001 Chemiestudium an der Universität Karlsruhe (TH) Jan. 2000 - Dez. 2000 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl für Physikalische Chemie Kondensierter Materie an der Universität Karlsruhe (TH) 29. Juni 2001 Diplom (Dipl. Chem.) der Universität Karlsruhe (TH) Aug. 2001 - Feb. 2002 Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl für Physikalische Chemie mikroskopischer Systeme an der Universität Karlsruhe (TH) Thema: <i>Photodissoziationsspektroskopie von $Au_4^+ \cdot Ar_x$</i> <i>($x = 0 \dots 4$) im Vergleich mit Dichtefunktionalmethoden.</i> seit April 2002 (Elternzeit April 2004 bis Dez. 2004) Wissenschaftliche Angestellte am Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl für Physikalische Chemie mikroskopischer Systeme an der Universität Karlsruhe (TH), Anfertigung dieser Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. M.M. Kappes