

Isomeren aufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie und Photodissoziations-Spektroskopie an Metalloporphyrin-Ionen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Ulrike Schwarz

aus

Wiesbaden.

KIT-Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper
Referent: PD Dr. Patrick Weis
Korreferent: Prof. Dr. Rolf Schuster
Tag der mündlichen Prüfung: 12.02.2016

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Grundlagen	11
2.1	Ionenmobilität	11
2.2	Auflösung der Ionenmobilität	14
2.3	Photoelektronen-Spektroskopie	15
2.4	Photodissoziations-Spektroskopie	19
2.5	Quantenmechanische Berechnungen	23
3	Das Experiment: Aufbau und Messmethoden	27
3.1	Experimenteller Aufbau der verwendeten Apparatur	27
3.1.1	Elektrospray-Ionisationsquelle	27
3.1.2	Ionenmobilitäts-Driftzelle mit Eingangs- und Endtrichter	29
3.1.3	Führungs-Quadrupol und Umlenker	33
3.1.4	Massenfilter	34
3.1.5	Photoelektronen-Spektrometer	35
3.1.6	Detektoren	37
3.1.7	Photodissoziations-Spektrometer	38
3.2	Orbitrap	40
4	Durchführung	43
4.1	Zeitliche Anforderungen an das Experiment	43
4.2	Auswertung zur Bestimmung der Ionenmobilität	47
4.3	Auswertung von Photoelektronen-Spektren	49
4.4	Auswertung von Photodissoziations-Spektren	52
4.5	Porphyrine	55
5	Massenspektren von Porphyrinsystemen	57
5.1	Massenspektren von MnTPPS und FeTPPS	57
5.2	Massenspektren von CuTPPS und PdTPPS	65
5.3	Zusammenfassung der Massenspektren	71
6	Strukturbestimmung von Porphyrinsystemen	73
6.1	MnTPPS	78

6.2	FeTPPS	89
6.3	CuTPPS	96
6.4	PdTPPS	103
6.5	Zusammenfassung und Diskussion der Strukturbestimmung	107
7	Photoelektronen-Spektroskopie	109
7.1	CuTPPS	113
7.2	MnTPPS	117
7.3	PdTPPS	120
7.4	FeTPPS	125
7.5	Freie Base 2H-TPPS	130
7.6	Berechnete vertikale Detachment-Energien und repulsive Coulomb-Barrieren	131
7.7	Diskussion	132
8	Photodissoziations-Spektroskopie	141
8.1	UV/Vis-Spektroskopie	141
8.2	Photodissoziation an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur	144
8.3	Photodissoziation der Monomere und der Dimere von CuTPPS	146
8.4	Photodissoziation von PdTPPS	154
8.5	Photodissoziation des fünf- und dreifach geladenen Dimers von MnTPPS	157
8.6	Photodissoziation des fünf- und dreifach geladenen Dimers von FeTPPS	163
8.7	Zusammenfassung und Diskussion	171
9	Zusammenfassung	175
	Anhang	179
	Danksagung	184
	Lebenslauf	185
	Publikationsliste	186
	Literatur	187

Abbildungsverzeichnis

1.1	Jablonski-Diagramm	8
2.1	Schematische Darstellung der Ionenmobilität	12
2.2	Franck-Condon-Übergänge	16
2.3	Repulsive Coulomb-Barriere	18
2.4	Metastabile mehrfachgeladene Anionen	19
2.5	Laserleistungsabhängigkeit bei Ein- und Zwei-Photonen-Prozessen . .	21
2.6	Dissoziationsmechanismen	23
3.1	Aufbau der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur	28
3.2	Schematische Darstellung der Funktionsweise der Elektrospray-Ionisation	29
3.3	Aufbau des Eingangstrichters	31
3.4	Aufbau eines Driftzellelements	32
3.5	Aufbau des Endtrichters	33
3.6	Anordnung eines Quadrupol-Massenfilters	34
3.7	Stabilitätsdiagramm	35
3.8	Entspiralisierung der Elektronenflugbahnen in der “magnetischen Fla- sche“	36
3.9	Magnetische Flasche des Photoelektronen-Spektrometers	37
3.10	Detektor	38
3.11	Strahlengang des OPO-Lasers	39
3.12	Leistungsverlauf des OPO	39
3.13	Orbitrap-Massenspektrometer	41
4.1	Triggerschema zur Messung von Ionenmobilitäten	44
4.2	Triggerschema zur Aufnahme von Photoelektronen-Spektren	45
4.3	Triggerschema zur Aufnahme von Photodissoziations-Spektren	46
4.4	Bestimmung der Ionenmobilität	48
4.5	Entwicklungsstufen eines Photoelektronen-Spektrums	51
4.6	Kalibrierung der Photoelektronen-Spektroskopie	52
4.7	Zwei Einzelspektren mit und ohne Laserbeschuss der Photodissoziation	53
4.8	Struktur von Porphin und MTPPS mit $M = \text{Mn, Fe, Cu und Pd}$	56
5.1	Orbitrap-Massenspektren von MnTPPS und FeTTPS	59
5.2	Detail aus dem Orbitrap-Massenspektrum von MnTPPS	60

5.3	Detail aus dem Orbitrap-Massenspektrum von FeTPPS	62
5.4	Massenspektren IMS-MS-PES/PDS-Apparatur von MnTPPS und FeTPPS	64
5.5	Orbitrap-Massenspektren von CuTPPS und PdTPPS	66
5.6	Detail aus dem Orbitrap-Massenspektrum von CuTPPS	67
5.7	Detail aus dem Orbitrap-Massenspektrum von PdTPPS	69
5.8	Detail 2 aus dem Orbitrap-Massenspektrum von PdTPPS	70
5.9	Massenspektren IMS-MS-PES/PDS-Apparatur von CuTPPS und PdTPPS	72
6.1	J- und H-Aggregate	74
6.2	Verschiedene Strukturkandidaten	76
6.3	Ankunftszeitverteilung MnTPPS mit $\frac{m}{z} = 492$	77
6.4	Ankunftszeitverteilungen der verschiedenen Spezies von MnTPPS	79
6.5	MnTPPS Strukturen der Monomere	80
6.6	Isomere des $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$	82
6.7	MD-Simulation für das Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$	83
6.8	Ankunftszeitverteilungen MnTPPS mit $\frac{m}{z} = 492$ bei verschiedenen Driftzellspannungen	84
6.9	Strukturen des vier- und dreifach geladenen Dimers von MnTPPS	85
6.10	Isomere des $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3 \text{H}]^{6-}$ und des $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4 \text{H}]^{5-}$	87
6.11	MD-Simulation für das Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3 \text{H}]^{6-}$	88
6.12	Ankunftszeitverteilungen der verschiedenen Spezies von FeTPPS	90
6.13	FeTPPS Strukturen der Monomere	91
6.14	Strukturen der fünffach geladenen FeTPPS Dimere	92
6.15	Ankunftszeitverteilung MnTPPS mit $\frac{m}{z} = 492$	93
6.16	Strukturen der vierfach geladenen FeTPPS Dimere	94
6.17	Strukturen des dreifach geladenen FeTPPS Dimers	94
6.18	Strukturen der Trimer von FeTPPS	95
6.19	Ankunftszeitverteilungen der verschiedenen Spezies von CuTPPS	97
6.20	Strukturen der Monomere von CuTPPS	98
6.21	Strukturen des fünffach geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$	100
6.22	Strukturen des vierfach geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$	100
6.23	Strukturen des dreifach geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$	102
6.24	Ankunftszeitverteilungen der verschiedenen Spezies von PdTPPS	104
6.25	Strukturen der Monomere von PdTPPS	105
6.26	Strukturen der Dimere von PdTPPS	106
6.27	Zusammenfassung der Struktur motive bei den Dimeren	107
6.28	Abhängigkeit der Struktur von der Ladung	108
7.1	Photoelektronen-Spektrum des Tetraphenylporphins	109
7.2	Photoelektronen-Spektren eines Kupfer-Phthalocyanins	111

7.3	Photoelektronen-Spektren von einfach geladenen Metalloporphyrinen	112
7.4	Photoelektronen-Spektren der Monomere von CuTPPS	114
7.5	Photoelektronen-Spektren der Dimere von CuTPPS	116
7.6	Photoelektronen-Spektren von MnTPPS	118
7.7	Ankunftszeitverteilung des Dimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$	119
7.8	Photoelektronen-Spektren der PdTPPS Monomere	121
7.9	Zwei-Photonen-Prozess in einem Photoelektronen-Spektrum	122
7.10	Photoelektronen-Spektren der PdTPPS Dimere	124
7.11	Massenspektren zum Nachweis des zweiwertigen Eisens	125
7.12	Photoelektronen-Spektren von FeTPPS	127
7.13	Photoelektronen-Spektren von FeTPPS bei $\frac{m}{z} = 493$	129
7.14	Photoelektronen-Spektren der TPPS Monomere	130
7.15	Wege zur Berechnung der repulsiven Coulomb-Barriere	133
7.16	Differenz der Elektronendichte zwischen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{3-}$	134
7.17	Strukturen der CuTPPS-Monomere für das elektrostatische Modell	135
7.18	Strukturen des $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ für das elektrostatische Modell	137
7.19	Struktur des dreifach geladenen Monomers $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ für das elektrostatische Modell	138
7.20	Strukturen des $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ und der beiden Mn-Trimere für das elektrostatische Modell	140
8.1	Das Vier-Orbital-Modell von Gouterman	142
8.2	Absorptions-Spektrum der freien Base TPP	143
8.3	Absorptions-Spektrum eines Mn^{III} -Porphyrins	144
8.4	Absorptions-Spektren von MTPPS mit $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$ und Pd	145
8.5	Laserleistungsabhängigkeit von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$	147
8.6	Photodissoziations-Spektren von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$	148
8.7	Photodissoziations-Spektrum von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$	150
8.8	Laserleistungsabhängigkeit von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$	150
8.9	Photodissoziations-Spektren von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$	151
8.10	Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$	151
8.11	Photodissoziations-Spektren von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{Na}]^{3-}$	152
8.12	Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{Na}]^{3-}$	153
8.13	Photodissoziations-Spektren von $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$	154
8.14	Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$	155
8.15	Photodissoziations-Spektrum von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$	156
8.16	Laserleistungsabhängigkeit von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$	156
8.17	Photodissoziations-Spektren von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$	158
8.18	Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$	158
8.19	Photodissoziations-Spektren von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ Isomer A und B	160
8.20	Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ Isomer A	161

8.21	Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ Isomer B . . .	161
8.22	Photodissoziations-Spektrum von $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$	162
8.23	Photodissoziations-Spektrum von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ (n = 1, 2, 3)	164
8.24	Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ (n = 1, 2, 3) .	164
8.25	Photodissoziations-Spektren von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ (n = 3,4,5) Isomer A und B	166
8.26	Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ (n = 3, 4, 5) Isomer A	167
8.27	Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ (n = 3, 4, 5) Isomer B	167
8.28	Photodissoziations-Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$	168
8.29	Theoretisch berechnete Absorptions-Spektren	173

1 Einleitung

Die Faszination von Porphyrinsystemen geht von der starken Verbreitung in Natur, Medizin und Technik aus. In der Natur finden sich in nahezu allen Organismen Vertreter dieser Substanzklasse. Zur Herstellung von Kohlenhydraten in der Photosynthese trägt beispielsweise das Chlorophyll sowohl im Photosystem I als auch im Photosystem II bei. Dabei ist das Porphyrin-Derivat Chlorophyll maßgeblich bei der Absorption von Licht beteiligt, sodass endotherme Redoxreaktionen stattfinden können [1]. Auffallend ist die hohe Quantenausbeute in diesem natürlichen Prozess von ≈ 1 im Photosystem I [1], die bisher in technischen Produkten nicht imitiert werden konnte. Der Wirkungsgrad der Lichtreaktion der Photosynthese von 36 % relativiert die hohe Quantenausbeute im Photosystem I [2, 3]. Unter anderem aufgrund ihrer entscheidenden Rolle in der Photosynthese, sind Porphyrine in kondensierter Phase wohluntersucht [4, 5].

Nach der Entwicklung der Farbstoff-Solarzelle (Grätzel-Solarzelle) durch O'Regan und Grätzel [6] gibt es auch Solarzellen im experimentellen Stadium mit Porphyrinen als Photosensibilisatoren [7, 8]. Dabei ist das Porphyrin als eingesetzter Farbstoff der entscheidende Baustein, der die Leistungsumwandlungseffizienz auf 13 % erhöht [7]. Entscheidend für die Effizienz der Solarzelle ist der Absorptionsquerschnitt des Porphyrins als Donor- π -Brücken-Akzeptor im Energiebereich des Sonnenlichts.

Einen Einsatz in der Medizin finden Porphyrine als Photosensibilisatoren in der Krebstherapie. Dafür wird eine Porphyrinlösung injiziert und durch Bestrahlung mit Licht ein Absterben der Tumorzellen (Nekrose) bewirkt [9, 10]. Durch die Absorption eines Photons erfolgt eine Anregung der Porphyrine in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 , woraus sie mittels *inter system crossing* in einen Triplettzustand übergehen können, siehe Abbildung 1.1. Die Relaxation aus dem Triplettzustand des Porphyrins regt dabei im dominanten Pfad ein Sauerstoff-Molekül vom Triplettzustand in den reaktiven Singulettzustand an. Mit dem reaktiven Sauerstoff wird die Nekrose der Zellen bewirkt. Außerdem findet noch ein fluoreszierender Übergang aus dem S_1 in den Singulettgrundzustand S_0 statt [10, 11].

In diesen drei Beispielen ist die Wechselwirkung der Porphyrine mit Photonen jeweils der entscheidende Punkt in der Funktion bzw. im Einsatzbereich. Aus diesem Grund ist das Verständnis der optischen und elektronischen Eigenschaften

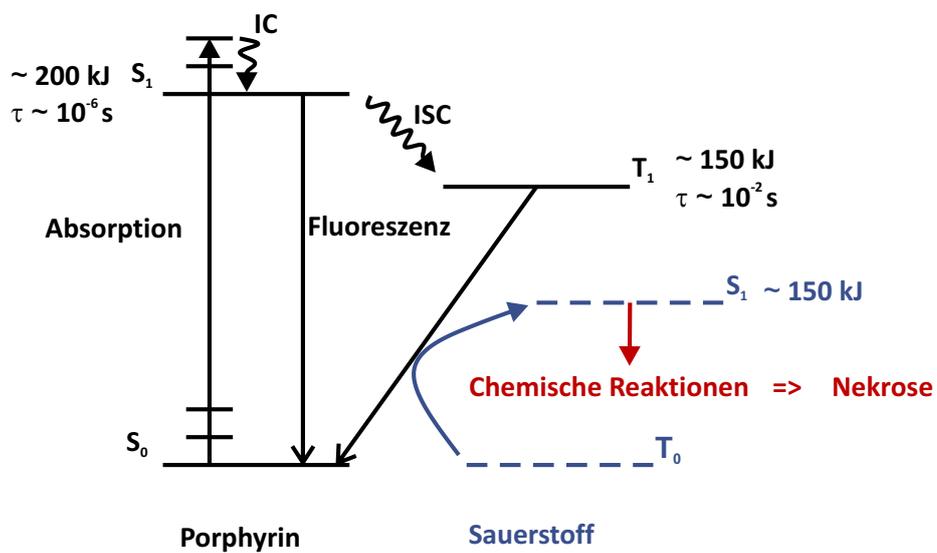


Abbildung 1.1: Porphyrine werden in der Krebstherapie eingesetzt. Dabei bewirkt Singulett-Sauerstoff eine Nekrose der Tumorzellen. Um Singulett-Sauerstoff zu erzeugen, werden durch die Absorption von Photonen Porphyrin-Derivate angeregt und nach dem Übergang des angeregten Moleküls vom Singulett- in den Triplettzustand wird der Singulett-Sauerstoff in der darauf folgenden Relaxation in den Grundzustand (S_0) erzeugt. Abbildung modifiziert nach [10].

eine essentielle Aufgabe. Im Gegensatz zu den zahlreichen Ergebnissen in kondensierter Phase gibt es nur wenige Experimente an isolierten Molekülen in der Gasphase, bei denen die Lösungsmittelmoleküle und die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander keinen Einfluss haben. Beispielsweise konnte mit Experimenten an mehrfach geladenen Phthalocyanin-Anionen in der Gasphase, die eine große Übereinstimmung mit den Porphyrinen aufweisen, eine Dynamik der angeregten Zustände unter Einsatz von Pump-Probe-Photoelektronen-Spektroskopie hergeleitet werden [12].

Die Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften von mehrfach geladenen Molekülen eines Metalloporphyrin-Derivats (MTPPS) in der Gasphase. Das Zentralatom wird zwischen Mn^{III} , Fe^{III} , Cu^{II} und Pd^{II} variiert, da das Metallzentrum einen Einfluss auf die optischen und elektronischen Eigenschaften haben kann. Dies ist zum Beispiel bei Mangan- bzw. Zink-Porphyrinen der Fall, die für den potentiellen Einsatz als Kontrastmittel im Magnetresonanztomographen untersucht wurden [13]. Mit zweiwertigem Zink als Zentralatom konnte in einem Absorptionsspektrum eine Bande bei 422 nm beobachtet werden, wohingegen das Spektrum mit einem dreiwertigen Mangan als Zentralatom in der gleichen Region zwei Banden bei 400 nm und ≈ 460 nm aufweist.

Um eine Änderung der Eigenschaften zwischen Monomeren und Oligomeren zu untersuchen, sind neben Monomeren auch Dimere und Trimere Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Ein Unterschied der Eigenschaften bei Oligomeren im Vergleich zu Monomeren ist beispielsweise bei dem Proteinkomplex Hämoglobin zu beobachten. Dieser spielt mit seinen vier Untereinheiten, die als aktives Zentrum ein Porphyrin beinhalten, eine wichtige Rolle beim Sauerstofftransport der Wirbeltiere. Jedes Hämoglobin-Molekül ist dabei in der Lage vier Sauerstoff-Atome zu binden. Das Erstaunliche dabei ist, dass die Sauerstoffaffinität mit der Anzahl bereits gebundener Sauerstoff-Atome steigt. Diese Beobachtung wird als positive Kooperativität bezeichnet [14–16].

Die Bildung von Oligomeren konnte in kondensierter Phase durch die Bildung von Porphyrin-Aggregaten aus mehreren Monomereinheiten mit zwei unterschiedlichen Aggregattypen beobachtet werden [17–20]. Da sie sich in ihren Eigenschaften unterscheiden, werden in dieser Arbeit vor der Bestimmung der optischen und elektronischen Eigenschaften die Strukturen der vorliegenden Spezies untersucht. Darauf aufbauend werden unter Verwendung von Photoelektronen-Spektroskopie die Elektronenbindungsenergien bestimmt. Damit können Aussagen über den elektronischen Grundzustand getroffen werden. Dies wird mit den Ergebnissen der Photodissoziations-Spektroskopie kombiniert, welche den ersten und zweiten elektronisch angeregten Zustand untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Ionenmobilität

Die Ionenmobilität beschreibt die Bewegung eines Ions in einem Medium. Eine weitverbreitete Methode stellt die Messung der Ionenmobilität an Ionen in der Gasphase dar, die beispielsweise an Flughäfen genutzt wird, um Drogen und Sprengstoffe zu detektieren [21–23]. Hierbei wird bei Umgebungsdruck gearbeitet und zur Auswertung werden Referenzspektren herangezogen. In dieser Arbeit wird dagegen bei reduziertem Druck im Millibar-Bereich gearbeitet, sodass eine Kombination mit Massenspektrometrie möglich ist [22]. Außerdem hat dies den Vorteil, dass mit der Bestimmung der Ionenmobilität der Stoßquerschnitt dieses Ions zugänglich wird. Dadurch können beispielsweise Informationen über die geometrische Struktur gewonnen werden. Eine schematische Darstellung der Auftrennung ist in Abbildung 2.1 zu finden.

Ein Ion, das mit einem elektrischen Feld der Feldstärke E wechselwirkt, wird durch dieses beschleunigt. In Anwesenheit eines neutralen Gases wird diese Beschleunigung durch Stöße zwischen den Ionen und den neutralen Gasteilchen abgebremst. Bei Erfüllung des sogenannten “low-field“-Limits ($\approx 10 \text{ V cm}^{-1}$), das heißt, die Ionenmobilität ist unabhängig von der Feldstärke des elektrischen Feldes, stellt sich eine konstante Driftgeschwindigkeit v_d für schwache, homogene elektrische Felder ein [24].

$$\vec{v}_d = K \vec{E} \quad (2.1)$$

Die Proportionalitätskonstante K ist dabei die Mobilität, die über die Driftzelllänge L , die Feldstärke des elektrischen Feldes E und der daraus abgeleiteten Driftzellspannung $U = LE$ wie folgt verknüpft ist.

$$K = \left| \frac{\vec{v}_d}{\vec{E}} \right| = \frac{L^2}{t_d U} \quad (2.2)$$

Über die Definition der Driftgeschwindigkeit v_d ist die Driftzeit t_d gegeben. Um die Mobilität zu bestimmen wird der Gesamtfluss der Ionen betrachtet. Eine Komponente

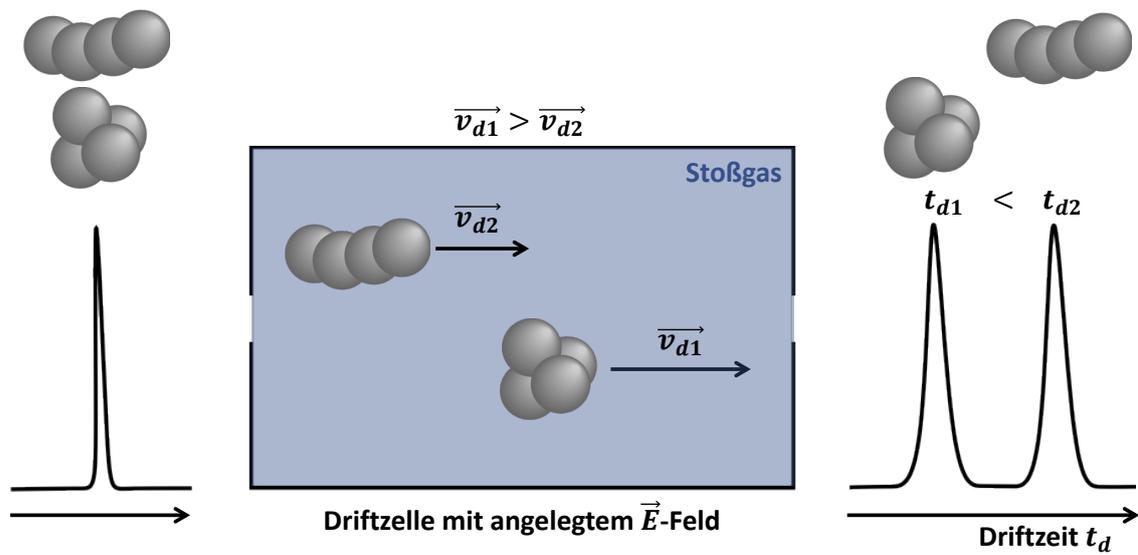


Abbildung 2.1: Die Ionenmobilität trennt Ionen gemäß ihres Stoßquerschnitts Ω_D . Dabei werden die Ionen durch ein elektrisches Feld \vec{E} beschleunigt und gleichzeitig durch Stöße mit einem neutralen Stoßgas (z. B. He, N₂) abgebremst. Dies führt zu einer konstanten Driftgeschwindigkeit v_d , die von der Mobilität K abhängt und mit der sich der Stoßquerschnitt Ω_D berechnen lässt.

des Gesamtflusses steuert die durch das elektrische Feld erzeugte Ionenbewegung bei. Die andere Komponente wird durch Diffusion erzeugt: Der Fluss J der Ionen erfolgt gemäß dem ersten Fick'schen Gesetz entlang eines Konzentrationsgradienten ∇n .

$$\vec{J} = nKE - D\nabla n \quad (2.3)$$

In dieser Gleichung ist n die Teilchenzahl und D die Diffusionskonstante. Im Gleichgewichtszustand gilt $J = 0$. Dann kann mit der Boltzmann-Verteilung eine Abhängigkeit der Mobilität von der Temperatur T und dem Druck p durch die Einstein-Gleichung betrachtet werden.

$$K = \frac{eD}{k_B T} \quad (2.4)$$

Um eine verbesserte Vergleichbarkeit sicherzustellen, wird üblicherweise die normierte Mobilität K_0 verwendet. Diese normierte Mobilität zeigt nur eine geringe Änderung in einem Temperaturbereich von 358 K bis 493 K für verschiedene Ionen [23].

$$K_0 = K \frac{p}{1.013 \text{ bar}} \frac{273.15 \text{ K}}{T} \quad (2.5)$$

Die Verknüpfung der Mobilität mit dem Stoßquerschnitt Ω_D wird durch die Anwendung elementarer Kinetik [24, 25] hergestellt. Das Ergebnis entspricht bis auf einen Vorfaktor der Chapman-Enskog-Näherung für den Diffusionskoeffizienten. Mit korrigiertem Vorfaktor, der Teilchenanzahldichte N , der reduzierten Masse μ des Stoßgases und des untersuchten Ions, der Boltzmann-Konstante k_B , der effektiven Temperatur T_{eff} und der Ladung q ergibt sich die Verknüpfung zwischen Mobilität und Stoßquerschnitt für schwache, homogene elektrische Felder.

$$\Omega_D(T_{eff}) = \frac{3}{16} \frac{q}{N} \left(\frac{2\pi}{\mu k_B T_{eff}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{K} \quad (2.6)$$

Der Stoßquerschnitt $\Omega_D(T_{eff})$ ist abhängig von der effektiven Temperatur T_{eff} , die für die totale zufällige Energie eines Ions steht, welche sich aus einem thermischen Anteil und einem Feldanteil zusammensetzt. Dieser Feldanteil nähert sich im Grenzfall schwacher Felder dem Wert Null, woraus als Grenzwert für die effektive Temperatur T_{eff} die Temperatur des Stoßgases folgt.

Die Zuordnung einer Struktur zu einem experimentell bestimmten Stoßquerschnitt setzt die Optimierung von Strukturkandidaten nach energetischen Gesichtspunkten

voraus, worauf in Kapitel 2.5 näher eingegangen wird. Aus diesen Strukturkandidaten wird mit verschiedenen Methoden ein theoretisch abgeleiteter Stoßquerschnitt berechnet. Diese Methoden unterscheiden sich in Genauigkeit und Aufwand. Zur Vereinfachung werden die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Puffergas und Ion vernachlässigt, die durch die Polarisierbarkeit des Puffergases zustande kommen. Diese ist bei dem verwendeten Helium klein genug, sodass diese Vereinfachung zulässig ist. Dies hat zur Folge, dass nur die Pauli-Abstoßung betrachtet werden muss.

Die einfachste Methode einer Stoßquerschnittsberechnung aus einer Struktur ist die Projektionsnäherung. Die Atome werden hierbei als harte Kugeln mit konstantem, elementspezifischem Radius genähert. Damit kann die Projektion des so gebildeten Moleküls auf eine Ebene als Maß für den Stoßquerschnitt betrachtet werden. Aus etwa 10000 Orientierungen wird durch Bildung des Mittelwerts der Stoßquerschnitt bestimmt [26]. Für konvexe Oberflächen sind die Ergebnisse belastbar, wohingegen bei konkaven Oberflächen Mehrfachstreuungen nicht berücksichtigt werden und damit der Stoßquerschnitt nach einem anderen Verfahren ermittelt werden sollte.

Durch die Verwendung eines Kollisionsintegrals werden beim Exakten-Harte-Kugel-Verfahrens (engl. *exact hard spheres scattering*: EHSS) Mehrfachstreuungen berücksichtigt. Aus der Betrachtung der Ablenkungswinkel zwischen Ion und Puffergas werden außerdem weitreichende Wechselwirkungen miteinbezogen. Die Verwendung von Atomradien erfolgt analog zur Projektionsnäherung [27–29].

Als dritte Methode wurde die Trajektorie-Methode angewendet. Sie basiert auf der Zuordnung eines Lennard-Jones (12-6-4) Potentials zwischen dem Ion und einem Helium-Atom mit den Wechselwirkungsparametern (r_0), dem Gleichgewichtsabstand zwischen Ion und dem Helium-Atom, und (ϵ), der Tiefe des Potentialtopfs [29, 30]. Der Stoßquerschnitt wird mit einem Kollisionsintegral aus dem Helium-Ablenkungswinkel berechnet. Die Schwierigkeit besteht allerdings in der Bestimmung der Wechselwirkungsparameter, da diese experimentell nicht zugänglich sind.

2.2 Auflösung der Ionenmobilität

Geht man von einem punktförmigen Ionenpaket aus, das zu einem Zeitpunkt $t_0 = 0$ an einem Punkt $x_0 = 0$ startet, so spaltet sich das Ionenpaket parallel zur Feldrichtung zu einer Gaußform auf. Die Aufspaltung senkrecht zur Feldrichtung wird an dieser Stelle nicht betrachtet, da hier apparativ korrigiert wird (Kapitel 3.1.2). Die Aufspaltung

parallel zur Feldrichtung wird mit der Ionenkonzentration n an einem Punkt x nach der Zeit t wie folgt beschrieben [25].

$$n(x, t) = \frac{I}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(\frac{-(x - x_d)^2}{4Dt}\right) \quad (2.7)$$

I ist die Ionenanzahl pro Fläche zum Injektionszeitpunkt, die Position des Maximums ist $x_d = v_d t$ und die Breite der Gauß-Form beträgt $\sigma_{\frac{1}{2}}(t) = 4(Dt)^{\frac{1}{2}}(\ln 2)^{\frac{1}{2}}$. Für einfach geladene Ionen ist die zeitliche Auftrennung proportional zur Driftzeit t_d [25]:

$$\Delta t = \frac{\sigma_{\frac{1}{2}}(t_d)}{v_d} = 4 \left(\frac{k_B T \ln 2}{ELq} \right)^{\frac{1}{2}} t_d \quad (2.8)$$

Damit ist die zeitliche Auflösung R der Ionenmobilität zugänglich.

$$R = \frac{t_d}{\Delta t} = \frac{1}{4} \left(\frac{k_B T \ln 2}{ELq} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

2.3 Photoelektronen-Spektroskopie

Die Grundlage für die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) legte Einstein mit der Entdeckung des photoelektrischen Effekts an Metalloberflächen [31]. Analog dem Auslösen von Elektronen aus Metalloberflächen durch Photonen werden bei der Photoelektronen-Spektroskopie Moleküle mit Photonen bestrahlt und dadurch Elektronen herausgelöst (engl. *electron detachment*). Die kinetische Energie E_{kin} der herausgelösten Elektronen setzt sich zusammen aus der Energie der Photonen $h\nu$ abzüglich der Bindungsenergie E_{BE} der Elektronen:

$$E_{kin} = h\nu - E_{BE} \quad (2.10)$$

Mittels Photoelektronen-Spektroskopie können Aussagen über die elektronische Struktur und elektronisch angeregte Zustände des Moleküls gemacht werden, da die Bindungsenergie E_{BE} charakteristisch für die Orbitalenergie ist. Die Ionisierungsenergie I_i eines Elektrons im Orbital i entspricht laut Koopmans' Theorem näherungsweise der Orbitalenergie ϵ_i [32]:

$$I_i = -\epsilon_i \quad (2.11)$$

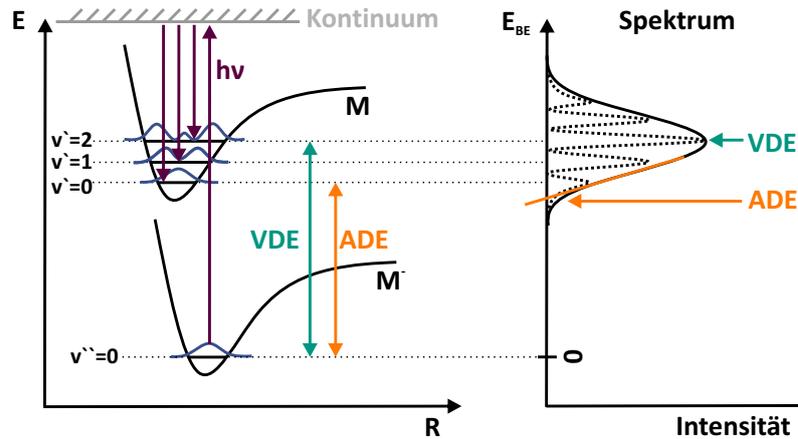


Abbildung 2.2: Die schematische Darstellung zeigt Franck-Condon-Übergänge eines zweiatomigen Anions in einen elektronisch angeregten Zustand eines neutralen zweiatomigen Moleküls. Findet der Übergang zwischen den zwei Zuständen mit der größten Übergangswahrscheinlichkeit statt, ist dies die vertikale Detachmentenergie (VDE, blaugrün), die im Spektrum in der rechten Hälfte der Grafik als Maximum der Einhüllenden zu sehen ist. Die Flanke mit der niedrigsten Bindungsenergie kommt im Spektrum durch den Übergang aus dem elektronischen und vibronischen Grundzustand in den elektrisch angeregten Zustand ohne Schwingungsanregung zustande. Sie wird als adiabatische Detachmentenergie (ADE, orange) bezeichnet, die der Elektronenaffinität entspricht.

Das Franck-Condon-Prinzip ist die Grundlage zur Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten: Ein Elektron geht bei einer elektronischen Anregung vom elektronischen Grundzustand und dem Schwingungsgrundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand und teilweise auch einen angeregten Schwingungszustand über. Dabei bleibt das Kerngerüst unbeeinflusst, da der elektronische Übergang auf einer kleineren Zeitskala als die Kernschwingung stattfindet. Mit dem Quadrat des Übergangsdipolmoments kann die Übergangswahrscheinlichkeit P für ein Elektron vom elektronischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand berechnet werden. Zur Vereinfachung wird meist die Proportionalität zum Franck-Condon-Faktor FCF , dem Überlappungsintegral der Schwingungszustände, gegeben:

$$P \propto \overbrace{(\langle \psi_{v'} | \psi_v \rangle)}^{FCF}^2 \quad (2.12)$$

Da ein elektronischer Übergang das Kerngerüst nicht beeinflusst, verlaufen alle Übergänge vertikal, wie in Abbildung 2.2 an einem Anion verdeutlicht wird. In dieser Abbildung ist eine Bindungslängenabnahme hin zum Neutralteilchen zu erkennen.

Dies steht im Gegensatz zu der typischerweise beobachteten Bindungslängenzunahme für den Übergang vom elektronischen Grundzustand in den elektronisch angeregten Zustand in einem neutralen, zweiatomigen Molekül, da der elektronisch angeregte Zustand meistens einen größeren antibindenden Charakter aufweist. Die Energie der wahrscheinlichsten Anregungen wird als vertikale Detachmentenergie (VDE) bezeichnet. Wohingegen der Übergang zwischen den jeweiligen Schwingungsgrundzuständen als adiabatische Detachmentenergie (ADE) bezeichnet wird. Sie entspricht der Elektronenaffinität. Da es bei Raumtemperatur für die in dieser Arbeit verwendeten Moleküle nicht möglich ist die einzelnen Schwingungsübergänge aufzulösen, kann nur die Einhüllende beobachtet werden, sodass die adiabatische Detachmentenergie mit einer Extrapolation an die niederenergetische Flanke abgeschätzt wird. Vor der adiabatischen Detachmentenergie können noch sogenannte "hot bands" auftreten, die aus dem Übergang aus einem angeregten Schwingungszustand unter Abnahme der Schwingungsquantenzahl v resultieren.

Photoelektronen-Spektroskopie an mehrfach geladenen Anionen

Photoelektronen-Spektroskopie an neutralen Molekülen hat nach dem Emittieren eines Elektrons eine attraktive Coulomb-Wechselwirkung mit dem Ionenrumpf zur Folge. Auch bei einfach negativ geladenen Molekülen verbleibt wegen der Polarisierbarkeit des Neutralteilchens eine attraktive Wechselwirkung. Bei mehrfach geladenen Anionen wird diese überlagert durch eine weitreichende repulsive Abstoßung, der Coulomb-Abstoßung des Elektrons. Dies führt zu einer repulsiven Coulomb-Barriere (RCB). Soll ein Photodetachment stattfinden, muss die Photonenenergie ausreichen, damit das Elektron die RCB überwinden kann. Alternativ kann ein angeregtes Elektron je nach Höhe und Breite der RCB durch diese tunneln [33, 34]. Die Höhe der repulsiven Coulomb-Barriere kann mit der Verwendung verschiedener diskreter Wellenlängen abgeschätzt (vgl. Abbildung 2.3) werden. Aufgrund der Existenz der RCB können negative Bindungsenergien für Elektronen aus metastabilen Molekülen auftreten [35]. Beispielsweise weist das PtCl_4^{2-} -Ion eine adiabatische Detachmentenergie von -0.25 eV auf, wie Wang *et al.* nachweisen konnten [36]. Die Lebensdauer dieses Ions wurde in einer Penning-Falle unter Ultrahoch-Vakuum-Bedingungen untersucht und eine Halbwertszeit von 2.5 s bestimmt [37].

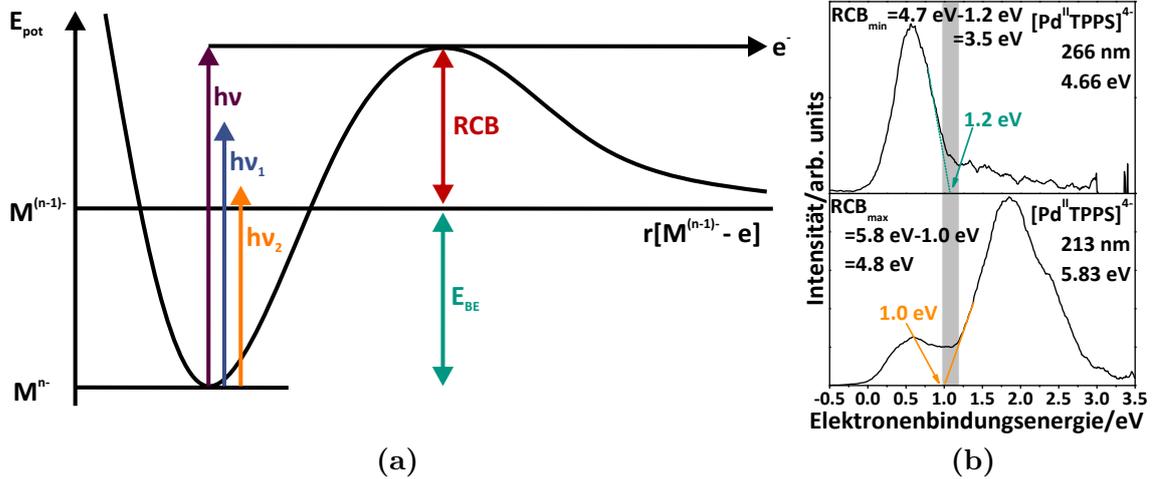


Abbildung 2.3: In der schematischen Darstellung der Coulomb-Barriere (a) ist zu sehen, dass die Erzeugung eines Photoelektrons ein Photon benötigt, dessen Energie größer als die Summe aus der Elektronenbindungsenergie (E_{BE}) und der repulsiven Coulomb-Barriere (RCB) ist. Deshalb kann in der Abbildung nur das violette Photon ein Photoelektron herauslösen. Zur Abschätzung der repulsiven Coulomb-Barriere werden zwei Spektren unterschiedlicher Anregungswellenlänge benötigt, wie sie in Abbildung (b) am Beispiel des $(\text{PdTPPS})^{4-}$ gezeigt sind. Das Spektrum mit einer Anregungswellenlänge von 213 nm, die einer Anregungsenergie von 5.83 eV entspricht, zeigt zwei Banden mit einer maximalen Elektronenbindungsenergie von 3.0 eV. Ohne die Existenz einer Coulomb-Barriere sollte das Spektrum mit einer Anregungsenergie von 4.66 eV (266 nm) mit dem Spektrum mit einer Anregungsenergie von 5.83 eV (213 nm) übereinstimmen. Dies ist jedoch nicht der Fall, da das Spektrum nur eine einzige Bande zeigt, die auf einen Wert von 1.2 eV stark abfällt. Die Subtraktion dieses Wertes von der Anregungsenergie ergibt die minimale Höhe der repulsiven Coulomb-Barriere: $\text{RCB}_{\min} = 4.7 \text{ eV} - 1.2 \text{ eV} = 3.5 \text{ eV}$. In dieser Arbeit wird der minimale Wert der RCB angegeben. Es ist jedoch möglich auch die maximale Höhe der repulsiven Coulomb-Barriere abzuschätzen, dafür wird die adiabatische Detachmentenergie des zweiten Features (ADE = 1.0 eV) von der Anregungsenergie des Spektrums mit höherer Anregungsenergie (5.83 eV) subtrahiert: $\text{RCB}_{\max} = 5.8 \text{ eV} - 1.0 \text{ eV} = 4.8 \text{ eV}$.

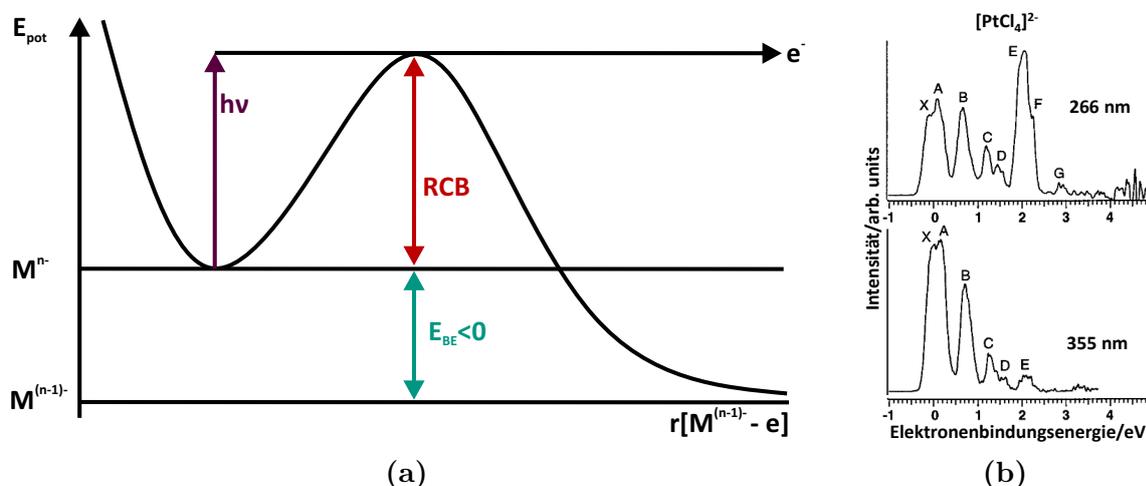


Abbildung 2.4: Bei einem metastabilen Molekül, das durch die Existenz einer repulsiven Coloumb-Barriere (RCB) elektronisch stabilisiert wird, werden durch die Anregung mit einem Photon $h\nu$ Photoelektronen mit negativer Bindungsenergie emittiert. Der Endzustand des Moleküls $M^{(n-1)-}$ liegt energetisch tiefer als der Ausgangszustand des Moleküls M^{n-} . Die Spektren in (b) zeigen mit der Bande X des $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ eine negative Bindungsenergie von -0.25 eV und wurden entnommen aus [36].

2.4 Photodissoziations-Spektroskopie

Die Grundlage der Photodissoziation bildet die Absorption von Licht. Diese wird mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz für die kondensierte Phase beschrieben [38].

$$E = \log \left(\frac{\Phi}{\Phi_0} \right) = \epsilon cd \quad (2.13)$$

Die Intensität Φ_0 (entspricht der Anzahl an Photonen pro Fläche) des eingestrahnten Lichts nimmt beim Durchlaufen einer Wegstrecke d auf die Intensität Φ des transmittierten Lichts ab, wenn das Licht eine Probe mit einer Konzentration c durchläuft. Die Extinktion E ist der Logarithmus des Intensitätsverhältnisses und abhängig vom Extinktionskoeffizienten ϵ . Da die Teilchenzahl in der Gasphase üblicherweise viel kleiner als in kondensierter Phase ist, liegt die Abnahme der Lichtintensität bei der Photodissoziations-Spektroskopie in nicht beobachtbaren Größenordnungen. In der Depletion-Spektroskopie wird stattdessen die Abnahme der Teilchenintensität betrachtet. Damit kann ein Geschwindigkeitsgesetz für die Photodissoziation gemäß eines Ein-Photonen-Prozesses aufgestellt werden [39]:

$$\frac{dI_{1h\nu}}{dt} = -I_{1h\nu}(t)\sigma(\omega)\phi \quad (2.14)$$

Die Änderungsrate der Teilchenintensität ist abhängig von der Teilchenintensität $I(t)$, dem wellenlängenabhängigen Photodissoziationsquerschnitt $\sigma(\omega)$ und dem Photonenfluss ϕ . Aus dem Photonenfluss ϕ lässt sich mit der Zeit t die Anzahl an Photonen berechnen: Photonenanzahl pro Fläche $\Phi = \phi t$. Dieser Ausdruck wird für die Lösung der obigen Differentialgleichung benötigt, die dem Lambert-Beer'schen Gesetz entspricht:

$$\frac{I_{1h\nu}}{I_0} = \exp(-\sigma\Phi). \quad (2.15)$$

Da die Überlappung zwischen Ionen- und Laserstrahl nicht zwangsläufig perfekt ist, im Gegensatz zur Küvettenpektroskopie, wird ein Überlappungsparameter α eingeführt. Dieser nimmt einen Wert von $\alpha = 1$ bei einer perfekten Überlappung zwischen Ionen- und Laserstrahl an. Damit wird der Ausdruck für den Ein-Photonen-Prozess zu:

$$\frac{I_{1h\nu}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha \exp(-\sigma\Phi). \quad (2.16)$$

Reicht die Energie eines Photons nicht zur Dissoziation aus, kann das Molekül ein zweites Photon absorbieren und dadurch dissoziieren. Ausgehend von der Lösung des Geschwindigkeitsgesetzes für die Reaktion nach einem Zwei-Photonen-Prozess

$$\frac{I_{2h\nu}}{I_0} = (1 + \sigma\Phi) \exp(-\sigma\Phi) \quad (2.17)$$

wird dieser Ausdruck unter Einbeziehung des Überlappungsparameters α zu:

$$\frac{I_{2h\nu}}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha(1 + \sigma\Phi) \exp(-\sigma\Phi). \quad (2.18)$$

Dabei wird für die Absorption des zweiten Photons der gleiche Querschnitt angenommen, wie bei der Absorption des ersten Photons. Die Unterscheidung zwischen Ein- und Zwei-Photonen-Prozess kann mittels Messung der Laserleistungsabhängigkeit bestimmt werden, wobei das Verhältnis $\frac{I}{I_0}$ gegen die Photonenanzahl pro Fläche Φ , die der Laserleistung entspricht, aufgetragen wird. Mit einer Anpassung der Gleichung 2.16 bzw. der Gleichung 2.18 wird sowohl der Überlappungsparameter α als auch der Photodissoziationsquerschnitt σ bestimmt. Dabei ergibt sich als Grenzwert von $\frac{I}{I_0}$ für eine unendlich große Photonenanzahl pro Fläche ein Wert von $(\lim_{\Phi \rightarrow \infty} (1 - \alpha + \alpha \exp(-\sigma\Phi))) = 1 - \alpha$, mit dem ebenfalls der Überlappungsparameter

α bestimmt werden kann. Zusammenfassen der Gleichungen für den Ein- und Zwei-Photonen-Prozess liefert den Ausdruck:

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \alpha + \alpha(1 + (1 - \gamma)\sigma\Phi) \exp(-\sigma\Phi). \quad (2.19)$$

Diese Gleichung gibt für den Grenzwert $\gamma = 1$ die Gleichung für den Ein-Photonen-Prozess aus und für den Grenzfall $\gamma = 0$ die Gleichung für den Zwei-Photonen-Prozess. In Abbildung 2.5 sind die Kurvenverläufe mit einem Photodissoziationsquerschnitt σ von 0.2 \AA^2 und einen Überlappungsparameter α von 0.8 aufgetragen bei drei verschiedenen γ -Werten [40].

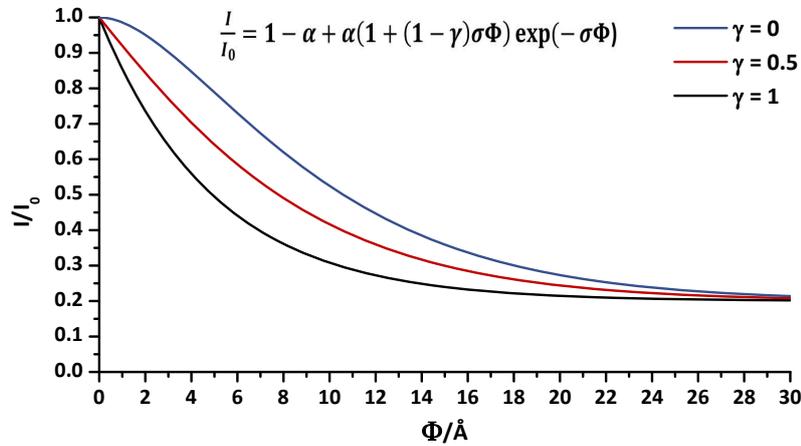


Abbildung 2.5: Die Kurvenverläufe der Laserleistungsabhängigkeits-Messung entsprechen einem Ein-Photonen-Prozess ($\gamma = 1$, schwarz), einem gemischten Ein- und Zwei-Photonen-Prozess ($\gamma = 0.5$, rot) und einem reinen Zwei-Photonen-Prozess ($\gamma = 0$, blau). Der Verlauf bei geringer Photonenzahl pro Fläche ist in der Krümmung klar zu unterscheiden. Ein Ein-Photonen-Prozess hat eine positive Krümmung, wohingegen ein Zwei-Photonen-Prozess eine negative Krümmung aufweist. Abgeleitet von [40].

Zur Berechnung des Absorptionsquerschnitts wird die zeitabhängige Störungstheorie verwendet [41]. Unter Einbeziehung der Born-Oppenheimer-Näherung mit dem Anfangszustand $|F_{k_{il_i}}\rangle$ und dem Endzustand $|F_{k_{fl_f}}\rangle$ werden die verschiedenen elektronischen Zustände wie folgt definiert

$$F_{kl}(R, r) = \Psi_{kl}^{nu}(R) \Psi_k^{el}(r; R), \quad (2.20)$$

wobei die Wellenfunktion $\Psi_k^{el}(r; R)$ die k te Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung ist. Den Kernwellenfunktionen Ψ_{kl}^{nu} ist die Energie E_{kl} zugeordnet, wobei

der Index l für ein komplettes Set an Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen steht. Mit der Definition der Übergangsdipolmoment-Funktion

$$\mu_{k_f k_i}(R) = \langle \Psi_{k_f}^{el}(r; R) | \hat{d} | \Psi_{k_i}^{el}(r; R) \rangle \quad (2.21)$$

mit den Kernkoordinaten R und den elektronischen Koordinaten r ergibt der Absorptionsquerschnitt mit dem Einheitsvektor e in Richtung des eingestrahlteten elektrischen Feldes \vec{E} .

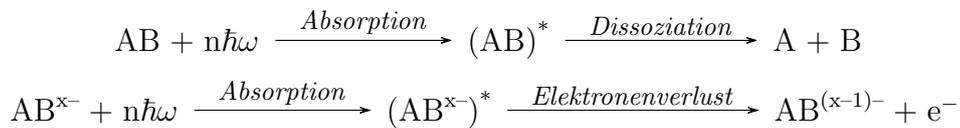
$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar \epsilon_0 c} \omega_{k_f l_f, k_i l_i} \delta(\omega_{k_f l_f, k_i l_i} - \omega) \times |\langle \Psi_{k_f l_f}^{nu}(R) | e \cdot \mu_{k_f k_i}(R) | \Psi_{k_i l_i}^{nu}(R) \rangle|^2 \quad (2.22)$$

Die Anregungsfrequenz ist mit $\omega_{k_f l_f, k_i l_i}$ gegeben und damit folgt aus der Deltafunktion, dass es ausschließlich eine resonante Anregung für die Quantenzahlen $k_f l_f, k_i l_i$ gibt. Wird hingegen das Übergangsdipolmoment Null, so ist die Anregung dipolverboten. Mit diesem Ausdruck wird für die Anregungsfrequenzen $\omega_{k_f l_f, k_i l_i}$ ein unendlich scharfer Übergang berechnet. Experimentell sind die Übergänge jedoch als verbreitert zu beobachten, sodass sie eine Gauß-Form annehmen. Durch Summation der einzelnen Übergänge wird der Photodissoziationsquerschnitt $\sigma(\omega)$ erhalten, der alle Übergänge beinhaltet.

Der Photodissoziationsquerschnitt ist abgeleitet vom Absorptionsquerschnitt, berücksichtigt jedoch, dass nicht jede Absorption zu einer Dissoziation führen muss.

Dissoziationsprozesse

Bei der Dissoziation wird nach der Absorption eines Photons der Übergangszustand $(AB)^*$ gebildet, der in die Fragmente A und B dissoziiert. Als Konkurrenzreaktion ist insbesondere bei mehrfach geladenen Anionen mit dem Übergangszustand $(AB^{x-})^*$ ein Elektronenverlust durch Photodetachment möglich.



Auf der ersten Reaktionsgleichung basiert für $n = 1$ das Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung 2.14, aus der die Gleichung für den Ein-Photonen-Prozess hervorgegangen ist. Die Dissoziation selbst kann nach verschiedenen Mechanismen ablaufen [41, 42]. Am Anfang steht immer die Absorption eines Photons, die eine direkte oder indirekte Dissoziation zur Folge hat, siehe Abbildung 2.6. Bei der direkten Dissoziation wird in einen antibindenden Zustand angeregt und das Molekül dissoziiert

innerhalb einer Schwingungsperiode nach Anregung. Bei der indirekten Dissoziation gibt es zwei Mechanismen. Die elektronische Prädissoziation hat eine Lebensdauer des Übergangszustandes von einigen Schwingungsperioden. Die Anregung erfolgt in einen elektronisch gebundenen Zustand, dessen Potentialfläche von einer dissoziativen Potentialfläche gekreuzt wird und das Molekül durch strahlungslosen Übergang fragmentieren kann. Der unimolekulare Zerfall stellt den in dieser Arbeit relevanten Mechanismus dar. Die Anregung erfolgt ebenfalls in einen elektronisch gebundenen Zustand und der nachfolgende strahlungslose Übergang findet in einen hochschwingungsangeregten Grundzustand statt, der über der Dissoziationsenergie liegt. Es kann eine Dissoziation stattfinden, deren Zerfallsratenkonstanten mit der von Rice, Ramsperger, Kassel und Marcus entwickelten RRKM Theorie [43] zugänglich sind.

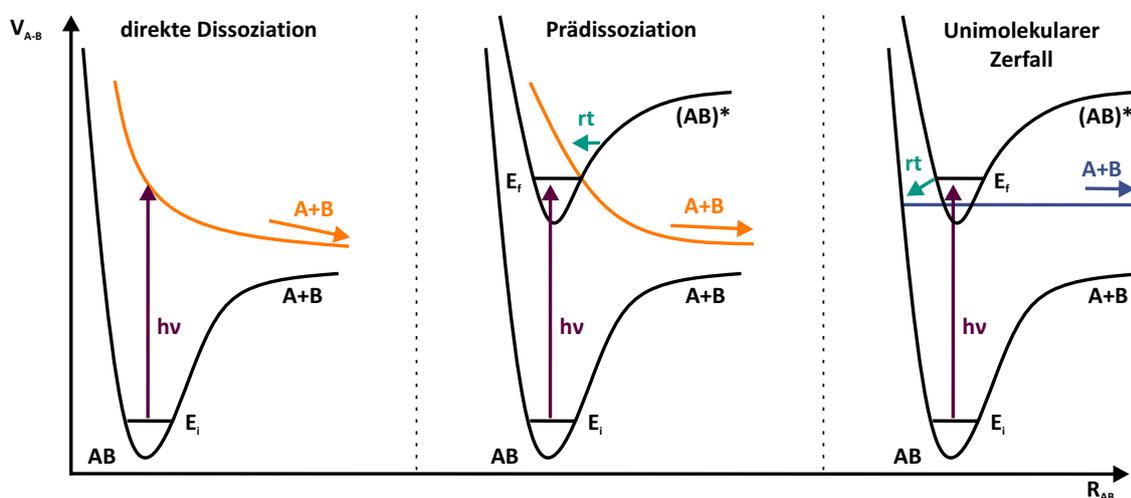


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der direkten Dissoziation, der Prädissoziation und des unimolekularen Zerfalls, abgeleitet von [41]. Die Anregung aus dem elektronischen Grundzustand (E_i) erfolgt in einen angeregten Zustand E_f . Dieser ist bei der direkten Dissoziation antibindend (orange). Bei der Prädissoziation findet aus dem angeregten Zustand $(AB)^*$ ein strahlungsloser Übergang (engl. *radiationless transition*) in einen antibindenden Zustand statt, wohingegen beim unimolekularen Zerfall ein strahlungsloser Übergang in den schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand (blau) erfolgt, der energetisch über der Dissoziationsgrenze liegt.

2.5 Quantenmechanische Berechnungen

Die quantenmechanische Betrachtung chemischer Moleküle stellt eine wertvolle Ergänzung der experimentellen Ergebnisse dar. So kann zum Beispiel mit Messung

der Ionenmobilität nur durch die Verwendung von quantenmechanisch berechneten Strukturgeometrien auf die Struktur der chemischen Moleküle geschlossen werden.

Die Grundlage der Quantenmechanik bildet die Schrödingergleichung, die für Moleküle nicht exakt gelöst werden kann. Aus diesem Grund werden Näherungen eingeführt. Die Born-Oppenheimer-Näherung trennt die Kernbewegung von der Bewegung der Elektronen, sodass sich für die elektronische Schrödinger-Gleichung der folgende Ausdruck ergibt [44, 45].

$$H\Psi^{el}(r, R) = E(R)\Psi^{el}(r, R) \quad (2.23)$$

In diesem Ausdruck ist H der Hamilton-Operator, $E(R)$ die Energie und $\Psi(r, R)$ die Wellenfunktion. R sind gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung die fixierten Ortskoordinaten der Kerne, wohingegen r die Ortskoordinaten der Elektronen sind. Bei dem Hamilton-Operator für ein Molekül stellt der erste Term die kinetische Energie der Elektronen dar. Im zweiten Term wird die Kern-Elektron-Anziehung miteinbezogen. Die Elektron-Elektron-Abstoßung wird mit dem dritten Term eingeführt.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_l^N \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{li}} + \sum_{i,j \text{ mit } i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.24)$$

Eine Möglichkeit die Schrödinger-Gleichung zu lösen, bietet der Hartree-Fock-Formalismus. Unter Verwendung eines Variationsverfahrens wird für Mehrelektronen-Systeme die energetisch günstigste Determinante aus Eielektronenfunktionen (Spinorbitalen) gesucht. Diese Determinante ist die Slater-Determinante [46], die eine Elektronenkonfiguration mit einem ununterscheidbaren Elektron im Spinorbital Ψ_1 , einem weiteren in Spinorbital Ψ_2 usw. beschreibt.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(1) & \Psi_N(2) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.25)$$

Mit der Slater-Determinante können durch den Variationsansatz die Hartree-Fock-Gleichungen abgeleitet werden. Wird zusätzlich ein LCAO-Ansatz (engl. *linear combination of atom orbitals*) eingeführt, so wird der Roothaan-Hall-Formalismus erhalten. Hierbei werden die Molekülorbitale mit Hilfe von Linearkombinationen aus Atomorbitalen zusammengesetzt. Die damit erhaltenen Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\sum_{\nu=1}^M (F_{\mu\nu} - \epsilon_n S_{\mu\nu}) c_{n\nu} = 0 \quad \text{mit } \mu, n = 1, \dots, M \quad (2.26)$$

beinhalten die Elemente der Fock-Matrix $F_{\mu\nu}$, die Orbitalenergie ϵ_n , das $\mu\nu$ te Element der Überlappungsmatrix S und die Koeffizienten $c_{n\nu}$. Auf Basis der Roothaan-Hall-Gleichungen wurden *ab initio*-Methoden und semiempirische Methoden entwickelt. Sie unterscheiden sich in der Verwendung der Basisfunktionen. *Ab initio*-Verfahren setzen bei Einbeziehung aller im Roothaan-Hall-Formalismus auftretenden Integrale ausschließlich Gauß-Funktionen ein. Mit Slater-Funktionen wird hingegen beinahe nur in semiempirischen Verfahren gearbeitet. Wird mit diesen Basisfunktionen die Grundzustandsenergie am besten genähert, wird vom Hartree-Fock-Limit gesprochen.

Semiempirische Verfahren Bei großen Molekülen werden aufgrund des hohen Rechenaufwands bei *ab initio*-Methoden meist semiempirische Methoden verwendet. Hierbei werden ausschließlich die Valenzelektronen betrachtet, da alle anderen Elektronen im Rumpfpotential berücksichtigt werden. Verschiedene semiempirische Methoden unterscheiden sich bei den miteinbezogenen Vereinfachungen, beispielsweise vernachlässigt die NDDO-Näherung (engl. *neglect of diatomic differential overlap*) die differentiellen Überlappungsintegrale zweier Zentren. Durch diese Vernachlässigung wird eine Fehlerkompensation benötigt, die in der Einführung empirisch gefundener Parameter besteht. Als empirische Parameter werden unter anderem das Ionisierungspotential sowie die Elektronenaffinität für das jeweilige Atomorbital und Bindungslängen bzw. -energien herangezogen [45]. Die Parameter unterliegen einer fortlaufenden Weiterentwicklung, die neueste auf NDDO basierende Methode ist PM7, die in dem Programm MOPAC12 implementiert ist [47, 48] und in dieser Arbeit eingesetzt wurde.

3 Das Experiment: Aufbau und Messmethoden

3.1 Experimenteller Aufbau der verwendeten Apparatur

Die Untersuchungen an Porphyrin-Systemen haben an einer IMS-MS-PES/PDS-Apparatur in zwei Entwicklungsstufen stattgefunden. Die zentralen Elemente der ersten Entwicklungsstufe [49, 50] sind:

- ESI: eine Elektrospray-Ionisationsquelle zur Erzeugung gasförmiger, isolierter Ionen,
- IMS: eine Ionenmobilitäts-Driftzelle zur zeitlichen Auftrennung eines Ionenpakets gemäß seines Stoßquerschnitts,
- QMS: ein Quadrupol-Massenfilter zur Selektion der Ionen nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis,
- PES: ein Nd:YAG Laser kombiniert mit einem “time of flight“ Photoelektronen-Spektrometer.

Mit diesem Aufbau konnten isomer- bzw. konformeraufgelöste Photoelektronenspektren an massenselektierten Multianionen aufgenommen werden. Die Erweiterung dieser Apparatur um einen Quadrupol und ein OPO-Laser ermöglicht zusätzlich die Aufnahme von Photodissoziations-Spektren (PDS) [51, 52]. Eine schematische Darstellung der erweiterten Apparatur ist in Abbildung 3.1 zu finden.

3.1.1 Elektrospray-Ionisationsquelle

Die Elektrospray-Ionisation (ESI) stellt einen Meilenstein in der Entwicklung von Ionisationsmethoden dar. Mit ihr können auch große Moleküle wie Peptide, Proteine und DNA in die Gasphase gebracht werden. So können heute routinemäßig Massenspektrometrie-Untersuchungen an biologischen Makromolekülen bis 1 MDa

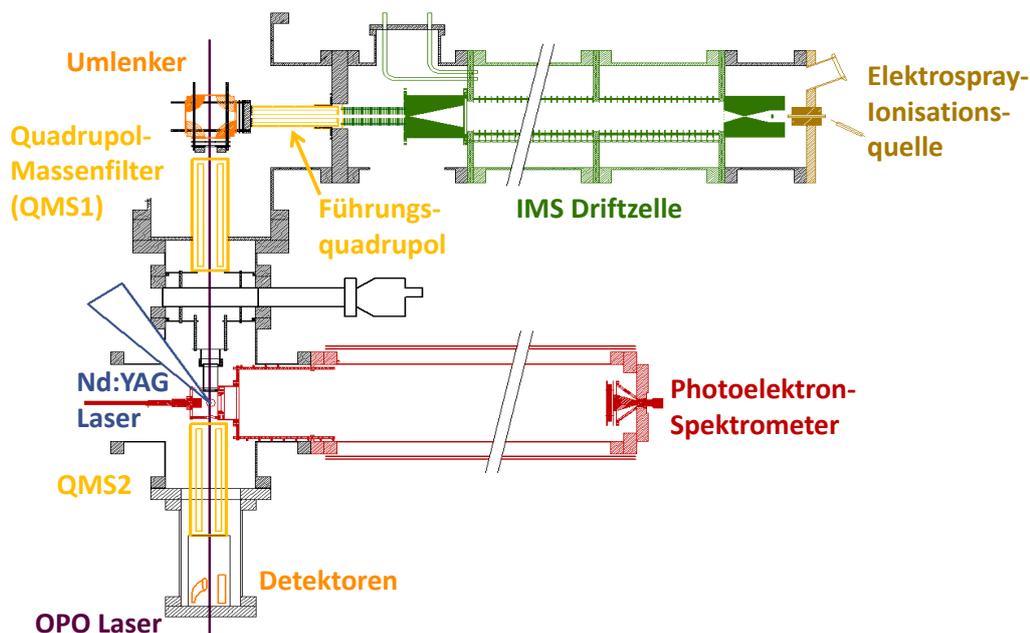


Abbildung 3.1: Aufbau der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur.

durchgeführt werden [53]. Erste Grundlagenarbeiten wurden bereits 1968 von Dole durchgeführt [54]. Die Entwicklung eines Systems, das breite Anwendung findet, gelang Nobelpreisträger John B. Fenn im Jahr 1984 [55, 56].

In einer Elektrospray-Ionisationsquelle werden solvatisierte Moleküle in die Gasphase gebracht. Dafür werden eine dünne Nadel und eine Gegenelektrode benötigt, wie in Abbildung 3.2 in einem schematischen Aufbau dargestellt ist. Durch das Anlegen eines Potentials von mehreren Kilovolt kommt es an der Nadelspitze zur Ausformung eines konischen Meniskus, dem sogenannten “Taylor cone“, an dessen Spitze sich ein feinverteiltes Aerosol aus hoch geladenen Tröpfchen bildet. Aus den Tröpfchen verdampfen Lösungsmittelmoleküle bis die Oberflächenladung zu groß wird und das Rayleighlimit von $q = \sqrt{16\pi\sigma r^3}$ mit der Ladung q , der Oberflächenspannung σ und dem Radius des Tröpfchens r erreicht wird. Durch Coulombexplosionen werden mehrere kleinere Tröpfchen gebildet. Der Verdampfungsprozess der Lösungsmittelmoleküle wird durch ein neutrales Trägergas wie beispielsweise Stickstoff unterstützt. Zur Bildung der isolierten Ionen gibt es zwei konkurrierende Erklärungsmodelle [54, 57]. Durchlaufen die geladenen Tropfen mehrere Coloumbexplosionen bis nur noch ein gelöstes Molekül vorhanden ist, geht die Ladung auf dieses Analytmolekül über. Das ist das von Dole entwickelte “charged residue model“ (CRM). Beim “ion evaporation model“ von Iribarne und Thomson ist nach einigen Coulombexplosionen die Oberfläche eines Tröpfchens so hochgeladenen, dass ein Analytmolekül direkt aus dem Tröpfchen in die Gasphase übergeht, solange noch mehr als ein gelöstes Molekül pro Tröpfchen zur Verfügung steht. Der kritische Radius des Tröpfchen beträgt 10 nm [57]. Die

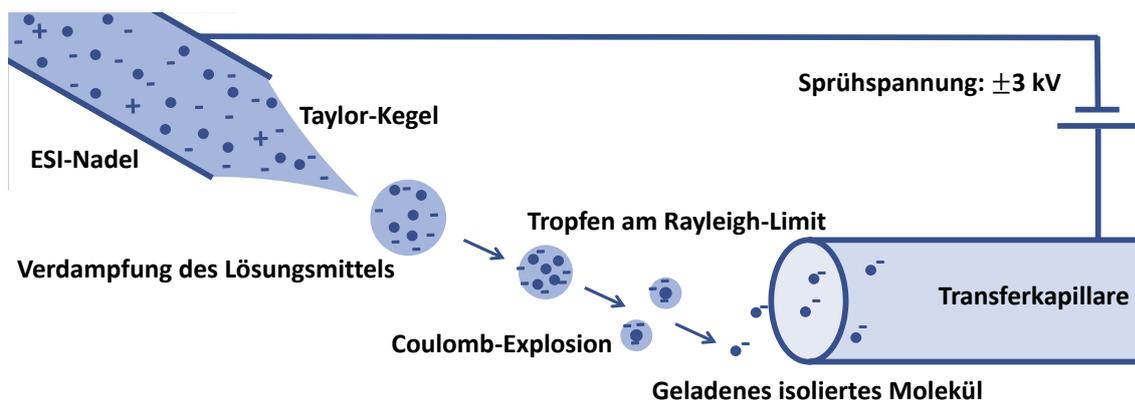


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Elektrospray-Ionisation. An eine Nadel wird eine Spannung im kV-Bereich angelegt. Dadurch kommt es zur Ausbildung von hochgeladenen Tröpfchen, sodass ein Aerosol entsteht. Schlussendlich werden isolierte Ionen erhalten, die mit einer Transferkapillare in die Apparatur transferiert werden. Es gibt zwei konkurrierende Erklärungsmodelle, wie die isolierten Ionen gebildet werden [54, 57]. Abbildung angelehnt an [58].

isolierten Ionen werden dann mit Hilfe einer Transferkapillare in die erste Pumpstufe transferiert und dort mit Unterstützung von Ionenoptiken von den neutralen Lösungsmittelmolekülen und dem Trägergas separiert.

Für diese Arbeit wurden zwei ESI-Quellen verwendet. Der Hauptunterschied der Quellen liegt in den unterschiedlichen Nadeln. Die anfangs verwendete Quelle hat Nadeln mit einem Innendurchmesser von 0.1 mm und eine Länge von 192 mm. In der Weiterentwicklung werden dagegen Nadeln mit einem Innendurchmesser von 0.16 mm und eine Länge von 144 mm eingesetzt. Beiden Quellen gemein ist ein Winkel zwischen Nadel und Kapillare von 120° . Die verwendete, beheizbare Edelstahl-Transferkapillare weist bei einer Länge von 156 mm einen Innendurchmesser von 0.5 mm auf. Zur Erzeugung der Ionen wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe (TSE Systems, Model 540060) ein Fluss von $60 \frac{\mu\text{L}}{\text{h}}$ der Analytlösung erzeugt. Die an der Nadel angelegte Spannung beträgt $\pm 3 \text{ kV}$ je nach gewünschter Polarität der Ionen. Außerdem wird die Nadel mit Stickstoff (2 L/min) umspült. Das Potential der Kapillare liegt üblicherweise 425 V über der Eingangsspannung der Driftzelle und an der ersten Pumpstufe kommt bei einem Druck von 1 mbar eine Drehschieberpumpe ($65 \text{ m}^3/\text{h}$, Leybold) zum Einsatz.

3.1.2 Ionenmobilitäts-Driftzelle mit Eingangs- und Endtrichter

Die zeitliche Auftrennung nach dem Stoßquerschnitt erfolgt in einer mit Helium gefüllten Driftzelle. Zur Fokussierung befindet sich an Ein- und Ausgang jeweils ein

Ionentrichter (“Funnel“). Zur Erzeugung zeitlich definierter Ionenpakete aus dem kontinuierlichen Ionenstrom der ESI-Quelle befindet sich am Ende des Eingangstrichters ein sogenanntes “Ion Gate“.

Der Aufbau der Driftzelle mit einem Eingangs- und Endtrichter ist angelehnt an den Aufbau von Tang *et. al.* [59]. Ionentrichter haben ab 1997 die bis dato verwendeten Skimmer zwischen erster und zweiter Pumpstufe der ESI-Quelle abgelöst [60, 61], da mit einem Ionentrichter eine Transmission von nahezu 100 % erreicht werden kann. Die Funktionsweise basiert auf einem Potentialgradienten zwischen Eingangs- und Ausgangselektrode, der eine Ionenbewegung in Richtung Ausgangselektrode bewirkt, und einer Wechselspannung, die eine Fokussierung und damit eine Erhöhung der Transmission bewirkt. Eine Änderung der Form des Ionentrichters ermöglicht die Erzeugung definierter Ionenpakete. Die Elektroden sind sanduhrförmig angeordnet, sodass die Ionen erst fokussiert und dann in einem Akkumulierungsbereich gespeichert werden. Dieser Akkumulierungsbereich hat einen ansteigenden Durchmesser, da andernfalls aufgrund von Raumladungseffekten nur kleine Ionenpakete in die Driftzelle injiziert werden könnten.

Der verwendete Eingangstrichter (vgl. Abbildung 3.3a) besteht aus 100 nickelbeschichteten Messing-Elektroden mit einer Dicke von 0.5 mm mit einem äußeren Durchmesser von 43 mm. Der innere Durchmesser beträgt bei den ersten 16 Elektroden 25 mm und nimmt bei den 47 folgenden in 0.5 mm Schritten bis auf 2 mm ab. Im Akkumulierungsbereich steigt der innere Durchmesser wieder bis auf 20 mm an [59]. Nach der letzten Elektrode ist ein Nickelnetz (Transmission 88 %) montiert, welches als “Ion Gate“ fungiert. Liegt das Ion Gate auf einem hohen Potential “Ion Gate high“ von 160 V werden Ionen akkumuliert. Für 50 μ s wird dieses Potential um ca. 60 V abgesenkt (“Ion Gate low“) und die Ionen dadurch in die Driftzelle injiziert.

Im vorderen Bereich des Ionentrichters erhöht eine auf Potential liegende Elektrode, der “Jet Disrupter“, die IONENTRANSMISSION. Kim *et. al.* konnten damit ihre IONENTRANSMISSION um 15 % verbessern [62]. Der “Jet Disrupter“ zerstäubt den Strahl aus Ionen und neutralen Teilchen, wobei durch das anliegende Potential eine Verringerung der Transmission nahezu verhindert werden kann. Ein weiterer resultierender Effekt ist die homogenere Energieverteilung des Ionenpakets.

Die angrenzende Driftzelle besteht aus drei bzw. vier Teilstücken á 20 cm (vgl. Abbildung 3.4) und jedes dieser Teilstücke besteht aus 21 Elektroden mit einem äußeren Durchmesser von 90 mm und einem inneren Durchmesser von 65 mm. In einer zweiten Entwicklungsstufe hat jede Elektrode zusätzlich an ihrer Innenseite einen 8 mm langen Winkel. Dadurch sollen die Eigenschaften der Driftzelle bei Gasentladungen verbessert werden. Die Elektroden sind jeweils über einen 1 M Ω Widerstand miteinander verknüpft. Die Isolierung wird zwischen den Elektroden über PEEK (Polyetheretherketon) realisiert. Zwischen den Teilstücken sowie am

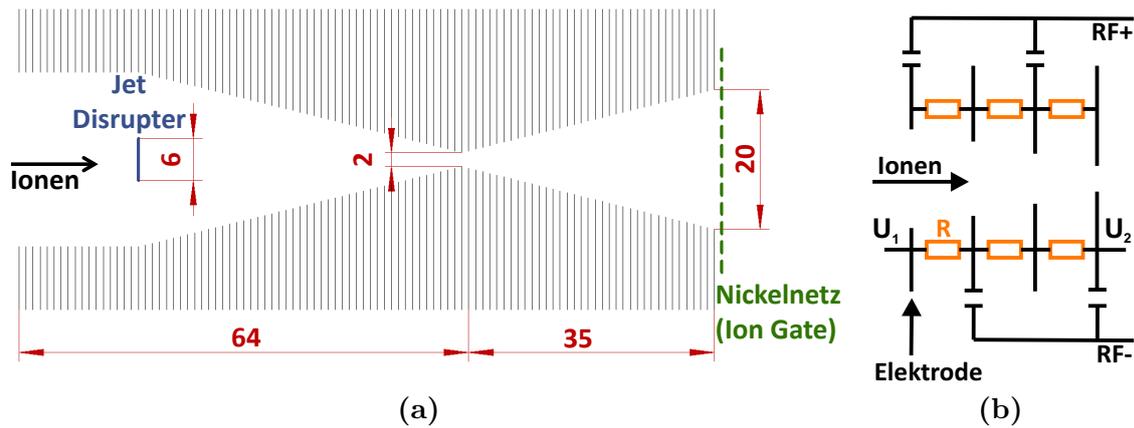


Abbildung 3.3: Der Eingangstrichter in (a) besteht aus insgesamt 100 Elektroden, die im vorderen Bereich durch ihren abnehmenden inneren Durchmesser die Ionen fokussieren. Ein ‘Jet Disrupter’ (blau) erhöht zusätzlich die Ionentransmission. Im rechten Bereich werden die Ionen gespeichert und mit einer definierten Frequenz von 15 Hz bzw. 60 Hz durch Absenken der Spannung am ‘Ion Gate’ (grün) in die Driftzelle injiziert. Alle Maßeinheiten sind in mm angegeben. In (b) ist eine vergrößerte Darstellung zur Erläuterung der Funktionsweise eines Ionentrichters gegeben. Zwei Elektroden sind über einen Widerstand R (orange) verknüpft. Zur Visualisierung sind in dieser Zeichnung die Ringelektroden als Schnitt zu sehen und zur Verdeutlichung der Verknüpfung sind sowohl am oberen Teil der Elektrode als auch am unteren Widerstände eingezeichnet. In Realität ist jede Ringelektrode nur über einen Widerstand verknüpft. An der Eingangselektrode liegt eine Spannung U_1 an und bildet mit der Spannung U_2 eine Potentialdifferenz zwischen Trichtereingang und Trichterausgang und bedingt dadurch die Ionenbewegung Richtung Trichterausgang. Die Fokussierung der Ionen wird mit einer Wechselspannung ($RF+$ und $RF-$) erzeugt.

Driftzelleingang und am Driftzellausgang kommen 0.9 mm dicke PEEK-Scheiben zur Isolation zum Einsatz. Um einen Felddurchgriff zwischen der Driftzelle und den Ionentrichtern zu verhindern, werden auf der Eingangs- und Endelektrode Nickelnetze (Transmission 88 %) verwendet. Zwischen Driftzelleingang und -ausgang liegt bei drei Teilstücken eine Potentialdifferenz von 450 V bis 700 V und bei vier Teilstücken eine Potentialdifferenz von 700 V bis 950 V an. Die Limitierung kommt durch die Verwendung von Helium als Stoßgas und dessen Spannungsfestigkeit zu Stande. Der Druck in der Driftzelle wurde im Bereich von 2.5 mbar bis 3 mbar gehalten und mit einem Baratron (MKS627A) mit einer Messgenauigkeit von 0.15 % kontrolliert.

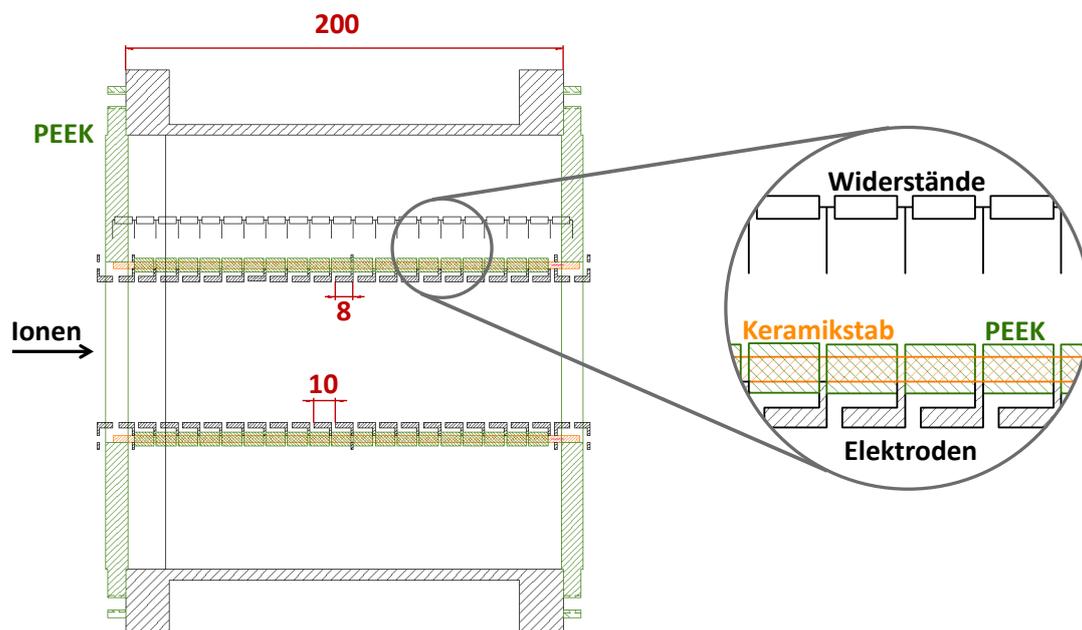


Abbildung 3.4: Ein 20 cm langes Driftzellelement besteht aus 21 nickelbeschichteten Elektroden, die über $1\text{ M}\Omega$ Widerstände verbunden sind. Zur Verbesserung der Eigenschaften bei Gasentladungen hat jede Elektrode einen 8 mm langen Winkel am inneren Durchmesser. Die Elektroden sind auf einem isolierenden Keramikstab (orange) mit einem isolierenden PEEK-Stück (grün) dazwischen aufgereiht. Zwischen den drei bzw. vier Driftzellelementen befinden sich PEEK-Elemente (grün) zur Isolation. Alle Maßeinheiten sind in mm angegeben.

Die Ionenpakete werden durch Diffusion in der Driftzelle senkrecht und parallel zur Feldrichtung aufgespalten. Um die Aufspaltung senkrecht zur Feldrichtung zu verringern, kommt ein Endtrichter zur Fokussierung zum Einsatz, siehe Abbildung 3.5. Der erste Teil besteht aus 97 nickelbeschichteten Messing-Elektroden mit einem abnehmenden inneren Durchmesser von 50 mm bis 2 mm, die durch Teflon separiert werden und deshalb gasdicht sind. Der Durchmesser der letzten Elektrode ist den Anforderungen an die Vakuumverhältnisse geschuldet: Die Öffnung soll

möglichst klein sein, sodass in dem zweiten Teil aus 70 Elektroden mit einem äußeren Durchmesser von 36 mm und einem inneren Durchmesser von 8 mm der Druck mit Hilfe einer Wälzkolbenpumpe ($505 \text{ m}^3/\text{h}$, Leybold) auf 10^{-2} mbar abgesenkt werden kann. Ebenso wie im Eingangstrichter werden die Ionen von einer Wechselspannung (50 V bis 100 V, 500 kHz) fokussiert. Zusätzlich sorgt ein Potentialgradient für eine Ionenbewegung in Richtung Trichterausgang.

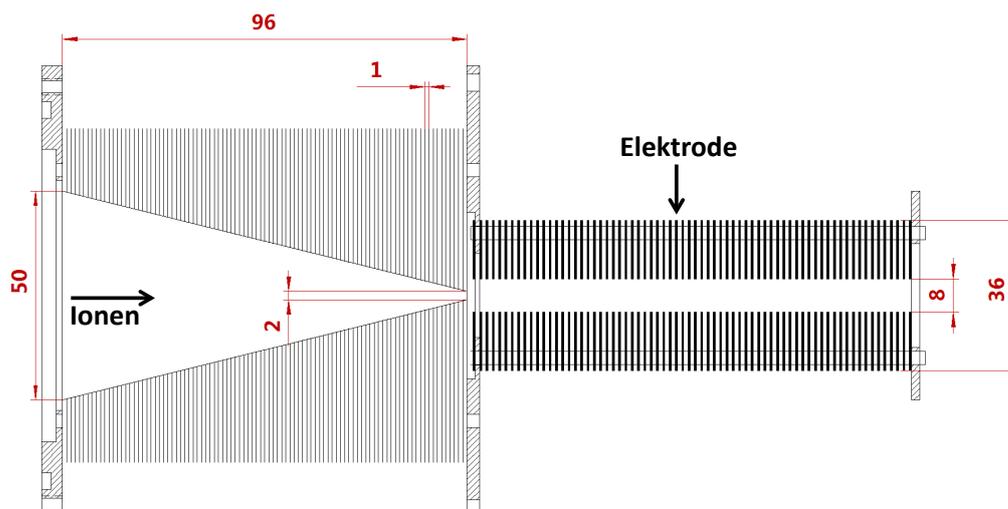


Abbildung 3.5: Der Endtrichter besteht im ersten Teil aus 97 Elektroden, deren innerer Durchmesser von 50 mm auf 2 mm abnimmt. Im zweiten Teil finden sich weitere 80 Elektroden, mit einem konstanten inneren Durchmesser von 8 mm. Alle Maßeinheiten sind in mm angegeben.

3.1.3 Führungs-Quadrupol und Umlenker

Die Überführung der Ionen in die nächste differentielle Pumpstufe geschieht mittels eines Führungs-Quadrupols. Eine Diffusionspumpe ($10\,800 \text{ m}^3/\text{h}$, Leybold) reduziert den Druck auf 10^{-6} mbar. Zur Trennung der Ionen von den neutralen Gasteilchen wird zusätzlich zur Druckerniedrigung ein Umlenker eingesetzt. Vier hyperbolisch geformte Edelstahl-Elektroden bilden mit Hilfe einer positiven und einer negativen Gleichspannung ($\pm 100 \text{ V}$) ein elektrisches Feld, sodass eine Ablenkung der Ionen um 90° erfolgt. Im Anschluss kommt ein im Institut entwickeltes Linsensystem zur Fokussierung der Ionen für den folgenden Massenfilter zum Einsatz.

3.1.4 Massenfilter

Ein Quadrupol-Massenfilter kann ein gewünschtes Masse-zu-Ladungs-Verhältnis transmittieren und alle anderen Ionen aus dem Ionenstrahl entfernen. Die grundlegende Funktionsweise eines Quadrupols wurde 1953 von Paul und Steinwedel beschrieben [63]. An vier im Quadrat angeordnete Elektroden wird eine Gleichspannung U und eine Wechselspannung V mit der Frequenz ω angelegt, wobei an gegenüberliegenden Elektroden das gleiche Potential anliegt (Abbildung 3.6).

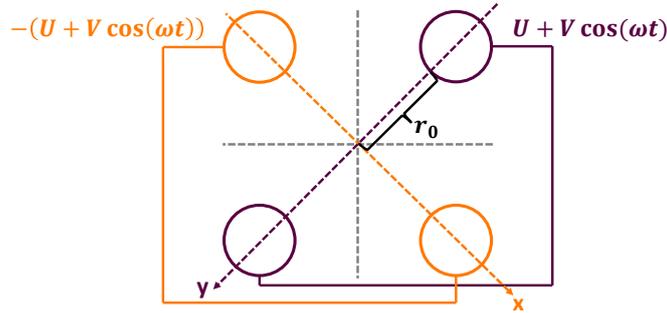


Abbildung 3.6: Anordnung und Schaltung der vier Stäbe eines Quadrupol-Massenfilters.

Die zugehörigen Bewegungsgleichungen sind die Paul-Gleichungen.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{ze}{mr_0^2}(U + V \cos(\omega t))x = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{ze}{mr_0^2}(U + V \cos(\omega t))y = 0 \quad (3.2)$$

Zur Lösung der Differentialgleichungen, werden die Paul-Gleichungen mit Hilfe der Substitution

$$\tau = \frac{\omega t}{2} \quad (3.3)$$

in die Form der Mathieu-Gleichung für die Ausbreitung von Wellen in Membranen gebracht:

$$\frac{d^2u}{d\tau^2} + (a_u + 2q_u \cos(2\tau))u = 0. \quad (3.4)$$

In dieser Gleichung steht u für x beziehungsweise y . Die Lösungen der Gleichung lauten:

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{4zeU}{m\omega^2r_0^2} \quad \text{und} \quad q_u = q_x = -q_y = \frac{2zeV}{m\omega^2r_0^2}. \quad (3.5)$$

Aus diesen Gleichungen [64] lässt sich eine Bedingung für eine stabile Trajektorie formulieren: Der Wert von x und y darf niemals r_0 erreichen, wobei $2r_0$ der

Abstand zweier gegenüberliegender Stäbe ist (Abbildung 3.6). Ionen, deren Trajektorie in x - oder/und y -Richtung instabil sind, werden an den Stäben entladen. Mit Hilfe eines Stabilitätsdiagramms (Auftragung des Parameters a gegen q) lassen sich mehrere Bereiche identifizieren, die eine Transmission der Ionen zulassen [65]. Der bei Quadrupol-Massenfiltern eingesetzte Stabilitätsbereich I weist ein Auflösungsmaximum bei den Werten $a = 0.237$ und $q = 0.706$ auf, wie in Abbildung 3.7b an der Spitze des Diagramms zu erkennen ist. Um einen größeren $\frac{m}{z}$ -Bereich zu transmittieren, wird bei konstantem q der Wert für a reduziert. Eine hinreichend große Auflösung wird erreicht, wenn $\frac{m}{z} \pm 0.5$ erfüllt ist. Für den Spezialfall eines Betriebs ausschließlich mit Wechselspannung, d. h. $a = U = 0$, kann ein Quadrupol als Führungs-Quadrupol (vgl. Kapitel 3.1.3) eingesetzt werden, der einen großen $\frac{m}{z}$ -Bereich transmittiert.

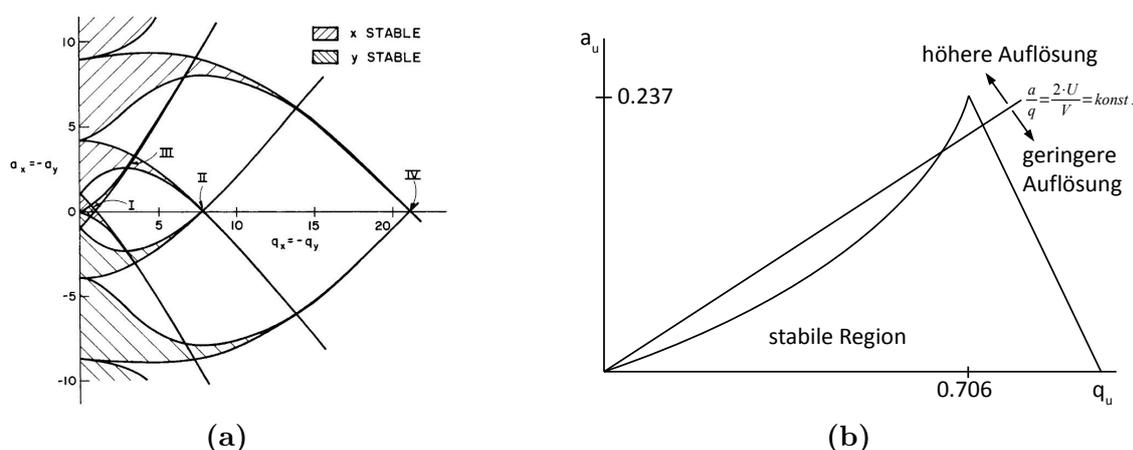


Abbildung 3.7: Das Stabilitätsdiagramm (a) eines Quadrupolmassenfilters (entnommen aus [65]) und die Vergrößerung des stabilen Bereichs I (b).

Da ein Quadrupol als Massenfilter wirkt, werden für Massenspektren bei konstantem $\frac{U}{V}$ -Verhältnis die Spannungen U und V variiert. Die Auflösung wird dabei durch das $\frac{U}{V}$ -Verhältnis festgelegt.

Als Massenfilter kommen in dieser Arbeit zwei Extrel-Quadrupole (Model 150 QC) mit einer Frequenz von 0.88 MHz zum Einsatz. Der maximale Einsatzbereich beträgt 4000 u C^{-1} bei einer Auflösung von $R \approx 100 - 200$.

3.1.5 Photoelektronen-Spektrometer

Die Entwicklung der "magnetischen Flasche" [66] 1983 hat die Anwendungsmöglichkeiten von Flugzeit-Energiefiltern in Photoelektronen-Spektrometern stark verbes-

sert. Die Problematik der Verteilung der Photoelektronen über eine gesamte Kugeloberfläche wird durch das Anlegen eines starken, divergenten Magnetfeldes im Detachment-Bereich gelöst. Die Elektronen werden dadurch in Spiralen um die magnetischen Feldlinien abgelenkt. Durch den Übergang in ein schwaches Magnetfeld wird die Geschwindigkeitskomponente parallel zu den Feldlinien erhöht und bei gesamt konstanter Geschwindigkeit die transversale Komponente verringert. Die Flugbahn der Elektronen wird dadurch entspiralisiert und zu den Feldlinien parallelisiert. Die Einfang-Effizienz konnte Cheshnovsky *et al.* mit einer “magnetischen Flasche“ auf über 98 % steigern [67]. Dabei geht die Effizienzsteigerung jedoch mit einer Verringerung der Auflösung einher, da die zeitliche Unschärfe ansteigt. Den größten Einfluss auf die Auflösung hat allerdings die unterschiedliche Geschwindigkeit der Ionen und die daraus resultierende Dopplerverbreiterung. Für die untersuchten Systeme kann eine Dopplerverbreiterung mit der Annahme einer kinetischen Energie der Ionen von 50 eV pro Ladung auf $\frac{\Delta E}{E} \approx 1 - 3 \%$ abgeschätzt werden [50, 68]. Einen weiteren Beitrag zur Auflösung steuert das Verhältnis zwischen dem magnetischen Feld im Detachmentbereich und dem magnetischen Feld im Flugrohr bei.

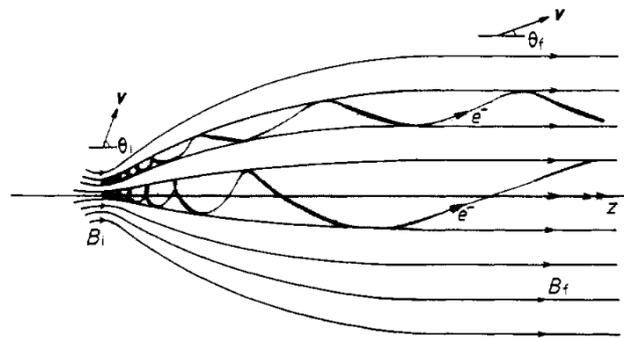


Abbildung 3.8: Die Flugbahnen der Photoelektronen in der “magnetischen Flasche“ werden mittels eines Gradienten im magnetischen Feld entspiralisiert. Die Grafik ist entnommen aus [66].

Die apparative Realisierung (Abbildung 3.9) besteht aus einem 120 cm langen Flugrohr mit einer Spule zur Erzeugung des schwachen, homogenen Führungsmagnetfeldes, das mit Hilfe zweier 1 mm dicker μ -Metall-Schichten vom Erdmagnetfeld und anderen Störmagnetfeldern abgeschirmt wird. Der Detachmentbereich wird hingegen mit Helmholtzspulen von magnetischen Einflüssen abgeschirmt. Den zentralen Baustein der Detachmentregion stellt ein Neodym-Eisen-Magnet dar, der eine Ablenkung der Photoelektronen in Richtung des Flugrohrs bewirkt. Zur Erzeugung der Photoelektronen kommt ein gepulster Nd:YAG Laser (Spectra Physics, LAB150-30) mit den Wellenlängen 213 nm (5.83 eV), 266 nm (4.66 eV) und 355 nm (3.50 eV) zum Einsatz, der bei einer Pulsdauer von 5 ns bis 8 ns Pulsenergien von 20 mJ, 3 mJ und 0.5 mJ liefert [69].

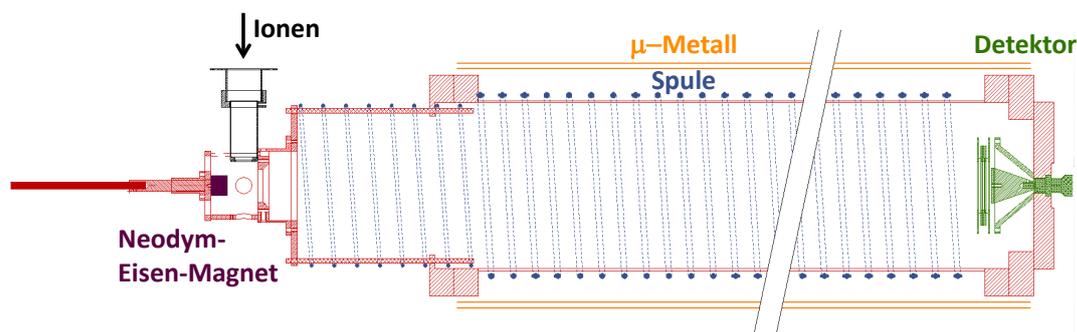


Abbildung 3.9: Das Kernstück des Photoelektronen-Spektrometers ist in dieser Apparatur eine “magnetischen Flasche“. Die durch einen Nd:YAG Laser erzeugten Photoelektronen werden mit Hilfe eines Neodym-Eisen-Magnets (violett) aus allen Raumrichtungen in das Flugrohr abgelenkt. Im Flugrohr wird mit einer Spule (blau) ein schwaches, homogenes Führungsmagnetfeld erzeugt, das die Photoelektronen zum Detektor (grün) leitet. Zur Verhinderung von Störeinflüssen auf das Magnetfeld wird das Flugrohr mit μ -Metall-Schichten (orange) abgeschirmt.

3.1.6 Detektoren

Zur Detektion der Ionen nach dem zweiten Quadrupol wird ein Channeltron in Kombination mit einer Konversionsdynode eingesetzt. Die Konversionsdynode dient der Detektion von Anionen und verbessert den Nachweis schwerer Kationen. Die Funktionsweise ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Das Ionensignal wird bis zu einem Faktor von 10^8 verstärkt und wird ohne weitere Verstärkung an einem Oszilloskop (TDS 2024, Tektronix) zur Messung von IMS-Daten dargestellt. Für die PDS hingegen wird das Signal über einen Vorverstärker (TA 1800, FAST Comtec) geleitet und mit einem hochauflösenden Zwei-Kanal-Zähler (P7888-2, FAST Comtec) aufgenommen.

Da die Detektion der Elektronen im Photoelektronen-Spektrometer höhere Anforderungen an die zeitliche Auflösung stellt, kommen hier zwei hintereinander geschaltete Mikrokanalplatten (MCP; $\varnothing = 50$ mm) zum Einsatz, die eine Zeitauflösung im Nanosekundenbereich sicherstellen können. Ein Vorverstärker (TA 1800, FAST Comtec) verstärkt das Signal auf dem Weg zu einem hochauflösenden Zwei-Kanal-Zähler (P7888-2, FAST Comtec).

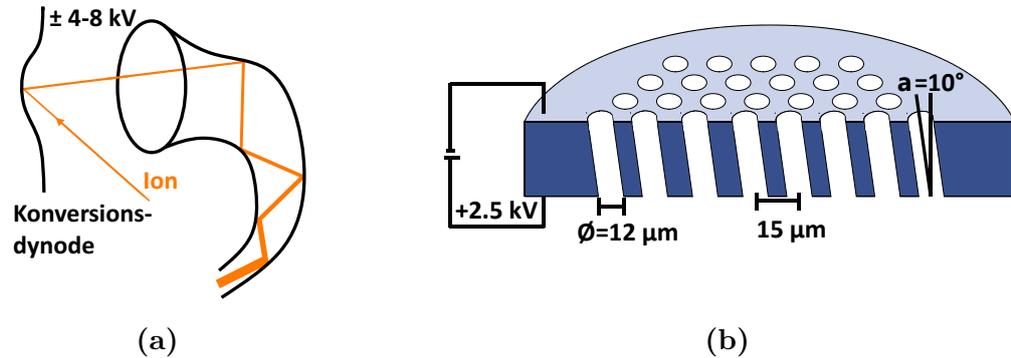


Abbildung 3.10: a) Ionen treffen in einem Channeltron auf eine mit einem Halbleiter beschichtete Bleiglasschicht und die dabei herausgelösten Sekundärelektronen lösen eine Elektronenkaskade aus. b) Eine Mikrokanalplatte besteht aus einem Verbund von $10^4 - 10^8$ linearen Elektronenvervielfachern.

3.1.17 Photodissoziations-Spektrometer

Die Erweiterung der Apparatur zur Messung von Photodissoziations-Spektren wurde mit dem Einbau eines zweiten Quadrupol-Massenfilters und dem Einkoppeln eines durchstimmbaren Lasers realisiert. Der Wellenlängenbereich von 410 nm bis 690 nm wird mit einem von der dritten Harmonischen eines Nd:YAGs (Continuum Powerlight 8030) mit maximal 4.5 W gepumpten optisch parametrischen Oszillator (OPO, Continuum Panther) erzeugt. Laut Spezifikation des Herstellers [70] haben die erzeugten Lichtpulse eine Pulsbreite von 3 ns bis 7 ns bei einer Linienbreite von 7 cm^{-1} und einer Frequenz von 30 Hz. Eine Messung der Pulsbreite hat mit Messwerten von 8 ns bis 10 ns die Herstellerangaben weitgehend betätigt. Der Strahlengang des OPO-Lasers ist in Abbildung 3.11 zu sehen. Das Herzstück bildet der optisch nicht lineare OPO-Kristall aus Beta-Barium-Borat (BBO), der ein Pumpphoton in ein Signal- und ein Idler-Photon gemäß der drei Wellen-Wechselwirkung umwandelt, wobei die Energieerhaltung gilt. Dabei ist das Signal-Photon das energiereichere. Die Trennung von Signal und Idler findet noch im OPO-Gehäuse durch teildurchlässige Spiegel statt. Bei den Photodissoziationspektren kommt nur der Signalstrahl zum Einsatz, der mit einem Spiegel umgelenkt wird. Anschließend läuft der Strahl durch einen Abschwächer, der eine möglichst gleiche Leistung über den gesamten Wellenlängenbereich erzeugt. Bevor der Laserstrahl die Apparatur erreicht, wird dieser durch eine Zylinderlinse auf den Ionenstrahl fokussiert. Nachdem der Laserstrahl die Apparatur durchlaufen hat, wird die Laserleistung gemessen.

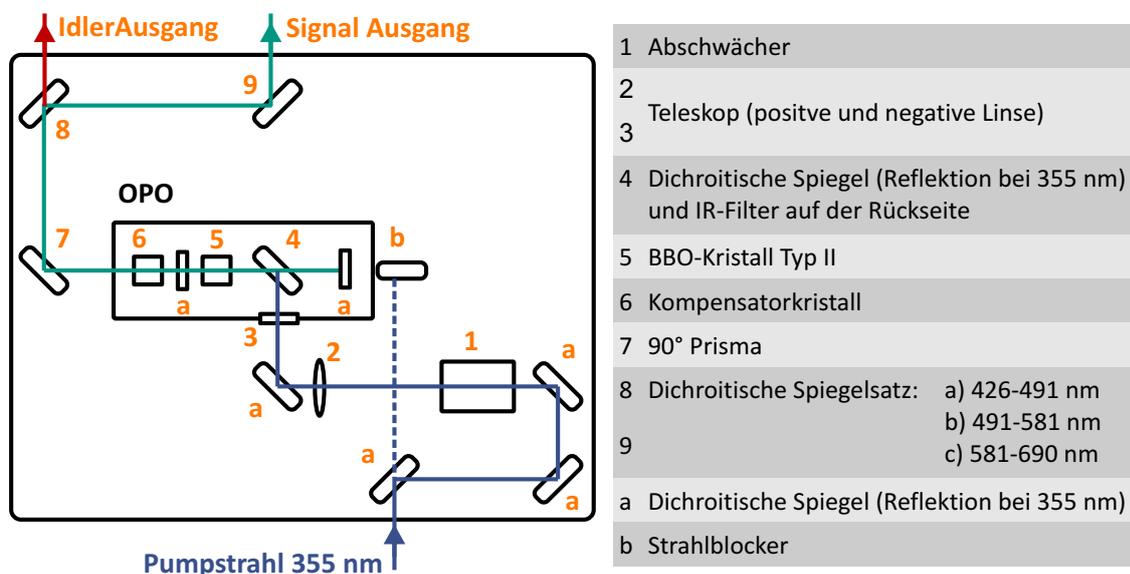


Abbildung 3.11: Aufbau des OPO-Lasers. Das Herzstück zur Erzeugung der Wellenlängen in einem Bereich zwischen 410 nm bis 690 nm ist ein optisch nicht linearer OPO-Kristall aus Beta-Barium-Borat (BBO, 5). Abbildung basiert auf [70].

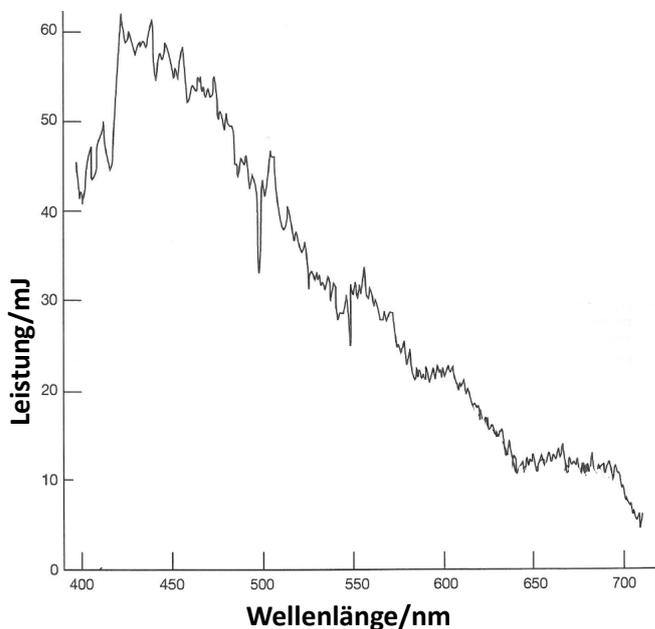


Abbildung 3.12: In dieser Abbildung ist der Verlauf Signal-Leistung des OPO gezeigt. Die Abbildung ist modifiziert auf Basis von [70].

3.2 Orbitrap

Ergänzend zur IMS-MS-PES/PDS-Apparatur wurde ein hochauflösendes Massenspektrometer des Typs Orbitrap-Analysator (LTQ XL ETD, Thermo Scientific) mit einer maximalen Massen-Auflösung von 100 000 verwendet. Dies ist eine Ionenfalle, die ausschließlich mit elektrostatischen Feldern arbeitet. Aufgebaut ist ein Orbitrap-Analysator aus einer spindelförmigen Zentralelektrode und einer äußeren Elektrode, die in der Mitte durch einen isolierenden Keramikring geteilt ist (Abbildung 3.13). Mit diesen Elektroden wird ein quadrologarithmisches Feld erzeugt, dass die Ionen auf spiralförmigen Bahnen hält [64]. Die Zentralelektrode erzeugt eine elektrostatische Anziehung, die im Gleichgewicht mit der Zentrifugalkraft der anfänglichen Tangentialgeschwindigkeit der Ionen ist. Durch das elektrische Feld werden stabile Ionenbewegungen erzeugt, die sich aus einer Rotation um die Zentralelektrode und einer axialen Schwingung zusammensetzen. Die Frequenz der axialen Schwingung $\omega_{z-Achse}$ ist nur von der Ionenladung q , der Ionenmasse m und der Feldkrümmung k abhängig.

$$\omega_{z-Achse} = \sqrt{k \left(\frac{q}{m} \right)} \quad (3.6)$$

Durch Detektion des Bildstroms kann mit Hilfe einer Fourier-Transformation auf die Frequenz der axialen Schwingung geschlossen werden. Damit ist direkt das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis zugänglich. Neben der Notwendigkeit eines Ultrahochvakuums zur Sicherstellung einer mittleren freien Weglänge von zehn- bis hunderttausend Umrundungen der Zentralelektrode ist die Ioneninjektion eine Herausforderung. Es werden geometrische Anforderungen beispielsweise an den Injektionswinkel ebenso gestellt wie energetische Anforderungen an die anfängliche Geschwindigkeit und die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen. Auch der Injektionszeitpunkt und die Injektionsdauer spielen als zeitliche Anforderungen eine Rolle. Als vierte, quantitative Anforderung ist noch die Ionendosierung zu beachten. Diese Anforderungen werden durch eine sogenannte C-Trap, einen gekrümmten RF-Quadrupol, gelöst. Für Details sei auf die Literatur verwiesen [64, 71–74].

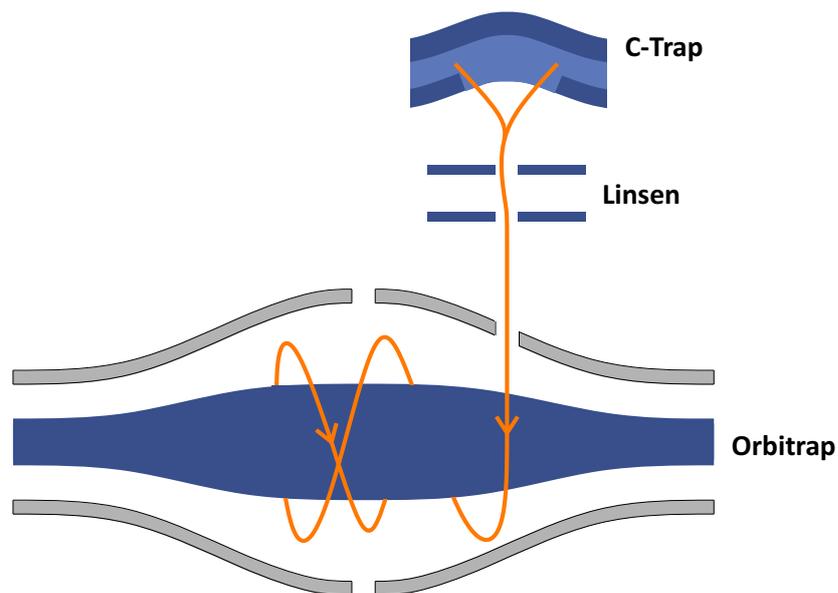


Abbildung 3.13: Als hochauflösendes Massenspektrometer besteht ein Orbitrap-Analysator aus einer spindelförmigen Zentralelektrode und einer mit einem Keramikring geteilten äußeren Elektrode. Die Ionenbewegung (orange) setzt sich aus einer Rotation um die Zentralelektrode und einer axialen Schwingung mit der Frequenz $\omega_{z-Achse}$ zusammen. Mit der Messung eines Bildstroms ist über schnelle Fourier-Transformation die Frequenz und damit das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis bestimmbar. Abbildung modifiziert nach [75].

4 Durchführung

4.1 Zeitliche Anforderungen an das Experiment

Die zeitlichen Anforderungen für die verschiedenen Experimente unterscheiden sich. Ionenmobilitäten, Photoelektron-Spektren und Photodissoziations-Spektren werden gepulst gemessen, dabei ist die Ionenmobilität sowohl im Photoelektronen- als auch im Photodissoziationsmodus messbar. In beiden Fällen realisieren die in Abbildung 4.1 Triggerschemata, dass ein Oszilloskop auf den Zeitpunkt der Injektion der Ionen in die Driftzelle getriggert wird. Dieses Oszilloskop erhält außerdem ein Signal des Ionendetektors und gibt eine Ankunftszeitverteilung aus.

Zur Aufnahme von Photoelektronen-Spektren wird ein Delaygenerator (SRS DG535) und ein Frequenzteiler eingesetzt, siehe auch Abbildung 4.2. Da von einem Photoelektronen-Spektrum der Untergrund abgezogen wird, wird ein Spektrum mit und ein Spektrum ohne Ionen aufgenommen. Dafür wird der Laser von dem Delaygenerator mit einer Frequenz von 30 Hz gesteuert. Gleichzeitig mit dem Laser wird das Fast Board zur Datenaufnahme gestartet. Da die Ionen mit einer Frequenz von 15 Hz benötigt werden, läuft das Signal für das "Ion Gate" nach der Erzeugung im Delaygenerator durch einen Frequenzteiler. Dieser erhält zusätzlich das Signal des Photoelektronendetektors, das bei gleichzeitiger Erzeugung von Ionen in Kanal 1 des Fast Board gezählt wird. Werden keine Ionen erzeugt, werden die Photoelektronen in Kanal 2 des Fast-Boards gezählt.

Für die Aufnahme von Photodissoziations-Spektren läuft der erste Delaygenerator im PDS-Modus mit einer Frequenz von 60 Hz und steuert das "Ion Gate" und den Start des Fast Board. So werden Ionen mit und ohne Laserbeschuss erzeugt. Diese Frequenz wird mit einem Frequenzteiler für einen zweiten Delaygenerator auf 30 Hz reduziert, der den OPO-Laser steuert. Der Frequenzteiler erhält zusätzlich das Ionensignal des Detektors und gibt dieses an Kanal 1 des Fastboards für Ionen ohne Laseranregung bzw. an Kanal 2 des Fastboards für Ionen mit Laseranregung weiter. Details sind Abbildung 4.3 zu entnehmen.

Zur Messung von Massenspektren an der ESI-IMS-PES/PDS-Apperatur wird ein kontinuierliches Ionensignal durch das Absenken der Spannung "Ion Gate high" erzeugt. Die Ionen haben dann eine größere Energie als das "Ion Gate" abbremsen

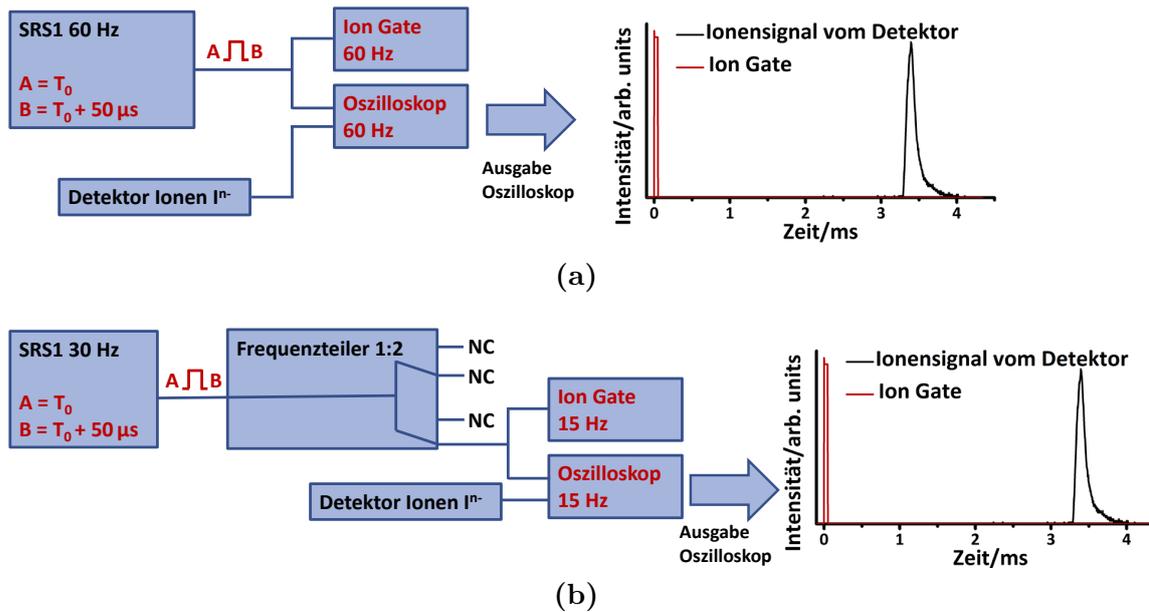


Abbildung 4.1: Zur Messung von Stoßquerschnitten über die Aufnahme von Ankunftszeitverteilungen wird ein “Ion Gate“ mit einer Öffnungsdauer von $50 \mu\text{s}$ zur gleichzeitigen Injektion aller Ionen verwendet. Das Signal zur Steuerung des “Ion Gates“ (rot) erzeugt der Delaygenerator SRS1 mit einer Frequenz von 60 Hz. Im einfacheren Triggerschema des PDS-Modus (a) wird direkt mit dem Signal aus dem Delaygenerator das “Ion Gate“ gesteuert und ein Oszilloskop getriggert. Dadurch wird auf den Injektionszeitpunkt der Ionen in die Driftzelle getriggert. Dieses Oszilloskop erhält zusätzlich noch das Signal des Ionendetektors. Ganz rechts ist die Ausgabe des Oszilloskops zu sehen. In rot ist das Triggersignal des “Ion Gate“ aufgetragen und in schwarz ist eine Ankunftszeitverteilung eines Ions zu sehen. Das Triggerschema im PES-Modus (b) unterscheidet sich von (a) nur in dem zwischengeschalteten Frequenzteiler, der die Frequenz von 30 Hz auf 15 Hz reduziert.

4.1 Zeitliche Anforderungen an das Experiment

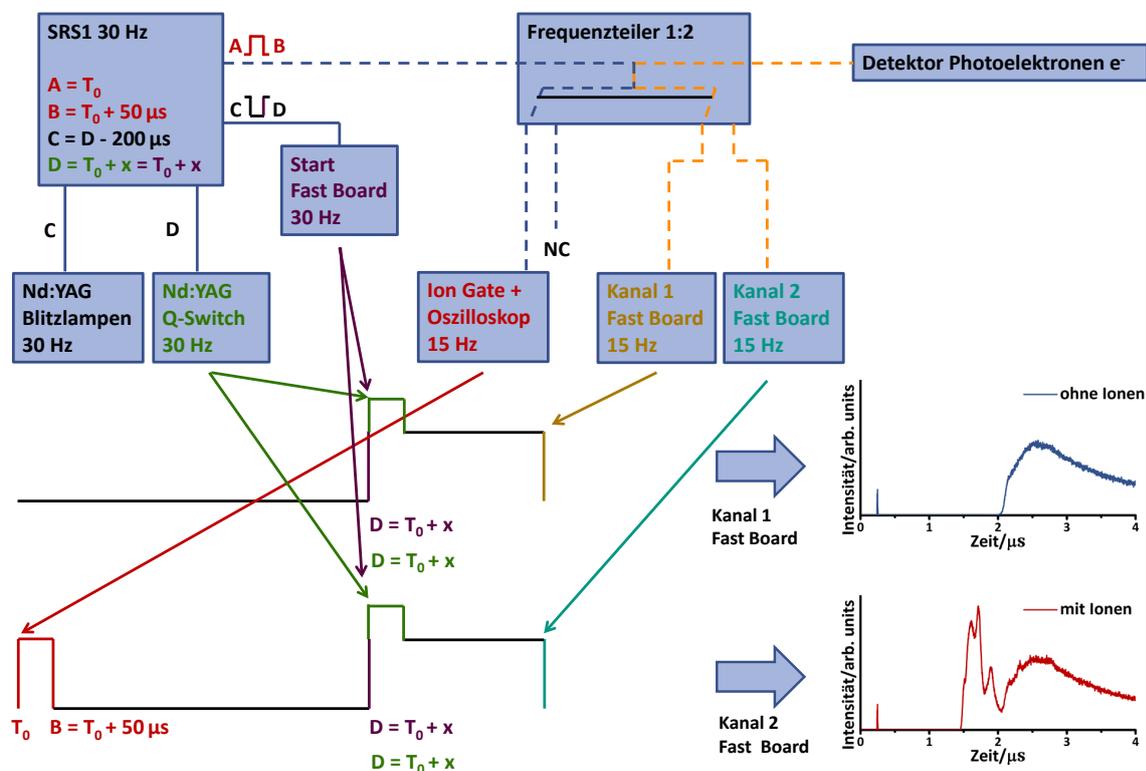


Abbildung 4.2: Die Aufnahme von Photoelektronen-Spektren wird von einem Delaygenerator (SRS1) mit einer Frequenz von 30 Hz getriggert. Dieser steuert den Nd:YAG Laser, der zum Zeitpunkt D (grün) Photonen emittiert. Zum gleichen Zeitpunkt wird das Fast Board gestartet (violett). Dieses besteht aus zwei Kanälen zur Aufnahme eines Spektrums mit und eines ohne Ionen, sodass das Signal des Photoelektronendetektors (orange) mit einem Frequenzteiler aufgeteilt wird. Photoelektronen ohne Ionen werden mit Kanal 1 aufgezeichnet (braun), wohingegen Photoelektronen, die bei vorhandenen Ionen erzeugt wurden, mit Kanal 2 gezählt werden (blaugrün). Eine Injektion von Ionen in der Driftzelle wird durch das "Ion Gate" hervorgerufen (rot), das durch den Frequenzteiler eine Frequenz von 15 Hz hat. Unten rechts sind die Spektren für Kanal 1 und 2 des Fast Boards gezeigt. In einem Zeitintervall von $1.5 \mu\text{s}$ bis $2 \mu\text{s}$ erreichen die Photoelektronen den Detektor, die aus den Ionen herausgelöst wurden.

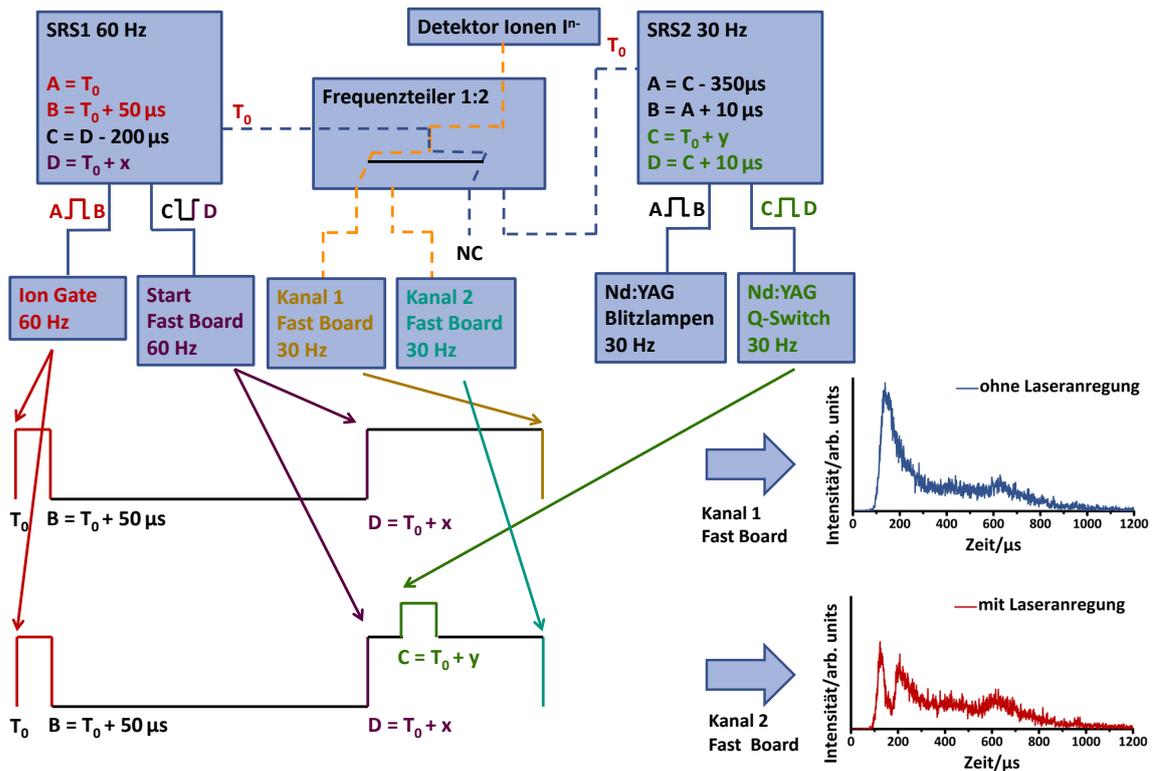


Abbildung 4.3: Zur Aufnahme von Photodissoziations-Spektren werden Ionen mit 60 Hz in die Driftzelle injiziert (“Ion Gate“, rot). Gleichzeitig startet das Fast Board, das die Ankunftszeit der Ionen aufnimmt. Da jeweils eine Ankunftszeitverteilung mit und ohne Laseranregung aufgenommen wird, wird das Ionensignal (orange) mittels eines Frequenzteilers für Kanal 1 (braun) im Falle ohne Laseranregung und für Kanal 2 (blaugrün) im Falle mit Laseranregung gezählt. Über den Frequenzteiler wird auch der Pump laser des OPO-Lasers mit Hilfe eines zweiten Delaygenerators (SRS2) gesteuert. Zum Zeitpunkt C (grün) werden Photonen emittiert. Die resultierenden Ankunftszeitverteilungen sind unten rechts aufgetragen. Bei $180 \mu\text{s}$ ist ein Dip im Spektrum des Kanal 2 zu sehen, der durch die Dissoziation der Ionen zustande kommt.

kann und werden kontinuierlich in die Driftzelle injiziert. Mit Hilfe einer Spannungsrampe für die Gleichspannung des ersten Quadrupols kann ein Massenscan durchgeführt werden. Wegen der geringen Auflösung des Quadrupols ($R \approx 100-200$) dienen diese Spektren nur zur Kontrolle, welche Ionen in der Apparatur gebildet werden können und werden in Kombination mit einem Orbitrap-Massenanalysator eingesetzt.

4.2 Auswertung zur Bestimmung der Ionenmobilität

Die Messung der Ionenmobilität basiert auf der Variation der Driftzellspannung bei konstantem Driftzellendruck. Der Variationsbereich liegt bei drei Driftzelelementen bei 350 V bis 700 V und bei vier zwischen 650 V und 950 V. Zur Bestimmung eines Stoßquerschnittes auf Basis der Ionenmobilität wurde die Messung jedes Stoßquerschnitts mindestens zehn Mal wiederholt. Mehrere Wertepaare aus der Driftzellspannung U und der Ankunftszeit am Detektor t_D ermöglichen mit einer Auftragung von p/U gegen t_D die Berechnung der reduzierten Mobilität K_0 . Mit Gleichung 2.6 ist der Stoßquerschnitt Ω_D zugänglich. Das genaue Vorgehen ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

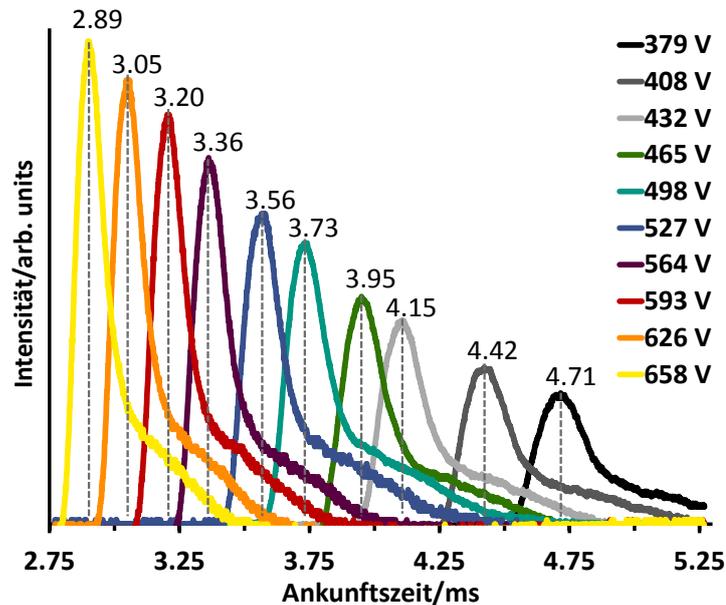
Die Kalibrierung wurde regelmäßig mit Leucin-Enkephalin bzw. Cäsiumjodid für Anionen und Bradykinin für Kationen überprüft [76–78].

Fehlerabschätzung der Ionenmobilität Die experimentell bestimmten Stoßquerschnitte unterliegen zufälligen und systematischen Fehlern. Zur Reduktion der zufälligen Fehler wurde jede Messung mindestens zehnfach durchgeführt und aus den erhaltenen Messwerten wurde der arithmetische Mittelwert \bar{x} und die zugehörigen Standardabweichungen gebildet:

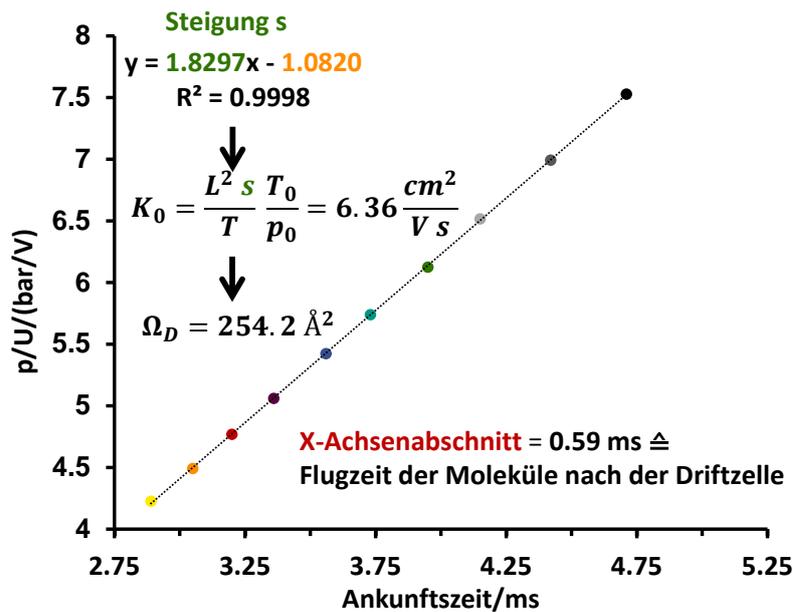
$$\text{arithmetisches Mittel} \quad \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x}{n} \quad (4.1)$$

$$\text{Standardabweichung von } x \quad \sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.2)$$

$$\text{Standardabweichung von } \bar{x} \quad \sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (4.3)$$



(a)



(b)

Abbildung 4.4: Zur Bestimmung der Ionenmobilität werden bei verschiedenen Driftzellspannungen U die Ankunftszeitverteilungen aufgenommen und mit einer Gauß-Anpassung die Maxima bestimmt. In der Praxis wird das jeweilige Maximum direkt von der Ankunftszeitverteilung abgelesen (siehe a). Eine Auftragung des Bruchs $\frac{p}{U}$ gegen die Ankunftszeit t_d macht die Steigung s einer Geraden zugänglich. Mit dieser Steigung kann die Mobilität aus einer Kombination der Definition der Mobilität (Gleichung 2.2) und der normierten Mobilität (Gleichung 2.5) berechnet werden. Die Umrechnung der Mobilität in einen Stoßquerschnitt wird mit Gleichung 2.6 realisiert. In diesem Beispiel ist eine Messung des $[\text{MnTPPS}]^{3-}$ zu sehen. Schlussendlich wird bei dieser Einzelmessung ein Stoßquerschnitt von 253.2 \AA^2 erhalten. Der x-Achsenabschnitt der Anpassungs-Geraden ist die Verweildauer der Ionen in der Apparatur nach der Driftzelle. Insbesondere der Endtrichter liefert hier einen bedeutenden Beitrag. In dieser Messung beträgt diese Verweildauer 0.59 ms .

Zusätzlich wird zur Angabe der Abweichung ein Faktor aus der Studentverteilung herangezogen. Ziel ist es ein Intervall angeben zu können, in dem mit einer Wahrscheinlichkeit von mehr als 99.8 % der Mittelwert zu finden ist. Dafür wird das Messwertintervall unter Verwendung der Formel $x = \bar{x} \pm t \cdot \sigma_{\bar{x}}$ mit einem Studentfaktor von $t = 4.14$ für zehn Messpunkte berechnet. Der Studentfaktor ist dabei eine Erweiterung der klassischen Angabe von $x = \bar{x} \pm 3 \cdot \sigma_{\bar{x}}$, die nur für unendlich viele Messwerte gilt.

Die relative Abweichung wird auf dieser Grundlage für alle zufälligen Fehler für Monomere auf maximal 1 % ($t \cdot \sigma_{\bar{x}}$) bestimmt. Bei den Dimeren und Trimeren liegt dieser bei 1.5 %. Ausreißer werden in Kapitel 6 bei den entsprechenden Stoßquerschnitten diskutiert.

Zur Berechnung der Gesamtabweichung müssen noch systematische Abweichungen betrachtet werden. Hier fällt primär die Kalibrierung der Driftzelle ins Gewicht, die regelmäßig mit Leucin-Enkephalin bzw. Cäsiumjodid für Anionen und Bradykinin für Kationen überprüft wurde. Die Standardabweichung eines Messwertes dieser Überprüfung vom Mittelwert beträgt 1.2 %.

Damit kann die Gesamtabweichung zur Vereinfachung für alle Monomere auf maximal 2 %, für alle Dimere und Trimere auf maximal 3 % abgeschätzt werden.

4.3 Auswertung von Photoelektronen-Spektren

Datenerfassung Die Flugzeit der detektierten Photoelektronen werden mit Hilfe eines Zwei-Kanal-Zählers mit einer zeitlichen Auflösung von 2 ns aufgenommen. Die kinetische Energie der Elektronen wird aus der Flugzeit t der Elektronen berechnet.

$$E_{kin} = \frac{\frac{1}{2}m_e L^2}{(t - t_0)^2} + E_0 = \frac{B}{(t - t_0)^2} + E_0 \quad (4.4)$$

Die klassische Formel zur Berechnung der kinetischen Energie ist erweitert um die Gerätekonstanten B , t_0 und E_0 , wobei B die tatsächliche Länge des Flugrohrs L und die Masse eines Elektrons m_e beinhaltet. t_0 berücksichtigt Zeitverzögerungen zwischen Einschalten der Datenaufnahme des Zwei-Kanal-Zählers und dem Detachmentzeitpunkt, die insbesondere der Verzögerung des Laser Q-Switchs und mit kleinerem Beitrag der Wegstrecke des Laserlichts geschuldet sind. In den E_0 -Term gehen Beiträge ein, die durch magnetische Störfelder im Flugrohr bedingt werden oder eine Nachbeschleunigung Richtung Detektor zur Folge haben. Diese Gerätekonstanten werden mittels Kalibrierung bestimmt. Durch die Umrechnung der Flugzeiten

in die Energiedomäne (Gleichung 4.4) werden langsame Elektronen aufgrund des quadratischen Beitrags der Zeitkomponente diskriminiert. Um dies auszugleichen werden die Peakhöhen mit der Jacobi-Transformation angepasst, die auf dem Ansatz basiert, dass die integrale Intensität in der Zeitdomäne der integralen Intensität in der Energiedomäne entspricht.

$$I(E) \propto (t - t_0)^3 I(t) \quad (4.5)$$

Die Photoelektronen-Spektren werden üblicherweise in Bindungsenergien angegeben. Die Umrechnung erfolgt nach:

$$E_{kin} = h\nu - E_{BE}. \quad (4.6)$$

In Abbildung 4.5 sind an einem Spektrum von IrBr_6^{2-} die Schritte von den Rohdaten bis zum Spektrum in Elektronenbindungsenergie gezeigt.

Kalibrierung Zur Kalibrierung werden Substanzen mit bekannten PES-Spektren in der Zeitdomäne aufgenommen. Zur Verwendung kommt IrBr_6^{2-} bei verschiedenen Wellenlängen, deren Spektren Wang *et al.* bestimmt haben [79]. Zur Verbesserung der Anpassung kommen je nach Anwendung noch C_{60}^- und PtBr_4^{2-} zum Einsatz [36]. Durch ein Auftragen der bekannten kinetischen Energien der einzelnen Features gegen die gemessenen Zeiten können die Gerätekonstanten mit Hilfe der Anpassung 4.4 in Origin bestimmt werden.

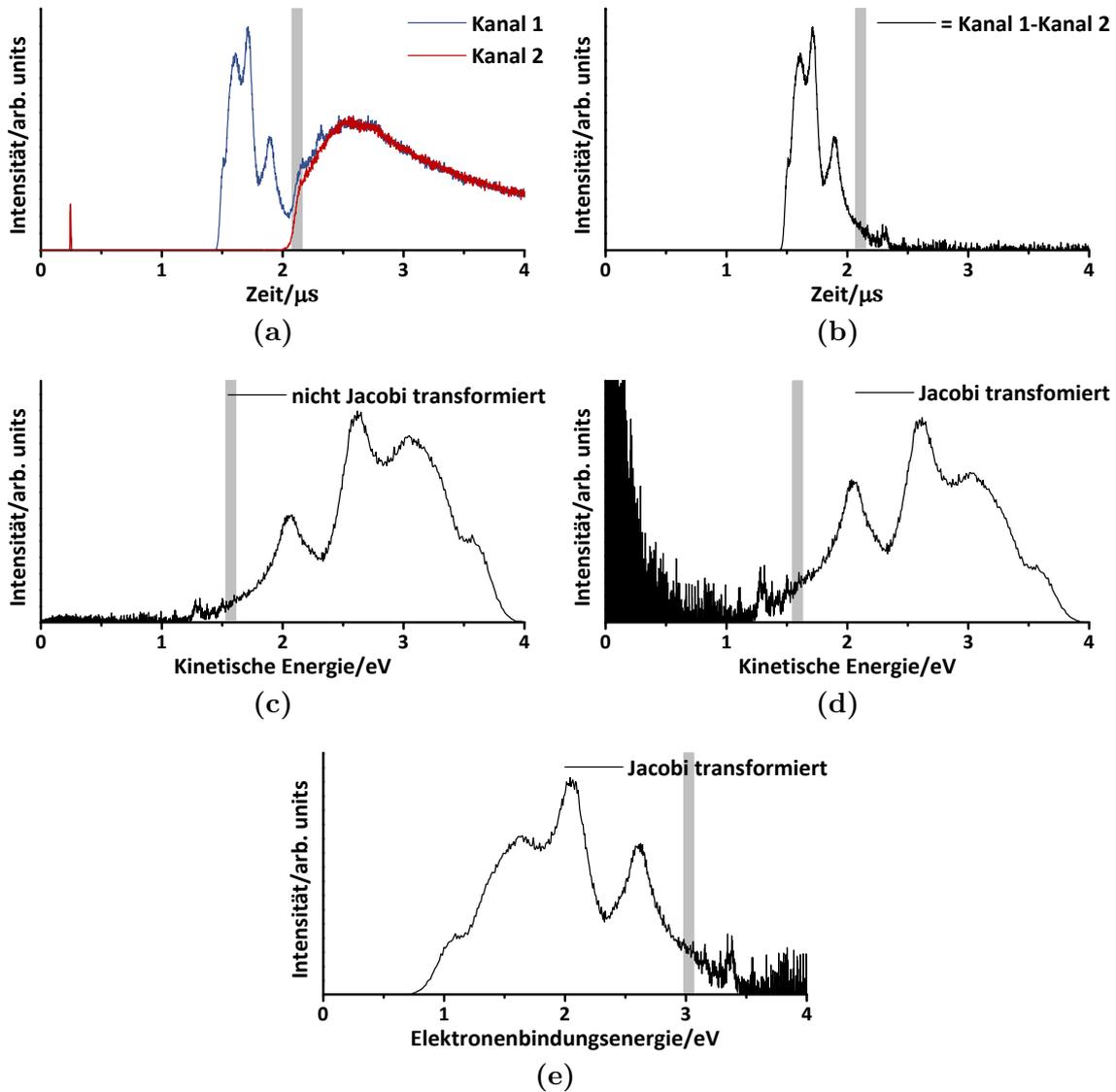


Abbildung 4.5: In der ersten Zeile sind die aufgenommenen Rohdaten von IrBr_6^{2-} bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm gezeigt. Ein Photoelektronen-Spektrum wird als Referenzspektrum aufgenommen, sodass in (a) die beiden Kanäle des Referenzspektrums in (b) gezeigt sind. Aus diesem Spektrum in der Zeitdomäne wird zuerst das Spektrum in der Domäne der kinetischen Energie berechnet (c). Dabei kommt es aufgrund des quadratischen Beitrags der Zeitkomponente zu einer Unterbewertung der Intensität bei kleinerer kinetischer Energie, sodass dieses Spektrum mit Hilfe der Jacobi-Transformation korrigiert wird (d). Anschließend erfolgt noch die Umrechnung in Elektronenbindungsenergie E_{BE} (e) gemäß $E_{BE} = h\nu - E_{kin}$. In Grau hinterlegt ist der Beginn des starken Anstiegs des Untergrunds in den verschiedenen Spektren. Ist das Verhältnis zwischen Photoelektronen und Untergrund schlechter als in den hier gezeigten Spektren, wie es bei Molekülen mit kleinerem Detachmentquerschnitt der Fall ist, hat dies in Kombination mit der Jacobi-Transformation ein Verrauschen des Spektrums ab dem Beginn des Anstiegs des Untergrunds zur Folge. Dieser Effekt hat in Richtung kleiner kinetischer Energien großen Einfluss auf die Intensität. Dies ist ansatzweise beim Übergang zwischen (c) und (d) zu erkennen. Aus diesem Grund sind alle Photoelektronen-Spektren ab diesem Wert jeweils abgeschnitten.

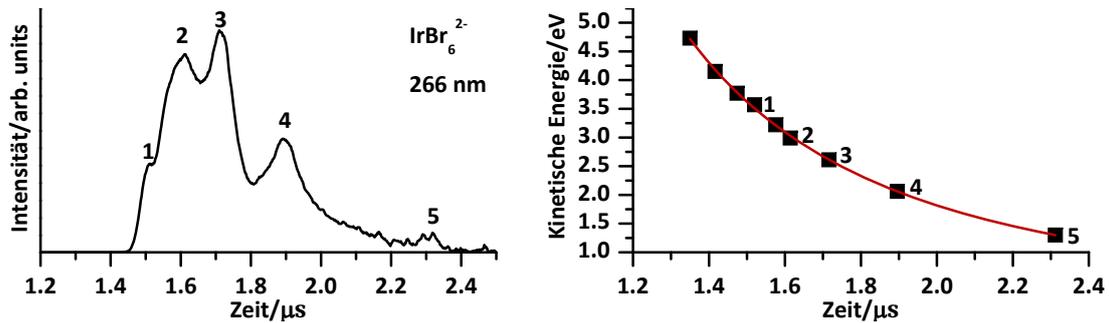


Abbildung 4.6: Zur Kalibrierung werden Spektren von IrBr_6^{2-} in der Zeitdomäne aufgenommen, wie hier in der linken Hälfte der Abbildung exemplarisch für IrBr_6^{2-} bei einer Wellenlänge von 266 nm gezeigt wird. Die zeitlichen Übergänge werden mit bekannten kinetischen Energien verglichen und somit die Gerätekonstanten erhalten [79].

4.4 Auswertung von Photodissoziations-Spektren

Die Messung der Photodissoziationspektren erfolgte ausschließlich als Depletion-Spektroskopie. Hierbei wird die Intensitätsabnahme des Ionensignals bei Laserbeschuss betrachtet, wohingegen bei Action-Spektroskopie die durch Photodissoziation erhaltenen Fragmente betrachtet werden und dadurch auch Informationen über das Fragmentationsverhalten gewonnen werden können. Die Aufnahme der Spektren erfolgt je nach Signalintensität über eine Zeit von 60 s bis 180 s, was bei einer Frequenz von 30 Hz 1800 bis 5400 massenselektierten Ankunftszeitverteilungen entspricht. Durch den Vergleich mit Ankunftszeitverteilungen ohne Laserbeschuss, die durch eine Ionenfrequenz von 60 Hz erzeugt werden, kann ein Spektrum mit Wellenlängenintervallen von 1 nm aufgenommen werden, das mindestens noch ein Mal reproduziert wird. In Abbildung 4.7 sind zwei Einzelspektren zur Verdeutlichung der Depletion-Spektroskopie gezeigt, eine Ankunftszeitverteilung mit und eine ohne Laserbeschuss.

Da die Photodissoziation-Spektroskopie im Aufbau war, wurde sowohl der Aufbau als die Auswertung in mehreren Iterationsstufen verbessert. Die Aufnahme der Spektren wurde mit einem Lab-View-Programm gesteuert, das innerhalb des Instituts programmiert wurde. Pro Wellenlänge wurden zwei Einzelspektren aufgenommen, sodass die Anzahl an Einzelspektren bis zu 1000 für ein Dissoziationsspektrum beträgt. Deshalb ist eine automatisierte Auswertung erforderlich. Hierfür wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Excel 2007 bzw. 2010 ergänzt durch VBA-Makros eine teilautomatisierte Auswertung umgesetzt (siehe Anhang). Wichtig war bei der Programmierung, dass die großen Datenmengen unkompliziert verarbeitet werden können und der Endnutzer ohne Programmierkenntnisse die Auswertung nutzen und kontrollieren kann. Außerdem sollte eine Anpassung der Auswertung ohne eine

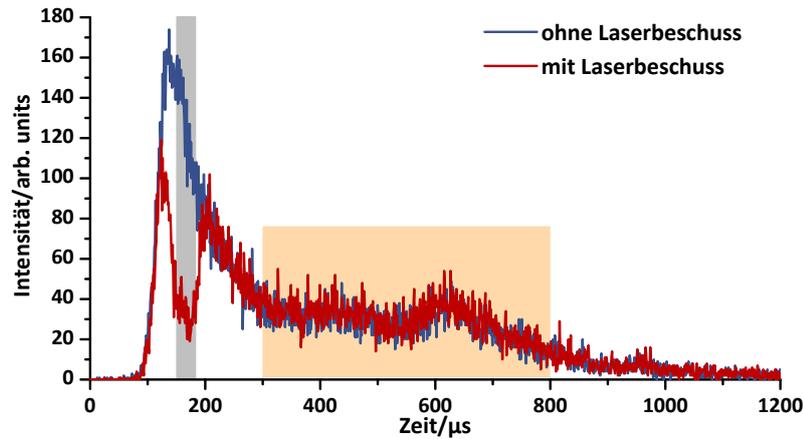


Abbildung 4.7: Zur Bestimmung von $\frac{I}{I_0}$ werden zwei Ankunftszeitverteilungen aufgenommen. Eine mit und eine ohne Laserbeschuss. Die dadurch hervorgerufene Depletion ist im Bereich von $125\ \mu\text{s}$ bis $180\ \mu\text{s}$ zu sehen. Zur Auswertung wird ein schmalere Bereich verwendet, der hier grau hinterlegt ist. $\frac{I}{I_0}$ wird mit einem Korrekturfaktor multipliziert, der die Anzahl an Ionen in den beiden Kanälen auf eine identische Gesamtzahl anpasst. Für den Korrekturfaktor wird im orange hinterlegten Bereich die Anzahl an Ionen bestimmt.

komplette Neuauswertung möglich sein.

Für die Auswertung ist es wichtig zu wissen, ob ein Ein- oder Zwei-Photonen-Prozess vorliegt. Hierfür werden bei einer konstanten Wellenlänge 10-15 Messpunkte mit verschieden hoher Laserleistung in jeder beobachteten Bande aufgenommen. Mit einer Auftragung des Intensitätsverhältnisses $\frac{I}{I_0}$ gegen die Photonenzahl pro Fläche Φ kann mit einer Anpassung gemäß der Gleichungen 2.16 und 2.18 bei ausreichender Laserintensität eine Entscheidung über die Prozessart getroffen werden. Außerdem werden dadurch der Überlappungsparameter α und der Photodissoziationsquerschnitt σ bei dieser Anregungswellenlänge bestimmt. In den Auswertungen wird jedoch der Überlappungsparameter α als 1 angenommen, da Kontrollmessungen zeigen, dass α nahe einem Wert von 1 liegt. Dies ist in Kapitel 8.6 am Beispiel eines vierfach geladenen Monomers exemplarisch gezeigt. Des Weiteren wurde die Laserleistungsabhängigkeit für alle Spektren nur in der ersten Bande (Soret-Bande vgl. Kapitel 8.1) aufgenommen, da die Laserleistung bei größeren Wellenlängen nicht ausreichend war.

Die Auswertung des Photodissoziations-Spektrums erfolgt gemäß den Ableitungen aus dem Lambert-Beer'schen-Gesetz (siehe Kapitel 2.4) für den Ein- oder Zwei-Photonen-Prozess, wobei der Photodissoziationsquerschnitt σ bei einem Zwei-Photonen-Prozess bei Absorption des ersten und zweiten Photons identisch ist. Aufgetragen wird für das Spektrum der Photodissoziationsquerschnitt σ gegen die Wellenlänge. Als ersten

Schritt der Auswertung wird das Verhältnis von $\frac{I}{I_0}$ bestimmt, dass mit einem Faktor korrigiert wird. Dies ist notwendig, da jeweils ein Kanal des Zwei-Kanal-Zählers ein Einzelspektrum entweder mit oder ohne Laserbeschuss aufnimmt. Die beiden Kanäle zählen ein Ion, wenn der eingehende Puls über einem Schwellwert liegt. Um zu erreichen, dass beide Kanäle ohne Laserbeschuss die gleiche Gesamtzahl an Ionen detektiert, wird der Schwellwert angepasst. Um die immer noch vorhandene Abweichung auszugleichen, werden die beiden Kanäle mit Hilfe eines für die Messung bedeutungslosen Bereichs normiert und damit ein Korrekturfaktor berechnet. Die Bestimmung des Integrationsbereichs zur Berechnung von I und I_0 erfolgt anhand einer gezeichneten Ankunftszeitverteilung, die abhängig vom Laser- und dem Fast-Board-Timing ist. Bei einem Ein-Photonen-Prozess wird der so erhaltene Wert noch mit dem Überlappungsparameter korrigiert und der natürliche Logarithmus durch das Produkt aus Laserleistung und Wellenlänge geteilt. Zur leichteren Nachvollziehbarkeit ist hier noch die Formel gegeben.

$$\sigma = \frac{-\ln\left(\frac{\frac{I_{h\nu}}{I_0} + \alpha - 1}{\alpha}\right)}{\Phi} \quad (4.7)$$

Für den Zwei-Photonen-Prozess erfolgt die Umstellung nach dem Photodissoziationsquerschnitt über die Verwendung der Umkehrfunktion von $x \exp(-x)$. Diese Umkehrfunktion ist nicht elementar bildbar und ist als Lambert-W-Funktion definiert. Aus diesem Grund gibt es für die Lambert-W-Funktion tabellierte Werte, die auch über verschiedene Näherungen zugänglich sind [80].

Diskussion der Messabweichungen für die Photodissoziation Als Messgröße wird in der Photodissoziation der Photodissoziationsquerschnitt σ betrachtet. Dieser ist für den Ein-Photonen-Prozess über die Gleichung 4.7 zugänglich. Es fließen hierbei zufällige und systematische Messabweichungen ein, wobei die fehlerbehafteten Größen das Intensitätsverhältnis $\frac{I}{I_0}$, die Photonenzahl pro Fläche Φ und der Überlappungsgrad α sind.

Für den Ein-Photonen-Prozess wird an dieser Stelle der relative Größtfehler nach der folgenden Formel für die Näherung $\alpha \rightarrow 1$ abgeschätzt [42].

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)} \left(\left| \frac{\Delta\frac{I}{I_0}}{\frac{I}{I_0}} \right| + \left| \frac{1 - \frac{I}{I_0}}{\frac{I}{I_0}} \Delta\alpha \right| \right) + \left| \frac{\Delta\Phi}{\Phi} \right| \quad (4.8)$$

Die Grenzwerte für $\frac{I}{I_0} \rightarrow 0$ und $\frac{I}{I_0} \rightarrow 1$ rufen jeweils einen relativen Größtfehler von unendlich hervor. Wird $\frac{I}{I_0}$ jedoch bei Werten zwischen 30 % und 70 % gehalten

ten, so ist der Fehler am geringsten. Aus diesem Grund wurde bei der Aufnahme der Photodissoziationsspektren versucht mit Regelung der Laserleistung in diesem Bereich zu bleiben. Eine Abschätzung des relativen Fehlers von $\frac{I}{I_0}$ erfolgt anhand der Schwankungen bei verschiedenen Messungen. Diese liefert einen Wert von bis zu 50 % [42].

Außerdem können systematische Abweichungen auftreten, wozu die Sättigung des Zwei-Kanal-Zählers einen entscheidenden Beitrag liefert. Bei einer Ionenrate, die kleiner als 0.2 Ionen pro Kanal und Schuss im Peakmaximum und bei typischen $\frac{I}{I_0}$ -Werten liegt, entsteht eine Abweichung von etwa 7 % [42].

Den größten Einfluss auf die systematischen Abweichungen dürfte die Messung der Laserleistung haben. Zur Bestimmung der Laserleistung und der daraus berechenbaren Größe Φ wurde ein über den kompletten Wellenlängenbereich nicht kalibriertes Powermeter verwendet, das grob abgeschätzt einen Abweichungsfaktor von 2 verursacht. Diese Abweichungen werden bei benachbarten Wellenlängen als deutlich geringer eingeschätzt. Aus diesem Grund sind alle Spektren ohne absolute Werte für den Photodissoziationsquerschnitt σ angegeben. Stattdessen wird der Photodissoziationsquerschnitt σ nur relativ für das jeweilige Spektrum angegeben.

Auf eine weitere Diskussion der Abweichungen bzw. der Fehler beim Bestimmen des Photodissoziationsquerschnitts σ wird an dieser Stelle aufgrund des dominanten Einflusses der Laserleistung verzichtet. Im Gegensatz zu dem Photodissoziationsquerschnitt σ kann aufgrund einer Wellenlängenkalibrierung des OPO Lasers im Rahmen einer Bachelorarbeit von Patrick Lott [51] eine Aussage über die Peakposition getroffen werden. Die Genauigkeit der Peakposition ist besser als 1 nm.

4.5 Porphyrine

Aufgrund ihrer intensiven Färbung basiert die Bezeichnung der Porphyrine auf dem griechischen Ausdruck *porphura*, der den Purpurfarbstoff beschreibt [81]. Diese intensive Färbung kommt durch die Erfüllung der $(4n+2)$ Hückel-Regel für Aromatizität zustande. In der freien Porphin-Base besteht das π -System aus 18 Elektronen. Die zugehörige Struktur ist in Abbildung 4.8a zu finden, in der sich an der freien Porphin-Base an zwei Stickstoff-Atomen eine Bindung zu einem Wasserstoff befindet [82]. Die verschiedenen Substitutionspositionen des Porphyrins werden mit 1-8 und $\alpha - \delta$ bezeichnet. In Abbildung 4.8b ist die Struktur der in dieser Arbeit näher untersuchten Systeme

- Mn^{III} meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)porphinchlorid $\rightarrow \text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{ClMnN}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$

- Fe^{III} meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)porphinchlorid $\rightarrow \text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{ClFeN}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$
- Cu^{II} meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)porphin $\rightarrow \text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CuN}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$
- Pd^{II} meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)porphin $\rightarrow \text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{PdN}_4\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$

zu sehen. Aus Löslichkeitsgründen wurde das tetrasulfonierte Metallotetraphenylporphin verwendet.

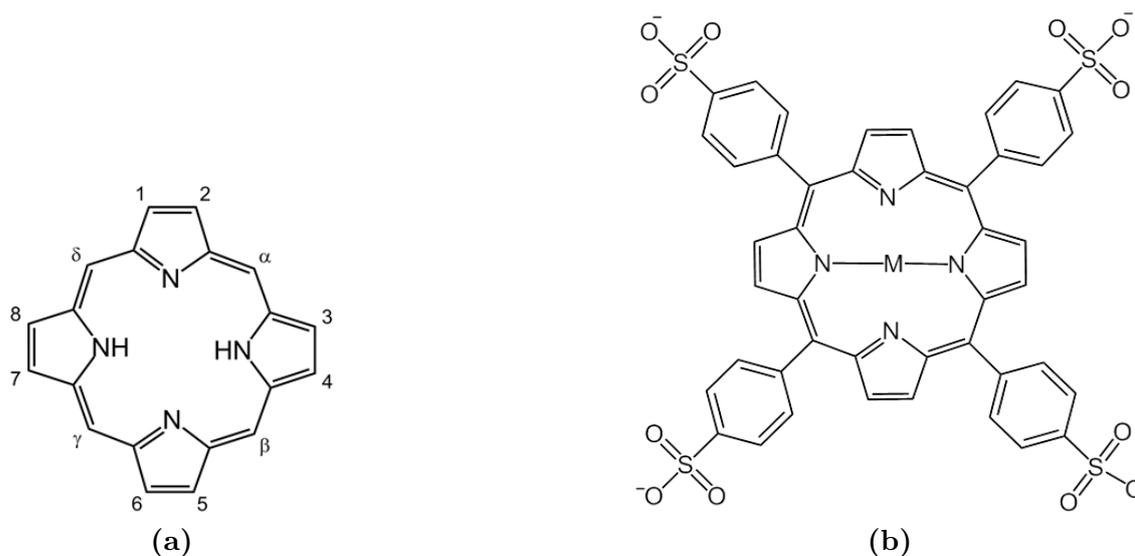


Abbildung 4.8: Struktur von Porphin und MTPPS mit $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ und Pd^{II} mit dem Liganden meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin (TPPS).

Synthese Die Synthese der hier untersuchten Systeme basiert auf der Synthese von Tetraphenylporphin (TPP). Erstmals wurde Tetraphenylporphin von Rothemund [83] aus Pyrrol und Benzaldehyd synthetisiert. Die Ausbeute dieser Synthese war im einstelligen Prozentbereich, inzwischen haben beispielsweise Geier *et al.* die Ausbeute auf bis zu 58 % gesteigert. In dieser Synthese findet in einer Eintopfreaktion zuerst mit Hilfe einer Säure eine Kondensation mit anschließender Cyclisierung statt. Das daraus erhaltene Produkt wird mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) zu TPP oxidiert [84, 85]. Die Sulfonsäuregruppen werden durch Umsetzung mit Schwefelsäure und Schwefeltrioxid eingeführt. Dabei entsteht die gesamte Bandbreite vom einfach bis zum vierfach substituierten Produkt, welche als Natriumsalze isoliert werden [10]. Um aus dem synthetisierten TPPS ein Metalloporphyrin herzustellen, kann das TPPS in einem geeigneten Lösungsmittel beispielsweise mit dem Acetatsalz des gewünschten Metalls unter Erhitzen umgesetzt werden [86]. Die in dieser Arbeit eingesetzten Porphyrine sind kommerziell über Frontier Scientific Inc. Logan (USA) erhältlich.

5 Massenspektren von Porphyrinsystemen

5.1 Massenspektren von MnTPPS und FeTPPS

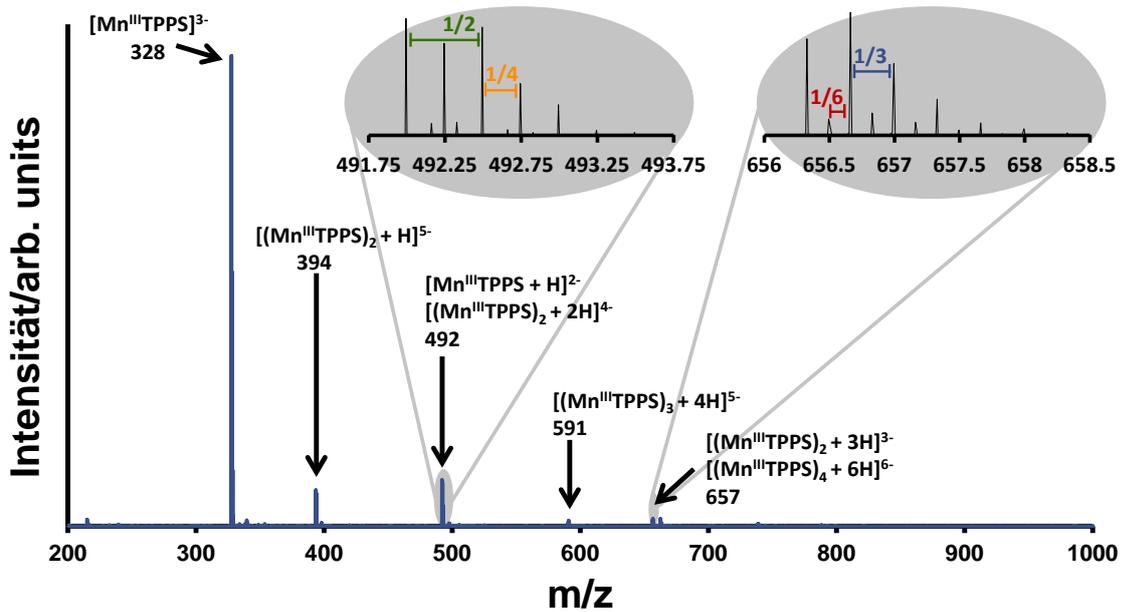
Durch die Aufnahme von hochaufgelösten Orbitrap-Massenspektren können im Vergleich zu den schlechter aufgelösten Massenspektren der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur eine größere Vielfalt der in Lösung vorhandenen Spezies identifiziert werden. In Abbildung 5.1 sind die hochaufgelösten Massenspektren von MnTPPS und FeTPPS zu sehen. Zur Aufnahme der Spektren wurden identische Quellbedingungen gewählt, wobei die Nadelspannung bei 3 kV lag. Dabei wurde eine 3 mmolare Lösung der Porphyrine in einem Methanol-Wasser-Gemisch (6:1) gesprüht. Zur Vereinfachung werden die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse als $\frac{m}{z}$ gemäß der IUPAC-Empfehlung als dimensionslose Größe angegeben [87]. Auffällig ist die größere Anzahl an verschiedenen Spezies in dem FeTPPS-Spektrum. Dies resultiert aus einer höheren Aggregationsneigung, sodass mehr Lösungsmitteladdukte mit Wasser und Methanol gebildet werden.

Massenspektren von MnTPPS an der LTQ-Orbitrap Im Spektrum in Abbildung 5.1a sind fünf Peaks zu erkennen. Die grau hinterlegten $\frac{m}{z}$ -Bereiche um 492.49 und 656.65 sind vergrößert dargestellt, worin zu erkennen ist, dass die vermeintlichen einzelnen Peaks im Massenspektrum eine Feinstruktur aufweisen. Dadurch ist eine Analyse der vorhandenen Spezies möglich, weil mit der hohen Auflösung eine Isotopenverteilung aufgenommen werden kann. In einer Isotopenverteilung haben die einzelnen Isotopenpeaks einen Abstand (Δm) von 1 u. Bei n-fach geladenen Ionen ergibt sich auf der üblichen $\frac{m}{z}$ -Skala damit ein Abstand von $\frac{1}{n}$. Auf diese Weise können mehrfach geladene Oligomere trotz gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis identifiziert werden. Dies führt am Beispiel des Gemischs aus $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_4 + 6 \text{H}]^{6-}$ und $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{H}]^{3-}$ zu einer Isotopenverteilung mit einem Peakabstand von $\frac{1}{3}$ für das dreifach geladene Dimer und $\frac{1}{6}$ für das sechsfach geladene Tetramer. Wie in der grau hinterlegten Vergrößerung für den $\frac{m}{z}$ -Bereich von 656 bis 658.5 zu erkennen ist, liegt der intensivste Peak bei 656.66. Dieser Peak setzt sich aus einem Beitrag des Dimers und des Tetramers zusammen. Im Abstand von $\frac{1}{6}$ (in rot

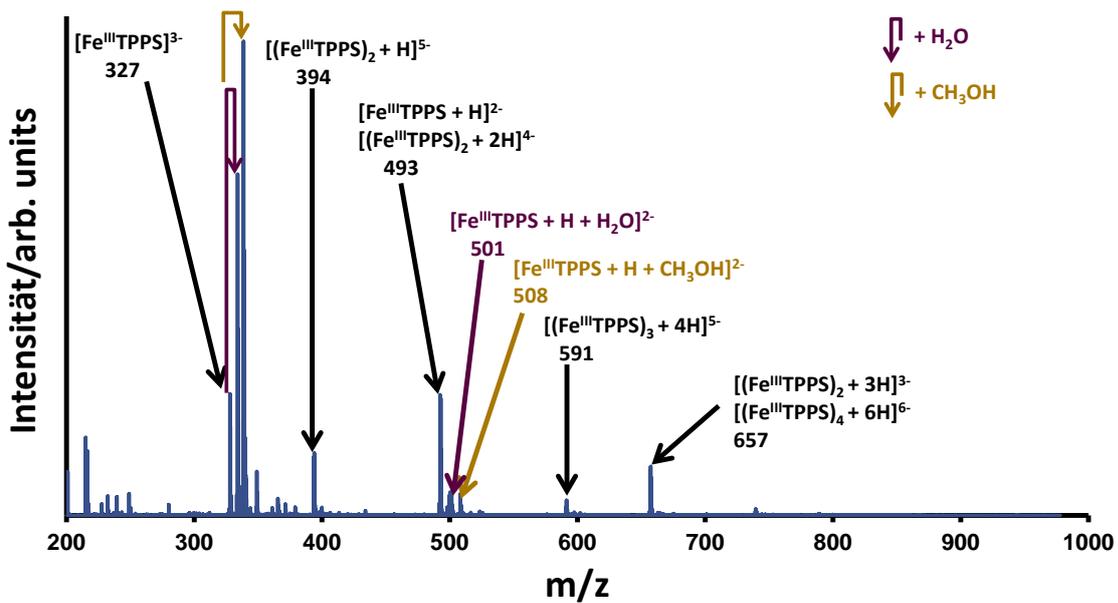
markiert) sind in beide Richtungen zwei schwächere Peaks zu erkennen, die dem sechsfach geladenen Tetramer zugeordnet sind. Mit einer Peakdifferenz von $\frac{1}{3}$ (in blau markiert) ist wieder ein Peak zu sehen, der dominant vom Dimer verursacht wird und einen Beitrag des Tetramers aufweist. Um die Isotopenverteilung darstellen zu können, ist eine Auflösung von 2000 für das Dimer bzw. 4000 für das Tetramer nötig.

Je mehr Spezies eine überlappende Isotopenverteilung erzeugen, desto schwieriger ist eine Interpretation der resultierenden Verteilung ohne Hilfsmittel. Deshalb werden Simulationen herangezogen, die die Isotopenverteilung einer Spezies erzeugen. Mit einem Vergleich zwischen Simulation und experimentell aufgenommenen Spektrum können Aussagen über die vorliegenden Spezies und ihren relativen Anteil getroffen werden. Aus diesem Grund wird die zweite Vergrößerung in einer neuen Abbildung diskutiert. In Abbildung 5.2 ist in der ersten Zeile das Orbitrap-Spektrum zu sehen. In den Zeilen drei bis sechs sind die Simulationen für verschiedene Spezies aufgetragen. Deutlich zu erkennen sind die verschiedenen Ladungszustände des Monomers $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ (Zeile drei), des Dimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ (Zeile vier) und des Trimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ (Zeile fünf) an den verschiedenen Peakdifferenzen. Ebenfalls in geringen Mengen vorhanden ist das zweifach geladene Monomer mit einem zweiwertigen Mangan als Zentralatom, $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$. Eine Simulation davon ist in der letzten Zeile zu sehen. Der Vergleich zwischen Zeile drei und sechs macht deutlich, warum eine Simulation notwendig ist: Die beiden Spektren weisen auf den ersten Blick bis auf einen Versatz von 0.50 ein identisches Verhalten auf, der durch ein zusätzliches Wasserstoffatom mit einer Masse von 1.008 u im $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$ verursacht wird. Zusätzlich unterscheiden sich die beiden auch noch geringfügig in der Peakposition. Die Differenz beträgt 0.002 bei einem $\frac{m}{z}$ von 492.9864 für $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ und einem $\frac{m}{z}$ von 492.9884 für $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$, weil die Massendefekte der relevanten Isotope ^1H , ^2H , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N usw. nicht identisch sind. Um diesen Unterschied in einzelne Peaks auflösen zu können, wird eine Auflösung von $R = \frac{m}{\Delta m} \approx \frac{492.49}{0.002} \approx 200000$ benötigt. Dies überschreitet das Auflösungsvermögen des hier eingesetzten Orbitrap-Massenanalysators, sodass eine Identifikation der vorhandenen Spezies ausschließlich anhand der Isotopenverteilung erfolgt. Die größte Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Spektrum liefert eine Simulation mit einer Mischung aus 4 : 71 : 17 : 8 gemäß der Reihenfolge der Simulationen von oben nach unten in Abbildung 5.2, deren Spektrum in der zweiten Zeile gezeigt ist. Daraus lässt sich schließen, dass die dominante Spezies in diesem $\frac{m}{z}$ -Bereich das vierfach geladene Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ ist.

Die Auswertung der weiteren Peaks im Massenspektrum von MnTPPS ergibt, dass die dominante Spezies das Monomer $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ bei $\frac{m}{z} = 328$ ist. Das Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ hat ein $\frac{m}{z}$ von 394. Außerdem sind in dem Massenspektrum die



(a)



(b)

Abbildung 5.1: Massenspektren aufgenommen bei gleichen Quellbedingungen (3 mmol in Methanol-Wasser (6:1), 3 kV Nadelspannung) mit einem Orbitrap-Massenspektrometer von MnTPPS (a) und FeTPPS (b). Das FeTPPS zeigt eine größere Aggregationsneigung als das MnTPPS: Es werden Wasser- (violett) und Methanoladdukte (braun) gebildet. Im Spektrum des MnTPPS sind zwei Bereiche als Vergrößerung gegeben. Darin ist zu erkennen, dass die einzelnen Peaks im Übersichtsspektrum oft aus einer Überlagerung unterschiedlicher Ladungszustände besteht. Das Isotopenmuster eines n -fach geladenen Ions weist Abstände von $\frac{1}{n}$ auf.

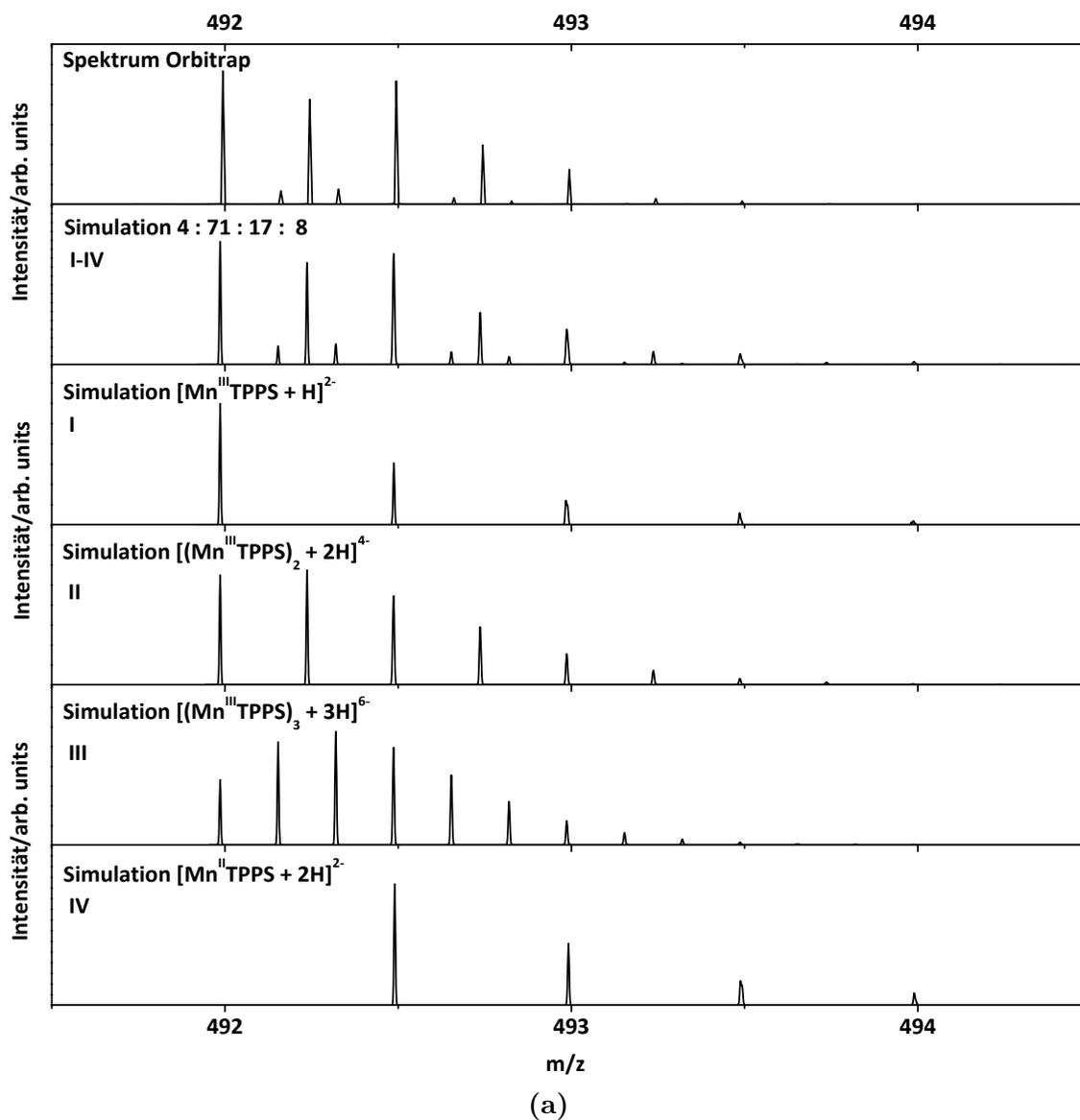


Abbildung 5.2: In der ersten Zeile ist das Massenspektrum zu sehen, das mit einem Orbitrap-Massenspektrometer aufgenommen wurde. In der zweiten Zeile ist die Simulation des Spektrums zu sehen, die sich aus den Simulationen in den Zeilen drei bis sechs zusammensetzt. Zur Simulation des Spektrums wurden das Monomer $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ (Zeile drei), das Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ (Zeile vier) und das Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ (Zeile fünf) und das Monomer $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$ mit einem zweiwertigen Mangan-Atom als Zentralatom verwendet. Der jeweilige Anteil ist im simulierten Spektrum abzulesen.

beiden Oligomere $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4 \text{H}]^{5-}$ bei $\frac{m}{z} = 591$ und $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_4 + 6 \text{H}]^{6-}$ bzw. $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{H}]^{3-}$ bei $\frac{m}{z} = 657$ zu sehen.

Massenspektren von FeTPPS an der LTQ-Orbitrap Das FeTPPS-Spektrum in Abbildung 5.1b weist neben analogen Spezies zum MnTPPS-Spektrum noch Wasser- und Methanol-Addukte auf. So weist das Monomer $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ im Bereich um $\frac{m}{z} = 327$ sowohl ein Wasser-Addukt $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}_2\text{O}]^{3-}$ als auch ein Methanoladdukt $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{CH}_3\text{OH}]^{3-}$ auf. Neben dem Gemisch aus zweifach geladenem Monomer und vierfach geladenem Dimer bei $\frac{m}{z} = 493$ gibt es bei 501 bzw. 508 Addukte des Monomers mit Wasser $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H} + \text{H}_2\text{O}]^{2-}$ und mit Methanol $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H} + \text{CH}_3\text{OH}]^{2-}$ in deutlich geringerem Anteil als beim dreifach geladenen Monomer.

Eine Besonderheit weist das Spektrum in Abhängigkeit von den Bedingungen bei der Ionenerzeugung auf: Es gibt im Gegensatz zum MnTPPS-Spektrum einen nennenswerten Anteil an zweiwertigem Eisen. Im Spektrum der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur ist bei $\frac{m}{z} = 249$ das vierfach geladene Monomer $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ mit zweiwertigem Eisen als Zentralatom zu erkennen. Da aufgrund der geringen Massenauflösung in diesem Spektrum keine Aussage getroffen werden kann, ob auch andere Spezies mit zweiwertigem Eisen vorliegen, wurden mehrere Orbitrap-Spektren auf der Suche nach Spezies mit zweiwertigem Eisen ausgewertet. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Anteil an Spezies mit zweiwertigem Eisen abhängig ist von den Quellbedingungen. Vereinfacht gesagt, steigt mit der Nadelspannung der Anteil an zweiwertigem Eisen. Jedoch haben zusätzlich die Temperatur und die Spannung der Transferkapillare sowie die Spannung der "tube lens" einen Einfluss. In Abbildung 5.3 ist in der ersten Zeile ein Ausschnitt aus einem Orbitrap-Massenspektrum gezeigt, das ebenso wie das Spektrum der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur das vierfach geladene Monomer $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ mit zweiwertigem Eisen als Zentralatom enthält. Unter dem Orbitrap-Massenspektrum sind in den Zeilen drei bis acht alle theoretisch möglichen Spezies als Simulation aufgetragen. In den Zeilen drei bis fünf sind das Monomer $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$, das Dimer $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2 \text{H}]^{4-}$ und das Trimer $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3 \text{H}]^{6-}$ mit einem dreiwertigen Eisen als Zentralatom zu finden. Darauf folgt eine Spezies mit sowohl zwei- als auch dreiwertigem Eisen als Zentralatom: $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{H}]^{4-}$. Die beiden letzten Zeilen zeigen das Monomer $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2 \text{H}]^{2-}$ und das Dimer $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{H}]^{4-}$ mit zweiwertigem Eisen. Es ist zu erkennen, dass auf alle Fälle Spezies mit zweiwertigem Eisen vorliegen müssen, da der intensivste Peak bei $\frac{m}{z} = 492.99$ liegt. Aufgrund der großen Anzahl an möglichen Spezies ist die Zuordnung der Anteile der einzelnen Spezies mit einem Fehler von $\approx 5\%$ behaftet. Eine mögliche Simulation ist in der zweiten Zeile gezeigt. Die Simulation setzt sich im Verhältnis von 14 : 30 : 6 : 30 : 6 : 14 gemäß der Reihenfolge der Einzelsimulationen von oben nach unten zusammen. Für die weiteren Experimente lässt sich somit

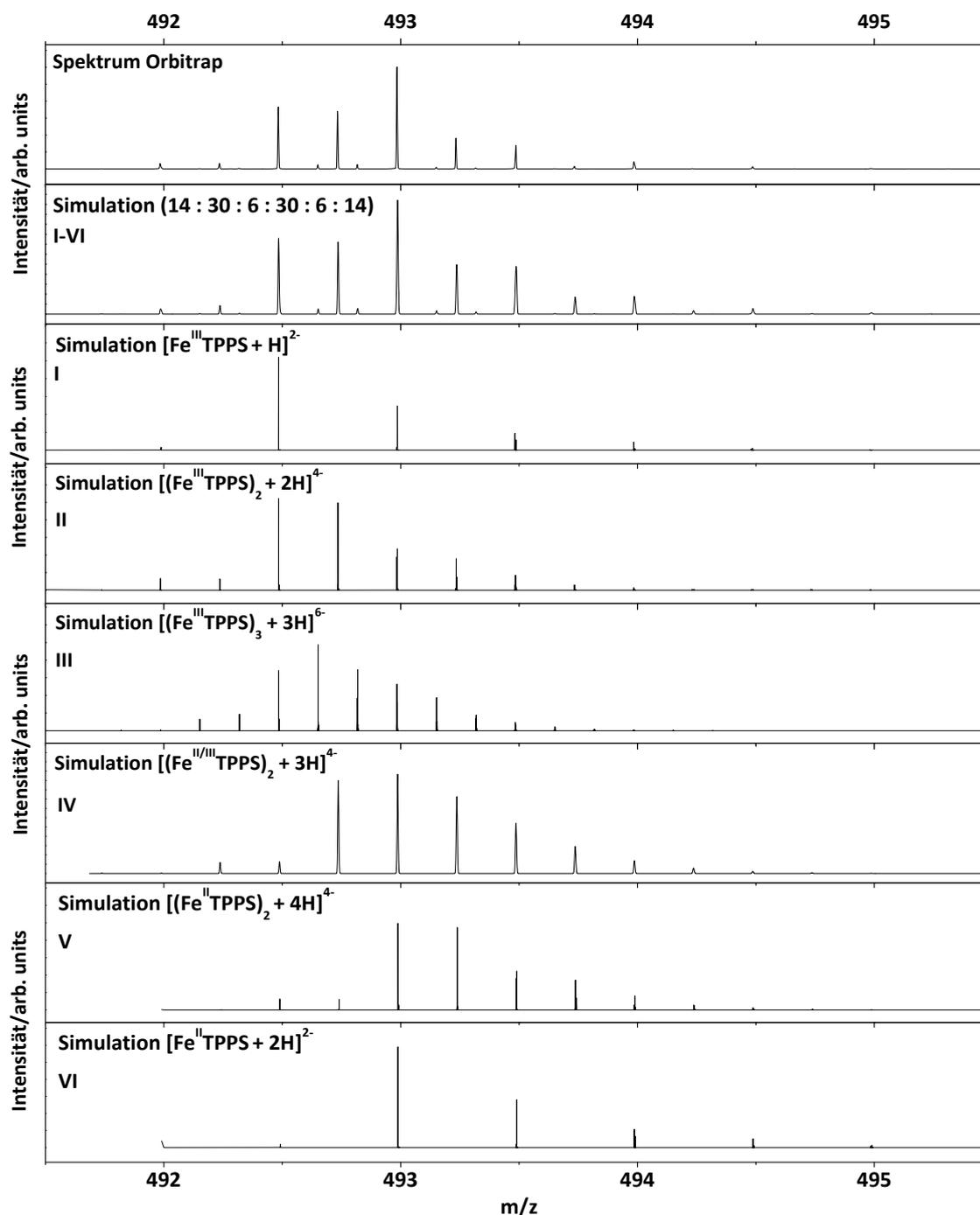


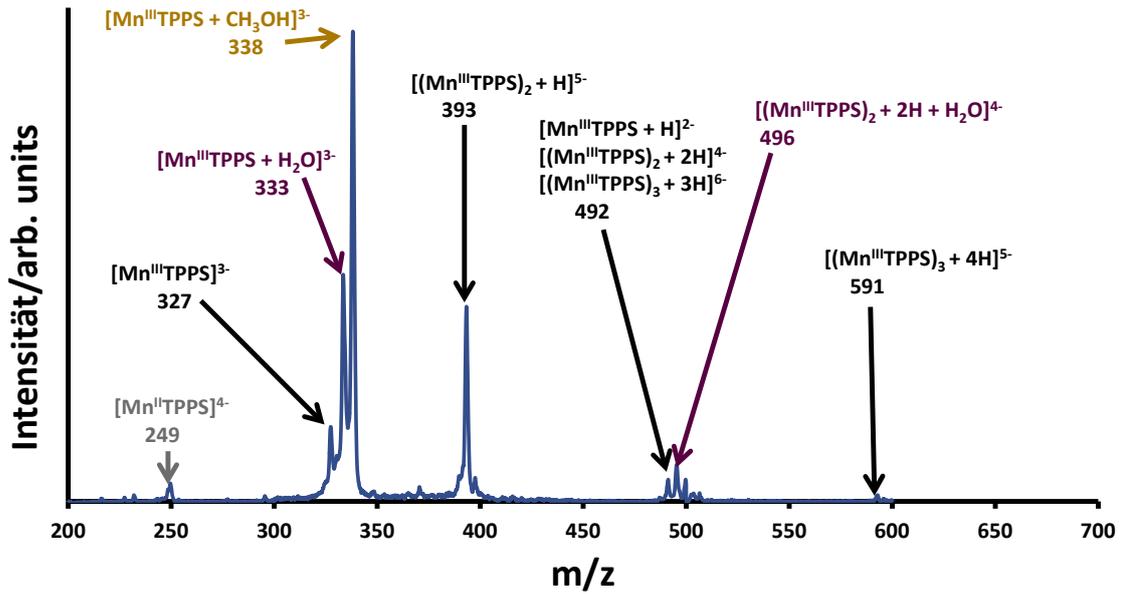
Abbildung 5.3: Das Detail im Bereich $\frac{m}{z} = 491.5 - 495.5$ aus dem Orbitrap-Massenspektrum von FeTPPS ist in der ersten Zeile gezeigt. In den Zeilen drei bis fünf sind die Simulationen für das Monomer $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$, das Dimer $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ und das Trimer $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ gezeigt. Außerdem ist in Zeile sechs das Dimer $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{4-}$ mit gemischter Oxidationsstufe des Eisens zu finden. Mit zweiwertigem Eisen sind das Monomer $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$ und das Dimer $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{4-}$ in den letzten zwei Zeilen zu finden. In der zweiten Zeile ist eine Simulation gezeigt, die sich aus den Einzelsimulationen im Verhältnis von 14 : 30 : 6 : 30 : 6 : 14 zusammensetzt. Die Angabe des Verhältnisses erfolgt in der Reihenfolge der Einzelsimulationen von oben nach unten.

festhalten, dass auch Spezies mit zweiwertigem Eisen vorliegen. Dabei liegt der Anteil des zweiwertigen Eisen bei 35 %.

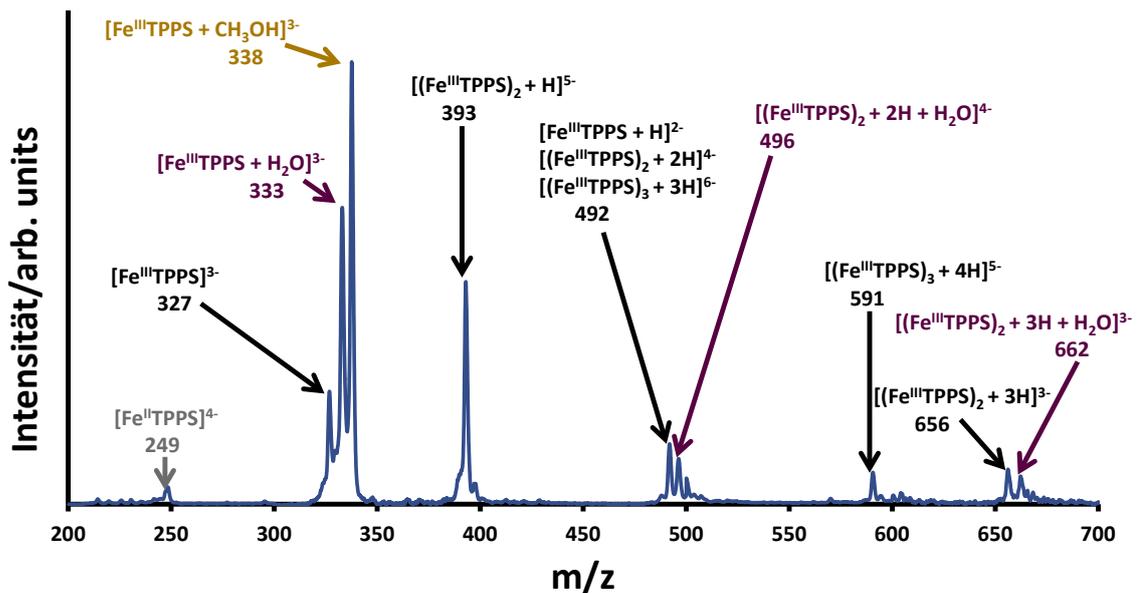
Im Vergleich zu den Orbitrap-Spektren sind die Spektren von MnTPPS und FeTPPS in der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur in Abbildung 5.4 zu sehen. Die beiden Spektren weisen sehr starke Ähnlichkeiten auf und sind optimiert auf Masse-zu-Ladungsbereiche von jeweils 100 aufgenommen worden.

Massenspektren von MnTPPS an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur Im Spektrum in Abbildung 5.4a sind Monomere, Dimer und Trimere zu finden. Das dominante Signal ist das Methanol-Addukt von $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ bei $\frac{m}{z} = 338$. Außerdem gibt es das Wasser-Addukt dieses Monomers. Wie im Orbitrap-Spektrum finden sich die Oligomere $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ bei $\frac{m}{z} = 393$ und $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4\text{H}]^{5-}$ bei $\frac{m}{z} = 591$. Das Signal bei $\frac{m}{z} = 492$ lässt sich aufgrund der geringeren Auflösung des Quadrupols nicht klar zuordnen, weshalb das Monomer $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ sowie das zugehörige Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ und Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ hier in Frage kommen. Eine Unterscheidung dieser drei Moleküle ist nur in Kombination mit einer Driftzelle möglich, die die Moleküle gemäß ihres Stoßquerschnittes zeitlich auftrennt (siehe Kapitel 6). Außerdem findet sich das Monomer $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ mit einem zweiwertigen Mangan in geringer Intensität. Da das Spektrum bei $\frac{m}{z} = 600$ aufgrund von Signalmangel endet, konnte das $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ nicht in diesem Spektrum nachgewiesen werden. Einzelmessungen dieser Spezies liegen jedoch vor.

Massenspektren von FeTPPS an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur Das Spektrum gleicht bis auf das Dimer $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $\frac{m}{z} = 657$ und seinem Wasser-Addukt dem Spektrum von MnTPPS.



(a)



(b)

Abbildung 5.4: Die Massenspektren an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur von MnTPPS (a) und FeTPPS (b) unterscheiden sich kaum (3 mmol in Methanol-Wasser (6:1), 3 kV Nadelspannung). Violett sind die Wasser- und braun die Methanoladdukte beschriftet, wohingegen die nicht aggregierten Spezies in Schwarz beschriftet sind. In beiden Spektren sind die dominanten Spezies das dreifach geladene Monomer $[\text{M}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ und seine Wasser- bzw. Methanoladdukte. Ebenso können die fünf- und vierfach geladenen Dimere und das fünffach geladene Trimer beobachtet werden. Bei $\frac{m}{z} = 656$ ist im Spektrum des FeTPPS das dreifach geladene Dimer zu erkennen. Die analoge Spezies ist beim MnTPPS nicht zu sehen, da das Spektrum bei $\frac{m}{z} = 600$ endet. In geringen Mengen liegt auch das vierfach geladene Monomer (grau, bei $\frac{m}{z} = 249$) mit einem zweiwertigen Zentralatom vor.

5.2 Massenspektren von CuTPPS und PdTPPS

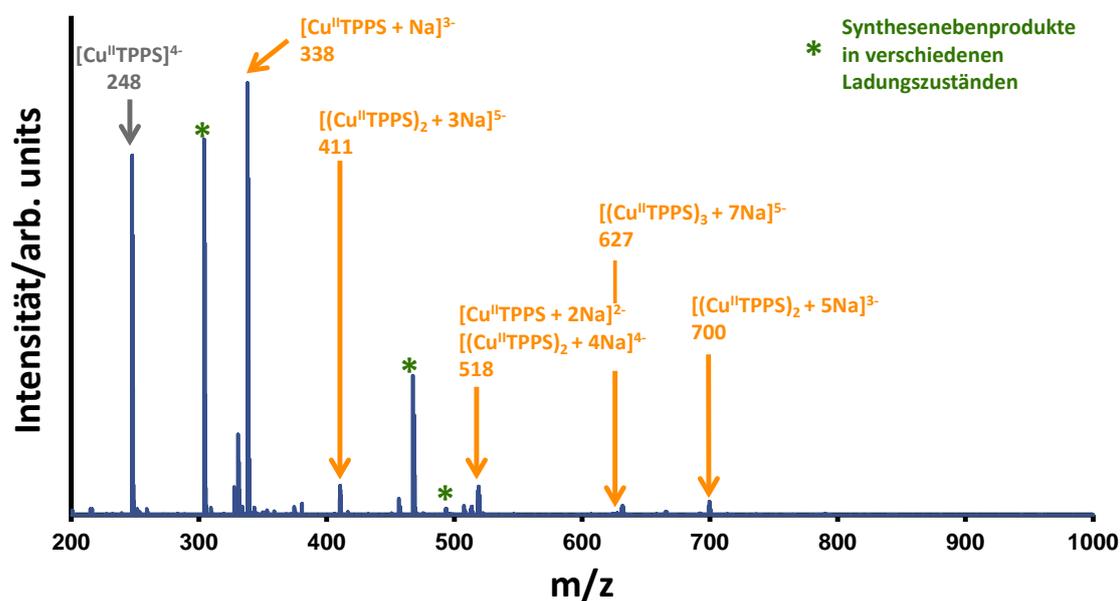
Die Porphyrinsysteme mit zweiwertigen Zentralatomen wurden als Natriumsalze verwendet. Dies hat zur Folge, dass die gebildeten Spezies als Gegenion ein Natrium vorweisen, das nur in geringen Mengen bei einzelnen Spezies durch ein Wasserstoffatom ausgetauscht wird. Auffällig ist die Verunreinigung des CuTPPS mit einem Synthesenebenprodukt, das drei statt vier Sulfonatgruppen hat. Die dazugehörigen Spektren sind in Abbildung 5.5 zu finden.

Massenspektren von CuTPPS an der LTQ-Orbitrap Im Spektrum von CuTPPS (Abbildung 5.5a) ist das dreifach geladene Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ bei $\frac{m}{z} = 338$ die intensivste Spezies. Als zweit intensivste Spezies ist das vierfach geladene Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ bei $\frac{m}{z} = 248$ zu finden. Mit einem grünen Stern sind im Spektrum die Synthesenebenprodukte markiert. Bei $\frac{m}{z} = 518$ ist als drittes Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{Na}]^{2-}$ lokalisiert.

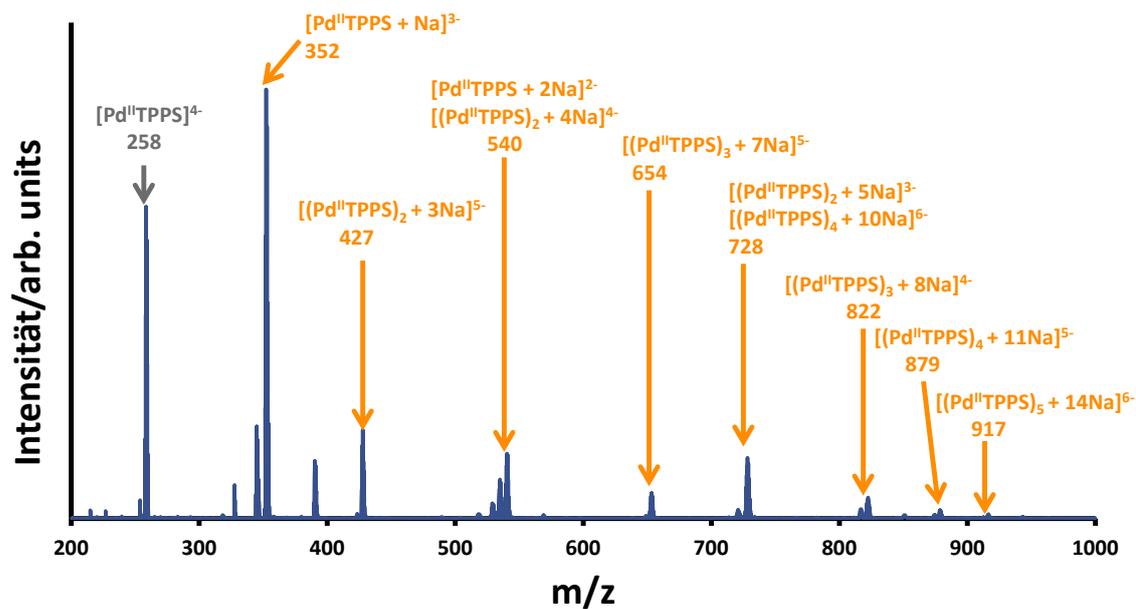
Beim CuTPPS ist ebenfalls der Massenbereich um das vierfach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ von besonderem Interesse. Da das Kupfer auf alle Fälle als zweiwertiges Zentralatom vorliegt, ist hier die Fragestellung, welche Spezies dominant vorliegt: das Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{Na}]^{2-}$, das Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ oder das Trimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_3 + 6\text{Na}]^{6-}$. In Abbildung 5.6 ist in der ersten Zeile das experimentell aufgenommene Orbitrap-Spektrum aufgetragen. In den Zeilen drei bis fünf sind die Simulationen der in Frage kommenden Spezies gezeigt. Im Vergleich mit dem Orbitrap-Spektrum ist erkenntlich, dass das sechsfach geladene Trimer keinen Beitrag zum Spektrum beisteuert, da keine Peaks mit einem Abstand von $\frac{1}{6}$ zu erkennen sind. Die große Übereinstimmung des Spektrum mit der Simulation des vierfach geladenen Dimers bedeutet, dass das zweifach geladene Monomer nur einen geringen Beitrag zum Spektrum liefert. Aus diesem Grund setzt sich die Gesamtsimulation in der zweiten Zeile mit einem Verhältnis von 5 : 1 aus $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{Na}]^{2-}$ zusammen. Ein Vergleich der Gesamtsimulation mit dem Orbitrap-Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung, sodass überwiegend das vierfach geladene Dimer vorliegt, wohingegen das Trimer nur in Spuren nachgewiesen werden kann.

Außerdem kann bei $\frac{m}{z} = 411$ das fünffach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ beobachtet werden. Das dritte Dimer ist mit einer dreifachen Ladung bei $\frac{m}{z} = 700$ das dreifach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{Na}]^{3-}$. Als Trimer ist das fünffach geladene Trimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_3 + 7\text{Na}]^{5-}$ bei $\frac{m}{z} = 627$ zu erkennen.

Massenspektren von PdTPPS an der LTQ-Orbitrap Die intensivsten Spezies des PdTPPS-Spektrums sind analog dem CuTPPS-Spektrum die Monomere $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS} +$



(a)



(b)

Abbildung 5.5: Die beiden Orbitrap-Massenspektren von CuTPPS (a) und PdTPPS (b) zeigen die Oligomere mit Natrium als Gegenion (orange) bis zum Pentamer, vgl. $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]_5 + 14\text{Na}]^{6-}$. Mit einem grünen Stern markiert sind Nebenprodukte aus der Synthese und das komplett deprotonierte Monomer ist grau.

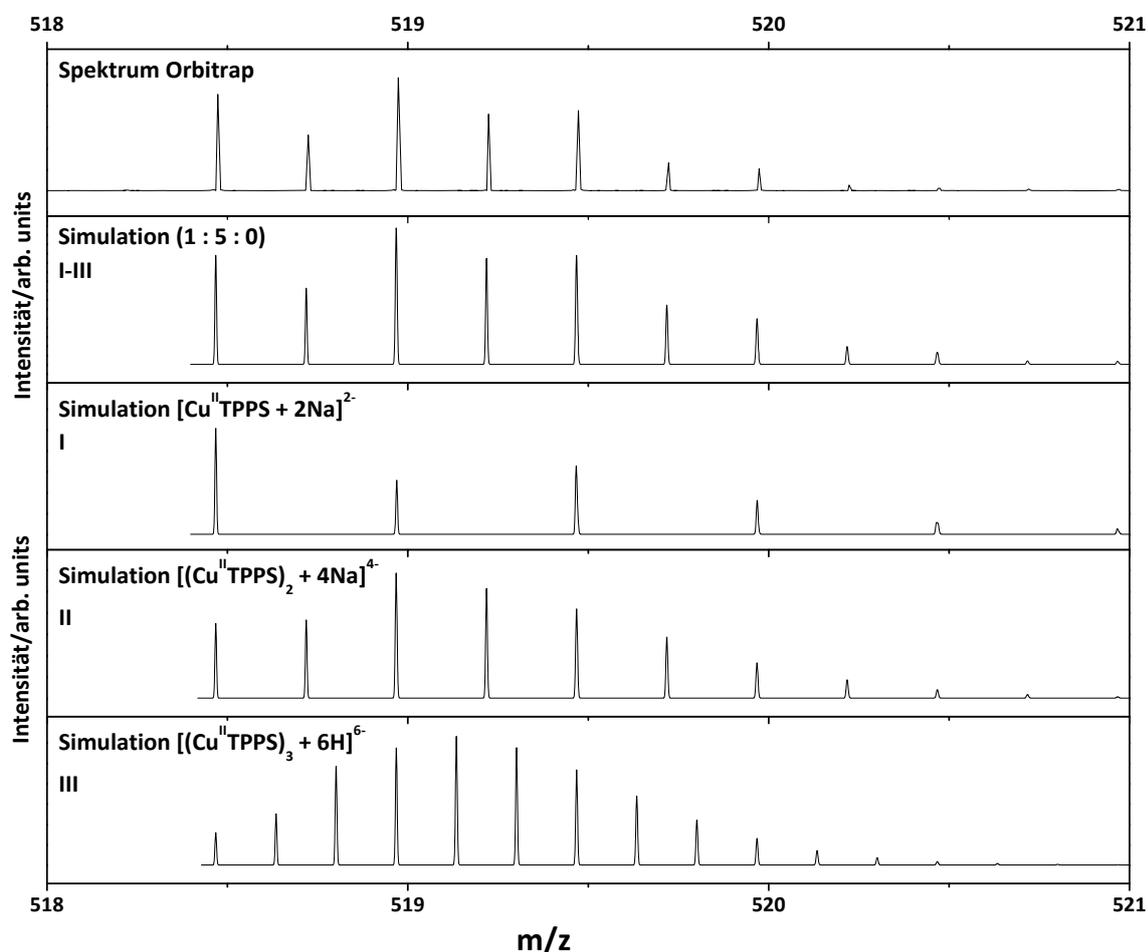


Abbildung 5.6: In der ersten Zeile findet sich das CuTPPS-Spektrum des Orbitrap-Massenanalysators (3 mmol in Methanol-Wasser (6:1), 3 kV Nadelspannung). Zum Vergleich dazu ist in Zeile zwei eine Gesamtsimulation aufgetragen, die sich aus den Einzelsimulationen des zweifach geladenen Monomers $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{Na}]^{2-}$ (Zeile drei) und des vierfach geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ (Zeile vier) im Verhältnis 1 : 5 zusammensetzt. Zusätzlich ist in Zeile fünf die Simulation für das sechsfach geladene Trimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_3 + 6\text{H}]^{6-}$ zu sehen, dass im experimentell aufgenommenen Spektrum maximal in Spuren vorliegt.

$\text{Na}]^{3-}$ bei $\frac{m}{z} = 352$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ bei $\frac{m}{z} = 258$. Der Anteil der Natrium freien Spezies ist beim dreifach geladenen Monomer deutlich höher als beim Cu-Porphyrin. Im $\frac{m}{z}$ -Bereich von 538 bis 544 wird eine Detailaufnahme des PdTPPS näher ausgewertet. Als potentielle Spezies kommen hier das zweifach geladene Monomer $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2 \text{Na}]^{2-}$, das vierfach geladene Dimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$ und das sechsfach geladene Trimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_3 + 6 \text{Na}]^{6-}$ in Frage. Simulationen für diese Spezies sind in Abbildung 5.7 in den Zeilen drei bis fünf aufgetragen. Auch hier liegt das sechsfach geladene Trimer maximal in Spuren vor. Folglich wurde für eine Gesamtsimulation des Spektrums das Monomer und das Dimer im Mengenverhältnis 1 : 10 aufgetragen, was eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert. Daraus lässt sich schließen, dass das vierfach geladene Dimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$ die dominante Spezies ist.

Durch sanftere Sprühbedingungen werden neben den Dimeren $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ Oligomere bis hin zum Hexamer gebildet. Sowohl das dreifach als auch das vierfach geladene Trimer sind im Spektrum zu finden. Ebenso das fünffach geladene Tetramer sowie das sechsfach geladenen Pentamer und das siebenfach geladene Hexamer. In Abbildung 5.8 ist eine Vergrößerung des Pd^{II}TPPS-Spektrums bei $\frac{m}{z} = 728$ gezeigt, die illustriert, dass durch die hohe Auflösung der Orbitrap eine Analyse der Isotopenverteilung ermöglicht wird. So kann eine Zuordnung der Isotopenverteilung zu den beiden vorhandenen Spezies bei diesem Masse-zu-Ladungsverhältnis realisiert werden. Neben dem Dimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ kann das Tetramer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_4 + 10 \text{Na}]^{6-}$ zugeordnet werden.

Die Spektren der Orbitrap-Messungen bestätigen die folgenden Ergebnisse an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur (vgl. Abbildung 5.9).

Massenspektren von CuTPPS an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur Analog zur Orbitrap-Messung ist die dominante Spezies das Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$. Das vierfach geladene Monomer ist ebenso vorhanden wie das natriumfreie dreifach geladene Monomer. Auch die beiden Dimer-Spezies $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ sind in den Messungen mit der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur vorhanden. Das einzige höhere Oligomer ist das Trimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_3 + 7 \text{Na}]^{5-}$ bei $\frac{m}{z} = 627$. Bei $\frac{m}{z} = 518$ ist eine genaue Zuordnung aufgrund der geringeren Auflösung nicht direkt möglich. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse, die mit dem Orbitrap-Massenanalysator erzielt wurden, liegt dominant das vierfach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$ vor. Außerdem gibt es mit einem kleineren Anteil das zweifach geladene Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2 \text{Na}]^{2-}$.

Massenspektren von PdTPPS an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur Das Spektrum des PdTPPS ist analog zu dem der Orbitrap, wobei das Trimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_3 +$

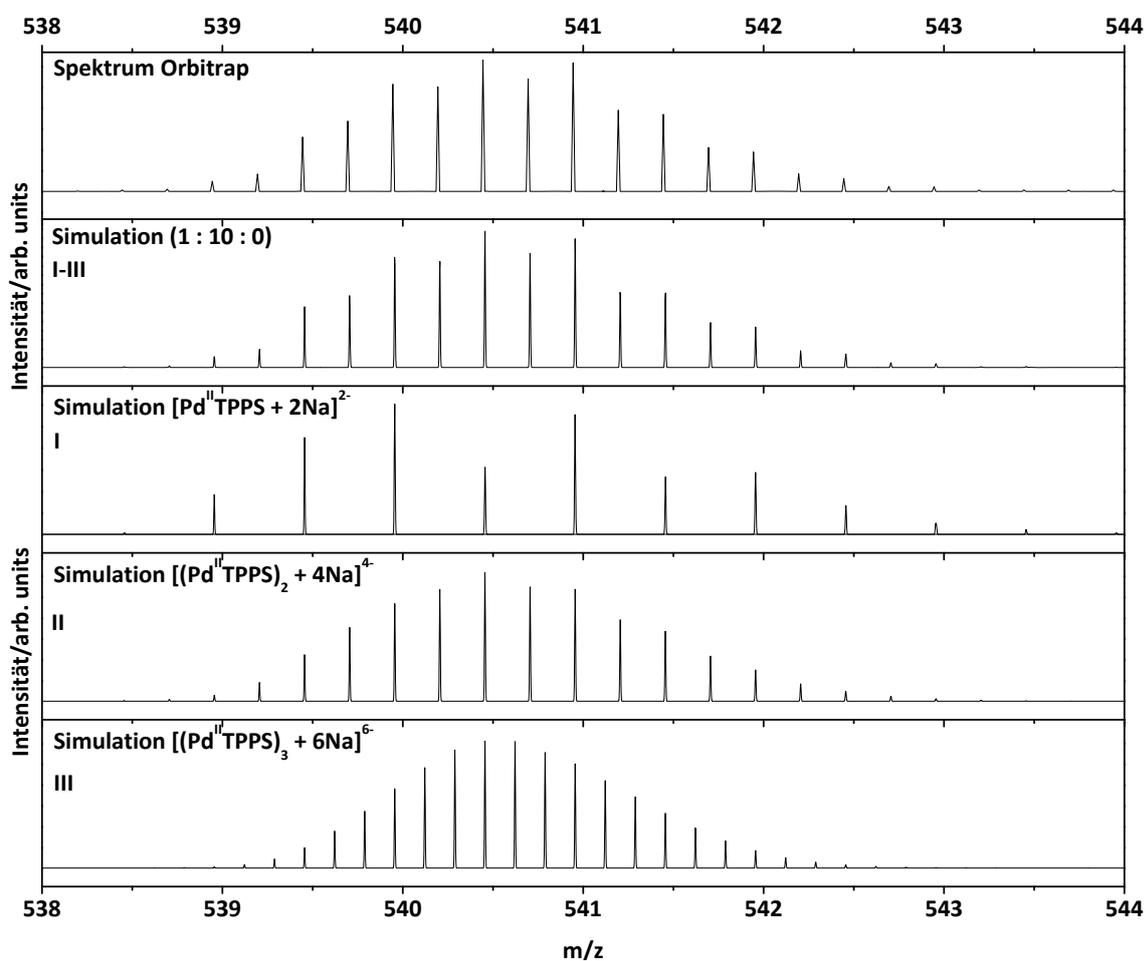


Abbildung 5.7: Detailspektrum von PdTPPS im $\frac{m}{z}$ -Bereich von 538 bis 544. In der ersten Zeile ist das experimentell aufgenommene Spektrum aufgetragen. Im Vergleich dazu ist in der zweiten Zeile eine Simulation zu sehen, die sich aus der Simulation des zweifach geladenen Monomers $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{Na}]^{2-}$ (Zeile drei) und des vierfach geladenen Dimers $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ (Zeile vier) im Verhältnis 1 : 10 zusammensetzt. Das sechsfach geladene Trimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_3 + 6\text{Na}]^{6-}$ (Zeile fünf) liegt maximal in Spuren vor.

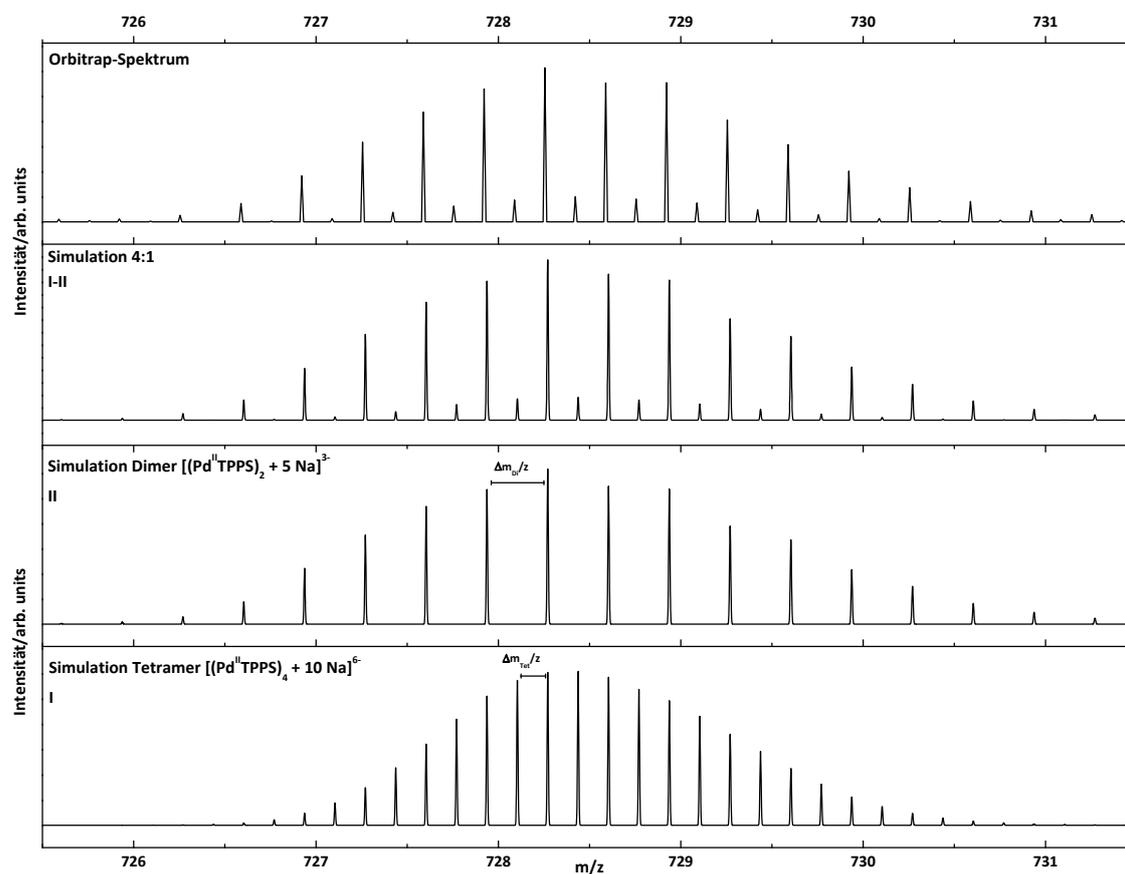
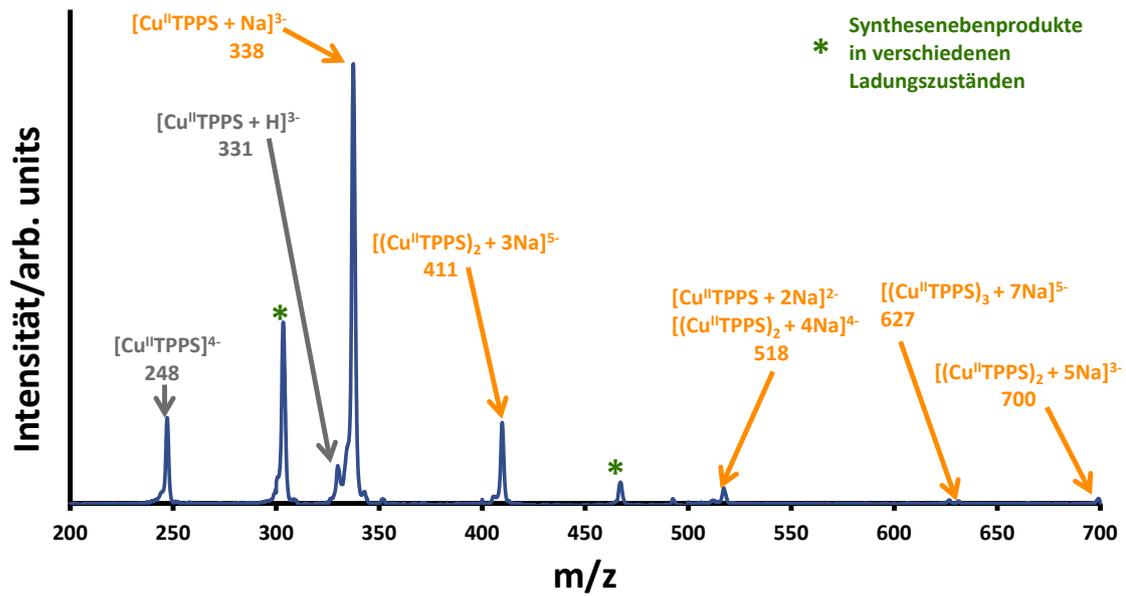


Abbildung 5.8: In diesem Detail des Massenspektrums von PdTPPS ist die Isotopen-Aufspaltung des Features um $\frac{m}{z} = 728.26$ zu sehen. In der ersten Zeile ist das experimentelle Teilspektrum zu sehen und die Simulationen sind für das Dimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ in Zeile zwei und für das Tetramer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_4 + 10 \text{Na}]^{6-}$ in der dritten Zeile zu finden. Durch die Detektion des Masse-zu-Ladungsverhältnisses hat das höhergeladene Tetramer die halbe Peakdifferenz des Dimers ($\Delta \frac{m_{\text{Tet}}}{z} \cdot 2 = \frac{1}{6} \cdot 2 = \frac{1}{3} = \Delta \frac{m_{\text{Dimer}}}{z}$). Daraus lassen sich mit der Orbitrap die vorhandenen Spezies zuordnen, im Gegensatz dazu kann ein Quadrupol mit deutlich geringerer Auflösung wie in der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur nur die Einhüllende auflösen.

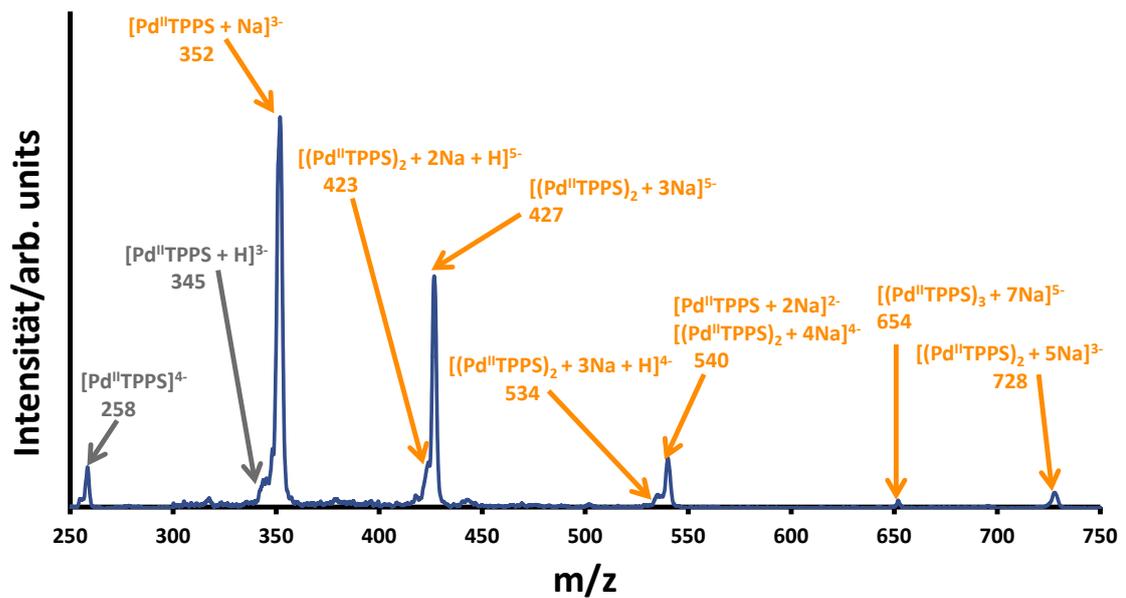
$7\text{Na}]^{5-}$ das höchste Oligomer ist. Alle Spezies liegen mit Natrium als Gegenion vor und nur ein geringer Anteil weist einen Austausch des Natriumatoms gegen ein Wasserstoffatom vor. Die Dimere sind in den Ladungszuständen $z = 3 - 5$ zu sehen und die Monomere in den Ladungszuständen $z = 2 - 4$.

5.3 Zusammenfassung der Massenspektren

Abschließend ist festzustellen, dass mit einem Orbitrap-Massenanalysator Massenspektren für die Systeme dieser Arbeit aufgenommen wurden (MnTPPS, FeTPPS, CuTPPS und PdTPPS). Mit der hohen Auflösung von $R = \frac{m}{\Delta m} = 100000$ ist eine Unterscheidung verschiedener Spezies bei gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis möglich, wie in Abbildung 5.2 am Beispiel der Monomere $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ und $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$, des Dimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ und des Trimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ gezeigt wird. Mit dem hochauflösenden Orbitrap-Massenanalysator ist eine Identifizierung der vorhandenen Spezies möglich, eine Auftrennung findet jedoch nicht statt. Aus diesem Grund werden mit dem Wissen, das aus den Orbitrap-Massenspektren generiert wurde, Massenspektren an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur ausgewertet. Durch den Einsatz einer Driftzelle ist eine Auftrennung der Spezies bei gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis gemäß ihres Stoßquerschnitts möglich, sodass mit den zugeordneten Spezies weitere Experimente an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur durchgeführt werden können. Diese Experimente werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.



(a)



(b)

Abbildung 5.9: Die Quadrupol-Massenspektren von CuTPPS und PdTPPS sind mit der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur aufgenommen (3 mmol in Methanol-Wasser (6:1), 3 kV Nadelspannung). Dominant sind die jeweiligen Spezies mit Natrium als Gegenion (orange) teilweise mit einer vorderen Schulter für die Spezies, die ein Wasserstoff-Atom als Gegenion statt eines Natrium-Atoms hat. In Grau sind die komplett deprotonierten Monomere und die natriumfreien dreifach geladenen Monomere gezeigt. Im CuTPPS-Spektrum ist außerdem ein nennenswerter Anteil von Synthesenebenprodukten zu sehen, die mit einem grünen Stern markiert sind.

6 Strukturbestimmung von Porphyrinsystemen

Im Jahr 1935 entdeckte Jelley bei Experimenten mit Farbstoffen, dass eine Aggregatbildung bei hohen Konzentrationen stattfindet [88]. Dieses Ergebnis konnte mit $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ in basischer Lösung für Porphyrine bestätigt werden [17]. Abhängig vom pH-Wert konnte das Monomer in saurem Milieu und das Dimer in basischem Milieu mittels Absorptionsspektren nachgewiesen werden. Aufgrund von magnetischen Messungen wird eine Bindung der beiden Monomereinheiten über eine Fe-O-Fe-Bindung angenommen, welche in Konsistenz mit der Festkörperstruktur von $\text{O}-(\text{FeTPP})_2$ ist, die mit Röntgenbeugung bestimmt wurde [89]. Auch Ohno *et al.* untersuchten Aggregate wasserlöslicher Porphyrine ($\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}$). Diese wiesen mittels elektronischer Absorption, flussinduziertem linearem Dichroismus, Raman-Spektren und Lumineszenz-Emission aggregierte Porphyrin-Moleküle nach, deren Soret- und Q-Bande im Absorptionsspektrum eine Rotverschiebung zeigten [90]. Bei Betrachtung der Struktur dieser sogenannten J-Aggregate sind die Monomereinheiten nahezu parallel gegeneinander verschoben, wie in Abbildung 6.1 nachzuvollziehen ist [18–20]. Ist die Stapelrichtung senkrecht zur Molekülebene so werden die Aggregate H-Aggregate genannt. Deren Soret- und Q-Bande sind im Absorptionsspektrum blauverschoben. Dadurch ist eine Unterscheidung der beiden Aggregattypen anhand ihrer Absorptionsspektren möglich.

Zur Erklärung dieses Unterschieds wird ein Exziton-Kopplungs-Modell (engl. *exciton coupling model*) herangezogen [18, 91]: Da es zu einer Wechselwirkung zwischen einer angeregten Monomereinheit und ihrer benachbarten Monomereinheit im Grundzustand kommt, sind abhängig vom Aggregationstyp $\pi - \pi^*$ -Übergänge erlaubt oder verboten. Dies hat eine Rotverschiebung für die J-Aggregate bzw. eine Blauverschiebung für die H-Aggregate zur Folge, vgl. Abbildung 6.1. Reine J- oder H-Aggregat-Formen sind jedoch selten zu finden, sodass für die Eigenschaften das dominante Verhalten Ausschlag gebend ist. Auch kann das gleiche Molekül sowohl ein J- als auch H-Aggregat bilden. So haben Maiti *et al.* ein Gleichgewicht zwischen den Monomereinheiten M und Mizellen M_m gefunden, das abhängig von einer Tensid-Konzentration J- und H-Aggregate umfasst [20]: M (Monomer) \rightleftharpoons J (-Aggregat) \rightleftharpoons H (-Aggregat) \rightleftharpoons M_m (mizelliertes Monomer). Als Monomereinheit wurde unter anderem $\text{H}_4\text{TPPS}^{2-}$ bei einem $\text{pH} < 3.5$ eingesetzt.

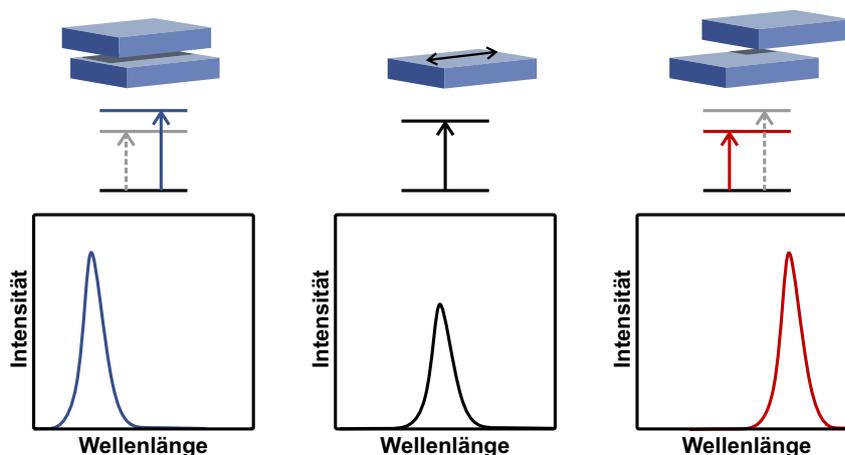


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung eines H- und J-Aggregates aus einem Monomer mit einem konjugierten π -System. Im Monomer ist das Übergangsdipolmoment durch einen Doppelpfeil dargestellt. Abhängig vom Aggregationstyp ist das UV/Vis-Absorptionsspektrum im Vergleich zum Monomerspektrum blau- oder rotverschoben. Dieses Verhalten lässt sich durch unterschiedliche erlaubte (durchgezogener Pfeil) und verbotene (gestrichelter Pfeil) Übergänge erklären. Abbildung angelehnt an [18].

Die Strukturen von Porphyrinen und ihren Oligomeren sind in kondensierter Phase seit einigen Jahrzehnten Gegenstand der Forschung, wie im letzten Abschnitt dargestellt wurde. Jedoch gibt es in kondensierter Phase verschiedene Einflüsse auf die Struktur. Beispielsweise gibt es eine Aggregatverteilung und Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen spielen eine Rolle. Mit dem Übergang zu isolierten Molekülen in der Gasphase ist neben dem Ladungszustand auch die Größe der Oligomere wohldefiniert. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Strukturbestimmungen mittels Ionenmobilität in der Gasphase durchgeführt. Durch einen Vergleich eines experimentell bestimmten Stoßquerschnitts mit Ergebnissen aus theoretischen Rechnungen ist eine Aussage über die Struktur einer Spezies möglich. Um die einzelnen Strukturkandidaten einer Spezies besser untereinander vergleichen zu können, werden die erhaltenen absoluten Energien in relative Energien umgerechnet. Als Referenz wird die energetisch günstigste Struktur verwendet.

In Gasphase können aufgrund der isoliert vorkommenden Moleküle auch weitere Fragestellungen geklärt werden. So soll der Einfluss der Oxidationszahl des Zentralatoms bei Metalloporphyrinen auf die Struktur untersucht werden. Ebenso werden unterschiedliche Ladungszustände eines Moleküls und die Auswirkungen auf die Struktur Gegenstand des folgenden Kapitels sein. Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Struktur wurde mittels Moleküldynamik für drei MnTPPS Spezies das Verhalten bei mehrfachem Erhitzen exemplarisch simuliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Untersucht werden die anionischen Systeme

von MTPPS mit $M = \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ und Pd^{II} als Zentralatom, deren Massenspektren bereits in Kapitel 5 diskutiert wurden. Dabei wird der Fehler der experimentell bestimmten Stoßquerschnitte in Höhe von 2 % bis 3 % in Abhängigkeit der Größe des untersuchten Systems abgeschätzt, siehe Kapitel 4.2 [92].

Die Strukturbestimmung erfolgt durch Kombination von experimenteller Bestimmung der Mobilität und der theoretischen Berechnung von Strukturkandidaten. Damit eine Zuordnung möglich ist, werden eine Reihe von Strukturkandidaten berechnet. Am Beispiel des $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ ist in Abbildung 6.2 eine Übersicht von fünf verschiedenen Strukturen gezeigt, die mit dem Programm MOPAC [93] auf Basis von PM7 optimiert wurden. Für die erhaltenen Strukturen, die jeweils ein lokales Energieminimum aufweisen, werden mit der Projektionsnäherung Stoßquerschnitte berechnet. Insgesamt wurden für dieses Molekül zwanzig Startgeometrien verwendet. Exemplarisch werden hier an fünf Strukturen die unterschiedlichen Bindungsmotive erläutert. Mit einer Verknüpfung über nur zwei Natrium-Atome und zwei Sulfonatgruppen ist der Stoßquerschnitt bei (b) am größten. Diese Startgeometrie ist jedoch für das $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ nicht konvergiert, sodass an dieser Stelle dieses Bindungsmotiv am Beispiel des $[(\text{Zn}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ mit einem Stoßquerschnitt von 478 \AA^2 visualisiert wird. Bei zwei solcher Bindungen verringert sich der Stoßquerschnitt des $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ zu 453 \AA^2 in (c). Als drittes Bindungsmotiv ist in (d) eine teilweise gestapelte Struktur mit einem Stoßquerschnitt von 425 \AA^2 zu sehen. Enthält das Molekül nur Wasserstoff als Gegenionen, so bildet sich eine Metall-Sulfonat-Bindung aus. Durch ein weiteres Zusammenrücken der Porphyrinringe sinkt der Stoßquerschnitt auf 371 \AA^2 in (e), sodass es bei natriumfreien Dimeren zur Bildung zweier Metall-Sulfonat-Bindungen kommt. Den kleinsten Stoßquerschnitt mit 341 \AA^2 haben zwei gestapelte Monomereinheiten in (f). Bewusst werden als Startgeometrien unterschiedliche Bindungsmotive eingesetzt, um eine möglichst große Vielfalt in den berechneten Strukturen zu erzeugen.

Eine Besonderheit der Ionenmobilität ist die Möglichkeit Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis gemäß ihres Stoßquerschnitts aufzutrennen. Dies ist in Abbildung 6.3 am Beispiel des $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ und seinen Oligomeren gezeigt. Hierzu ist anzumerken, dass das sechsfach geladene Trimer mit dem größten Stoßquerschnitt zuerst den Detektor erreicht, da die Driftzeit sowohl vom Stoßquerschnitt als auch von der Ladung abhängig ist. Das vierfach geladene Dimer hat eine mittlere Driftzeit und das zweifach geladene Monomer ist am langsamsten. Dieses Verhalten lässt sich am einfachsten erklären, wenn Monomer und Dimer miteinander verglichen werden. Im Vergleich zum Monomer hat das Dimer einen größeren Stoßquerschnitt, der jedoch aufgrund einer teilweise gestapelten Struktur nicht doppelt so groß ist. Da die Ladung doppelt so groß ist, kommt das Dimer früher als das Monomer am Detektor an. Aus diesem Grund ist die Aufspaltung zwischen Monomer und Dimer größer als zwischen Dimer und Trimer.

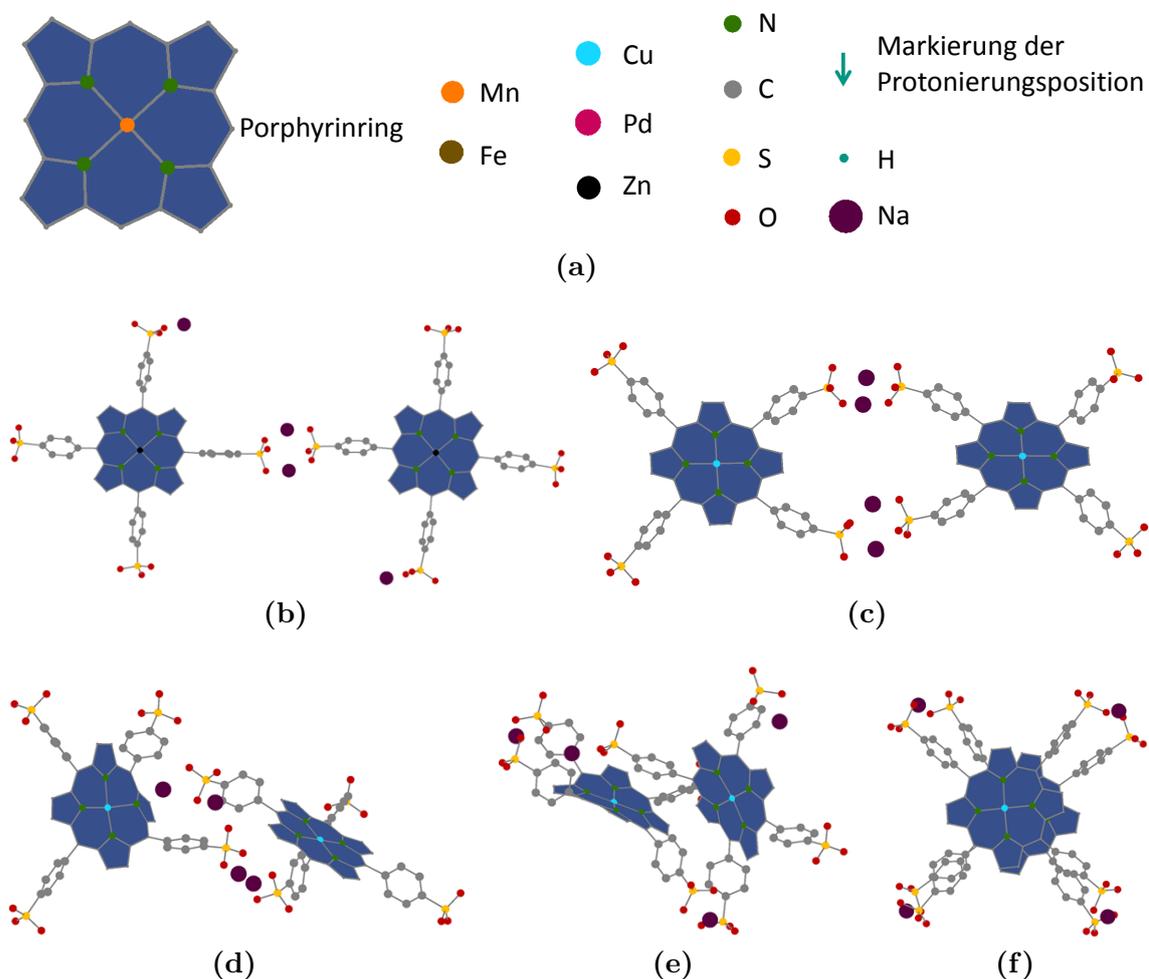


Abbildung 6.2: In dieser Abbildung sind exemplarisch für die 20 verwendeten Startgeometrien fünf der daraus berechneten Strukturkandidaten dargestellt. Hiermit soll explizit gezeigt werden, dass ganz unterschiedliche Bindungsmotive in die theoretischen Rechnungen eingehen. In (a) ist eine Legende für alle weiteren Strukturzeichnungen zu finden. Sind die beiden Porphyrinringe (blau) coplanar über eine Sulfonat-Natrium-Sulfonatbindung verknüpft, ist der Stoßquerschnitt am größten (b) und wird bei zwei solcher Bindungen kleiner (c). Ohne eine coplanare Anordnung nimmt der Abstand der beiden Porphyrinringe und folglich auch der Stoßquerschnitt ab (d). Bei natriumfreien Dimeren bildet sich eine Metall-Sulfonat-Bindung aus. Die Porphyrinringe können noch weiter zusammenrücken (e), sodass bei ähnlichen Strukturen des MnTPPS zwei Metall-Sulfonat-Bindungen zu beobachten sind. Der kleinste Stoßquerschnitt wird bei zwei gestapelten Porphyrinringen beobachtet, die über vier Sulfonat-Natrium-Sulfonatbindung verknüpft sind (f).

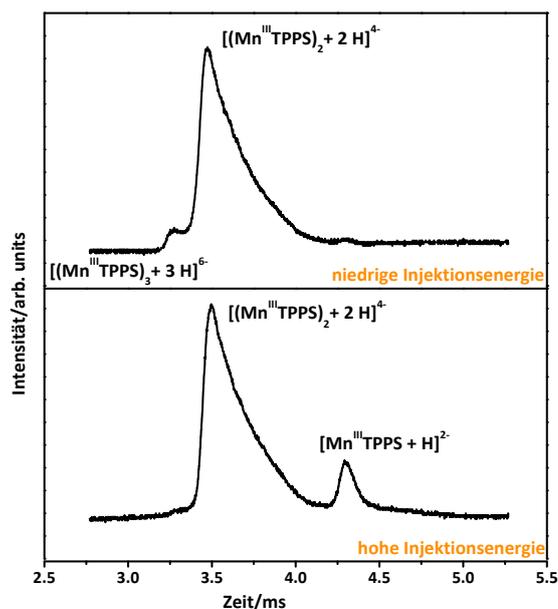


Abbildung 6.3: Die Ankunftszeitverteilung von MnTPPS mit $\frac{m}{z} = 492$ ist abhängig von der Injektionsenergie. Bei einer niedrigen Injektionsenergie werden neben der dominanten Spezies des Dimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2 \text{H}]^{4-}$ auch das Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3 \text{H}]^{6-}$ mit einer geringeren Ankunftszeit in die Driftzelle transferiert. Dies ist in der oberen Ankunftszeitverteilung zu sehen. Im Gegensatz dazu kann in der unteren Ankunftszeitverteilung vermehrt das Monomer $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ separiert vom Dimer beobachtet werden. Dafür wurde die Injektionsenergie erhöht. Wie in der zweiten Abbildung zu erkennen ist, hat das Monomer die größte Ankunftszeit. Dadurch dass das Dimer im Vergleich zum Monomer die doppelte Ladung hat und der Stoßquerschnitt aufgrund der teilweise gestapelten Struktur nicht doppelt so groß ist, resultiert wegen der Abhängigkeit der Ankunftszeit von Ladung und Stoßquerschnitt die größte Ankunftszeit für das Monomer.

6.1 MnTPPS

Für alle relevanten Spezies findet sich in Abbildung 6.4 eine Ankunftszeitverteilung. Auffällig ist, dass die erwartete Gauß-Form eines Peaks bei größerer Ankunftszeit verformt ist. Diese Verformung stellt ein instrumentelles Artefakt da, dessen Ausprägung durch den Ausgangstrichter mit seiner Wechsel- und Gleichspannung beeinflusst wird. Nahezu keinen Einfluss haben diese Trichterspannungen auf die Position des Maximums der Ankunftszeitverteilung.

Einen Sonderfall stellen die Spezies bei $\frac{m}{z} = 492$ dar. Durch die Auftrennung in der Driftzelle kann das zweifach geladene Monomer $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ vom vierfach geladenen Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ und vom sechsfach geladenen Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ getrennt werden. Abhängig von den Bedingungen in der Driftzelle kann bei niedriger Injektionsenergie eine Verschiebung der Intensität zum Trimer und bei hoher Injektionsenergie zum Monomer erreicht werden, vgl. Abbildung 6.3. Durch höhere Injektionsenergien wird eine Fragmentation zum Monomer begünstigt.

Tabelle 6.1: Übersicht über die Stoßquerschnitte Ω des MnTPPS.

	Ω_{theo} Projektionsnäherung [Å ²]	Ω_{exp} [Å ²]
<i>Monomere</i>		
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$	249	251 ± 5
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$	249	248 ± 5
<i>Dimere</i>		
$[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$	402	398 ± 12
$[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$	402	440 ± 13
$[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$	376 (427)	367 ± 11 (423 ± 13)
<i>Trimere</i>		
$[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$	545	564 ± 17
$[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4\text{H}]^{5-}$	544	560 ± 17
<i>Na haltige Spezies</i>		
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{2-}$	254	246 ± 5
$[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{Na}]^{5-}$	410	406 ± 12

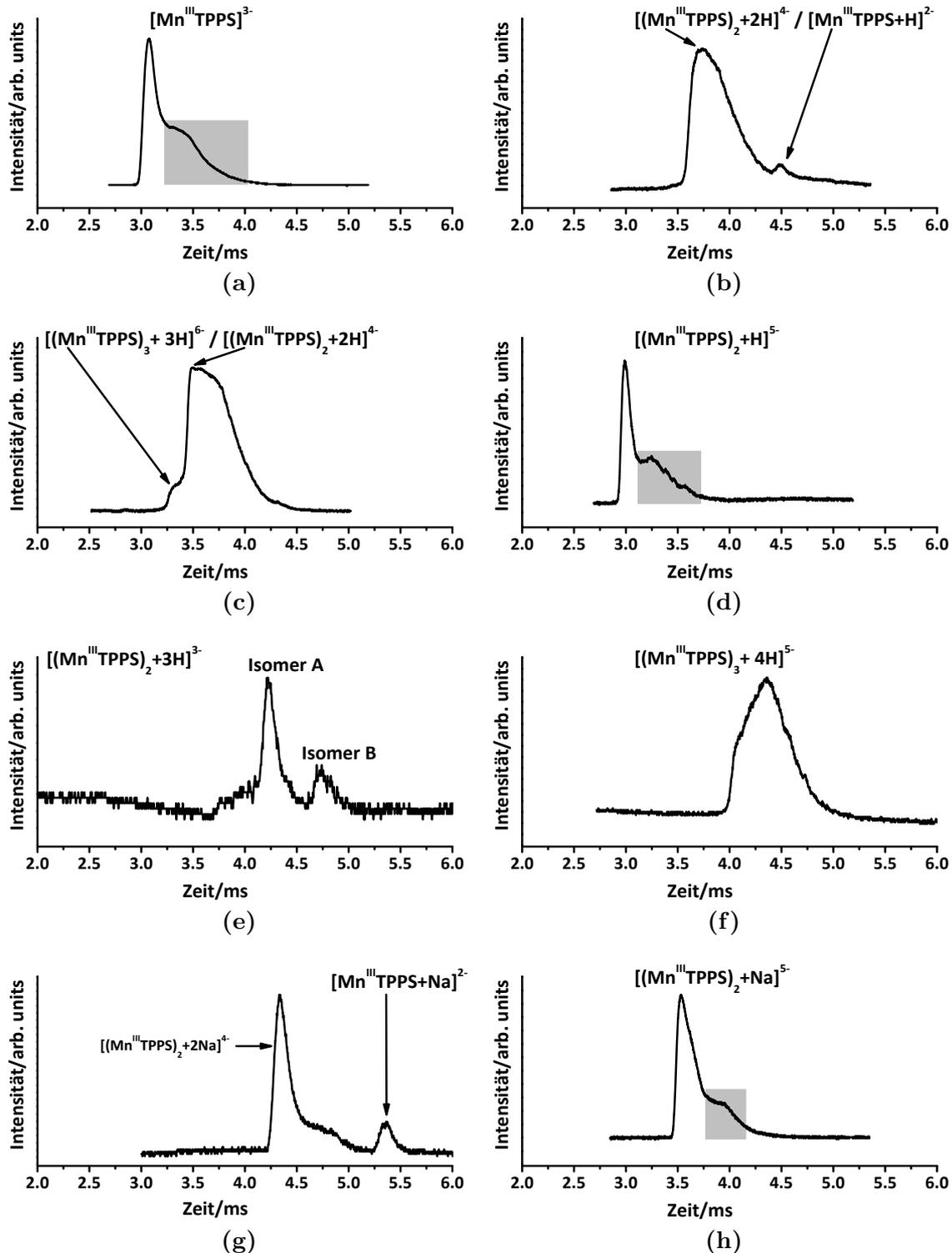


Abbildung 6.4: Ankunftszeitverteilungen von MnTPPS. Es kann mit diesen Ankunftszeitverteilungen noch keine Aussage über die Mobilität und damit über die Struktur getroffen werden (siehe Kapitel 2.1 und 4.2), da die zeitliche Position maßgeblich von dem Druck in der Driftzelle und der angelegten Spannung abhängig ist. In Ankunftszeitverteilung (a) ist die Verformung der Gauß-Verteilung gut zu erkennen und ist in dieser und allen folgenden Ankunftszeitverteilungen grau hinterlegt. Sowohl (b) als auch (c) haben das gleiche Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, jedoch ist die Auftrennung durch die Driftzelle unterschiedlich, siehe auch Abbildung 6.3.

Monomere Für die komplett deprotonierte Spezies $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ wurde ein experimenteller Stoßquerschnitt von 251 \AA^2 und für das einfach protonierte Monomer $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ ein Stoßquerschnitt von 248 \AA^2 bestimmt. Als experimenteller Fehler beträgt die Abweichung bis zu 2 %. Der theoretisch berechnete Stoßquerschnitt basiert auf Strukturen, die mit dem Programm MOPAC [93] auf Basis von PM7 optimiert wurden, und liegt in beiden Fällen bei 249 \AA^2 . Somit bleibt die Übereinstimmung von Experiment mit den theoretischen Rechnungen im Rahmen des experimentellen Fehlers. Die Differenz zwischen den beiden experimentellen Werten lässt sich ebenso wie die Abweichung zwischen Experiment und Theorie mit dem Einfluss der Polarisierbarkeit des Heliums und die dadurch möglichen ladungsinduzierten Dipol-Wechselwirkungen erklären und basiert nicht auf unterschiedlichen Geometrien.

Da die Struktur der Monomere so eindeutig ist, kann mit ihnen die Genauigkeit der Berechnungsmethoden des Stoßquerschnitts aus der Struktur überprüft werden. Untersucht werden die Projektionsnäherung, EHSS und die Trajektorie-Methode (vgl. Kapitel 2.1). In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse dargestellt. Bei der Trajektorie-Methode wurden zwei Genauigkeitsstufen berechnet. Die Methode “Traj(none)” basiert ausschließlich auf dem Integral der Helium-Ablenkungswinkel. Die anspruchsvollere Methode “Traj(calc)” verwendet neben der zusätzlichen Berücksichtigung der Partialladungen einen ladungsinduzierten Dipol-Wechselwirkungs-Term, der aus der Polarisierbarkeit des Heliums resultiert.

Die Projektionsnäherung bleibt bei den beiden Monomer-Spezies mit einer Abweichung von -1.6 % und -0.4 % zum experimentell bestimmten Wert im Rahmen des experimentellen Fehlers von 2 %. Im Gegensatz dazu weichen die anderen Methoden

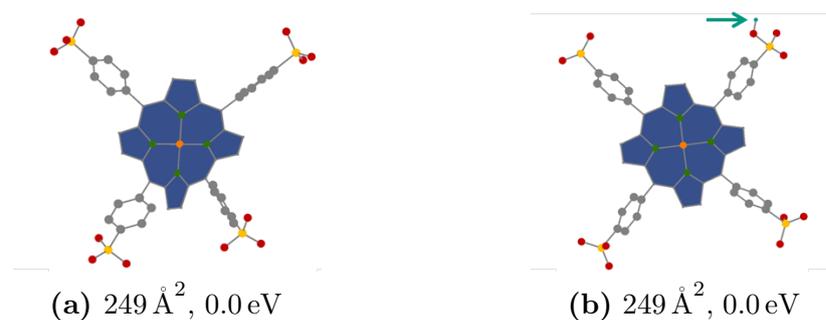


Abbildung 6.5: PM7-Strukturen des dreifach geladenen Monomers $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ ($\Omega_{exp} = (251 \pm 5) \text{ \AA}^2$) und des zweifach geladenen Monomers $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ ($\Omega_{exp} = (248 \pm 5) \text{ \AA}^2$). Die protonierte Sulfonatgruppe ist mit einem blaugrünen Pfeil markiert.

deutlich stärker mit Abweichungen von über 3.4 % ab. Somit ist die viel verwendete Projektionsnäherung die Methode der Wahl, da sie die kleinsten Abweichungen hat. Dies könnte aus der Kompensation mehrerer Fehler resultieren. Außerdem sind die Parameter von EHSS und der Trajektorie-Methode an Kationen kalibriert worden. Es ist aus diesem Grund möglich, dass beide Methoden bei Neuberechnung der Parameter für Anionen deutlich bessere Ergebnisse für die hier untersuchten anionischen Systeme liefern würden.

Tabelle 6.2: In einer Gegenüberstellung von experimentell bestimmten Werten und Ergebnissen verschiedener Berechnungsmethoden für den Stoßquerschnitt zeigt die Projektionsmethode anhand der Werte von MnTPPS die besten Ergebnisse. Dies kann eine Folge von Fehlerkompensation sein.

	Ω_{theo} Projektions- näherung		Ω_{theo} EHSS		Ω_{theo} Traj(none)		Ω_{theo} Traj(calc)		Ω_{exp}
	$[\text{Å}^2]$	$\Delta(\%)$	$[\text{Å}^2]$	$\Delta(\%)$	$[\text{Å}^2]$	$\Delta(\%)$	$[\text{Å}^2]$	$\Delta(\%)$	$[\text{Å}^2]$
<i>Monomere</i>									
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$	249	-0.8	273	8.7	260	3.4	269	7.2	251
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$	249	0.4	273	10.2	259	4.3	266	7.4	248

Dimere Der Stoßquerschnitt des komplett deprotonierten Dimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2]^{6-}$ ist nicht bestimmbar, da es das gleiche Masse-zu-Ladungs-Verhältnis wie das dreifach geladene Monomer hat und im Spektrum der Orbitrap nur in einem Verhältnis von 5:10000 im Vergleich zum Monomer vorliegt. Dies ist zu wenig für eine IMS-Messung. Das fünffach geladene Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ hat einen experimentell gefundenen Stoßquerschnitt von 398 Å^2 . Um einen theoretisch berechneten Stoßquerschnitt zu erhalten, wurden vierundzwanzig Strukturkandidaten auf dem PM7 Level optimiert. Die Strukturkandidaten weichen beispielsweise in der Orientierung der Monomereinheiten voneinander ab. Bei der Struktur mit der niedrigsten Energie sind die beiden Monomereinheiten über zwei Metall-Sulfonat-Bindungen verknüpft, das bedeutet, dass das Mangan jeweils fünffach koordiniert ist, siehe auch Abbildung 6.6a. Die Übereinstimmung des theoretisch abgeleiteten Stoßquerschnitts von 402 Å^2 mit dem experimentellen Wert ist innerhalb des experimentellen Fehlers. In dieser Struktur ist die protonierte Stelle entgegengesetzt gelegen zur verknüpfenden Metall-Sulfonat-Bindung (“trans“). Neben der Struktur mit der niedrigsten Energie gibt es weitere Isomere, siehe Abbildung 6.6, die als lokale Minima in PM7 Optimierungen berechnet wurden. Das Isomer 2 hat mit 402 Å^2 einen identischen Stoßquerschnitt wie das energetisch bevorzugte Isomer, der sich mit der beinahe

identischen Struktur erklären lässt. Ein Unterschied findet sich nur bei der protonierten Sulfonatgruppe. Der Energieunterschied zwischen den beiden Strukturen mit unterschiedlichen Protonierungspositionen beträgt 0.05 eV. Als dritte Position der Protonierung ist eine der verbrückenden Sulfonatgruppen beim Isomer 3 zu finden, wodurch sich der Stoßquerschnitt auf 404 \AA^2 vergrößert. Die relative Energie liegt im Vergleich zur Struktur mit der niedrigsten Energie bei 1.1 eV. Durch die große Ähnlichkeit der Stoßquerschnitte dieser drei Isomere kann die Protonierungsposition nicht aufgelöst werden. Bei Isomer 4 sind die beiden Monomereinheiten nur über eine Metall-Sulfonat-Bindung verknüpft. Dadurch vergrößert sich der Stoßquerschnitt auf 427 \AA^2 bei einer um 2.0 eV höheren Energie. Das Isomer 4 kann als dominante Spezies ausgeschlossen werden, die Abweichung zwischen Experiment und Theorie ist mit 6.2 % zu groß. In geringen Konzentrationen kann das Isomer 4 in der Driftzelle vorliegen bevor es in eine energetisch günstigere Struktur übergeht. Das ist neben dem dominanten Einfluss des Ausgangstrichters eine weitere mögliche Erklärung für den Tail in der Ankunftszeitverteilung, vgl. Abbildung 6.4d. Einen deutlich

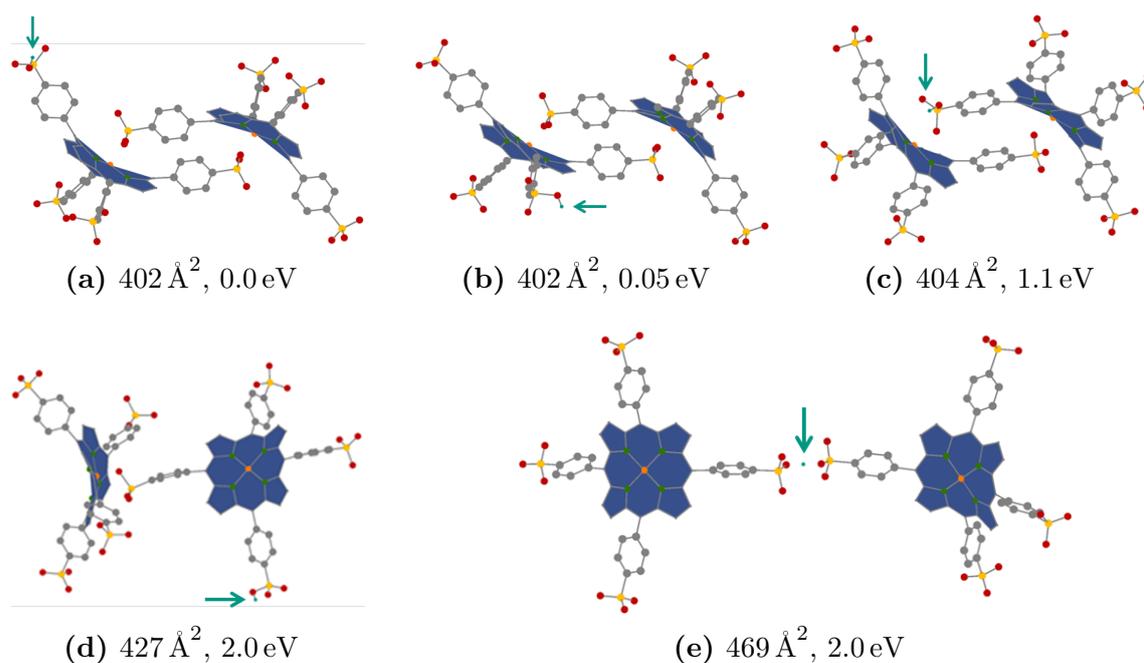


Abbildung 6.6: Die ersten drei isomeren Strukturen des $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ unterscheiden sich in der Protonierungsposition. In (a) ist diese “trans“ zur Metall-Sulfonat-Bindung, in (b) “cis“ und in (c) liegt diese an einer der verbrückenden Sulfonatgruppe. Die Strukturen können sich auch im Bindungsmotiv unterscheiden. In (d) ist das Dimer nur über eine Metall-Sulfonat-Bindung verknüpft, wohingegen in (e) eine Wasserstoff-Brücken-Bindung zwischen zwei Sulfonatgruppen gebildet wird. Der zugehörige experimentell bestimmte Stoßquerschnitt beträgt $\Omega_{exp} = (398 \pm 12) \text{ \AA}^2$.

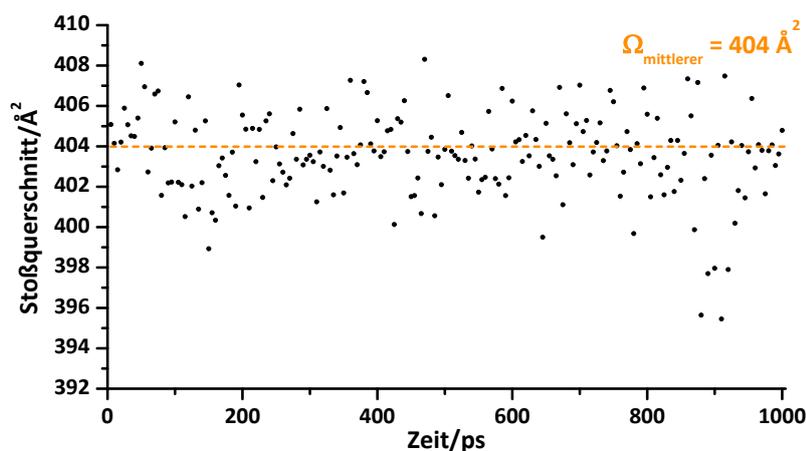


Abbildung 6.7: Moleküldynamik-Simulation für das Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$. Über einen Gesamtzeitraum von 1 ns wird alle 5 ps eine Aufnahme gemacht. Zwischen zwei Aufnahmen wird das Molekül innerhalb von 1 ps von 300 K auf 600 K erhitzt, für 3 ps bei 600 K gehalten und anschließend wieder auf 300 K abgekühlt.

größeren Stoßquerschnitt hat das Isomer 5 aufgrund der Verknüpfung über eine Wasserstoff-Bindung zwischen zwei Sulfonatgruppen. Jedoch kann dieses Isomer mit einer Abweichung von 17 % bei einem Stoßquerschnitt von 469 \AA^2 und einer Energiedifferenz von 2.0 eV ausgeschlossen werden.

Mit der energetisch günstigsten Struktur wurde eine Moleküldynamik-Simulation auf Basis des Kraftfelds AMBER94 mit einer Gesamtdauer von 1 ns aufgenommen, wobei alle 5 ps eine Momentaufnahme gemacht wurde, siehe Abbildung 6.7. Zwischen zwei Momentaufnahmen wurde das Molekül innerhalb von 1 ps von 300 K für 3 ps auf 600 K erhitzt und anschließend wieder auf 300 K abgekühlt, um einen schnelleren Eindruck des Langzeitverhaltens zu erhalten. Vorab wurde die Struktur mittels Kraftfeld optimiert, wodurch ein Stoßquerschnitt von 405 \AA^2 berechnet wurde. Im Vergleich zum experimentell bestimmten Wert von 398 \AA^2 und dem mit PM7 berechneten Ergebnis von 402 \AA^2 ist dieser Wert konsistent. Die Simulation ergab einen durchschnittlichen Stoßquerschnitt von 404 \AA^2 .

Das Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ hat eine sehr breite Ankunftszeitverteilung (vgl. Abbildung 6.8), mit der für das Maximum ein experimenteller Stoßquerschnitt von 440 \AA^2 bestimmt wurde. Dieser Wert ist mehr als 9 % größer als der Stoßquerschnitt des energetisch günstigsten Strukturkandidaten der theoretischen Rechnungen von 402 \AA^2 und ist somit außerhalb des experimentellen Fehlers, wozu die sehr breite Ankunftszeitverteilung entscheidend beiträgt. Weitere Strukturen liegen ebenfalls mit einem Stoßquerschnitt von $(402 \pm 2) \text{ \AA}^2$ bei relativen Energien bis zu 8 eV nicht in Reichweite des experimentell bestimmten Wertes. Da keine Übereinstimmung

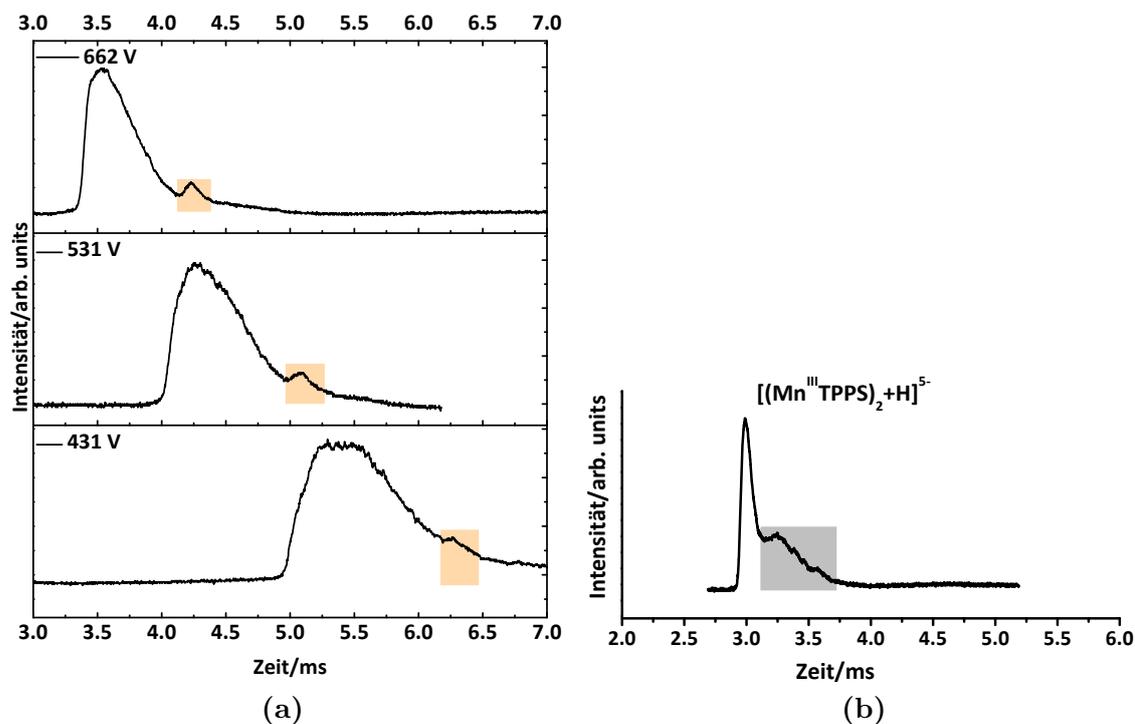


Abbildung 6.8: Die Maxima der Ankunftszeitverteilungen verschieben sich bei fallender Driftzellspannung wie in Abbildung (a) zu sehen ist. Dabei wird der Druck konstant gehalten. Es ist eine deutliche Verbreiterung des ersten Peaks zu erkennen, der dem Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ zugeordnet wird. Als Grund kommt eine teilweise Dissoziation des vierfach geladenen Dimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ in zwei zweifach geladene Monomere $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ in Frage, die mit der Driftdauer bei kleineren Driftzellspannungen zunimmt. Außerdem wird das Verhältnis der Maximums-Intensität des Dimers zu der des Monomers mit fallender Driftzellspannung kleiner, was ebenso für eine teilweise Dissoziation des Dimers spricht. Zur besseren Identifikation ist das zugehörige Monomer $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ in orange hinterlegt. Als Vergleich ist in (b) die Ankunftszeitverteilung des fünffach geladenen Dimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ zu sehen, die ein instrumentelles Artefakt (grau) an der abfallenden hinteren Flanke zeigt.

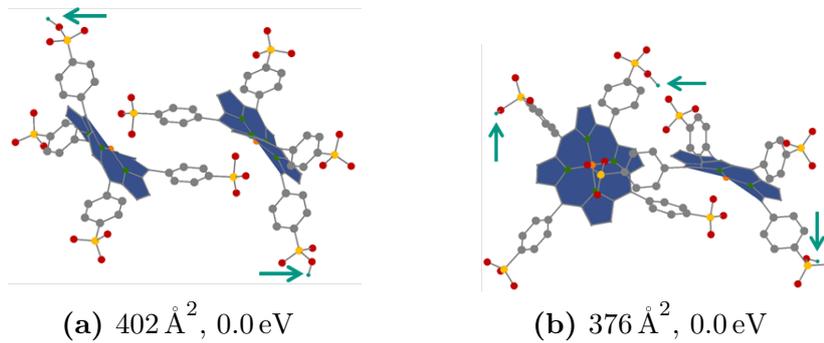


Abbildung 6.9: Strukturen des vier- (a, $\Omega_{exp} = (440 \pm 13) \text{ \AA}^2$) und dreifach (b, $\Omega_{exp} = (367 \pm 11) \text{ \AA}^2$) geladenen Dimers von MnTPPS. Gut zu erkennen ist die zusätzliche Wasserstoff-Bindung beim dreifach geladenen Dimer, die zu einer Stoßquerschnitt-Verkleinerung führt.

zwischen dem experimentellen Wert für den Stoßquerschnitt und den theoretisch berechneten besteht, kann auch keine Struktur zugeordnet werden. In Abbildung 6.8a zeigen die Ankunftszeitverteilungen dieses Dimers bei verschiedenen Driftzellspannungen eine relativ breite Verteilung. Insbesondere ist diese Verbreiterung nicht auf das instrumentelle Artefakt zurückzuführen, wie ein Vergleich mit dem fünffach geladenen Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ in Abbildung 6.8b zeigt. Beim fünffach geladenen Dimer fällt die Ankunftszeitverteilung steiler ab und ist aufgrund des instrumentellen Artefakts erst im unteren Drittel der Intensität verbreitert. Dagegen ist das vierfach geladene Dimer schon am Peakmaximum verbreitert. Als mögliche Erklärung kommt eine Dissoziation des Dimers in der Driftzelle in zwei Monomere in Frage. Da das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis des entstehenden zweifach geladenen Monomers identisch ist mit dem des vierfach geladenen Dimers, ist eine Unterscheidung mit dem nachgelagerten Quadrupol nicht möglich.

Als dritte Dimer-Spezies wurde $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ mit einem experimentell bestimmten Stoßquerschnitt von 367 \AA^2 für den ersten Peak (Isomer A) untersucht. Der Fehler des experimentellen Wertes liegt mit 3 % aufgrund eines größeren zufälligen Fehlers höher als für die anderen Dimere. Im Vergleich zum energetisch günstigsten Stoßquerschnitt aus theoretischen Berechnungen von 376 \AA^2 weicht dieser Wert um 2.4 % ab, stellt jedoch im Vergleich zu anderen Strukturen (380 \AA^2 bei 0.55 eV bzw. 402 \AA^2 bei 0.91 eV) sowohl energetisch als auch strukturell das beste Ergebnis dar. Auffallend ist der deutlich kleinere Stoßquerschnitt, der an der Ausbildung einer weiteren H-Brückenbindung im Vergleich zu den anderen Dimeren des MnTPPS liegt, vgl. Abbildung 6.9b. Außerdem wurde für den zweiten Peak (Isomer B) ein Stoßquerschnitt bestimmt. Mit einem Wert von 423 \AA^2 weist dieser einen noch größeren experimentellen Fehler von 6 % auf. Eine Zuordnung einer Struktur ist bei so einem

großen Fehler nicht möglich. In Frage kommen mehrere Strukturen beispielsweise mit einem Stoßquerschnitt von 427 \AA^2 oder auch mit einem Stoßquerschnitt von 401 \AA^2 .

Trimere Die Bestimmung von Stoßquerschnitten der Trimere weist eine experimentelle Abweichung von 3 % auf. Für das Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3 \text{H}]^{6-}$ wurde ein Stoßquerschnitt von 565 \AA^2 und für das Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4 \text{H}]^{5-}$ ein Stoßquerschnitt von 560 \AA^2 bestimmt. Die auf PM7 Basis berechneten Strukturen mit der niedrigsten Energie liegen mit 545 \AA^2 und 544 \AA^2 innerhalb der Fehlergrenzen. Abbildungen der Strukturen sind in Abbildung 6.10a bzw. 6.10e zu finden. Da die Stoßquerschnitte eine große Ähnlichkeit aufweisen und dies eine weitgehend identische Struktur bedingt, wird nur das Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3 \text{H}]^{6-}$ im folgenden Abschnitt diskutiert. Wie bei den Dimeren erfolgt die Verknüpfung der Monomereinheiten bei der energetisch bevorzugten Struktur über Metall-Sulfonat-Bindungen, sodass das Metallatom im mittleren Porphyrinring sechsfach koordiniert ist. Als Konsequenz sind die drei Porphyrinringe verdreht zueinander gestapelt (siehe Abbildung 6.10a). Die Protonierungsposition kann nicht aufgelöst werden, da einige sehr ähnliche Strukturen gefunden wurden, die sich in ihrer Energie nur um wenige Zehntel eV unterscheiden und alle Stoßquerschnitte zwischen 540 \AA^2 bis 550 \AA^2 haben. Einer dieser Strukturkandidaten enthält beispielsweise ein sechsfach koordiniertes Metallatom in einem der äußeren Porphyrinringe, was zu einem 10 % kleineren Stoßquerschnitt von 510 \AA^2 mit einer Energiedifferenz von 2.0 eV führen würde, vgl. Abbildung 6.10b. Dieses Isomer kann somit ausgeschlossen werden. Außerdem ist eine offenere Struktur denkbar, bei der anstatt der vier Metall-Sulfonat-Bindungen nur zwei Bindungen bestehen (Abbildung 6.10c). Der Stoßquerschnitt dieses Isomers liegt mit einem Wert von 545 \AA^2 nur 2 % über dem der energetisch günstigsten Struktur, jedoch ist die benötigte Energie für das Brechen der zwei Bindungen mit 3 eV so hoch, dass nicht von einer Existenz in großen Mengen ausgegangen werden kann. Aus entropischen Gründen ist das Vorliegen von teilweise offenen Strukturen denkbar und bietet eine Erklärungsmöglichkeit für den experimentell gefundenen Stoßquerschnitt, der etwas größer ist als die energetisch günstigste Struktur. Eine offenere Struktur ist analog zum Isomer 4 des fünffach geladenen Dimers ausschließlich über eine Wasserstoff-Bindung an den Sulfonatgruppen gebunden, siehe Abbildung 6.10d. Diese Struktur wurde auf dem AMBER94 Level optimiert, da die PM7 Rechnungen nicht konvergiert sind. Der Stoßquerschnitt ist mit 661 \AA^2 21 % über dem experimentellen Wert und deshalb kann diese Struktur ausgeschlossen werden.

Für das $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3 \text{H}]^{6-}$ wurde ebenfalls eine Moleküldynamik-Simulation mit einer Gesamtdauer von 2 ns durchgeführt. Dabei liegt der mittlere Stoßquerschnitt bei 539 \AA^2 , Abbildung 6.11. Im direkten Vergleich mit der Strukturoptimierung

durch das Kraftfeld AMBER94, die einen resultierenden Stoßquerschnitt von 557 \AA^2 aufweist, liefert die Moleküldynamik-Simulation eine Abweichung von 20 \AA^2 . Diese Differenz entspricht der Differenz zur PM7 Rechnung und wird mit einer Abweichung von 26 \AA^2 zum experimentell bestimmten Wert von 565 \AA^2 noch übertroffen. Da

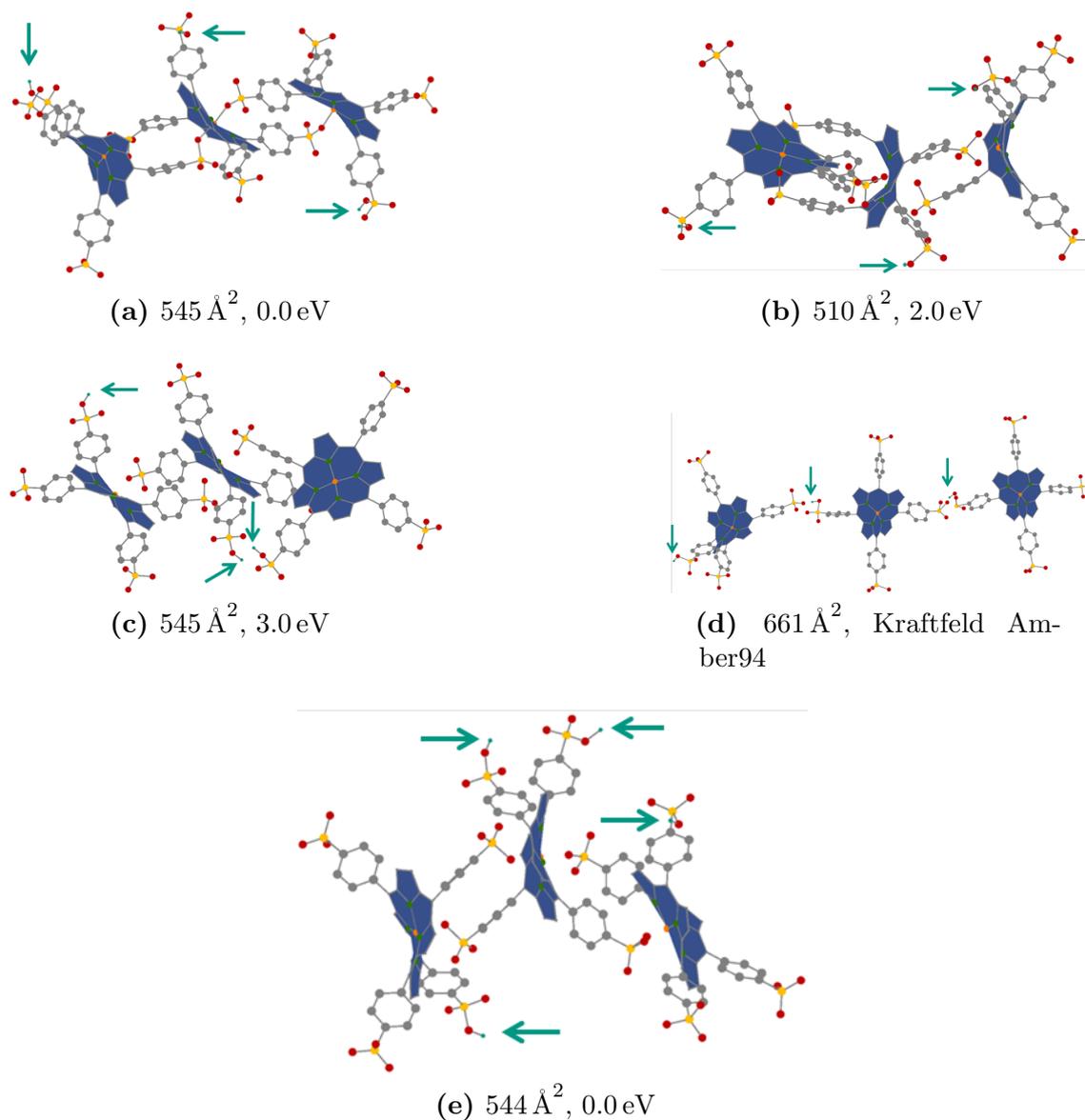


Abbildung 6.10: In (a) bis (d) sind die Isomere des $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ zu sehen, wobei der experimentelle Wert bei $(564 \pm 17) \text{ \AA}^2$ liegt. In (e) ist die energetisch bevorzugte Struktur von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4\text{H}]^{5-}$ aufgezeichnet ($\Omega_{exp} = (560 \pm 17) \text{ \AA}^2$).

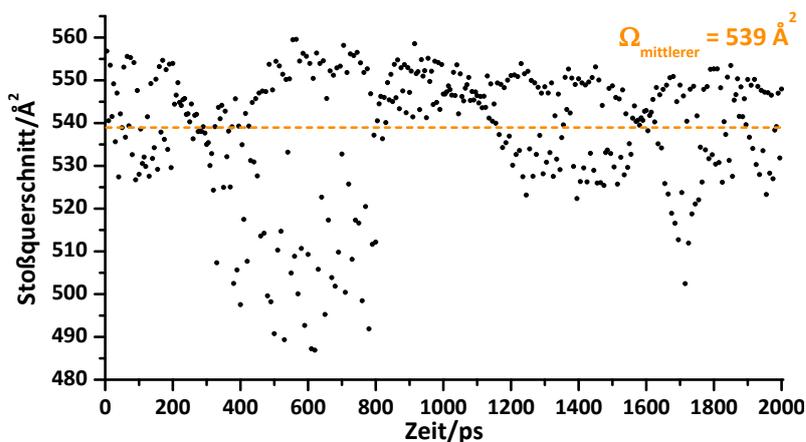


Abbildung 6.11: Moleküldynamik-Simulation für das Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$. Über einen Gesamtzeitraum von 2 ns wird alle 5 ps eine Aufnahme gemacht. Zwischen zwei Aufnahmen wird das Molekül innerhalb von 1 ps von 300 K auf 600 K erhitzt, für 3 ps bei 600 K gehalten und anschließend wieder auf 300 K abgekühlt.

sowohl der experimentelle Fehler für $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ mit 17 \AA^2 als auch der Fehler der Moleküldynamik-Simulation betrachtet werden müssen, ist kein großer Temperatureffekt zu erkennen.

Mn + Na Durch die Zugabe von Natronlauge (NaOH) wurde der Einfluss von Natrium als Gegenion bestimmt. Bei den beiden MnTTPS Spezies $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{2-}$ und $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{Na}]^{5-}$ wurde ein Wasserstoffatom durch ein Natriumatom ausgetauscht, was keine nennenswerten Einflüsse auf die experimentell bestimmten Stoßquerschnitte hat. Das Monomer liegt bei 246 \AA^2 und das Dimer bei 406 \AA^2 im Vergleich zu 254 \AA^2 und 410 \AA^2 , die aus PM7 berechneten Strukturen abgeleitet wurden. Für das Monomer ist der Unterschied von 3.2 % zwischen experimentell und theoretisch bestimmten Stoßquerschnitt klein aber durchaus signifikant. Die Abweichung zu den protonierten Spezies ist mit -2.1 % und 2.2 % bei den experimentellen Werten und bei den theoretischen mit 2.8 % und 2.0 % vernachlässigbar klein. Die hierbei abgeleiteten Strukturmodelle entsprechen den Strukturen der protonierten Spezies.

6.2 FeTPPS

Das Verhalten der eisenhaltigen Porphyrine ist meist analog dem der manganhaltigen. In der Übersicht über die verschiedenen Ankunftszeitverteilungen (Abbildung 6.12) hat die Ankunftszeitverteilung in Abbildung 6.12b bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 492 mehr Features als die Ankunftszeitverteilung beim manganhaltigen Porphyrin. Dadurch ist eine eindeutige Zuordnung der gefundenen Signale zu möglichen Strukturen erschwert. Beim FeTPPS kommt noch eine weitere Facette hinzu. Wie mit Abbildung 5.3 in Kapitel 5.1 ausführlich erläutert wird, entsteht unter den herrschenden ESI-Bedingungen an der verwendeten Apparatur auch zweiwertiges Eisen. Folglich ist die Auswahl an Strukturkandidaten für FeTPPS größer als für MnTPPS.

Tabelle 6.3: Übersicht über die Stoßquerschnitte Ω des FeTPPS.

	Ω_{theo} Projektionsnäherung [Å ²]	Ω_{exp} [Å ²]
<i>Monomere</i>		
[Fe ^{III} TPPS] ³⁻	249	255 ± 5
[Fe ^{III} TPPS + H] ²⁻	249	253 ± 5
<i>Dimere</i>		
[(Fe ^{III} TPPS) ₂ + H] ⁵⁻	402	402 ± 12
[(Fe ^{II/III} TPPS) ₂ + 2 H] ⁵⁻	401	402 ± 12
[(Fe ^{II} TPPS) ₂ + 3 H] ⁵⁻	401	402 ± 12
[(Fe ^{III} TPPS) ₂ + 2 H] ⁴⁻	378	351 ± 11 - 406 ± 12
[(Fe ^{II/III} TPPS) ₂ + 3 H] ⁴⁻	380	351 ± 11 - 406 ± 12
[(Fe ^{II} TPPS) ₂ + 4 H] ⁴⁻	332	351 ± 11 - 406 ± 12
[(Fe ^{III} TPPS) ₂ + 3 H] ³⁻	377 (397)	352 ± 11 (399 ± 12)
[(Fe ^{II/III} TPPS) ₂ + 4 H] ³⁻	377/330	352 ± 11
[(Fe ^{II} TPPS) ₂ + 5 H] ³⁻	332	352 ± 11
<i>Trimere</i>		
[(Fe ^{III} TPPS) ₃ + 3 H] ⁶⁻	550	567 ± 17
[Fe ^{III} TPPS] ₃ + 4 H] ⁵⁻	545	574 ± 17

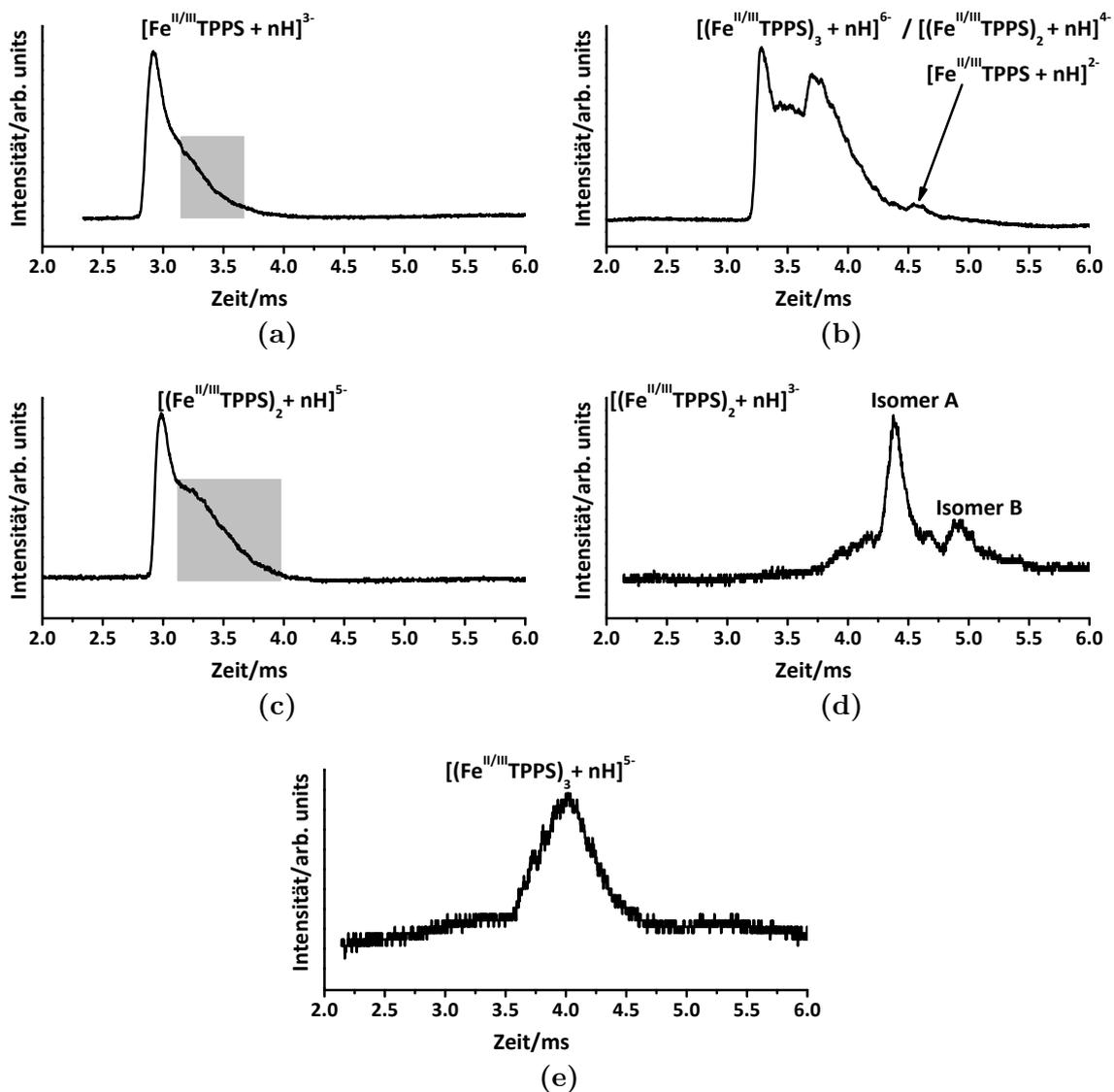


Abbildung 6.12: Ankunftszeitverteilungen der verschiedenen Spezies von FeTPPS. In Abbildung (b) ist eine Zuordnung des Dimers und Trimers zur Ankunftszeit nicht ohne weiteres möglich. Auch hier sind die Verformungen aufgrund eines instrumentellen Artefakts grau hinterlegt.

Monomere Für die beiden Monomere $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ liegt der experimentell bestimmte Stoßquerschnitt bei 255 \AA^2 bzw. 253 \AA^2 . Mittels PM7 Rechnungen wurden Strukturkandidaten mit einem Stoßquerschnitt von 249 \AA^2 für beide Monomere erhalten, die innerhalb des experimentellen Fehlers liegen. Die Strukturen sind weitgehend mit denen der Mangan-Monomere identisch, siehe Abbildungen 6.13a/6.13b.

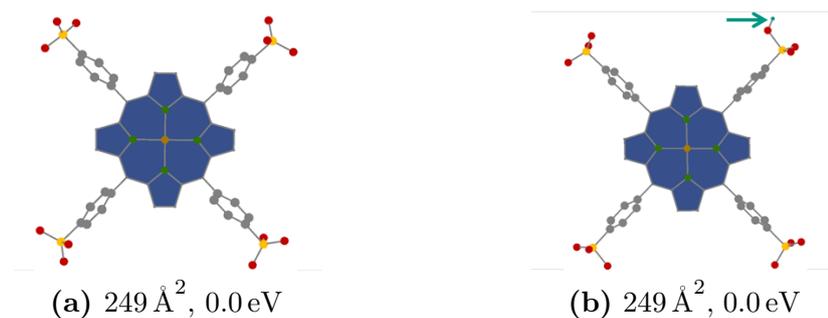


Abbildung 6.13: In (a) ist das dreifach geladene Monomer $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ ($\Omega_{exp} = (255 \pm 5) \text{ \AA}^2$) und in (b) das zweifach geladene Monomer $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ ($\Omega_{exp} = (253 \pm 5) \text{ \AA}^2$) zu sehen.

Dimere Wie schon beim $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2]^{6-}$ ist auch das komplett deprotonierte sechsfach geladene Dimer $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2]^{6-}$ in nicht ausreichender Intensität vorhanden, was das Orbitrap-Spektrum bestätigt. Für das Dimer $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ wurden bei einem experimentell bestimmten Stoßquerschnitt von 402 \AA^2 und einem theoretisch berechneten Stoßquerschnitt von 402 \AA^2 für die Struktur mit der niedrigsten Energie ebenso wie für $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ mehrere Strukturkandidaten berechnet. Die theoretisch gefundenen Struktur motive entsprechen denen der Mangan-Dimere, weshalb an dieser Stelle auf eine Diskussion verzichtet wird, jedoch kann auch das reduzierte $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{5-}$ mit einem theoretischen Stoßquerschnitt von 401 \AA^2 ebenso wie das gemischte Dimer $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{5-}$, dessen energetisch bevorzugte Stoßquerschnitt ebenfalls 401 \AA^2 beträgt, zusätzlich vorliegen (Abbildungen 6.14a bis 6.14c). Als Strukturmotiv weisen alle drei Strukturen eine Verknüpfung der beiden Porphyrinringe über zwei Metall-Sulfonat-Bindungen auf.

Für $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{4-}$ ($n = 2, 3, 4$) ist eine Bestimmung des experimentellen Stoßquerschnitts direkt aus den Daten aufgrund der breiten Ankunftszeitverteilung schwierig. Im vorderen Bereich der Ankunftszeit ist ein Peak deutlich zu erkennen. Deshalb konnte dafür ein Stoßquerschnitt von 351 \AA^2 bestimmt werden. Auch im

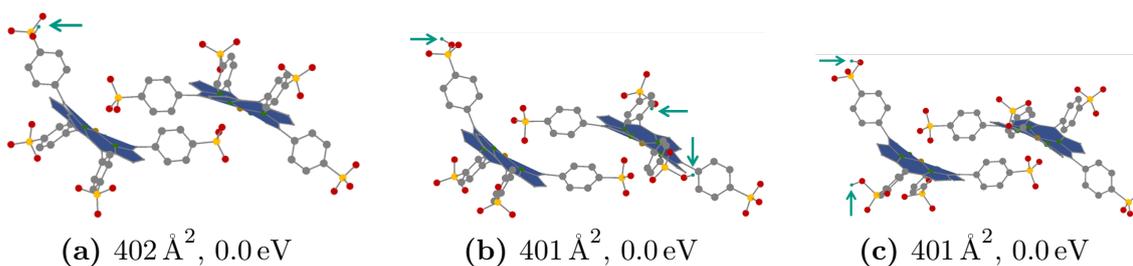


Abbildung 6.14: Die Strukturmodelle des FeTPPS sind weitgehend identisch mit denen des MnTPPS. Zusätzlich gibt es Strukturen mit zweiwertigen Eisen. Für die fünffach geladenen Dimere $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ ($n = 1, 2, 3$) ist in (a) die Spezies mit dreiwertigem Eisen gezeigt, in (b) ist nur zweiwertiges Eisen enthalten, wohingegen (c) sowohl zwei- als auch dreiwertiges Eisen zu finden ist. Alle Strukturen weisen große Ähnlichkeiten auf bis auf die Anzahl der Protonierungsstellen. Der experimentelle Stoßquerschnitt liegt bei $(402 \pm 12) \text{ \AA}^2$.

hinteren Bereich ist für das Maximum ein Stoßquerschnitt bestimmt worden. Dieser liegt bei 406 \AA^2 . In Abbildung 6.15 ist in der Ankunftszeitverteilung zu erkennen, dass alle Stoßquerschnitte zwischen diesen beiden Grenzwerten auftreten können und somit eine exakte Zuordnung eines Strukturkandidaten nicht möglich ist. Zur Illustration wurden in die Abbildung zwei mögliche Ankunftszeitverteilungen einer definierten Spezies eingezeichnet. Mit Hilfe der PM7 Rechnungen konnten für $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ unter anderem Strukturkandidaten mit einem Stoßquerschnitt von 378 \AA^2 (0.0 eV , Abbildung 6.16a) und 399 \AA^2 (0.4 eV , Abbildung 6.16b) berechnet werden, die aufgrund der breiten Ankunftszeitverteilung beide vorliegen können. Ein Isomer, dessen Stoßquerschnitt für den ersten Peak in Frage kommt, ist in Abbildung 6.16c mit einem Stoßquerschnitt von 346 \AA^2 gezeigt. Die relative Energie ist mit 0.8 eV jedoch so groß, dass dieser Strukturkandidat nicht dominant vorliegen kann.

Da auch zweiwertiges Eisen als Zentralatom vorliegen kann, wie anhand eines Massenspektrums in Abbildung 5.3 bereits eingehend erläutert wurde, kann auch $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{4-}$ vorliegen. Die energetisch günstigste Struktur dieses Dimers hat einen Stoßquerschnitt von 332 \AA^2 (0.0 eV , Abbildung 6.16d). Dieser weicht mehr als 5 % vom experimentell bestimmten Wert ab. Alle weiteren Strukturkandidaten mit einer relativen Energie von 1 eV kommen nicht als dominante Strukturen in Frage. Jedoch ist es denkbar, dass die energetisch günstigste Struktur in der Driftzelle in eine offenere Struktur übergeht bevor sie wieder die energetisch günstigste Struktur einnimmt, sodass ein größerer Stoßquerschnitt für $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{4-}$ bestimmt wurde. Dies ist aufgrund thermischer Anregung möglich, da für die Berechnung der Strukturkandidaten eine Temperatur von 0 K angenommen wird und in der Driftzelle Raumtemperatur herrscht.

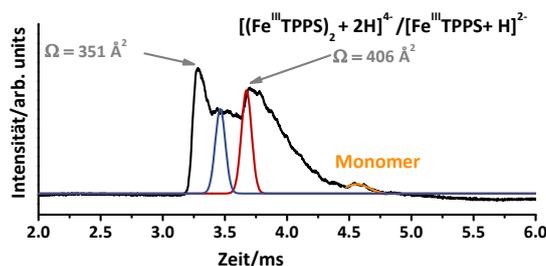


Abbildung 6.15: In der Ankunftszeitverteilung des FeTPPS mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 492 ist das Monomer in Orange gekennzeichnet. In Rot und Blau sind zur Visualisierung näherungsweise simulierte Ankunftszeitverteilungen von Strukturen mit einem Stoßquerschnitt von 380 \AA^2 und 399 \AA^2 eingezeichnet. Damit lässt sich nachvollziehen, dass mehrere Strukturtypen vorliegen. Eine eindeutige Zuordnung ist hingegen nicht möglich.

Auch bei den Strukturkandidaten mit gemischter Oxidationszahl $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{4-}$ gibt es zwei Strukturkandidaten, die innerhalb der verbreiterten Ankunftszeitverteilung vorliegen können. Im späteren Teil der Ankunftszeit kann ein Isomer mit einem Stoßquerschnitt von 397 \AA^2 (0.0 eV, Abbildung 6.16e) auftreten. Im mittleren Bereich der Ankunftszeitverteilung kann auch das Isomer aus Abbildung 6.16f (380 \AA^2 , 0.2 eV) vorkommen.

Etwas übersichtlicher gestaltet sich der Fall für den ersten Peak (Isomer A) des dreifach geladenen Dimers $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ ($n = 3, 4, 5$). Bei einem experimentell bestimmten Stoßquerschnitt von 352 \AA^2 wurden fünf Strukturen für das $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ als lokale Minima gefunden. Die PM7 Rechnungen ergaben eine maximale relative Energie von 0.45 eV. Dabei lag für alle Strukturkandidaten der Stoßquerschnitt um 377 \AA^2 , was dem Stoßquerschnitt der energetisch bevorzugten Struktur entspricht. Das Bindungsmotiv entspricht dem der Mangan-Dimere. Folglich sind die beiden Porphyrineinheiten über zwei Metall-Sulfonat-Bindungen verknüpft. Alle weiteren berechneten Strukturen dieser Spezies haben einen größeren Stoßquerschnitt. Für die reduzierte Spezies $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{H}]^{3-}$ liegt der Stoßquerschnitt der energetisch günstigsten Struktur bei 332 \AA^2 , siehe Abbildung 6.17a. Außerdem gibt es unter den berechneten Strukturen ein weiteres Isomer, das mit einer relativen Energie von 0.6 eV in Frage kommt und einen Stoßquerschnitt von 377 \AA^2 hat, vgl. Abbildung 6.17b. Als drittes Dimer kommt ein Molekül mit gemischten Oxidationsstufen in Frage: $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{3-}$. Die energetisch bevorzugte Struktur hat einen Stoßquerschnitt von 332 \AA^2 und alle weiteren berechneten Strukturen können aufgrund einer relativen Energie von mindestens 1 eV ausgeschlossen werden. Somit kann keine der berechneten Strukturen dem experimentell bestimmten Stoßquerschnitt direkt zugeordnet werden, da alle Strukturen eine Abweichung von ungefähr 7 % zum experimentellen Wert zeigen.

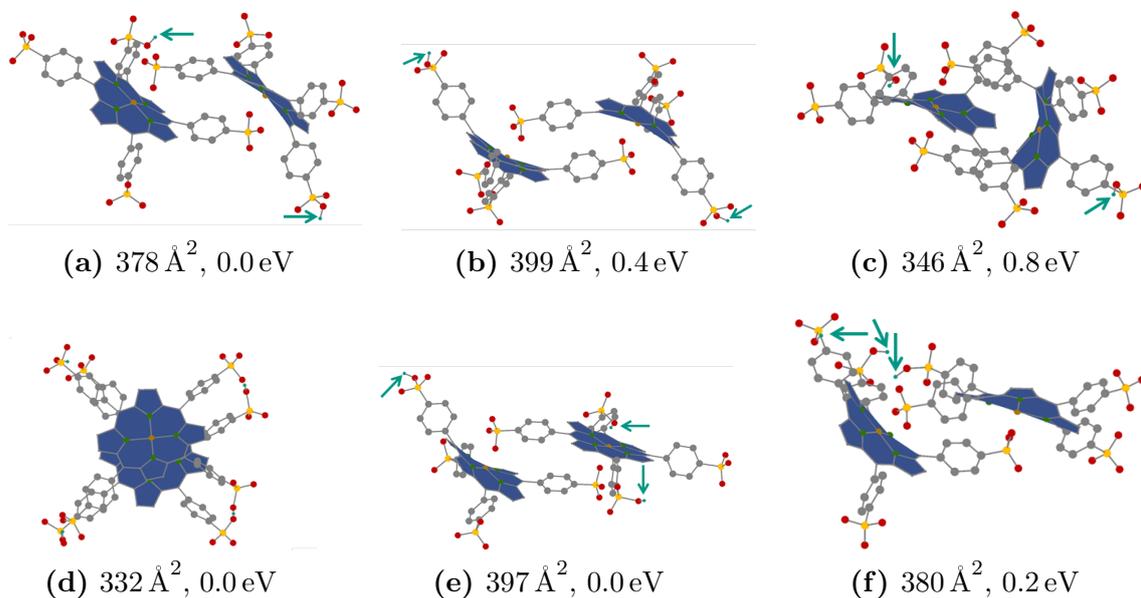


Abbildung 6.16: Strukturen für $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{4-}$ ($n = 2, 3, 4$) mit einem experimentellen Stoßquerschnitt von $(351 \pm 11) \text{ \AA}^2$ bis $(406 \pm 12) \text{ \AA}^2$.

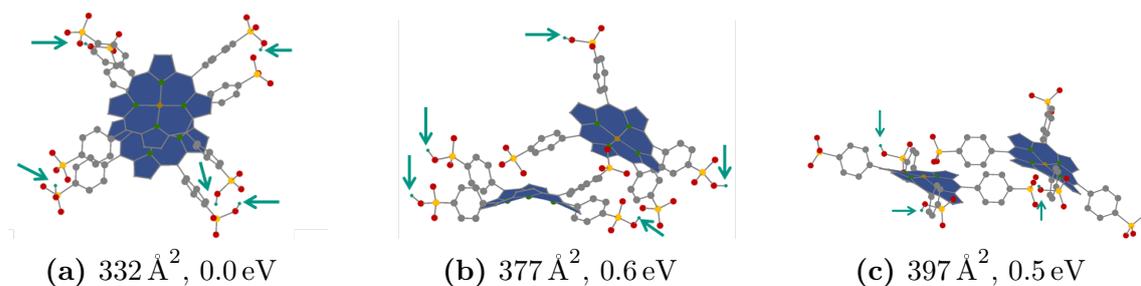


Abbildung 6.17: Der experimentell bestimmte Stoßquerschnitt des Isomers A ($\Omega_{exp} = (352 \pm 11) \text{ \AA}^2$) von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ ($n = 3, 4, 5$) lässt sich mit den theoretisch bestimmten Strukturkandidaten über eine Umlagerung zwischen den Strukturen des $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{H}]^{3-}$ in (a) und (b) erklären. In (c) ist eine Struktur von $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ zu sehen, die für den experimentell bestimmten Stoßquerschnitt des Isomers B ($\Omega_{exp} = (399 \pm 12) \text{ \AA}^2$) in Frage kommt.

Ausgehend von den Strukturen von $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{H}]^{3-}$ ist die Umlagerung zwischen den Isomeren mit einem Stoßquerschnitt von 377 \AA^2 bzw. von 332 \AA^2 eine mögliche Erklärung für den experimentell ermittelten Stoßquerschnitt von 352 \AA^2 . Daraus folgend enthält der erste Peak mutmaßlich mindestens ein zweiwertiges Eisen als Zentralatom. Auf eine ausführliche Strukturzuordnung für den zweiten Peak (Isomer B) wird aufgrund eines experimentellen Fehlers von 13 % verzichtet, der sich hauptsächlich aus wenigen Messwerten in Kombination mit einer großen Standardabweichungen zusammensetzt. Der Wert für den experimentell bestimmten Stoßquerschnitt beträgt 399 \AA^2 und kann unter anderem der theoretisch berechneten Struktur von $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ mit einem Stoßquerschnitt von 397 \AA^2 mit einer relativen Energie von 0.47 eV zugeordnet werden, Abbildung 6.17c. Trotzdem stellt diese Struktur bei weitem die beste Zuordnung dar, sodass für Isomer B dreiwertiges Eisen als Zentralatom angenommen wird. Dies ist möglich, da die relative Energie des $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{3-}$ für diesen Stoßquerschnitt größer als 1 eV ist und für $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{H}]^{3-}$ die relative Energie bei allen Stoßquerschnitten über 380 \AA^2 mehr als 1 eV beträgt.

Trimere Die Trimere weisen einen experimentell bestimmten Stoßquerschnitt von 567 \AA^2 für $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ und 574 \AA^2 für $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4\text{H}]^{5-}$ auf. Die theoretisch berechneten Stoßquerschnitte basieren auf den gleichen Strukturen, wie bei den Mangan-Trimeren und betragen 550 \AA^2 und 545 \AA^2 , siehe auch Abbildungen 6.18a und 6.18b.

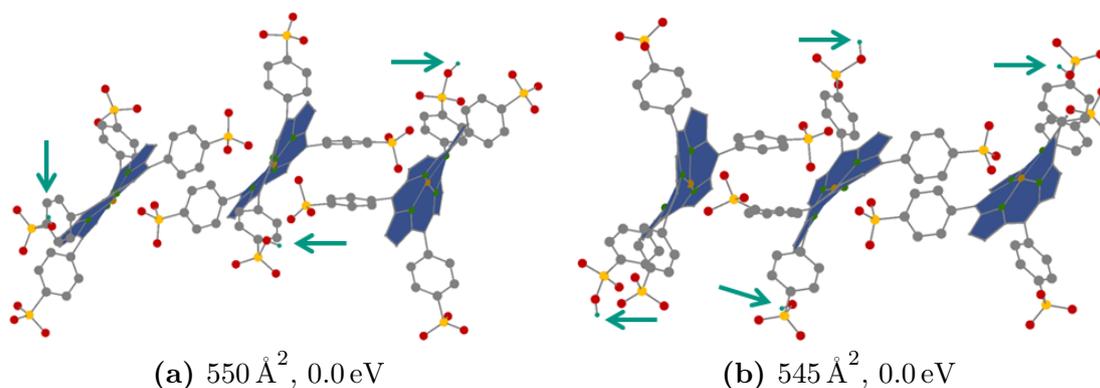


Abbildung 6.18: In (a) ist die Struktur von $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ ($\Omega_{exp} = (567 \pm 17)\text{ \AA}^2$) und in (b) die Struktur von $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4\text{H}]^{5-}$ ($\Omega_{exp} = (574 \pm 17)\text{ \AA}^2$) gezeigt.

6.3 CuTPPS

Das Porphyrinsystem mit dem zweiwertigen Kupfer als Zentralatom liegt ausschließlich mit Natrium als Gegenion vor, da das verwendete CuTPPS als Natriumsalz eingesetzt wird. Der Ersatz von Protonen durch Natrium-Atome hat keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur, wie bereits am Manganporphyrin mit dem Zusatz von Natronlauge gezeigt werden konnte. In Abbildung 6.19 ist eine Übersicht über alle Ankunftszeitverteilungen der Cu-Spezies zu finden. Scharfe Ankunftszeitverteilungen haben die beiden Monomer-Spezies $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$, sowie das fünffach geladene Dimer. Der Tail ist in diesen Ankunftszeitverteilungen aufgrund der hohen Signalintensität nur schwach ausgeprägt. Schwierig in der Zuordnung von Strukturkandidaten ist die Ankunftszeitverteilung des Gemisches aus $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2 \text{Na}]^{2-}$, die viele Features zeigt.

Tabelle 6.4: Übersicht über die Stoßquerschnitte Ω des CuTPPS.

	Ω_{theo} Projektionsnäherung [Å ²]	Ω_{exp} [Å ²]
<i>Monomere</i>		
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$	249	256 ± 5
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$	250	245 ± 5
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2 \text{Na}]^{2-}$	255	245 ± 5
<i>Dimere</i>		
$[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$	476	477 ± 14
$[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$	341	364 ± 11
$[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$	332 (365)	331 ± 10 (369 ± 11)

Monomere Die drei Monomere $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2 \text{Na}]^{2-}$ haben experimentell bestimmte Stoßquerschnitte von 256 \AA^2 , 245 \AA^2 und 245 \AA^2 . Die Strukturen dieser Spezies, siehe Abbildung 6.20 entsprechen den Monomerstrukturen der Manganverbindung wie ein Vergleich mit den theoretisch abgeleiteten Stoßquerschnitten von 249 \AA^2 , 250 \AA^2 und 255 \AA^2 nahelegt. Dabei wurde von einer Überbewertung des Stoßquerschnitts mit steigender Natrium-Atom-Anzahl aufgrund der Verwendung der Projektionsnäherung ausgegangen. In der Driftzelle kann aufgrund der Ladung eine Polarisierung der Stoßgasmoleküle angenommen werden.

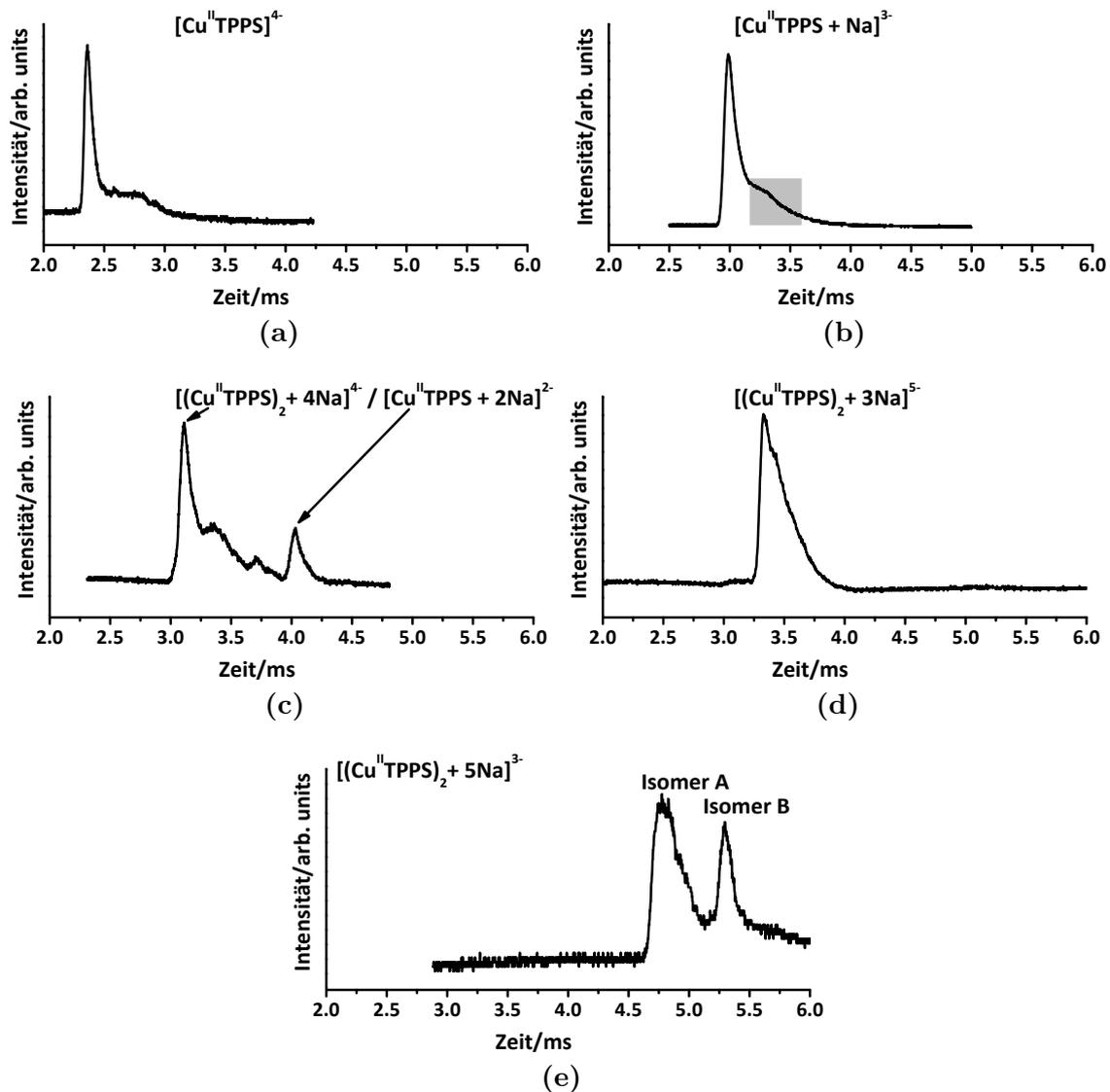
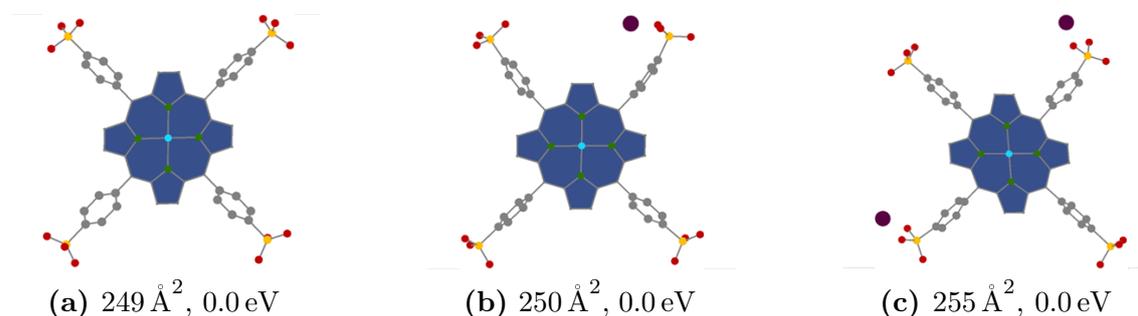


Abbildung 6.19: Ankunftszeitverteilungen der verschiedenen Spezies von CuTPPS. In der ersten Zeile sind Monomere zu finden und in der dritten die Dimere. Dazwischen befindet sich die Ankunftszeitverteilung des zweifach geladenen Monomers und des vierfach geladenen Dimers.

Tabelle 6.5: Relative Energien in eV für das fünffach geladene Cu-Dimer. Die DFT-Rechnungen wurden von Markus Armbruster durchgeführt [92].

Methode	Strukturparameter	Isomer1	Isomer2	Isomer3
PM7	PM7	+1.4	0.0	+0.3
B3LYP	PM7	+2.3318	+1.1374	0.0000
B3LYP (ohne COSMO)	PM7	+3.0947	+0.5760	0.0000
B3LYP	optimiert	+0.4206	+2.2785	0.0000
BP86	PM7	+2.2494	+1.1446	0.0000
TPSS	PM7	+2.1035	+0.9910	0.0000

Dies ist ein Einfluss, der in der Projektionsnäherung nicht berücksichtigt wird, aber in den Stoßquerschnitt eingeht. Für das vierfach geladene Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ wurde zusätzlich die energetisch bevorzugte Struktur der PM7-Rechnungen mit DFT (b-p) optimiert. Damit wurde ein Stoßquerschnitt von 252 \AA^2 erhalten, der eine Abweichung zum Experiment und zum Stoßquerschnitt der PM7-Rechnung von unter 2.0 % aufweist. Dies lässt den Schluss zu, dass PM7 auch im Falle des CuTPPS eine adäquate Methode zur Strukturbestimmung ist.

**Abbildung 6.20:** Die Strukturen der vier- bis zweifach geladenen Monomere von CuTPPS unterscheiden sich nur in der Anzahl der enthaltenen Natrium-Atome. Der experimentell bestimmte Stoßquerschnitt liegt bei $(256 \pm 5) \text{ \AA}^2$, $(245 \pm 5) \text{ \AA}^2$ und $(245 \pm 5) \text{ \AA}^2$.

Dimere Das höchst geladene beobachtete Dimer ist das $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{ Na}]^{5-}$ mit einem experimentell gefundenen Stoßquerschnitt von 477 \AA^2 . Dies liegt mehr als 14 % über dem Wert des analogen Mangandimers, $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{ Na}]^{5-}$ mit 406 \AA^2 . Aus diesem Grund kommt keine der bisher zugeordneten Strukturen in Frage, da eine komplett andere Struktur mit deutlich größerem Stoßquerschnitt benötigt

wird. Bei den Rechnungen auf PM7 Level wird mit der Ausgangsstruktur, die der Manganspezies entspricht, ein lokales Minimum mit einem Stoßquerschnitt von 380 \AA^2 (Isomer 1, Abb. 6.21a) erreicht, das außerdem eine relative Energie von 1.4 eV aufweist. Die Abweichung zum Stoßquerschnitt der energetisch günstigsten Struktur von 399 \AA^2 (Isomer 2, Abb. 6.21b) ist so groß, dass diese ebenfalls ausgeschlossen werden kann. Somit wurde eine neue Struktur gesucht, die einen deutlich größeren Stoßquerschnitt hat.

Mit einem Stoßquerschnitt von 476 \AA^2 (Isomer 3, Abb. 6.21c) ist dies eine Struktur, die über jeweils eine Sulfonatgruppe und insgesamt zwei Natriumatome die beiden Porphyrinringe coplanar verbrückt. Die Struktur weist somit ein anderes Bindungsmotiv als die Mangan- und Eisendimere auf. Mit einer Energiedifferenz von 0.3 eV liegt sie auch im Fehlerbereich der semiempirischen Rechnungen. Ein zweiter Strukturkandidat (474 \AA^2 , 0.4 eV) zeigt mit zwei zueinander leicht verdrehten Porphyrinringen das gleiche Strukturmotiv, siehe Abbildung 6.21d. Um dieses Strukturmotiv mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) zu validieren, wurden die Grundzustandsenergien der Strukturen durch Markus Armbruster von Isomer 1 bis Isomer 3 mit den B3LYP, BP86 und TPSS Austausch-Funktionalen auf Basis der PM7 optimierten Strukturparameter mit und ohne dem COSMO Modell berechnet, siehe Tabelle 6.5. In diesen DFT-Rechnungen ist Isomer 3 der energetisch bevorzugte Strukturkandidat und bestätigt dadurch das experimentelle Ergebnis [92].

Am Anfang des Kapitels wurde anhand des vierfach geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{ Na}]^{4-}$ Einblick in die Berechnung von Strukturkandidaten gegeben. Der Vergleich des experimentell bestimmten Stoßquerschnitts von 364 \AA^2 mit dem Stoßquerschnitt der energetisch bevorzugten Struktur von 341 \AA^2 liefert eine Abweichung von 6.7 %. In diesem Strukturkandidaten sind die beiden Porphyrine in der kompaktesten Weise gestapelt angeordnet, siehe Abbildung 6.22a. Da alle anderen Strukturkandidaten eine relative Energie von mehr als 1 eV aufweisen, liegt als Bindungsmotiv diese gestapelte Struktur vor. Bei der Berechnung der Strukturkandidaten wird eine Temperatur von 0 K angenommen, sodass aufgrund von thermischen Effekten durch die höhere Temperatur im Experiment es zu einer Vergrößerung des Stoßquerschnitts durch das kurzzeitige Vorliegen einer offeneren Struktur kommen kann. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.22b ein Isomer gezeigt, das mit einem Stoßquerschnitt von 371 \AA^2 bereits über dem experimentell bestimmten Wert liegt und nicht stark von der kompaktesten Struktur abweicht. Jedoch weist dieser Strukturkandidat eine relative Energie von 3.93 eV auf, was sie als dominante Spezies ausschließt. Neben der großen relativen Energie werden aus diesem Grund Strukturen mit einem anderen Bindungsmotiv ausgeschlossen.

Für das $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{ Na}]^{3-}$ liegen in der Ankunftszeitverteilung zwei Peaks vor (Abbildung 6.19e). Der experimentell ermittelte Stoßquerschnitt für Isomer A

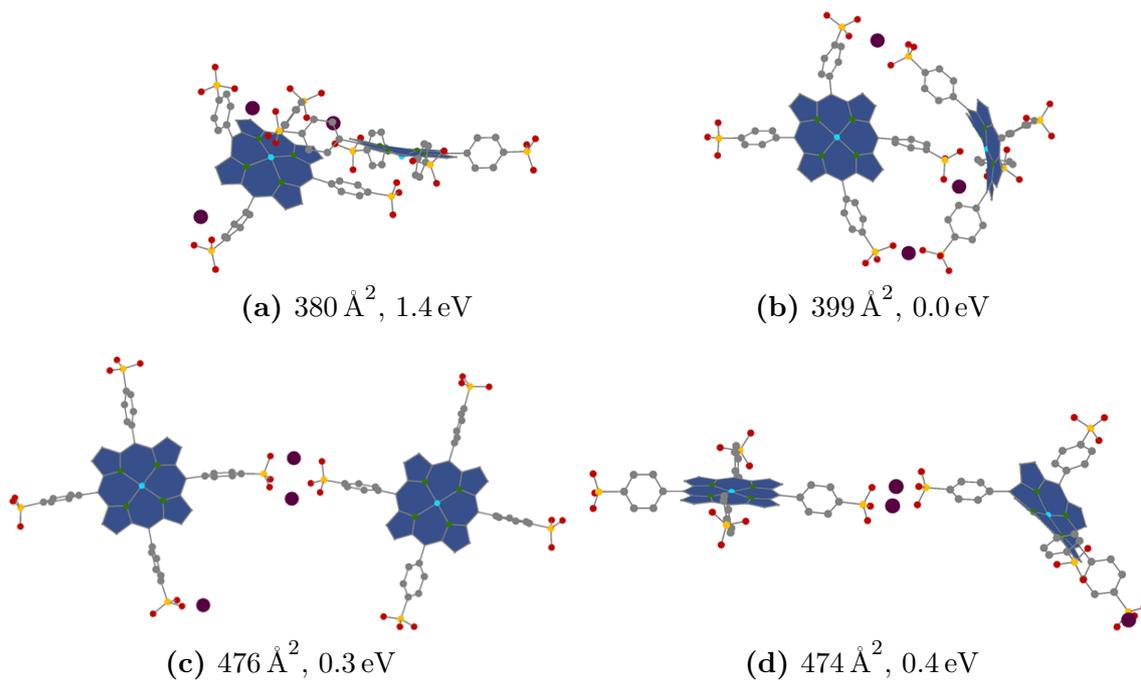


Abbildung 6.21: Strukturen des fünfmal geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ mit dem zugehörigen experimentell bestimmten Stoßquerschnitt von $(477 \pm 14) \text{Å}^2$.

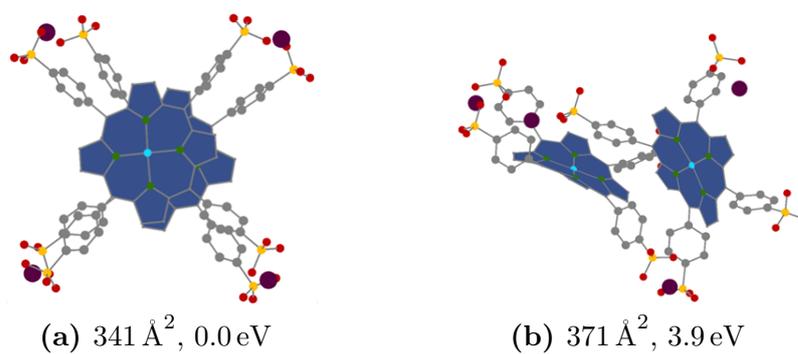


Abbildung 6.22: Strukturen des viermal geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$. Der experimentelle Stoßquerschnitt liegt bei $(364 \pm 11) \text{Å}^2$.

beträgt 331 \AA^2 und Isomer B hat bei höherer Ankunftszeit einen Stoßquerschnitt von 369 \AA^2 . In den zugehörigen PM7 Rechnungen wurden als Grundlage mit DFT optimierte Strukturen für ZnTPPS verwendet und unter anderem vier Isomere gefunden, die einen Stoßquerschnitt im Bereich von 331 \AA^2 bis 339 \AA^2 bei einer maximalen relativen Energie von 0.57 eV aufweisen. Diese vier Isomere kommen somit alle als Strukturkandidaten in Frage, zeigen aber auch alle sehr ähnliche Strukturen, vgl. Abbildungen 6.23a und 6.23b. Zentrales Element dieser Strukturen bilden die zwei beinahe deckungsgleich gestapelten Porphyrineinheiten, die leicht gegeneinander verdreht sind. Als Konsequenz daraus können sich Natrium-Brücken zwischen den Sulfonatgruppen der beiden Porphyrinringe ausbilden. Dies stellt ein weiteres Bindungsmotiv dar, welches einen kleineren resultierenden Stoßquerschnitt hat als das $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{ Na}]^{5-}$ mit seinen zwei coplanar über Natrium-Atome verknüpften Porphyrin-Ringen und als das analoge Dimer des dreiwertigen Mangans $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{ H}]^{3-}$, das über zwei Metall-Sulfonat-Bindungen in Kombination mit einer zusätzlichen Wasserstoff-Brückenbindung verfügt. Weitere Strukturen haben bei einem größeren Stoßquerschnitt von 365 \AA^2 (Abbildung 6.23c), 413 \AA^2 (Abbildung 6.23d) und 478 \AA^2 (Abbildung 6.23e) alle eine relative Energie von über 3 eV (3.83 eV , 3.15 eV , 8.91 eV). Eine Zuordnung für den zweiten Peak ist mit den vorhandenen theoretischen Daten nicht möglich, da die Isomere mit potentiell passenden Stoßquerschnitten eine so große Energie aufweisen, dass sie ausgeschlossen werden können. Wird der Stoßquerschnitt betrachtet, kommt das bereits erwähnte Isomer mit einem Wert von 365 \AA^2 bei einer relativen Energie von 3.83 eV am ehesten in Betracht (Abbildung 6.23c).

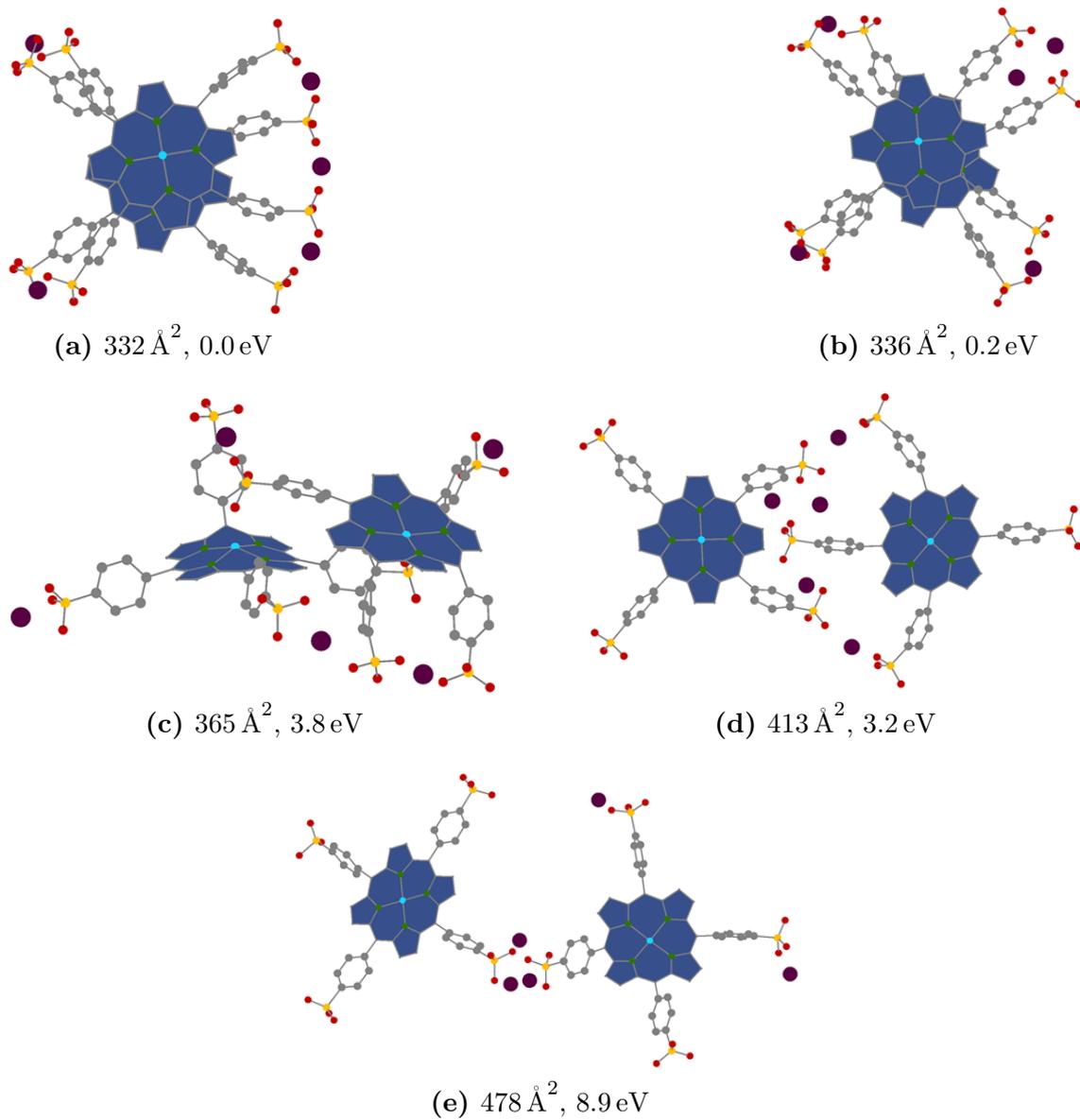


Abbildung 6.23: Strukturen des dreifach geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{ Na}]^{3-}$. Für Isomer A ist $\Omega_{exp} = (331 \pm 10) \text{ \AA}^2$ und für Isomer B $\Omega_{exp} = (369 \pm 11) \text{ \AA}^2$.

6.4 PdTPPS

Im Vergleich zu CuTPPS hat PdTPPS weitgehend identische Ankunftszeitverteilungen (Abbildung 6.24). Dieses Verhalten setzt sich bei den zugeordneten Strukturen fort. Als Gegenionen treten aufgrund der Verwendung eines Natriumsalzes von PdTPPS Natrium-Atome in den Molekülen auf.

Tabelle 6.6: Übersicht über die Stoßquerschnitte Ω des PdTPPS.

	Ω_{theo} Projektionsnäherung [\AA^2]	Ω_{exp} [\AA^2]
<i>Monomere</i>		
$[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$	249 (DFT)	255 ± 5
$[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$	251 (DFT)	246 ± 5
$[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2 \text{Na}]^{2-}$	255 (DFT)	238 ± 5
<i>Dimere</i>		
$[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$	449 / 456 (DFT)	494 ± 15
$[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$	341 (DFT)	377 ± 11
$[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$	342 (DFT)	343 ± 10 bzw. 372 ± 11

Monomere Beim PdTPPS wurden Stoßquerschnitte von 255\AA^2 für $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$, 246\AA^2 für $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ und 238\AA^2 für $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2 \text{Na}]^{2-}$ experimentell bestimmt. Um einen theoretischen Vergleichswert zu erhalten, wurden ebenfalls PM7 Rechnungen durchgeführt, aufgrund deutlich von 90° abweichenden Winkeln der vier Bindungen des Palladium-Atoms ist die Parametrisierung für Palladium offensichtlich verbesserungswürdig. Stattdessen wurden mit DFT folgende Stoßquerschnitte bestimmt: 249\AA^2 , 251\AA^2 und 255\AA^2 (“cis“ bzw. “trans“). Eine Übersicht über die vier Strukturen ist in Abbildung 6.25 gegeben. Analog zu den Monomeren von CuTPPS ist eine möglicher Erklärung für den Trend der theoretisch berechneten Stoßquerschnitte die Verwendung der Projektionsnäherung zur Berechnung des Stoßquerschnitts aus einem Strukturkandidaten, da diese die Polarisierbarkeit des Stoßgases nicht berücksichtigt.

Dimere Für das fünffach geladene Dimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ wird ein experimentell gefundener Stoßquerschnitt von 494\AA^2 bestimmt. Als energetisch günstigste

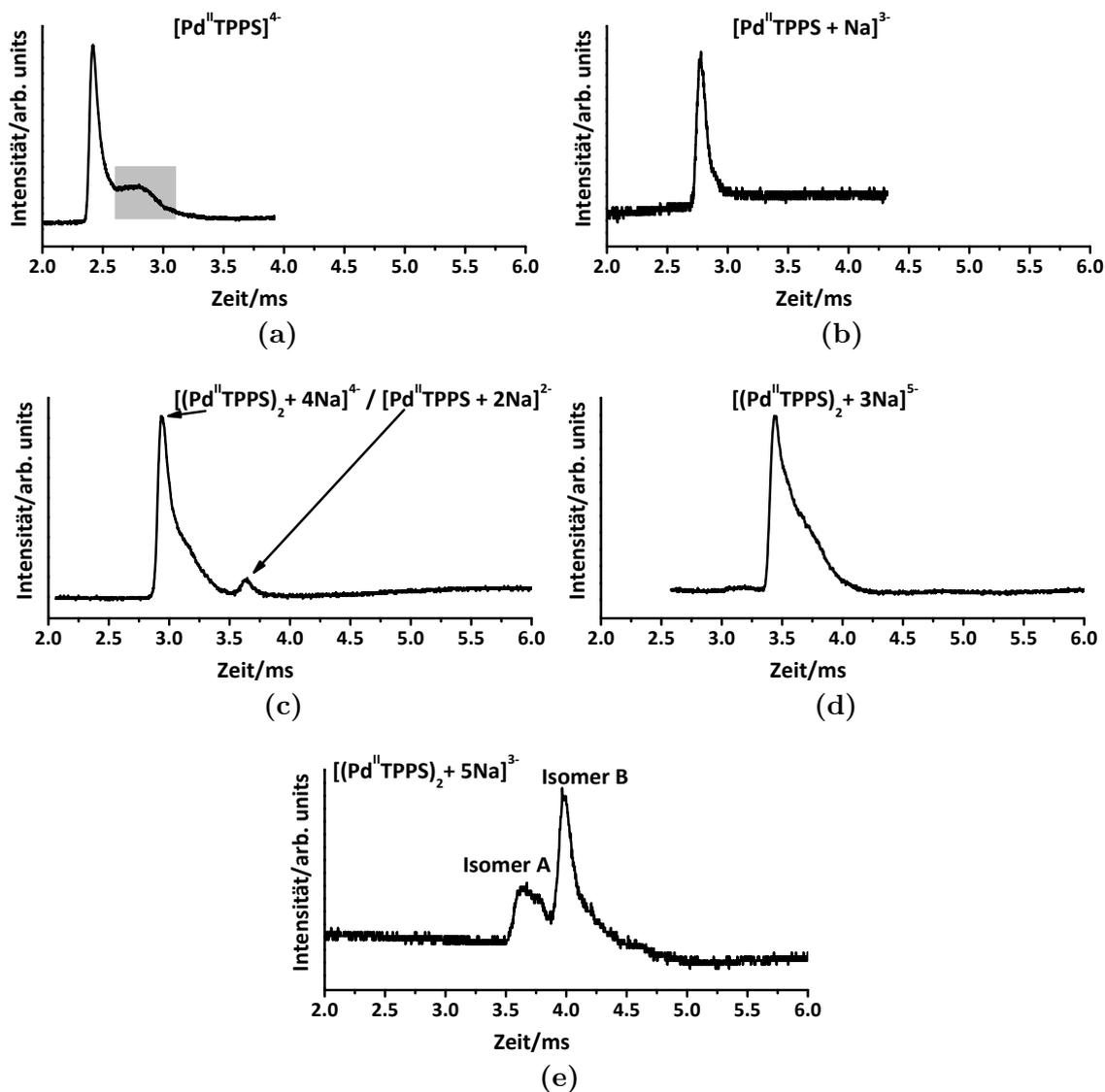


Abbildung 6.24: Ankunftszeitverteilungen der verschiedenen Spezies von PdTPPS. In der ersten Zeile sind die Monomere und in der dritten die Dimere und dazwischen das bimodale Ankunftszeitverteilung des zweifach geladenen Monomers und des vierfach geladenen Dimers aufgetragen.

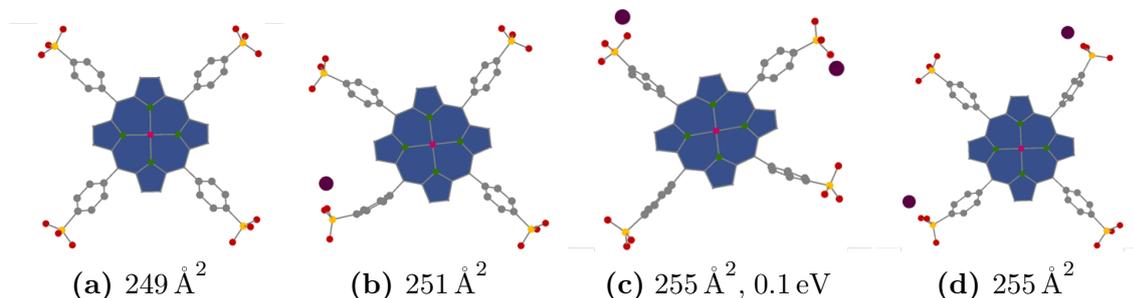


Abbildung 6.25: Strukturen der Monomere von PdTPPS mit den experimentell bestimmten Stoßquerschnitten von $(255 \pm 5) \text{ \AA}^2$, $(246 \pm 5) \text{ \AA}^2$ und $(238 \pm 5) \text{ \AA}^2$.

Struktur der DFT-Rechnungen wurde Isomer 1 mit einem Wert von 360 \AA^2 berechnet (Abbildung 6.26a). Mit einer Abweichung des Stoßquerschnitts von 37 % ist diese Struktur auszuschließen. Bei diesem Strukturkandidaten sind zwei gestapelte Porphyrineinheiten über drei Sulfonat-Natrium-Sulfonat-Brücken gebunden. Ebenso lässt sich das Isomer 2 mit einem Stoßquerschnitt 431 \AA^2 (15 %, 0.18 eV) aufgrund eines zu kleinen Stoßquerschnitts ausschließen. In Isomer 2 sind die zwei Porphyrineinheiten coplanar angeordnet und über drei Natrium-Atome und vier Sulfonatgruppen verknüpft, vgl. Abbildung 6.26b. Der aussichtsreichste Strukturkandidat ist das Isomer 3, das ebenfalls zwei planare Monomereinheiten beinhaltet, sich jedoch in der Verknüpfung dieser Einheiten unterscheidet (Abbildung 6.26c). Der Stoßquerschnitt von 449 \AA^2 (0.33 eV) weist eine Abweichung von 10 % zum experimentell bestimmten Wert auf und liegt deshalb nicht dominant vor. Aufgrund der hohen relativen Energie von 1.01 eV kommt Isomer 4 nicht in Frage, das mit einer einfachen Sulfonat-Natrium-Sulfonat-Brücke den größten Stoßquerschnitt mit 477 \AA^2 hat (Abbildung 6.26d). Abschließend ist festzustellen, dass aufgrund des großen experimentell bestimmten Stoßquerschnitts eine Zuordnung zu einem theoretisch berechneten Strukturkandidat nicht möglich ist.

Für das vierfach geladene Dimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$ wurde der Stoßquerschnitt experimentell auf 377 \AA^2 bestimmt. Mit DFT wurde als energetisch bevorzugte Struktur der Strukturkandidat in Abbildung 6.26e mit einem Stoßquerschnitt von 341 \AA^2 berechnet. Die Abweichung vom experimentell bestimmten Wert ist mit 10,5 % so groß, dass dieses Isomer ausgeschlossen werden kann. Mit einem Stoßquerschnitt von 374 \AA^2 kommt ein weiteres Isomer aus den Strukturkandidaten in Frage, Abbildung 6.26f. Bei diesem Isomer ist jedoch die relative Energie mit einem Wert von 3.4 eV so hoch, dass diese Struktur ebenfalls ausgeschlossen werden muss und aus diesem Grund keine Strukturzuordnung möglich ist.

In der Ankunftszeitverteilung für das dreifach geladene Dimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{Na}]^{3-}$ sind zwei Peaks zu erkennen. Für den ersten Peak wurde ein Stoßquerschnitt von 343 \AA^2 bestimmt. Der zweite Peak weist einen Stoßquerschnitt von 372 \AA^2 auf. Die DFT-Rechnungen ergaben eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Stoßquerschnitt des ersten Peaks für die energetisch bevorzugte Struktur mit einem Wert von 343 \AA^2 (Abbildung 6.26g). Diese Struktur besteht aus zwei gestapelten Porphyrineinheiten, die über vier Sulfonat-Natrium-Sulfonat-Brücken mit insgesamt fünf Natrium-Atomen verknüpft sind. Für den zweiten Peak ist eine Strukturzuordnung nicht möglich, da alle Strukturkandidaten mit einem größeren Stoßquerschnitt als 343 \AA^2 eine relative Energie von mehr als 1.0 eV aufweisen.

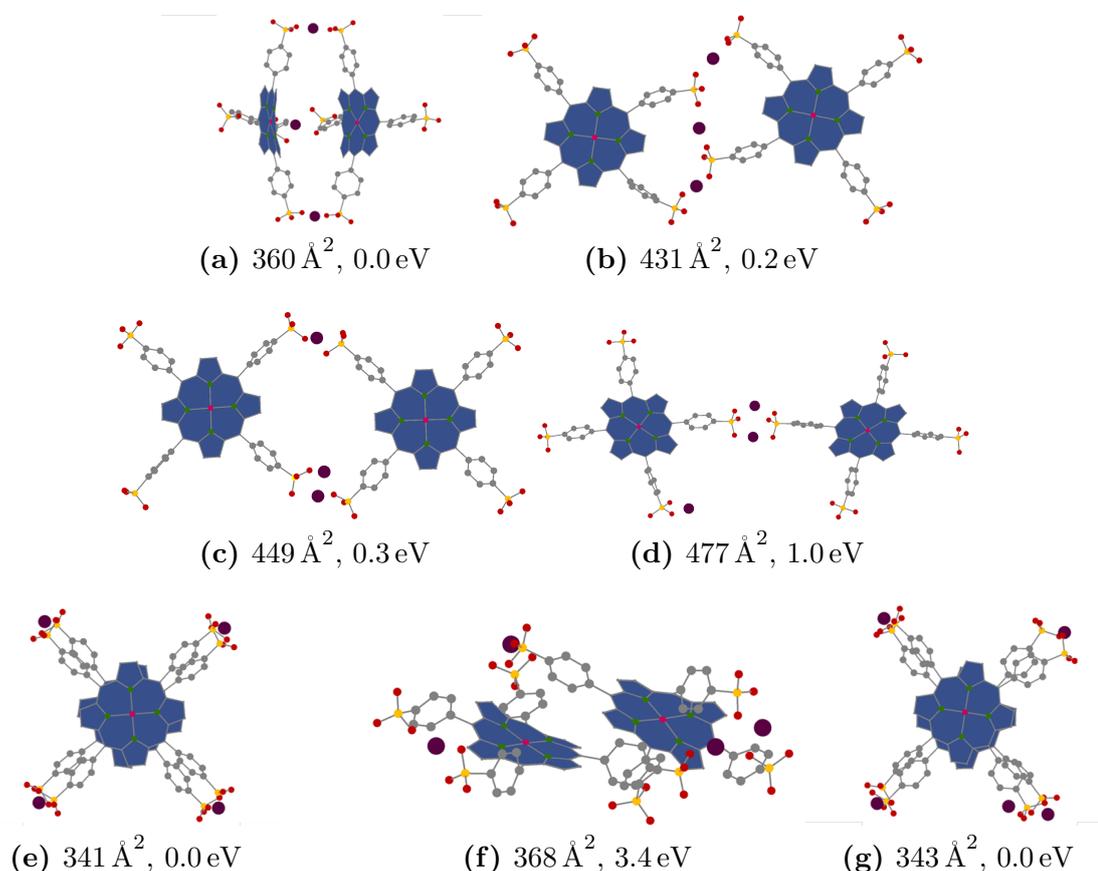


Abbildung 6.26: In (a) bis (d) sind die Strukturen von $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ gezeigt ($\Omega_{exp} = (494 \pm 15) \text{ \AA}^2$) und in (e) und (f) die des vierfach geladenen Dimers $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ mit $\Omega_{exp} = (377 \pm 11) \text{ \AA}^2$. Eine Struktur für das Isomer A des $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{Na}]^{3-}$ ist in (g) zu sehen ($\Omega_{exp} = (343 \pm 10) \text{ \AA}^2$).

6.5 Zusammenfassung und Diskussion der Strukturbestimmung

Mittels Mobilitätsmessungen an Porphyrinsystemen und den daraus erhaltenen Stoßquerschnitten wurde die Struktur einzelner Spezies bestimmt. Dafür wurden Strukturen semiempirisch mit PM7 oder mit DFT bezüglich ihrer Energie optimiert und mehrere Strukturkandidaten erhalten. Zur Bestimmung des Stoßquerschnitts aus diesen Strukturkandidaten wurde die Projektionsnäherung verwendet, welche die beste Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Stoßquerschnitten der strukturell eindeutigen Monomere zeigt.

Für das vierfach geladene Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ wurde außerdem eine Geometrieoptimierung sowohl mit DFT als auch mit PM7 durchgeführt. Ein Vergleich der Ergebnisse ergibt, dass PM7 als semiempirische Methode Strukturkandidaten liefert, die den Berechnungen mit DFT entsprechen. Als Struktur weisen die Monomere aller untersuchten Systeme (MnTPPS, FeTPPS, CuTPPS, PdTPPS) weitgehend planare Porphyrinsysteme auf.

Bei den Dimeren sind die Strukturen abhängig vom Ladungszustand. Insgesamt wurden drei Bindungsmotive beobachtet. Mit der höchsten Ladung zeigt das fünffach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ eine Struktur, die einen sehr großen Stoßquerschnitt hat (477 \AA^2). Dadurch können sich die Ladungen mit möglichst großem Abstand im Molekül verteilen. Die beiden Porphyrinringe sind dabei coplanar angeordnet und über eine Sulfonat-Natrium-Sulfonat-Brücke verknüpft, siehe Abbildung 6.27a. Im Gegensatz dazu zeigt das dreifach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$

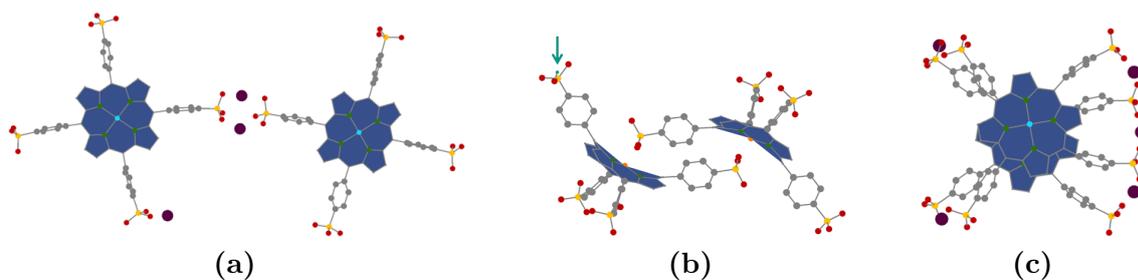


Abbildung 6.27: Die drei gefundenen Struktur motive der Dimere. Den größten Stoßquerschnitt weist die coplanare Verknüpfung zweier Porphyrinringe über jeweils eine Sulfonatgruppe und zwei Natrium-Atome auf, wie in (a) zu sehen. In (b) ist die zweifache Metall-Sulfonat-Bindung des $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ gezeigt. Das dritte Motiv besteht aus zwei gestapelten Ringen, die leicht verdreht sind. Sulfonat-Natrium-Sulfonat-Brücken verbinden die beiden Ringe (c).

eine kompakte Struktur mit einem Stoßquerschnitt von 331 \AA^2 . Wie in Abbildung

6.27c zu erkennen ist, sind die beiden Porphyrinringe leicht verdreht gestapelt. Dabei erfolgt die Bindung über vier Sulfonat-Natrium-Sulfonat-Brücken mit insgesamt fünf Natrium-Atomen. Das dritte Strukturmotiv zeigt das fünffach geladene Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ mit einem Stoßquerschnitt von 402 \AA^2 . Dieser Stoßquerschnitt liegt zwischen den beiden Extremwerten der CuTPPS-Dimere. In dieser Struktur erfolgt die Bindung über zwei Metall-Sulfonat-Bindungen, wie in Abbildung 6.27b zu sehen ist. Von diesem Bindungsmotiv wurde auch eine Variante beim $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{H}]^{3-}$ entdeckt, die eine zusätzlich Wasserstoff-Brückenbindung zwischen zwei Sulfonatgruppen aufweist, was sich in dem Stoßquerschnitt von 367 \AA^2 niederschlägt.

Aus den Ergebnissen der Strukturbestimmung an Porphyrinsystemen lassen sich zwei Beobachtungen festhalten. Die Porphyrineinheiten in den Dimerstrukturen des MnTPPS mit einem dreiwertigen Zentralatom sind alle über Metall-Sulfonat-Bindungen verbunden. Dies ist auch unabhängig davon, ob ein Wasserstoff-Atom oder eine Natrium-Atom als Gegenion vorliegt. Für die Dimere des CuTPPS und des PdTPPS, die beide nur mit Natrium-Atomen als Gegenionen vorliegen, wurde eine klare Abhängigkeit der Struktur von der Ladung beobachtet. Bei großen Ladungen wird eine möglichst ausgedehnte Struktur bevorzugt, die bei geringer Ladung in eine kompakte übergeht. Dieses Verhalten ist in Abbildung 6.28 visualisiert.

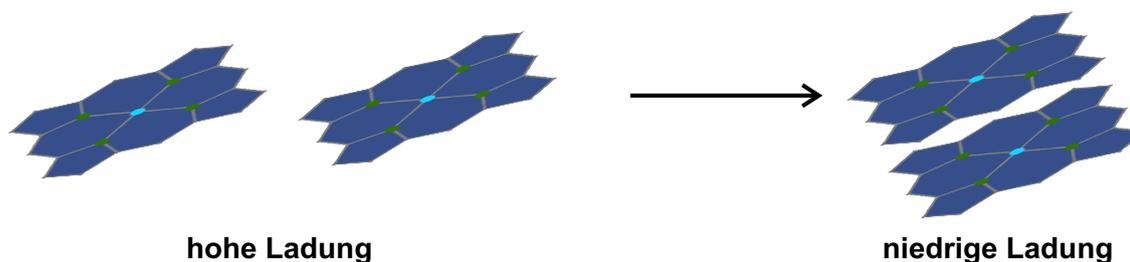


Abbildung 6.28: Schematische Darstellung der Abnahme des Stoßquerschnitts bei abnehmender Ladung.

7 Photoelektronen-Spektroskopie

Photoelektronen-Spektren von neutralen Porphyrinen und Metalloporphyrinen sind seit einigen Jahrzehnten sowohl experimentell als auch theoretisch Gegenstand der Forschung [94–100].

Unter anderem wurden Valenz-Photoelektronen-Spektren in der Gasphase von Tetraphenylporphin (TPP) von Gruhn *et al.* untersucht [98]. Nach Sublimation des TPP wurde mit einer He I Quelle das Spektrum in Abbildung 7.1a aufgenommen. In diesem Spektrum des neutralen TPP in einem Ionisierungsenergiebereich (=Bindungsenergiebereich) von 5 eV bis 15 eV ist eine intensive Ionisation bei 9 eV zu erkennen, die von den π -Orbitalen der Phenylsubstituenten hervorgerufen wird. Im Detailspektrum in Abbildung 7.1b sind drei Gauss-Funktionen angepasst. Der Übergang mit der geringsten Intensität ist wahrscheinlich eine sogenannte "hot band", bei der der Übergang aus einem angeregten Schwingungszustand unter Abnahme der Schwingungsquantenzahl ν stattfindet. Mit einer Ionisierungsenergie von 6.43 eV ist die ${}^2B_{1u}$ Ionisation energetisch günstiger als die 2A_u Ionisation bei 6.70 eV [98].

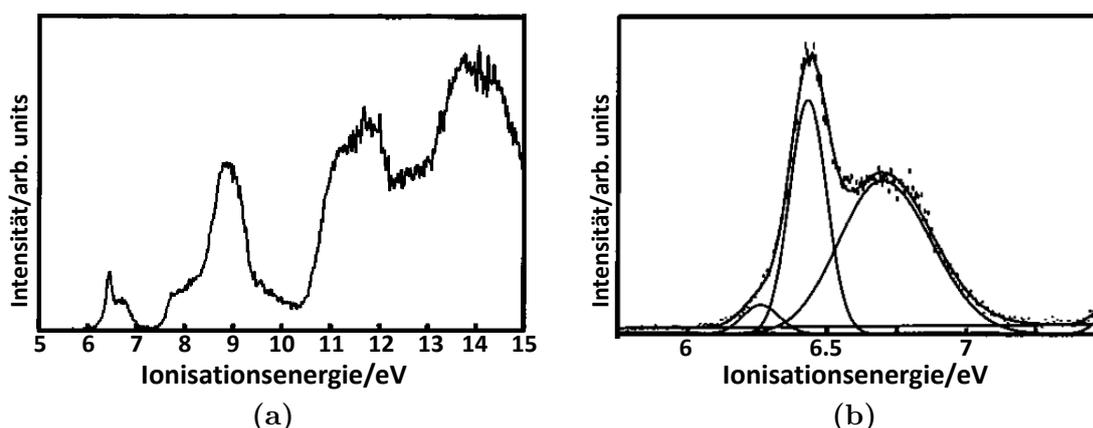


Abbildung 7.1: Photoelektronen-Spektrum in der Gasphase des neutralen Tetraphenylporphins (a) mit Detailaufnahme in (b). Bei 9 eV ist die Ionisation zu erkennen, die von den π -Orbitalen der Phenylsubstituenten hervorgerufen wird. Im Detailspektrum ist bei der Ionisierungsenergie von 6.43 eV zu erkennen. Entnommen aus [98].

Von TPP gibt es außerdem noch Valenz-Photoelektronen-Spektren der Metalloporphyrine, von denen exemplarisch die Banden von $\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}$, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$ und $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPP}$ in Tabelle 7.1 aufgetragen sind [94]. Auffallend ist, dass die Spektren stark dem Spektrum von TPP ähneln. Daraus folgt, dass das zentrale Metallatom nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Tabelle 7.1: Photoelektronen-Spektren an neutralem TPP und MetalloTPP mit zweiwertigem Mangan, zweiwertigem Eisen und zweiwertigem Nickel als Zentralatom. Entnommen aus [94].

Spezies	Bande							
	1	2	3	4	5	6	7	8
TPP	6.39	6.72	7.71	8.86	11.63		13.57	14.32
$\text{Mn}^{\text{II}}\text{TPP}$	6.44	6.61	7.66	8.80	11.42		13.45	14.09
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPP}$	6.50	6.80	8.02	8.92	11.65	12.86	13.72	14.31
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPP}$	6.49	6.66	7.77	8.78	11.37		13.37	14.03

Bisher wurden Photoelektronen-Spektren von neutralen Molekülen vorgestellt. Von Phthalocyaninen, die strukturelle Ähnlichkeiten mit den Porphyrinen aufweisen, wurden in der Gasphase Photoelektronen-Spektren an mehrfach geladenen Molekülen aufgenommen [35, 101]. Dabei wurde für ein Kupferphthalocyanin $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 193 nm eine negative Bindungsenergie von -0.9 eV beobachtet, siehe Abbildung 7.2. Bei positiven Bindungsenergien finden sich zusätzlich zwei breite Features. Im Vergleich dazu sind die Spektren für das dreifach geladene Molekül mit einem Na-Atom bzw. einem H-Atom als Gegenion nahezu identisch und zeigen in der Intensität der drei Banden ein ähnliches Verhalten wie $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$. Die Spektren der dreifach geladenen Spezies sind jedoch um 2.1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, was sich rein elektrostatisch erklären lässt [35, 101]. Für die untersuchten Spezies konnten Wang *et al.* eine repulsive Coulomb-Barriere (RCB) in einer Höhe von 3.5 eV für $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und in einer Höhe von 2.5 eV für $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4 + \text{H}]^{3-}$ bestimmen. Da im Photoelektronen-Spektrum von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ die Bindungsenergie des ersten Feature einen negativen Wert hat, ist das Molekül metastabil bezüglich des Elektronenverlusts und kann nur aufgrund der repulsiven Coulomb-Barriere auftreten. Die Lebensdauer wird auf länger als 400 s abgeschätzt [101].

Weitergehende Untersuchungen an $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ wurden von Arnold *et al.* durchgeführt [102]. Hierbei stand der spontane Elektronenverlust im Fokus. Es wurde unter anderem eine Halbwertszeit von (275 ± 5) s mit einem FT-ICR-Massenspektrometer bei Raumtemperatur und unter UHV-Bedingungen bestimmt. Außerdem wurden isomerspezifische Raten des Elektronenverlusts für $[\text{NiPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ untersucht.

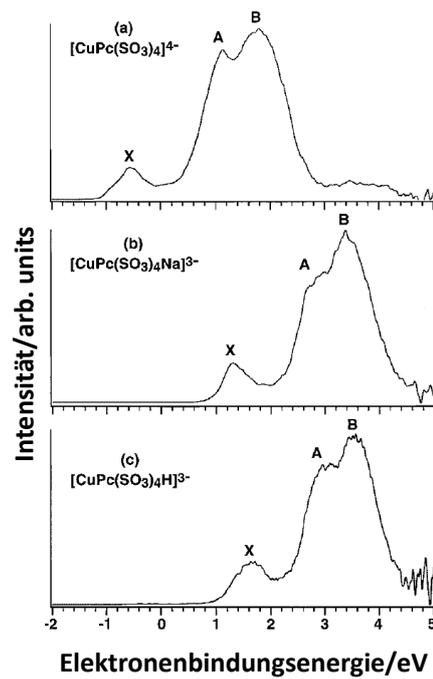


Abbildung 7.2: Photoelektron-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 193 nm eines Kupfer-Phthalocyanins. In der ersten Zeile ist das Spektrum von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ mit einer negativen Bindungsenergie von -0.9 eV zu sehen. Daraus folgt, dass $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ bezüglich des Elektronenverlusts metastabil ist. Die beiden dreifach geladenen Spezies darunter zeigen eine Verschiebung des Spektrums von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ um 2.1 eV zu höheren Bindungsenergien. Entnommen aus [101].

Für einfach negativ geladene Porphyrine wurden Photoelektronen-Spektren von FeTPP, MnTPP und NiTPP mit theoretisch berechneten Übergängen verglichen [103]. In Abbildung 7.3 sind die Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm zu sehen. Darin variieren die adiabatischen Detachment-Energien von 1.8 eV für FeTPP über 1.6 eV für MnTPP bis zu 1.5 eV für NiTPP. Für einen Vergleich zwischen Theorie und Experiment werden vertikale Übergänge mit DFT berechnet. Beispielsweise beträgt die berechnete Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Anions und dem Grundzustand des zugehörigen neutralen Moleküls für FeTPP 2.1 eV und ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Ergebnis dieser sogenannten vertikalen Detachment-Energie (VDE) von 2.0 eV [103].

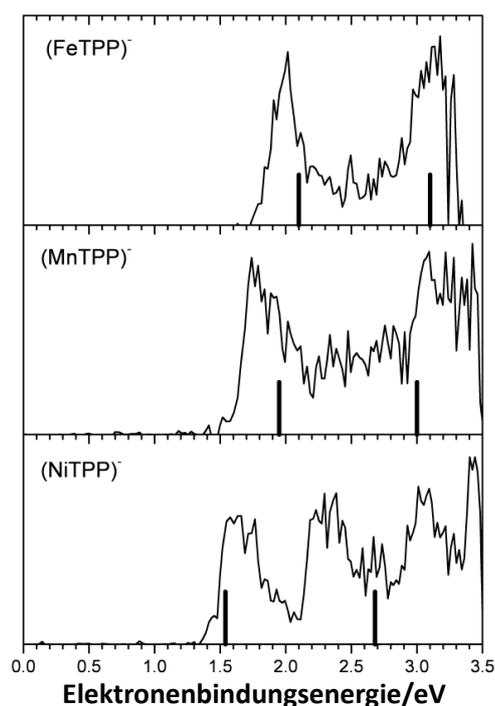


Abbildung 7.3: Photoelektronen-Spektren von einfach geladenen Metalloporphyrinen. Im Vergleich zum experimentell aufgenommenen Spektrum sind mit DFT berechnete vertikale Übergänge als schwarze Balken dargestellt. Der Balken bei niedrigerer Bindungsenergie gibt den Übergang zwischen dem Grundzustand des Anions und dem Grundzustand des zugehörigen neutralen Moleküls an. Mit dem zweiten Balken wird der Übergang zum ersten angeregten neutralen Zustand visualisiert. Zwischen dem experimentell aufgenommenen Spektrum und den theoretisch berechneten Übergängen ist eine Übereinstimmung innerhalb von maximal 0.4 eV zu beobachten. Entnommen aus [103].

7.1 CuTPPS

Anhand der Photoelektronen-Spektren von CuTPPS wird das Vorgehen der Auswertung erläutert. In den Abbildungen 7.4 und 7.5 sind die zugehörigen Spektren zu finden.

Für das vierfach geladene Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ wurden zwei Photoelektronen-Spektren bei unterschiedlicher Wellenlänge aufgenommen, siehe Abbildung 7.4a/7.4b. Die adiabatische Detachmentenergie (ADE) wird an der vorderen Flanke des ersten Features mit einem Wert von (-0.2 ± 0.1) eV in beiden Spektren abgeschätzt. In den Abbildungen ist dies mit orange farbigen Linien eingezeichnet. Aufgrund des negativen Wertes der ADE ist $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ metastabil bezüglich des Elektronenverlustes. Im Spektrum mit einer Anregungswellenlänge von 213 nm sind zwei Peaks zu erkennen, wobei ein Maximum des ersten Peaks aufgrund der niedrigen Intensität nicht genau bestimmbar ist. Das zweite Maximum liegt bei 1.7 eV. Bei einer Anregungsenergie von 4.66 eV (266 nm) übertrifft die Energie der Photonen die Elektronenbindungsenergie beider Peaks. Trotzdem erscheint das Spektrum nach dem ersten Peak mit einem deutlichen Maximum bei 0.4 eV und einer abfallenden Flanke bei 1.1 eV abgeschnitten. Dafür ist die repulsive Coulomb-Barriere (RCB, vgl. Kapitel 2.3) verantwortlich: Um ein Photoelektron zu erzeugen, muss ein Photon sowohl die Elektronenbindungsenergie als auch die Energie zur Überwindung der repulsiven Coulomb-Barriere aufbringen. Mit der Anregungsenergie von 4.66 eV und der Elektronenbindungsenergie der abfallenden Flanke von 1.1 eV wird die repulsive Coulomb-Barriere auf 3.6 eV abgeschätzt ($\text{RCB} = 4.66 \text{ eV} - 1.1 \text{ eV} \approx 3.6 \text{ eV}$).

Das Spektrum des dreifach geladenen Monomers $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ ist in Abbildung 7.4c für eine Anregungswellenlänge von 266 nm gezeigt. Im Vergleich zum vierfach geladenen Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ ist das gesamte Spektrum um 1.7 eV in Richtung größerer Elektronenbindungsenergien verschoben. Dies hat zur Folge, dass die ADE 1.5 eV beträgt und das Maximum des Spektrums bei 2.1 eV liegt. Dieses erste Maximum des Spektrums wird als vertikale Detachment-Energie (VDE) interpretiert und ist die Energie der wahrscheinlichsten Anregung des Grundzustands, vgl. Kapitel 2.3.

Massenspektrometrisch kann mit der verwendeten Apparatur das zweifach geladene Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{Na}]^{2-}$ nicht von dem sechsfach geladenen Trimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_3 + 6\text{Na}]^{6-}$ und dem vierfach geladenen Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ aufgrund eines gleichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses getrennt werden. Allerdings unterscheiden sich die Spezies in ihrem Stoßquerschnitt und damit in ihrer Ankunftszeit. Da in der Ankunftszeitverteilung (siehe Abbildung 7.4d) das Monomer deutlich separiert von anderen Spezies bei größeren Ankunftszeiten zu beobachten ist, wurde die Aufnahme eines Photoelektronen-Spektrums gestartet. Jedoch konnten keine Photoelektronen mit den zur Verfügung stehenden Anregungsenergien von maximal

5.83 eV von dem zweifach geladenen Monomer erzeugt werden. Dies lässt sich mit der steigenden Elektronenbindungsenergie bei geringerer Ladung sowie der ebenfalls vorhandenen Coulomb-Barriere nachvollziehen. Auch für die zweifach geladenen Monomere mit einem anderen Zentralatom konnten keine Photoelektronen erzeugt werden.

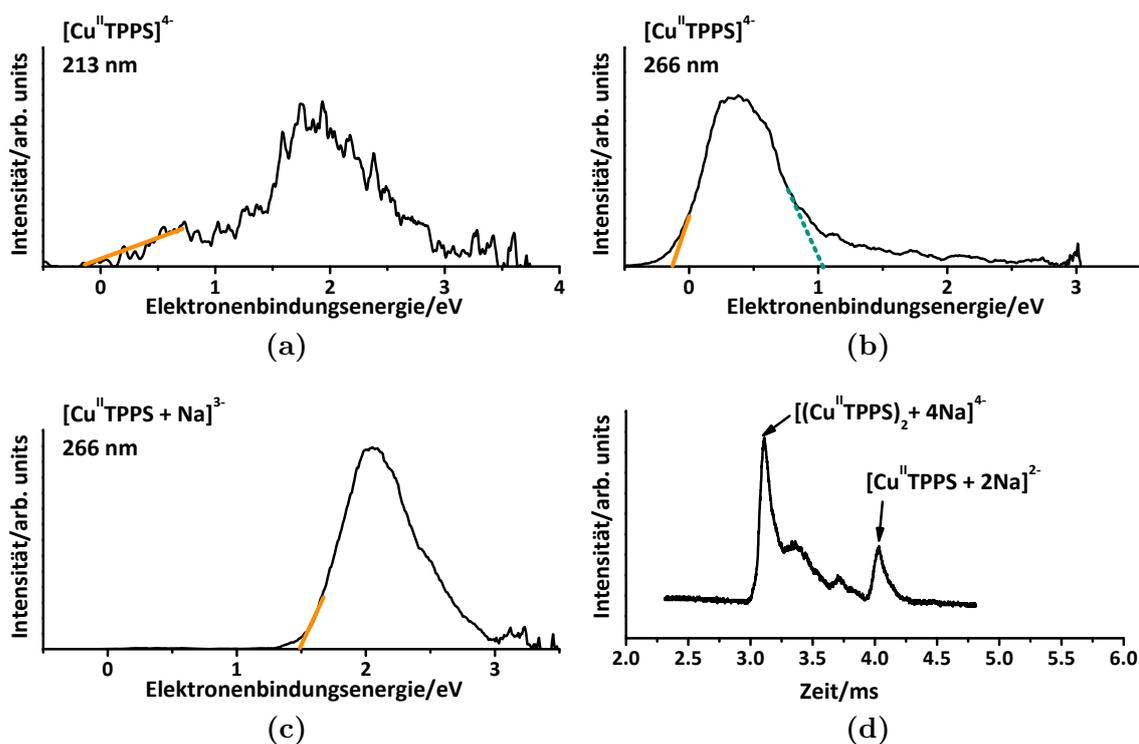


Abbildung 7.4: In der ersten Zeile sind die zwei Spektren des vierfach geladenen Monomers $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ bei unterschiedlichen Wellenlängen (213 nm und 266 nm) gezeigt. In Orange ist die adiabatische Detachment-Energie extrapoliert, die einen Wert von -0.2 eV hat. Im Vergleich zum Spektrum bei 213 nm erscheint das Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm nach dem ersten Peak abgeschnitten (in Blaugrün visualisiert), da die Energie der Photonen (4.66 eV) nicht ausreicht, um sowohl die Elektronenbindungsenergie als auch eine repulsive Coulomb-Barriere (RCB) in der Höhe von 3.6 eV zu überwinden. Im Vergleich zum vierfach geladenen Monomer ist das Spektrum des dreifach geladenen Monomers (c) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ um 1.7 eV in Richtung größerer Elektronenbindungsenergie verschoben. In (d) ist die Ankunftszeitverteilung bei dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis des zweifach geladenen Monomers gezeigt, näheres dazu ist in Kapitel 6.3 zu finden.

Für das fünffach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ wurde bei einer Anregungswellenlänge von 213 nm ein bimodales Spektrum mit Maxima bei 1.2 eV und 2.6 eV aufgenommen, Abbildung 7.5a. Im Vergleich mit dem Spektrum mit kleinerer

Anregungsenergie 4.66 eV (266 nm, Abbildung 7.5b), dessen Intensität bei 1.9 eV steil abfällt, wird die repulsive Coulomb-Barriere auf 2.8 eV abgeschätzt. Die adiabatische Detachment-Energie lässt sich in diesem Spektrum besser bestimmen. Auffallend ist, dass die Intensität zuerst langsam ansteigt. Für diesen langsamen Anstieg liegt die ADE bei 0.2 eV. Darauf folgend ist ein steiler Anstieg des Peaks zu sehen. Hierbei liegt die ADE bei 0.6 eV.

Wie bereits für das zweifach geladene Monomer erläutert wurde, kann das vierfach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ durch die Verwendung einer Driftzelle vom zweifach geladenen Monomer aufgrund des unterschiedlichen Stoßquerschnitts bei doppelter Ladung separiert werden. Aus diesem Grund muss für den ersten Peak der Ankunftszeitverteilung nur das Trimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_3 + 6\text{Na}]^{6-}$ und das Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ betrachtet werden. Das Photoelektronen-Spektrum (Abbildung 7.5d) wurde im Maximum des ersten Peaks in der Ankunftszeitverteilung aufgenommen, siehe Abbildung 7.4d. Dieser erste Peak wird jedoch aus zwei Gründen dem Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ zugeordnet: Das zweifach geladene Monomer konnte bereits identifiziert werden. Außerdem wurde mit einem Oribtrap-Massenanalysator eine Detailaufnahme des relevanten Massenbereichs ausgewertet (siehe auch Abbildung 5.6), der in Abbildung 7.5c nochmals dargestellt ist. Daraus ist zu schlussfolgern, dass überwiegend das vierfach geladene Dimer vorliegt und das sechsfach geladene Trimer nur in Spuren existiert. Folglich ist das Photoelektronen-Spektrum des ersten Peaks der Ankunftszeitverteilung dem Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ zuzuordnen.

Bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm zeigt das Spektrum des $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ in Abbildung 7.5d eine adiabatische Detachmentenergie von 0.8 eV. Das Maximum wird bei 1.4 eV erreicht und die Intensität fällt auf eine Elektronenbindungsenergie von 2.1 eV ab. Dieses Spektrum konnte nur aufgrund der Kombination der Methoden IMS-MS-PES aufgenommen werden.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Spektren untereinander zeigt eine ladungsabhängige Verschiebung, die bei dem vierfach und dreifach geladenen Monomer einen Wert von 1.6 eV aufweist. Hingegen zeigen das fünffach und vierfach geladene Dimer nahezu gleiche Ankunftszeitverteilungen der Photoelektronen, was durch unterschiedliche Strukturen bedingt wird, vgl. Kapitel 6.3.

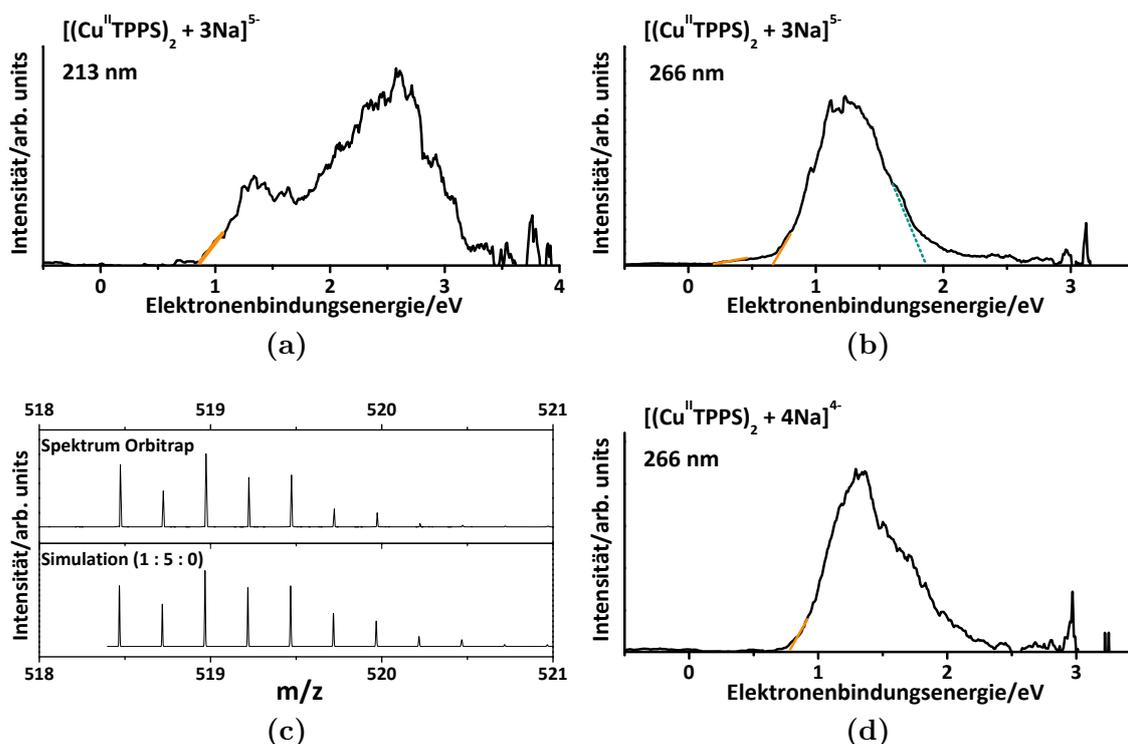


Abbildung 7.5: In (a) und (b) sind die Spektren des fünffach geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ für die Anregungswellenlängen 213 nm und 266 nm gezeigt. Das Spektrum bei 266 nm zeigt zwei adiabatische Detachment-Energien, da das Elektron abhängig vom Porphyrinring, aus dem es emittiert wird, unterschiedliche Coulomb-Wechselwirkungen erfährt. Durch eine RCB in Höhe von 2.8 eV scheint dieses Spektrum bei 1.9 eV abgeschnitten zu sein (blaugrüne, gepunktete Linie). In (c) ist ein Massenspektrum für das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ gezeigt. Darin setzt sich das Spektrum überwiegend aus dem vierfach geladenen Dimer mit einem deutlich geringeren Anteil an zweifach geladenem Monomer zusammen (5:1). Das zugehörige Spektrum des vierfach geladenen Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{Na}]^{4-}$ ist in (d) zu sehen.

7.2 MnTPPS

Die Spektren mit dem dreiwertigen Mangan als Zentralatom sind in Abbildung 7.6 aufgetragen.

Als einziges Spektrum eines Mangan-Monomers ist in Abbildung 7.6a das Spektrum des dreifach geladenen Monomers $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ gezeigt. Dieses ist bei einer Anregungsenergie von 5.83 eV (213 nm) aufgenommen worden, da bei einer Anregungsenergie von 4.66 eV (266 nm) keine Photoelektronen erzeugt werden konnten. Anhand des Spektrums kann eine adiabatische Detachment-Energie von (2.6 ± 0.1) eV bestimmt werden, die vertikale Detachment-Energie liegt bei 3.7 eV und das zugehörige Feature hat eine Schulter bei niedrigerer Elektronenbindungsenergie von 3.4 eV. Im Vergleich zum CuTPPS-Monomer ist das Spektrum deutlich in Richtung größerer Bindungsenergie hin verschoben. Eine wichtige Rolle spielt dabei die repulsive Coulomb-Barriere. Eine Abschätzung dieser repulsiven Coulomb-Barriere erfolgt aufgrund der Tatsache, dass keine Photoelektronen mit einer Anregungsenergie von 4.66 eV (266 nm) erzeugt werden konnten. Somit muss die RCB eine Mindesthöhe von 2.1 eV aufweisen, da mit höherer Anregungsenergie (5.83 eV, 213 nm) Photoelektronen ab einer Bindungsenergie von 2.6 eV aus dem Monomer herausgelöst werden konnten, siehe Abbildung 7.6a.

Die Spektren bei Anregungswellenlängen von 213 nm und 266 nm sind für das fünffach geladene Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ in den Abbildungen 7.6b/7.6c zu finden. Darin ist zu erkennen, dass die ADE 0.1 eV beträgt. Im Photoelektronen-Spektrum, das mit kleinerer Anregungswellenlänge (213 nm) erzeugt wurde, sind insgesamt drei Features zu sehen. Das erste Maximum liegt bei 0.9 eV, das zweite folgt bei 1.8 eV und das dritte bei 2.1 eV. Ab 2.3 eV fällt die Intensität stark ab. Im Spektrum mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm ist dieser Abfall schon bei 1.3 eV zu beobachten. Dieses Verhalten ist eine Folge der repulsiven Coulomb-Barriere, die mit der Anregungsenergie berechnet werden kann: $\text{RCB} = 4.66 \text{ eV} - 1.3 \text{ eV} \approx 3.4 \text{ eV}$.

Vom vierfach geladenen Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2 \text{H}]^{4-}$ konnten auch Photoelektronen-Spektren aufgenommen werden, siehe Abbildungen 7.6d/7.6e. Die Elektronenbindungsenergie ist in diesen Spektren sehr breit verteilt. Im Spektrum mit einer Anregungsenergie von 5.83 eV (213 nm) ist neben dieser breiten Verteilung mit einem Zentrum bei 2.4 eV ein weiterer Peak mit einem Maximum bei 3.1 eV zu beobachten. Da keine Photoelektronen mit dieser Bindungsenergie mit Photonen einer Energie von 4.66 eV (266 nm) erzeugt werden konnten, kann wiederum eine repulsive Coulomb-Barriere abgeschätzt werden. Die breite Bindungsenergieverteilung im Spektrum der niedrigeren Wellenlänge (266 nm, 4.66 eV) fällt auf einen Wert von 2.8 eV ab, sodass die RCB auf 1.9 eV abgeschätzt wird. Die adiabatische Detachment-Energie liegt in beiden Spektren bei 1.3 eV. Bisher unerwähnt geblieben ist ein schwaches

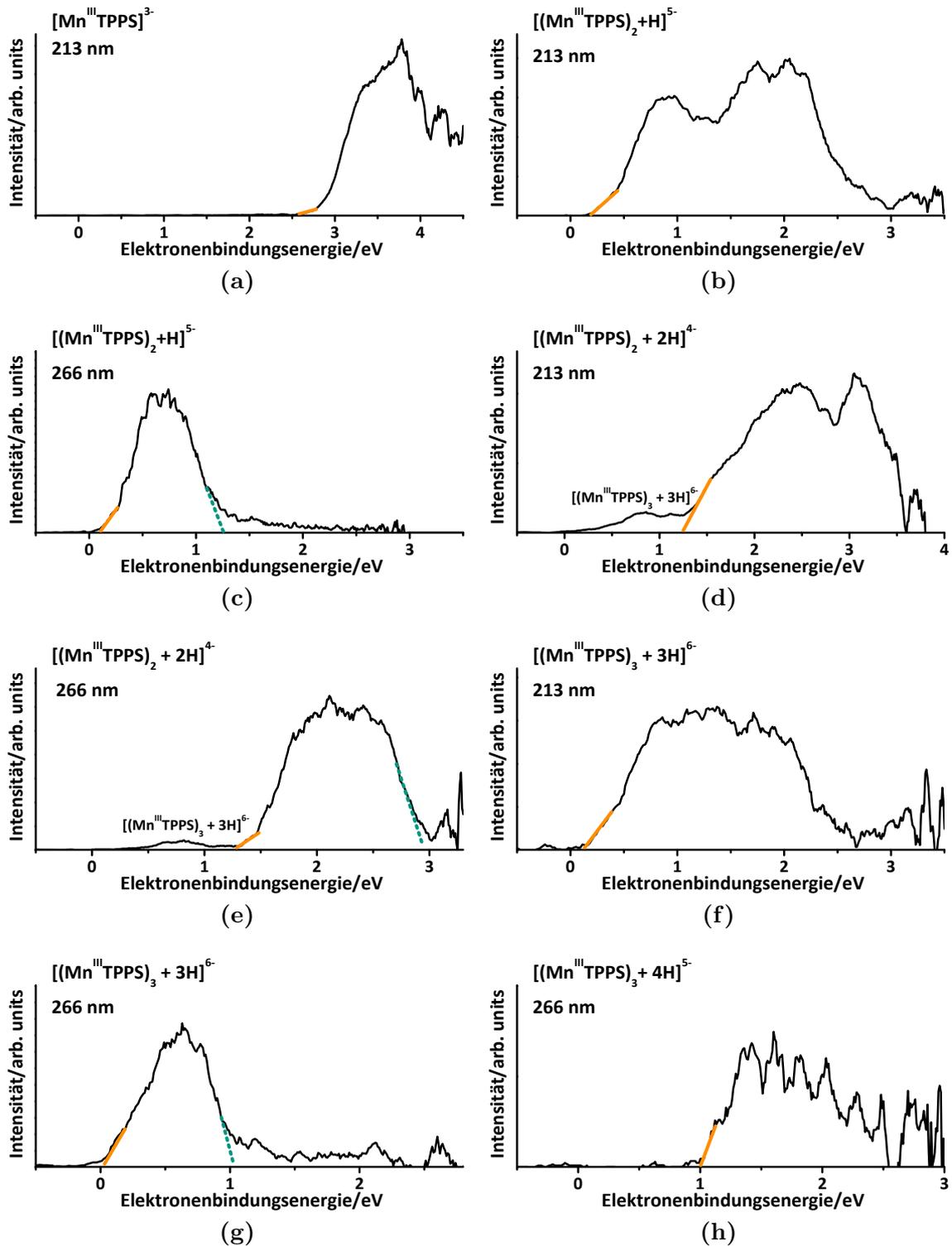


Abbildung 7.6: In den Photoelektronen-Spektren von MnTPPS ist die adiabatische Detachment-Energie an der vorderen Flanke des ersten Peaks in Orange visualisiert. Ebenso ist der Abfall der 266 nm Spektren zur Berechnung der Coulomb-Barriere in Blaugrün eingezeichnet.

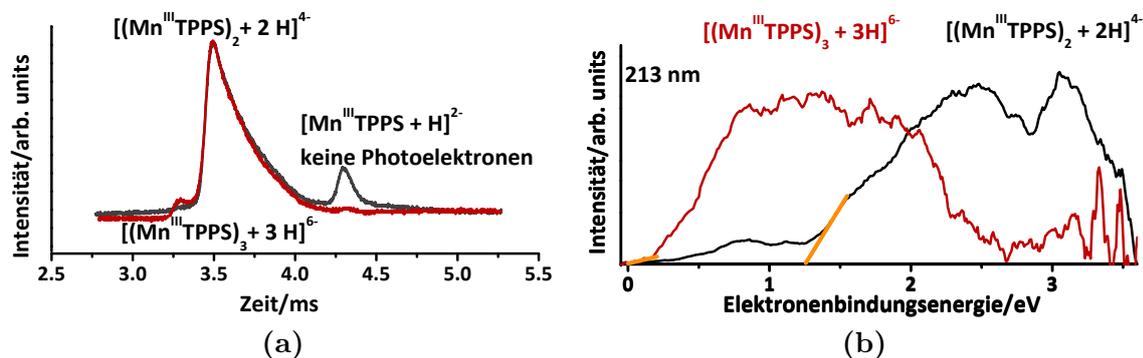


Abbildung 7.7: In dieser Ankunftszeitverteilung (a) sind drei Spezies vertreten, wobei das zweifach geladene Monomer keine Photoelektronen mit den in dieser Arbeit verwendeten Anregungswellenlängen emittiert. Auch die unterschiedlichen Ankunftszeiten des vierfach geladenen Dimers und des sechsfach geladenen Trimers können so aufgelöst werden (siehe auch Kapitel 6.1), dass ein eigenständiges Photoelektronen-Spektrum des sechsfach geladenen Trimers aufgenommen werden konnte. Im Spektrum des vierfach geladenen Dimers ((b) schwarz) ist aufgrund der nicht kompletten Trennung in der Ankunftszeitverteilung vom sechsfach geladenen Trimer ein schwaches Signal des Trimers ((c) rot) zu erkennen.

Signal zwischen 0.0 eV und der ADE bei 1.3 eV. Dieses wird vom sechsfach geladenen Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ verursacht. Aufgrund des gleichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses erfolgt die Trennung über die unterschiedlichen Stoßquerschnitte. Die Auftrennung ist in Abbildung 7.7a in einer Ankunftszeitverteilung gezeigt. Darin ist zu erkennen, dass die Trennung zwischen Monomer und Dimer aufgrund der größeren Differenz des Stoßquerschnitts komplett möglich ist. Im Gegensatz dazu ist die Trennung zwischen Dimer und Trimer nicht komplett, sodass es zu einer leichten Verunreinigung im Photoelektronen-Spektrum des vierfach geladenen Dimers kommt. Dennoch ist die Auftrennung groß genug, dass vom sechsfach geladenen Trimer ein eigenständiges Photoelektronen-Spektrum aufgenommen werden konnte.

Die Spektren des sechsfach geladenen Trimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ sind in den Abbildungen 7.6f und 7.6g zu sehen. Was bereits beim vierfach geladenen Dimer als schwaches Signal zu erkennen war, ist auch Teil dieser Spektren. Im Spektrum der Anregungswellenlänge von 213 nm ist ein breites Plateau zwischen 0.7 eV und 2.0 eV mit einer ADE von 0.0 eV zu sehen. Dieses Plateau ist im Spektrum mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm bei 1.0 eV abgeschnitten. Damit lässt sich die RCB auf 3.6 eV abschätzen. Das Spektrum für das fünffach geladene Trimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4\text{H}]^{5-}$ hat eine ADE von 0.9 eV und einen ersten Peak bei 1.4 eV. In Abbildung 7.6h ist dieses Spektrum der Anregungswellenlänge von 266 nm zu sehen.

Abschließend ist anzumerken, dass aufgrund der Vielzahl an Herausforderungen diese drei Spektren die einzigen Trimerspektren in dieser Arbeit sind, die erfolgreich gemessen werden konnten.

7.3 PdTPPS

Bei der Betrachtung der Photoelektronen-Spektren des PdTPPS in den Abbildungen 7.8 und 7.10 fallen zwei Punkte besonders auf. Im Vergleich zu den Spektren des CuTPPS stimmen der Verlauf der Spektren weitgehend überein. Es kann nur eine maximale Abweichung einzelner adiabatischer Detachment-Energien von 0.2 eV beobachtet werden. Sowohl das CuTPPS als auch das PdTPPS haben ein zweiwertiges Zentralatom, was ähnliche Struktur motive der verschiedenen Spezies nahelegt. Dies wirkt sich auf die Photoelektronen-Spektren aus, da bei gleicher Ionisierungsenergie des neutralen Moleküls und identischer Struktur auch das Photoelektronen-Spektrum einen identischen Verlauf zeigt. Dies wird in der Diskussion zu diesem Kapitel ausführlich behandelt.

Als Besonderheit der PdTPPS Photoelektronen-Spektren tritt in jeweils mindestens einem Spektrum jeder Spezies ein Zwei-Photonen-Prozess auf. Dies bedeutet, dass zur Erzeugung eines Photoelektrons die Energie zweier Photonen benötigt wird. Die zugehörigen Features in den Spektren sind in den Abbildungen 7.8 und 7.10 grau hinterlegt. Um einen Zwei-Photonen-Prozess nachzuweisen, wird die Laserleistung variiert. In einem Photoelektronen-Spektrum, das sowohl einen Ein- als auch einen Zwei-Photonen-Prozess beinhaltet, nimmt die Intensität des Zwei-Photonen-Prozesses mit sinkender Laserleistung relativ zur Intensität des Ein-Photonen-Prozesses ab. Dies ist in Abbildung 7.9 am Beispiel des dreifach geladenen Monomers gezeigt. Die rote Kurve wurde in Relation zur schwarzen mit niedrigerer Laserleistung erzeugt. Dabei sind die beiden Kurven auf die Intensität des Maximums bei 2.1 eV normiert. Als Folge des Zwei-Photonen-Prozesses liegt die Intensität des Peaks in der roten Kurve bei 0.5 eV bei ca. einem Zehntel der Intensität der schwarzen Kurve.

Das Auftreten eines Zwei-Photonen-Prozesses ist bei PdTPPS im Vergleich zu CuTPPS bei vergleichbaren Laserleistungen als deutlich intensiveres Signal zu beobachten. Dies deutet auf die Existenz eines langlebigen angeregten Zustands hin.

Im folgenden werden die erhaltenen Spektren beschrieben. Für das vierfach geladene Monomer wurde bei einer Anregungsenergie von 4.66 eV (266 nm) eine ADE bei (0.0 ± 0.1) eV und eine vertikale Detachment-Energie (VDE) bei 0.6 eV beobachtet. Mit Kenntnis des bimodalen Spektrums bei 213 nm mit einem weiteren Peak

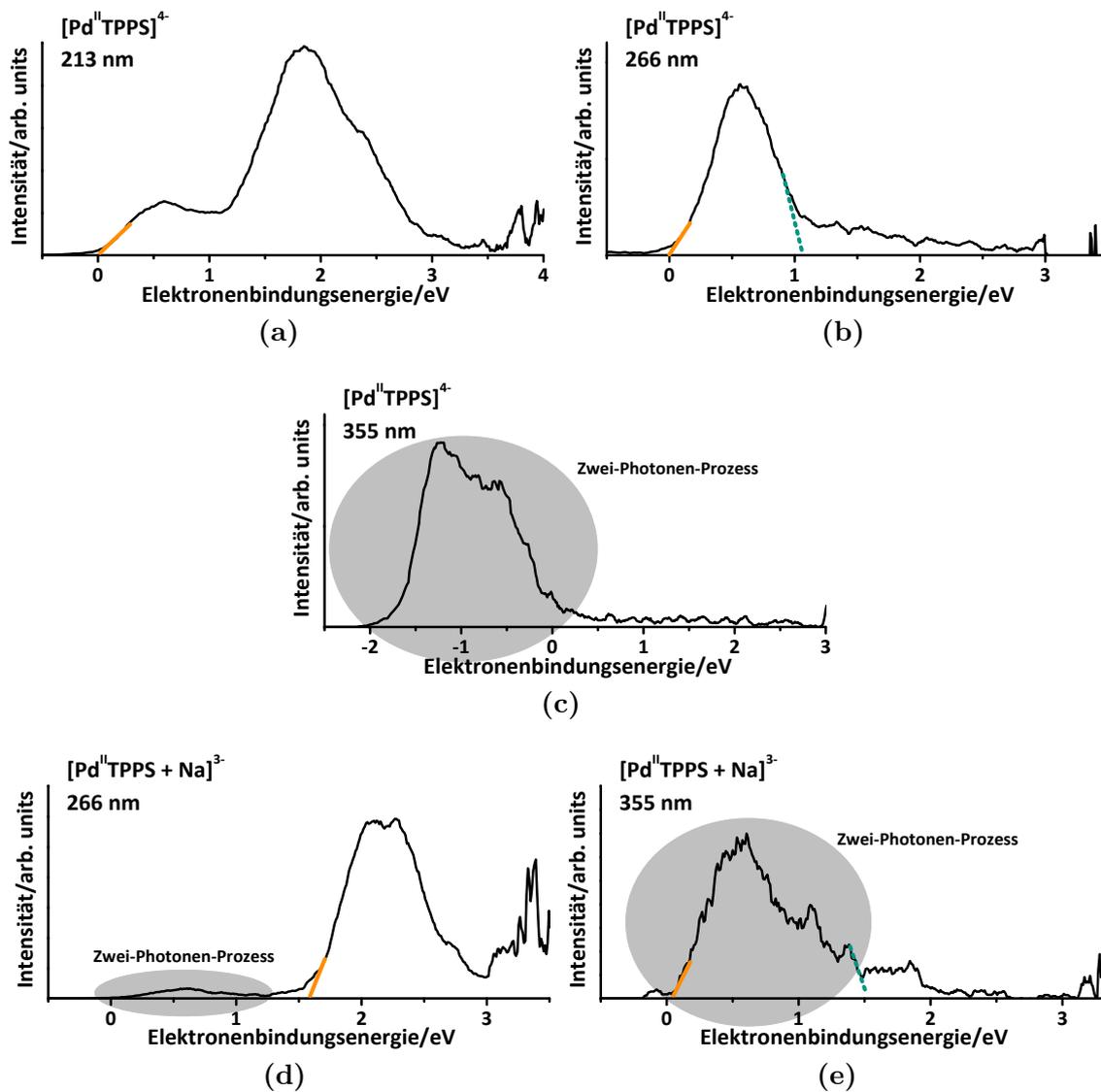


Abbildung 7.8: Photoelektron-Spektren der Monomere von PdTPPS. Auffallend ist das Vorkommen von Zwei-Photonen-Prozessen, die in den Abbildungen grau hinterlegt sind.

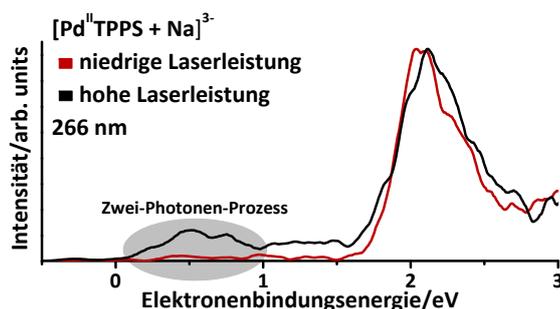


Abbildung 7.9: Zum Nachweis eines Zwei-Photonen-Prozesses wird bei einem Spektrum, das sowohl einen Peak mit einem Ein- als einem Zwei-Photonen-Prozess zeigt, die Laserleistung variiert. Die erhaltenen Kurven werden auf die Intensität des Ein-Photonen-Prozesses normiert. In dieser Abbildung ist dies bei 2.1 eV zu sehen. Ist die Intensität des Peaks des vermuteten Zwei-Photonen-Prozesses abhängig von der Laserleistung, liegt ein Zwei-Photonen-Prozess vor. In diesem Beispiel weist die Intensität der roten Kurve bei 0.5 eV nur ca. ein Zehntel der Intensität der schwarzen Kurve auf, sodass von einem Zwei-Photonen-Prozess ausgegangen werden kann.

mit einem Maximum bei 1.9 eV lässt sich die RCB auf 3.5 eV abschätzen ($RCB = 4.66 \text{ eV} - 1.2 \text{ eV} \approx 3.5 \text{ eV}$). Für diese Clustergröße wurde zusätzlich ein Spektrum bei einer Anregungsenergie von 3.50 eV (355 nm) aufgenommen. Im Spektrum liegt die vordere Flanke des Peaks bei -1.9 eV . Da in den Spektren mit höherer Anregungsenergie (4.66 eV, 266 nm und 5.83 eV, 213 nm) keine Photoelektronen in diesem Bereich des Spektrum nachgewiesen werden können, wird von der Existenz eines Zwei-Photonen-Prozesses ausgegangen, der dieses Feature bei nominell negativen Bindungsenergien erzeugt. Auch bei dem Monomer $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ wurde neben dem Spektrum mit einer Anregungsenergie von 4.66 eV (266 nm) ein Spektrum mit einer Anregungsenergie von 3.50 eV (355 nm) aufgenommen. Den Spektren bei 266 nm und 355 nm ist gemein, dass sie ein erstes Feature ab 0.1 eV mit einem Maximum bei 0.6 eV aufweisen. Dieser erste Peak ist ein Zwei-Photonen-Prozess. Das Spektrum mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm zeigt einen zweiten Peak mit einer ADE von 1.6 eV und einer VDE von 2.1 eV mit einer Schulter bei 2.3 eV, sodass eine RCB von 2.0 eV abgeschätzt werden kann.

Für $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ in den Abbildungen 7.10a und 7.10b gibt es bei niedrigen Bindungsenergien ein schwaches Feature, das bei 0.2 eV beginnt und bei 0.8 eV in ein weiteres deutlich intensiveres Feature mit einem Maximum bei 1.3 eV übergeht. Bei einer Anregungsenergie von 4.66 eV (266 nm) fällt die Intensität bei 1.8 eV ab. Mit einer höheren Anregungsenergie von 5.83 eV (213 nm) werden zwei weitere Peaks bei 2.2 eV und 2.7 eV beobachtet. Folglich kann eine RCB von 2.9 eV abgeschätzt werden. Außerdem ist ausschließlich im Spektrum mit der niedrigeren Anregungsenergie von 4.66 eV (266 nm) ein Feature bei -0.3 eV mit einer ADE von -0.5 eV zu sehen. Da

dieses Feature im Spektrum mit höherer Anregungsenergie (5.83 eV, 213 nm) nicht auftritt, wird von einem Zwei-Photonen-Prozess ausgegangen. Der Vergleich mit den Kupferspektren von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ liefert mehrere Übereinstimmungen, so weist das Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm ein nahezu identisches Verhalten des Maximums und des Abfalls der Intensität auf. Als Erklärung lässt sich das gleiche Bindungsmotiv heranziehen.

In den Abbildungen 7.10c und 7.10d sind die Photoelektronen-Spektren des vierfach geladenen Dimers $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4 \text{Na}]^{4-}$ für die Anregungswellenlängen 213 nm und 266 nm zu finden. Lässt man den Zwei-Photonen-Prozess außen vor, so weist das 266 nm Spektrum eine ADE von 0.7 eV auf, steigt bei 1.2 eV auf maximale Intensität an und fällt dann auf einen Wert von 2.0 eV ab. Da bei 213 nm zwei weitere Features bei 2.2 eV und 2.7 eV zu beobachten sind, kann eine RCB von 2.7 eV abgeschätzt werden ($\text{RCB} = 4.66 \text{ eV} - 2.0 \text{ eV} \approx 2.7 \text{ eV}$). Beim Vergleich beider Spektren fällt noch ein kleines Feature (ADE = -1.0 eV; VDE = -0.6 eV) auf, das aber nur im Spektrum von 266 nm zu sehen ist. Dadurch dass das Feature bei 213 nm nicht zu sehen ist, wird ein Zwei-Photonen-Prozess angenommen, sodass die Bindungsenergie im Maximum bei bis zu 4.1 eV liegen kann. Für die ADE dieses Features ergibt sich eine Elektronenbindungsenergie von 3.6 eV. Da jedoch auch Relaxationen möglich sind, sollten die Werte als mögliche Maximalwerte betrachtet werden.

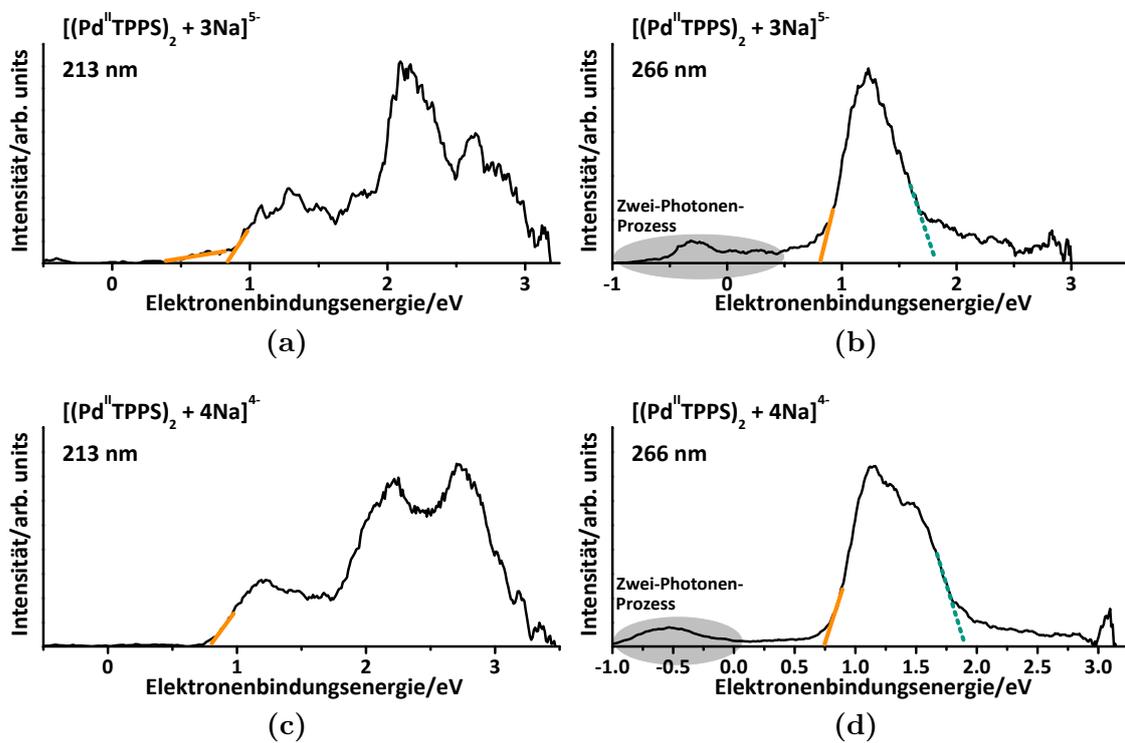


Abbildung 7.10: Photoelektronen-Spektren der Dimere von PdTPPS. Auffallend ist hier das Vorkommen von Zwei-Photonen-Prozessen (in Grau hinterlegt).

7.4 FeTPPS

Auch für FeTPPS wurden Photoelektron-Spektren aufgenommen. Bei den Untersuchungen wird FeTPPS mit einem dreiwertigen Zentralatom zum Herstellen der Analytlösung verwendet. In der Gasphase konnten beim FeTPPS auch Systeme mit zweiwertigem Zentralatom identifiziert werden. In Abbildung 7.11 ist die entsprechende Auswertung eines Orbitrap-Massenspektrums aus Kapitel 5.1 nochmals zusammengefasst. Daraus geht hervor, dass aufgrund der herrschenden ESI-Quellbedingungen neben dreiwertigem auch zweiwertiges Eisen in der Gasphase vorliegen muss. Der Anteil liegt in der Größenordnung von 35 %.

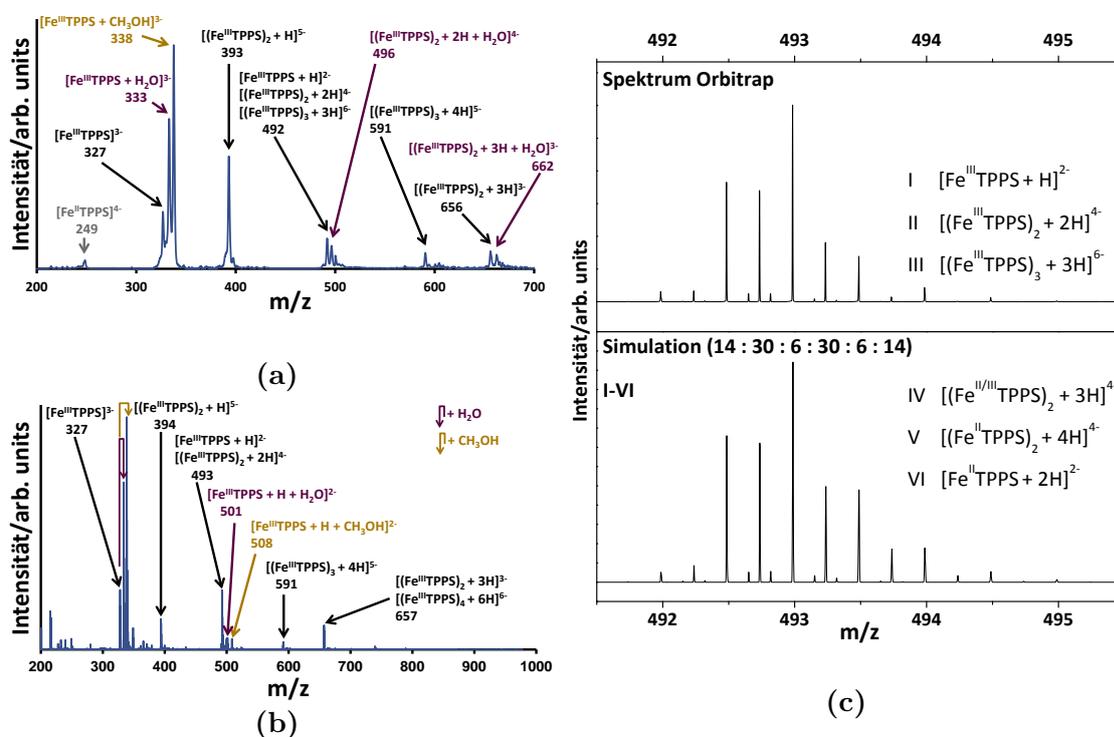


Abbildung 7.11: Ausgehend vom Nachweis des vierfach geladenen Monomers $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ bei $\frac{m}{z} = 249$ im Quadrupol-Massenspektrum der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur (a) wurde ein ähnliches Spektrum mit einem Orbitrap-Massenanalysator aufgenommen (b). Für den für die PES relevanten Bereich $\frac{m}{z} = 491.5 - 495.5$ ist ein Detailspektrum in der oberen Hälfte von (c) gezeigt. Dafür wurde mittels Kombination der Simulation für sechs verschiedene Spezies eine Gesamtsimulation in der unteren Hälfte von (c) erzeugt, die den Gehalt an zweiwertigem Eisen auf 35 % abschätzt. Details sind in Kapitel 5.1 zu finden.

Mit dem Orbitrap-Massenanalysator konnte jedoch nur das Vorliegen von zweiwertigem Eisen nachgewiesen werden. Eine Auftrennung ist aufgrund der überlappenden

Isotopenverteilungen auch unter Berücksichtigung der Auflösung des Orbitrap-Massenanalysators nicht möglich. Somit können an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur mit dem Quadrupol-Massenfilter ($R \approx 100\text{-}200$) Spezies mit zwei- oder dreiwertigem Eisen nicht aufgrund ihres unterschiedlichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses identifiziert werden. Eine Auftrennung in der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur ist möglich, wenn sich die Spezies mit zweiwertigem Eisen in ihrem Stoßquerschnitt von der Spezies mit dreiwertigem Eisen unterscheidet. Dies ist leider nicht immer der Fall, wie das Beispiel der dreifach geladenen Monomere $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{H}]^{3-}$ mit nahezu gleichen Stoßquerschnitten zeigt (siehe Kapitel 6.2).

Eine weitere Bestätigung für das Vorliegen von zweiwertigem Eisen als Zentralatom liefern die Photoelektronen-Spektren dieses dreifach geladenen Monomers $[\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS} + n\text{H}]^{3-}$ ($n = 0, 1$), die in den Abbildung 7.12a und 7.12b zu sehen sind. Das auffälligste ist, dass im Gegensatz zum dreifach geladenen Monomer $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ Photoelektronen mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm erzeugt werden konnten. Bei Betrachtung der adiabatischen Detachment-Energie, die bei (1.6 ± 0.1) eV liegt und damit um 1.0 eV niedriger ist als bei $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$, vgl. Abbildung 7.6a, kann dieses Verhalten nur mit Photoelektronen aus einer Spezies mit zweiwertigem Eisen als Zentralatom erklärt werden. Diese Annahme wird durch einen Vergleich mit den Spektren der dreifach geladenen Monomere von CuTPPS und PdTPPS gestützt (Abbildungen 7.4a und 7.4b), die beide ebenfalls ein zweiwertiges Zentralatom haben. Das Spektrum des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{H}]^{3-}$ hat eine ADE von 1.5 eV, was eine Übereinstimmung innerhalb von 0.1 eV mit dem Spektrum von $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{H}]^{3-}$ ergibt. Zur Verdeutlichung ist das Feature, das von zweiwertigem Eisen hervorgerufen wird, hellblau in den Abbildungen 7.12a und 7.12b hinterlegt. Dieses Feature hat ein Maximum bei 2.0 eV mit einer Schulter bei 2.2 eV im Spektrum einer Anregungswellenlänge von 266 nm. In diesem Spektrum fällt die Intensität auf 2.6 eV ab. Woraus eine RCB von 2.0 eV abgeschätzt werden kann ($\text{RCB} = 4.66 \text{ eV} - 2.6 \text{ eV} \approx 2.0 \text{ eV}$). Im Spektrum einer Anregungswellenlänge von 213 nm ist ein weiterer Peak mit einem Maximum bei 3.6 eV zu sehen, welcher in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Peak des $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ ist, sodass angenommen werden kann, dass der Peak von der Spezies mit dreiwertigem Eisen hervorgerufen wird.

Für das fünffach geladene Dimer $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ ($n = 1, 2, 3$) ergeben die beiden Anregungswellenlängen (213 nm und 266 nm, Abbildungen 7.12c/7.12d) ein Spektrum, das eine ADE von 0.2 eV und ein erstes Maximum bei 0.9 eV vorweist. Der zweite Peak hat zwei Maxima bei 1.8 eV und 2.0 eV und fällt bei 2.3 eV stark ab. Im Vergleich beider Spektren fällt auf, dass trotz unterschiedlicher Anregungsenergie die Spektren weitgehend identisch sind. Aus diesem Grund kann keine RCB für $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ ($n = 1, 2, 3$) berechnet werden. Die Übereinstimmung mit den Spektren der analogen Mangan-Spezies (siehe auch Abbildungen 7.6b/7.6c) ist

ebenfalls sehr gut. Jedoch hat die Mangan-Spezies eine sehr große RCB mit 3.4 eV, so dass der zweite Peak nur im 213 nm Spektrum zu sehen ist.

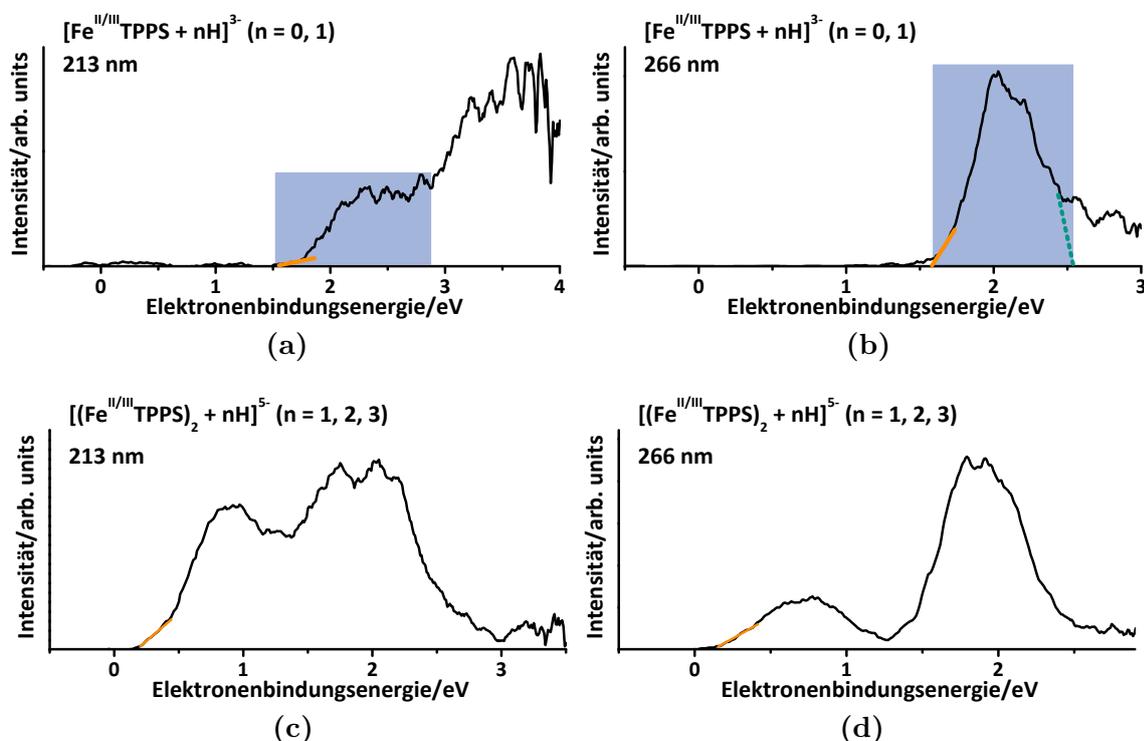


Abbildung 7.12: In den Photoelektronen-Spektren von FeTPPS sind im Vergleich zum MnTPPS einige Auffälligkeiten zu beobachten. Das dreifach geladene Monomer emittiert nach Anregung mit 266 nm Photoelektronen (a), was beim MnTPPS nicht der Fall war. Als Erklärung wird eine Reduktion des dreiwertigen Eisens bei den herrschenden Quellbedingungen zu zweiwertigem Eisen angenommen. Dies wird durch das identisch aussehende Spektrum des zweiwertigen Kupfer-Porphyrins bestätigt. Alle Features die durch zweiwertige Eisen hervorgerufen werden sind in den Spektren hellblau hinterlegt.

Wie im Massenspektrum in Abbildung 7.11 zu erkennen ist, liegen neben Porphyrin-systemen des dreiwertiges Eisens auch welche des zweiwertigen Eisens vor. Durch Verwendung einer Ionenmobilitäts-Driftzelle können in der hier verwendeten Apparatur Moleküle mit unterschiedlichen Strukturen zeitlich aufgetrennt werden. Zusätzlich können über den Vergleich von theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Stoßquerschnitten den einzelnen Peaks in einer Ankunftszeitverteilung Strukturen zugeordnet werden. Da die Ankunftszeitverteilung des vierfach geladenen Dimers $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{4-}$ ($n = 2, 3, 4$) sehr breit ist und vom sechsfach geladenen Trimer $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_3 + n\text{H}]^{6-}$ ($n = 3 - 6$) überlagert ist, wurden Spektren an drei verschiedenen Positionen der Ankunftszeitverteilung aufgenommen, siehe Abbildung

7.13a. Das Photoelektronen-Spektrum des ersten Peaks wird aufgrund des Stoßquerschnitts (siehe Kapitel 6.2) einem Dimer zugeordnet. Jedoch ist eine Bestimmung der Wertigkeit der Zentralatome nicht möglich. Betrachtet man das Spektrum des ersten Peaks mit einer Anregungswellenlänge von 266 nm in Abbildung 7.13b, ist eine ADE von 0.7 eV zu beobachten. Dieses Feature steigt an bis zu einem Maximum bei 1.2 eV an und fällt ab 1.5 eV stark ab. Im Vergleich mit den Photoelektronen-Spektren von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{4-}$ (Abbildung 7.5d) und $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{4-}$ (Abbildung 7.10d) zeigt sich hier ein weitgehend identisches Spektrum, wodurch eine mögliche Zuordnung des Spektrums das vierfach geladene Dimer mit zweiwertigem Eisen $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{4-}$ ist. Jedoch kann dies mit den Ergebnissen der Ionenmobilität weder bestätigt noch widerlegt werden.

Eine genau Interpretation des erhaltenen Photoelektronen-Spektrums ist bei den beiden späteren Ankunftszeiten nicht möglich, siehe Abbildungen 7.13c und 7.13d. Die ADE des Spektrums in der Mitte der Ankunftszeitverteilung liegt bei -0.1 eV. Das folgende erste Feature zeigt ein ähnliches Verhalten wie das sechsfach geladene Trimer von MnTPPS. Aufgrund der überlagerten Ankunftszeitverteilungen mehrerer Spezies ist es durchaus möglich, dass das sechsfach geladene Trimer des dreiwertigen Eisens $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ dieses Feature verursacht. Außerdem ist ein zweites Feature im Spektrum zu sehen, das große Ähnlichkeiten mit dem Spektrum im ersten Peak der Ankunftszeitverteilung aufweist. Insbesondere der starke Abfall bei einer Bindungsenergie von 1.5 eV deutet auf den Ursprung der Photoelektronen aus einer strukturell ähnlichen Spezies hin. Im Spektrum bei später Ankunftszeit liegt die ADE bei 0 eV. Darauf folgt ein breites Spektrum, das bis 1.5 eV weitgehend dem Spektrum in der Mitte der Ankunftszeitverteilung ähnelt. Ab 1.5 eV gibt es Photoelektronen bis zu einer Bindungsenergie von 2.8 eV.

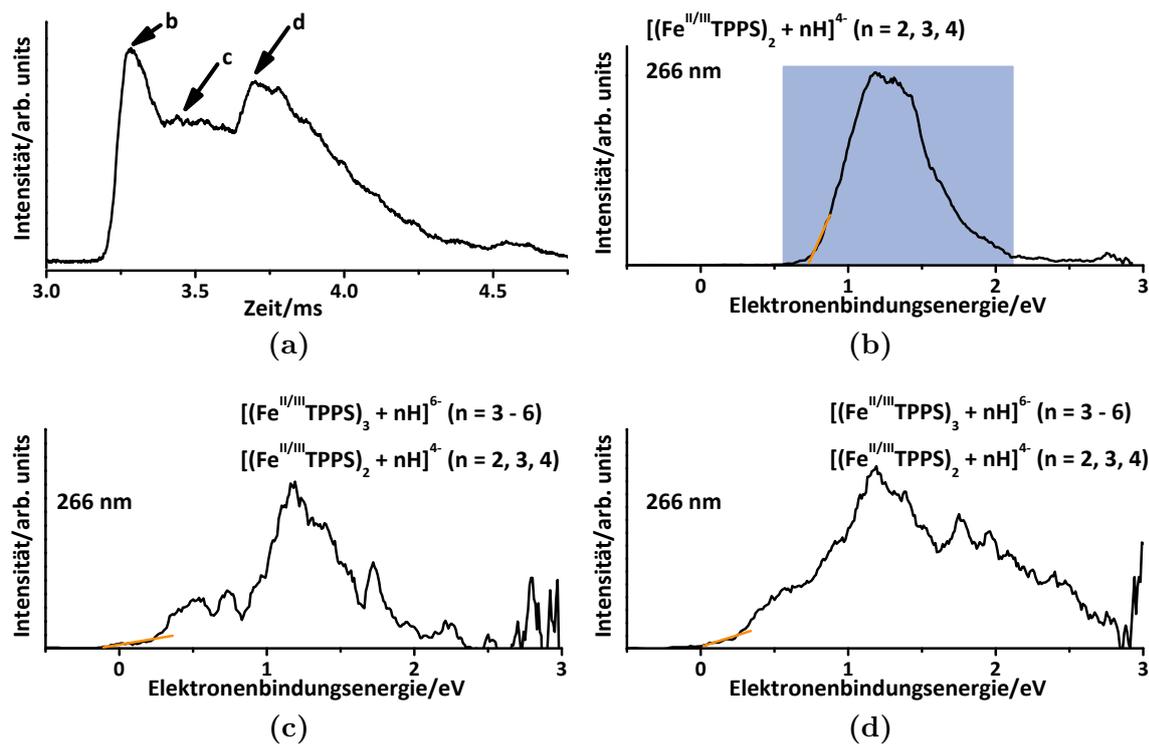


Abbildung 7.13: Wegen der breiten Ankunftszeitverteilung (a) konnte für das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $\frac{m}{z} = 493$ an drei Positionen ein Photoelektronen-Spektrum aufgenommen werden. In (b) ist das Spektrum des ersten Peaks gezeigt, das aufgrund der Ergebnisse der Strukturbestimmung mittels IMS einem Dimer zugeordnet wird. Die Spektren in (c) und (d) sind überlagerte Spektren verschiedener Spezies des vierfach geladenen Dimers und des sechsfach geladenen Trimers, die nicht zugeordnet werden können.

7.5 Freie Base 2H-TPPS

Als Ergänzung wurden von der freien Base 2H-TPPS ohne metallisches Zentralatom ebenfalls Photoelektronen-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 7.14 zu sehen. Als höchst geladenes Monomer konnte das $[2\text{H-TPPS}]^{4-}$ nachgewiesen werden. Im Photoelektronen-Spektrum mit einer Anregungswellenlänge von 213 nm liegt die ADE bei (0.1 ± 0.1) eV und das Maximum des ersten Peaks liegt bei 0.8 eV (= VDE). Beim zweiten sehr breiten Feature liegt das Maximum bei 1.9 eV, das auf einen Wert von 3.1 eV stark abfällt.

Außerdem konnte ein Spektrum des dreifach geladenen Komplexes $[2\text{H-TPPS} + \text{H}]^{3-}$ aufgenommen werden. Darin wird die ADE auf 1.7 eV abgeschätzt. Das Spektrum bei 213 nm besteht aus zwei Features, die Mitte des einen liegt bei 2.4 eV und das Maximum des zweiten ist bei 3.5 eV zu finden. Im Vergleich zu der höher geladenen Spezies ist das Spektrum des dreifach geladenen TPPS hin zu höheren Elektronenbindungsenergien verschoben. Die Verschiebung der ADE beträgt 1.6 eV. Ein Vergleich mit den Photoelektronen-Spektren mit zweiwertigem Zentralatom zeigt für beide Spezies einen nahezu identischen Verlauf der Kurve bis auf die Verschiebung um 1.6 eV, die elektrostatisch erklärt werden kann (siehe Diskussion), woraus auf eine weitgehend identische Struktur geschlossen werden kann.

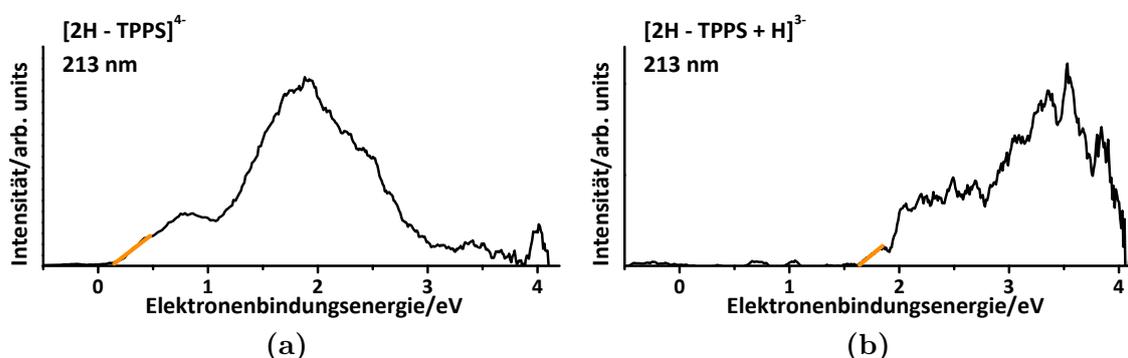


Abbildung 7.14: Photoelektronen-Spektren der TPPS Monomere. Das Spektrum des $[2\text{H-TPPS} + \text{H}]^{3-}$ ist im Vergleich zu dem von $[2\text{H-TPPS}]^{4-}$ um 1.6 eV in Richtung höherer Bindungsenergien verschoben.

7.6 Berechnete vertikale Detachment-Energien und repulsive Coulomb-Barrieren

Zum tieferen Verständnis der Photoelektronen-Spektren wurden vertikale Detachment-Energien für MnTPPS und CuTPPS sowie repulsive Coulomb-Barrieren für CuTPPS berechnet. Dafür wurde das Programm TURBOMOLE [104] mit dem Modul RI-DFT unter Einsatz des Funktional B3LYP und des Basissatzes def2-SVP für die Atome H, C, N, O, Na und S bzw. des Basissatzes def2-TZVP für Cu und Mn (zur Verbesserung der Flexibilität bei der Beschreibung der d-Orbitale) verwendet. Zur Vermeidung positiver Orbitalenergien wurde das kontinuierliche Lösungsmodell COSMO bei den Systemen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ eingesetzt. Für die Spezies $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ war dies aufgrund von negativen Orbitalenergien mit B3LYP nicht notwendig. Diese DFT Rechnungen wie auch alle folgenden wurden von Markus Armbruster und Karin Fink angefertigt. Für Details sei auf die zugehörige Publikation verwiesen [68].

Vertikale Detachment-Energien Qualitativ gibt es eine gute Übereinstimmung bei der Berechnung der vertikalen Detachment-Energien. So hat das $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ sowohl bei der Berechnung als auch im Experiment eine negative Elektronenbindungsenergie und wird deshalb als metastabil angesehen. Hingegen sind die beiden Monomere $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ und $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ stabil bezüglich des Elektronenverlusts und die Elektronenbindungsenergie ist positiv. Die Berechnungen der Detachment-Energien wurden alle ohne Verwendung von COSMO durchgeführt, da die Bindungsenergien alle positiv wären und 5 eV zu hoch bestimmt würden. Eine Übersicht über die experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Detachment-Energien findet sich in Tabelle 7.2.

Tabelle 7.2: Vergleich von experimentellen und theoretisch berechneten Detachment-Energien.

Spezies	Experimentell bestimmter Wert	Theoretisch berechneter Wert
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}/[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{3-}$	0.4 eV	-0.4395 eV
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}/[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{2-}$	2.1 eV	0.8690 eV
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}/[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{2-}$	3.7 eV	1.3457 eV

Repulsive Coulomb-Barriere Zur Abschätzung der repulsiven Coulomb-Barriere der beiden Kupfer-Monomere $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ werden negative Punktladungen auf drei bzw. zwei verschiedenen Wegen den Produktmolekülen

$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{3-}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{2-}$ genähert [105]. An mehreren Positionen werden die Wechselwirkungsenergien der Punktladung mit dem Produktmolekül selbst konsistent berechnet, um damit die Position der maximalen RCB zu lokalisieren. In Abbildung 7.15 sind die jeweiligen Wege und die Position der zugehörigen maximalen RCB in die Moleküle eingezeichnet. Als Grundlage für die Rechnungen wurden die optimierten Strukturen der hochgeladenen Ausgangssysteme verwendet. Die Position der maximalen RCB liegt bei beiden Spezies in z-Richtung (senkrecht zur Molekülebene, Weg B) bei einem Abstand von 476 pm zum Zentralatom. In x-Richtung (Weg A und C) liegt die Position der maximalen RCB im Bereich zwischen 850 pm bis 950 pm bei einem Abstand von ca. 900 pm zwischen Zentralatom und einem Schwefelatom in einer der vier Sulfonatgruppen.

Die Höhe der RCB liegt für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{3-}$ bei 3.87 eV für Weg A und 3.66 eV für Weg B, was eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 3.6 eV darstellt. Als energetisch günstigsten Weg wurde der Weg B für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{2-}$ mit einer Höhe der RCB von 2.47 eV bestimmt. Mit einer RCB in Höhe von 2.75 eV und 2.52 eV für die Wege A und C zeigen diese beiden Wege einen deutlichen Unterschied, der sich mit dem Einfluss des Natrium-Kations auf den Weg C erklären lässt. Dadurch ist die Position der RCB um 50 pm näher an das Zentralatom verschoben. In Relation zum höher geladenen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{3-}$ weist das $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{2-}$ eine um 1.2 eV niedrigere RCB auf, was sich mit der um eins niedrigeren Ladung durch das Natrium-Kation begründen lässt.

7.7 Diskussion

In den experimentell aufgenommenen Photoelektronen-Spektren lässt sich eine Abhängigkeit der ADE von der Ladung des Moleküls erkennen. Beispielsweise ist die ADE des dreifach geladenen Monomers $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ um 1.6 eV zu höherer Elektronenbindungsenergie verschoben als die des vierfach geladenen Monomers $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$. Da auch bei anderen Molekülen dieses Verhalten zu beobachten ist, ist von einer systematischen, ladungsabhängigen Variation der ADE in der Größenordnung von 1.2 eV bis 1.6 eV auszugehen. Dies lässt sich weitgehend elektrostatisch erklären. Wang *et al.* entwickelten zum Verständnis ihrer Photoelektronen-Spektren von Phthalocyaninen ein elektrostatisches Modell [35, 92, 101] mit dem auch die ladungsabhängigen Verschiebungen erklärbar sind. Zur Anwendung dieses Modells ist es wichtig zu wissen, an welcher Position das Elektron herausgelöst wird. Dafür wird die Differenz der Elektronendichte zwischen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{3-}$ in Abbildung 7.16 herangezogen. Die größten Differenzen sind im konjugierten π -System zu finden und nicht wie man zunächst erwarten könnte an den

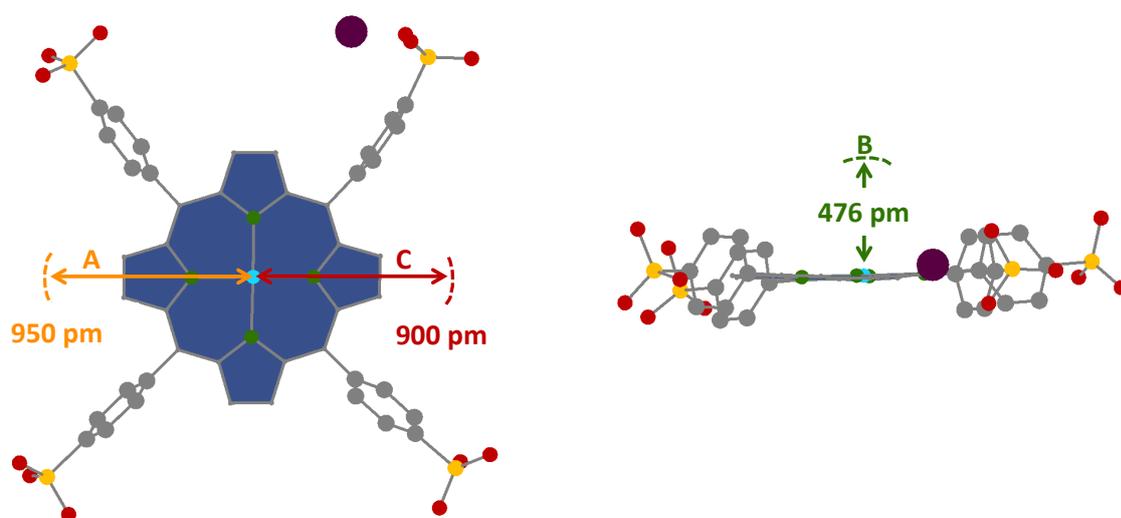


Abbildung 7.15: Zur Berechnung von repulsiven Coulomb-Barrieren wurden auf drei Wegen negative Punktladungen an $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{2-}$ genähert und die Wechselwirkungsenergie bestimmt. Beim Weg A wird ein Elektron entlang der x-Achse des planaren Porphyrins bewegt. Senkrecht dazu erfolgt die Annäherung des Elektrons entlang des Wegs B (entlang der z-Richtung). Die Bewegung des Elektrons bei Weg C ist entlang der x-Achse in Richtung der mit Na koordinierten Sulfonatgruppe. Mit den gestrichelten Linien wird die Position der repulsiven Coulomb-Barriere markiert. Für das hier nicht gezeigte $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{3-}$ sind nur die beiden Wege A und B relevant, da es kein Natrium-Atom enthält.

negativ geladenen Sulfonatgruppen. Folglich wird das Elektron aus dem Zentralbereich des Porphyrinrings emittiert. Für das elektrostatische Modell wird vereinfachend angenommen, dass die Elektronen direkt vom Metall-Atom im Zentrum herausgelöst werden.

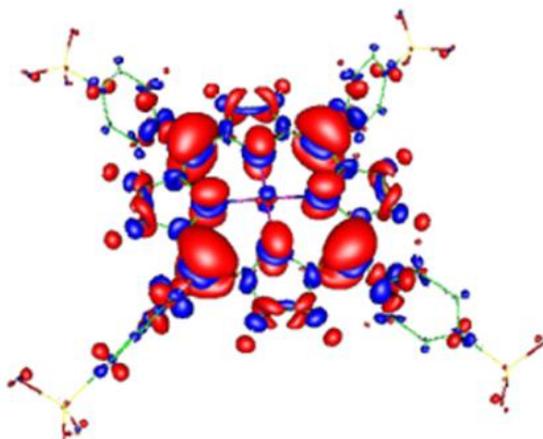


Abbildung 7.16: Berechnete Differenz der Elektronendichte zwischen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{3-}$. In rot sind positive Werte und in blau negative Werte unter Verwendung eines Grenzwertes von 0,001 dargestellt. Zu sehen ist, dass die größte Änderung zwischen den beiden Spezies im konjugierten π -System stattfindet. Das Elektron wird somit nicht von den Sulfonatgruppen sondern aus dem Zentralbereich des Porphyrinrings emittiert. Entnommen aus [68].

Als Einstieg in das elektrostatische Modell wird die Detachment-Energie DE des vierfach negativ geladenen Cu-Monomers $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ betrachtet. Dies ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem Molekül zu entfernen. Sie lässt sich mit Hilfe der Ionisierungsenergie IE des neutralen Moleküls berechnen:

$$\text{DE}([\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}) = \text{IE} - \sum_{i=1}^4 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Cu-S})i}} \right) \quad (7.1)$$

Hierin ist der letzte Term die Coulomb-Abstoßung, die die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 und die Elementarladung e beinhaltet. Da die Coulomb-Abstoßung für das herauslösbare Elektron und jede der vier Sulfonatgruppen betrachtet wird, läuft die Summe über den Abstand $R_{(\text{Cu-S})i}$ zwischen dem Elektron, für das eine Position am Cu-Atom angenommen wird, und der i ten Sulfonatgruppe. Als Abstand wird gemäß den Strukturberechnungen mit PM7 ein Wert von jeweils 9.54 Å angesetzt (siehe Abbildung 7.17a), womit sich für die Summe ein Wert von 6.04 eV ergibt. Mit der Kenntnis der experimentell bestimmten adiabatischen Detachment-Energie von -0.2 eV lässt sich damit eine Ionisierungsenergie von 5.8 eV berechnen.

Da kein Literaturwert für die Ionisierungsenergie für das neutrale $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]$ existiert, wird der Vergleich mit dem experimentellen Wert von Khandelwal *et. al.* für das neutrale $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPP}]$ vorgenommen. Dieser liegt bei 6.49 eV [94] und stellt eine gute Übereinstimmung mit dem hier vorgestellten Ergebnis dar, wenn die stabilisierende Wirkung der vier Sulfonatgruppen für das Kation berücksichtigt wird. Deren Einfluss reduziert die Ionisierungsenergie mutmaßlich um mehrere Zehntel eV.

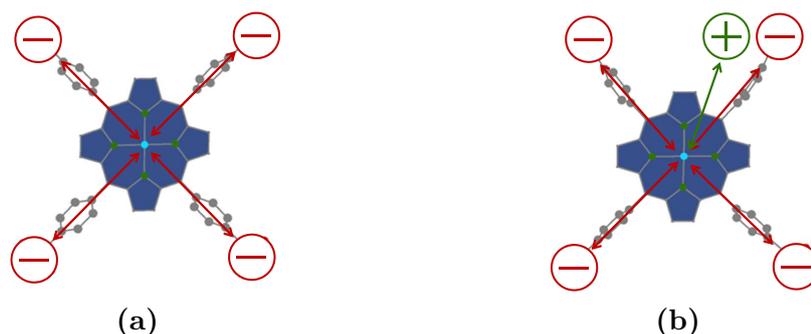


Abbildung 7.17: Schematische Darstellung der Coulomb-Wechselwirkungen in $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ (a) und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ (b). Zur Anwendung des elektrostatischen Modells sind zwei Annahmen entscheidend: Das Elektron wird vom Zentrum des Porphyrinrings herausgelöst und die Detachmentenergie berechnet sich aus der Summe der Ionisierungsenergie des neutralen Teilchens und den Coulomb-Wechselwirkungen des Elektrons.

Ein analoges Vorgehen kann auch auf das $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ angewendet werden. Bei der Berechnung der Detachment-Energie sind jedoch der Term für die Coulomb-Anziehung zwischen dem herausgelösten Elektron und dem Natrium-Kation ergänzt worden.

$$\text{DE}([\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}) = \text{IE} - \sum_{i=1}^4 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Cu-S})i}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Cu-Na})}} \quad (7.2)$$

Der Abstand $R_{(\text{Cu-Na})}$ beträgt auf Basis der mit PM7 optimierten Strukturen 8.83 Å (Strukturen siehe Abbildung 7.17b). Damit ergibt die Summe der Coulomb-Einflüsse 4.44 eV. Subtrahiert man den erhaltenen Wert für das $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ von dem des $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ so wird für die Verschiebung der beiden adiabatischen Detachment-Energien ein Wert von 1.6 eV erhalten.

$$\text{DE}([\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}) - \text{DE}([\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Cu-Na})}} = 1.6 \text{ eV} \quad (7.3)$$

Auffallend ist, dass diese Rechnung unabhängig von der Ionisierungsenergie geworden ist. Im Experiment lag dieser Wert bei 1.7 eV, was eine Abweichung von 0.1 eV darstellt. Das heißt, die Verschiebung der ADE zwischen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ kann mit dem elektrostatischen Modell zwanglos erklärt werden.

Bei Dimeren wird die Anwendung dieses Modells etwas komplexer. Als Basis werden wie bei den Monomeren PM7 optimierte Strukturen verwendet. Für $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ müssen acht negative und drei positive Ladungen miteinbezogen werden.

$$\text{DE}([\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}) = \text{IE} - \sum_{i=1}^8 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Cu-S})i}} \right) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Cu-Na})i}} \right) \quad (7.4)$$

Hinzu kommt, dass das Elektron aus einem der beiden Porphyrinringen herausgelöst werden kann (siehe Abbildung 7.18). Da zwei der drei Natrium-Kationen zwischen den beiden Porphyrinringen lokalisiert sind und das dritte an einer Sulfonatgruppe eines Porphyrinrings koordiniert ist, ist die Ladungsverteilung in den beiden Porphyrinringen unterschiedlich. Dies hat zwei verschiedene elektrostatische (De-)Stabilisierungsenergien (die beiden Summen in Gleichung 7.4) zur Folge. Für beide Fälle ergeben sich Destabilisierungsenergien, die sich für den Fall, dass das Elektron aus dem Porphyrinring auf der linken Seite kommt, auf 4.9 eV summieren (vgl. Abbildung 7.18a). Diese Destabilisierungsenergie ist eine Folge der Wechselwirkung des herausgelösten Elektrons im linken Porphyrinring mit einem Natrium-Kation, das an einer der Sulfonatgruppe des linken Porphyrinrings koordiniert ist. Kommt jedoch das Elektron von dem rechten Ring (vgl. Abbildung 7.18b), so beträgt die Destabilisierungsenergie 5.5 eV. Mit Kenntnis der Ionisierungsenergie des neutralen $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]$ aus den Monomer-Messungen mit 5.8 eV kann daraus auf Detachment-Energien von 0.3 eV und 0.9 eV geschlossen werden. Diese Vorhersage liefert eine Erklärung für die experimentelle Beobachtung eines schwachen Features, das bei 0.2 eV startet und bei 0.6 eV in ein steil ansteigendes Feature übergeht, siehe Abbildung 7.5a. Abhängig von der Herkunft des Photoelektrons, d. h. entweder aus dem rechten oder linken Porphyrinring hat das Elektron zwei oder drei Natrium-Sulfonatgruppen-Wechselwirkungen. Dies trägt zur Intensität des ersten oder zweiten Features bei.

Das elektrostatische Modell kann auch auf das Mangan-Porphyrin-System angewendet werden. Da die Oxidationsstufe des Mangan um eins größer ist als die des Kupfers, wird die Ionisierungsenergie des $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^+$ bei der Berechnung der Detachment-Energie des Monomers $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ verwendet.

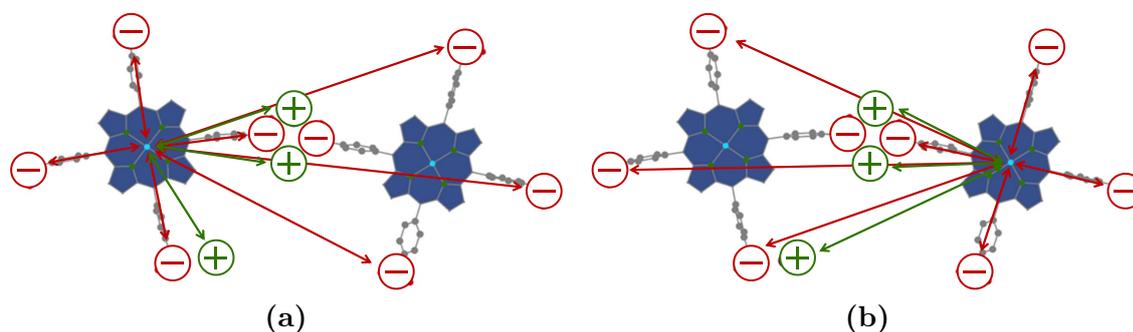


Abbildung 7.18: Für das fünfmal geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ werden zwei Fälle betrachtet. In (a) wird das Elektron aus dem rechten komplett deprotonierten Porphyrinring herausgelöst. Bei (b) wird hingegen das Elektron aus dem linken Porphyrinring herausgelöst, der ein Natrium-Atom als Gegenion hat. Dadurch ändert sich die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Natriumatom (dritter Term in Gleichung 7.4), woraus unterschiedliche Detachment-Energien DE folgen. Für (a) beträgt die Detachmentenergie 0.3 eV und für (b) 0.9 eV.

$$\text{DE}([\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}) = \text{IE}^+ - \sum_{i=1}^4 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Mn-S})_i}} \right) \quad (7.5)$$

Hierbei wird der Abstand zwischen dem zentralen Mangan-Atom und dem Schwefel-Atom in einer der Sulfonatgruppen benötigt, der aus der auf PM7 Basis optimierten Strukturen bestimmt wird. Die zugehörige Struktur ist leicht gewölbt (siehe Abbildung 7.19), der Abstand hat jedoch für alle vier Sulfonatgruppen nahezu denselben Wert von 9.45 Å. Der Summenterm in obiger Gleichung liegt damit bei 6.14 eV. IE^+ kann mit der experimentell bestimmten adiabatischen Detachment-Energie von 2.6 eV auf 8.7 eV berechnet werden. Werden DFT Rechnungen (TURBOMOLE; Funktional: B3LYP; Basissätze: def2-SVP(H, C, N, O) und def2-TZVP (Mn), unter Verwendung der D_{2h} Symmetrie für die Optimierung der Strukturparameter der neutralen Spezies) für das unsubstituierte Mangan-Porphyrin-Kation unter Einbeziehung von Koopman's Theorem herangezogen, so stimmt die berechnete HOMO-Energie von 9.00 eV mit dem experimentellen Wert von 8.7 eV innerhalb von 0.3 eV überein.

Die Strukturen der beiden Dimere des Mangans unterscheiden sich von der Struktur des Cu-Dimers $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$. Wie in Abbildung 7.20 zu erkennen ist, interagiert bei den manganhaltigen Dimeren jeweils eine Sulfonatgruppe mit einem der beiden Mangan-Atome. Dadurch haben sie über die elektrostatische Wechselwirkung hinaus Einfluss auf die Ionisierungsenergie und können nicht als unbeteiligt behandelt werden. Um trotzdem das elektrostatische Modell anzuwenden,

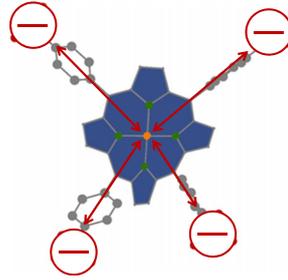


Abbildung 7.19: Die Struktur des dreifach geladenen Monomers $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ ist leicht gewölbt. Der Abstand der Sulfonatgruppen (rot) zum Zentralatom ist mit 9.45 \AA trotzdem weitgehend identisch.

werden die verbliebenen sechs Sulfonatgruppen mit ihren Wasserstoff-Gegenionen in die neudefinierte Ionisierungsenergie $\text{IE}_{\text{MnSulfon}}$ des neutralen Mangan-Porphyrin-Sulfonatsäuren-Komplexes miteinbezogen. Für das vierfach geladene Dimer lautet die Berechnung der Detachment-Energie wie folgt.

$$\text{DE}([\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]_2 + 2\text{H}]^{4-}) = \text{IE}_{\text{MnSulfon}} - \sum_{i=1}^6 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Mn-S})i}} \right) + \sum_{j=1}^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Mn-H})j}} \right) \quad (7.6)$$

Die erste Summe ist die repulsive Coulomb-Abstoßung des herausgelösten Elektrons, die durch die sechs negativen Ladungen in den nicht verbrückten Sulfonatgruppen verursacht wird. Als zweiter Term gehen die Coulomb-Anziehungen des Elektrons durch die Wasserstoff-Kationen ein. Für die energetisch günstigste Struktur berechnen sich die beiden Summenterme zu 5.08 eV , die experimentell bestimmte Detachment-Energie liegt bei 1.3 eV , daraus folgt $\text{IE}_{\text{MnSulfon}} = 6.4 \text{ eV}$. Es gibt nur eine Detachment-Energie, da die Verteilung der Protonen für $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$ auf den beiden Porphyrin-Einheiten symmetrisch ist.

Mit dem berechneten Wert $\text{IE}_{\text{MnSulfon}} = 6.4 \text{ eV}$ lässt sich jetzt die Detachmentenergie des fünffach geladenen Dimers berechnen: Die Destabilisierungs-Energien für $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ betragen 6.41 eV und 5.88 eV und wurden mit Hilfe der folgenden Formel berechnet.

$$\text{DE}([\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]_2 + \text{H}]^{5-}) = \text{IE}_{\text{MnSulfon}} - \sum_{i=1}^6 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Mn-S})i}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{Mn-H})}} \quad (7.7)$$

Da dieses Dimer nur ein Wasserstoff-Atom als Gegenion hat, gibt es zwei unterschiedlich große Abstände $R_{(\text{Mn-H})}$ abhängig davon, ob das Elektron im Porphyrinring

mit oder ohne Gegenion herausgelöst wird, vgl. Abbildungen 7.20a und 7.20b. Mit $IE_{\text{MnSulfon}} = 6.4 \text{ eV}$ wird eine Detachment-Energie von 0.0 eV berechnet, was sich mit dem experimentellen Wert von 0.1 eV nahezu deckt.

Bei den Trimeren wird nur die relative Lage der Detachment-Energien von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ zu $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4\text{H}]^{5-}$ behandelt. Die Spektren sind zueinander um 0.9 eV verschoben. Um das elektrostatische Modell anwenden zu können, wird wieder zuerst die mit PM7 berechnete Struktur betrachtet (Abbildungen 7.20c und 7.20d). Dabei fällt auf, dass das Mangan-Atom im mittleren Porphyrinring mit zwei Sulfonatgruppen wechselwirkt. Zur Erhaltung der Gesamtladung wird diesen zwei Sulfonatgruppen jeweils eine Ladung von $-0,5$ zugeordnet, während den Sulfonatgruppen, die mit einem Mangan-Atom der äußeren Porphyrinringe interagieren, eine Ladung von Null zugewiesen wird. Dieses Vorgehen erfolgt analog zu dem bei den Dimeren. Alle weiteren Sulfonatgruppen tragen eine komplette negative Ladung. Unter der Annahme, dass das Elektron vom Zentrum des mittleren Porphyrinrings entfernt wird, summieren sich die Coulomb-Wechselwirkungen für $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3\text{H}]^{6-}$ auf 9.9 eV und für $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4\text{H}]^{5-}$ auf 8.6 eV . Die zugehörige Differenz beträgt 1.3 eV , welche eine weitestgehende Bestätigung der experimentell bestimmten Differenz von 0.9 eV ist.

Wie die Betrachtung von Detachment-Energien der Kupfer- und Mangan-Moleküle mit einem elektrostatischen Modell gezeigt hat, können allein unter Betrachtung elektrostatischer Wechselwirkungen die ladungsabhängigen Verschiebungen der Detachment-Energien von Photoelektronen-Spektren verstanden werden. Aus dem elektrostatischen Modell folgt direkt, dass Moleküle mit gleicher Struktur Photoelektronen-Spektren hervorrufen, die sich nur in einem Metall-Atom abhängigen Shift unterscheiden. Deshalb kann mit seiner Gültigkeit auf eine Diskussion der Detachment-Energien der Eisen- und Palladium-Moleküle verzichtet werden.

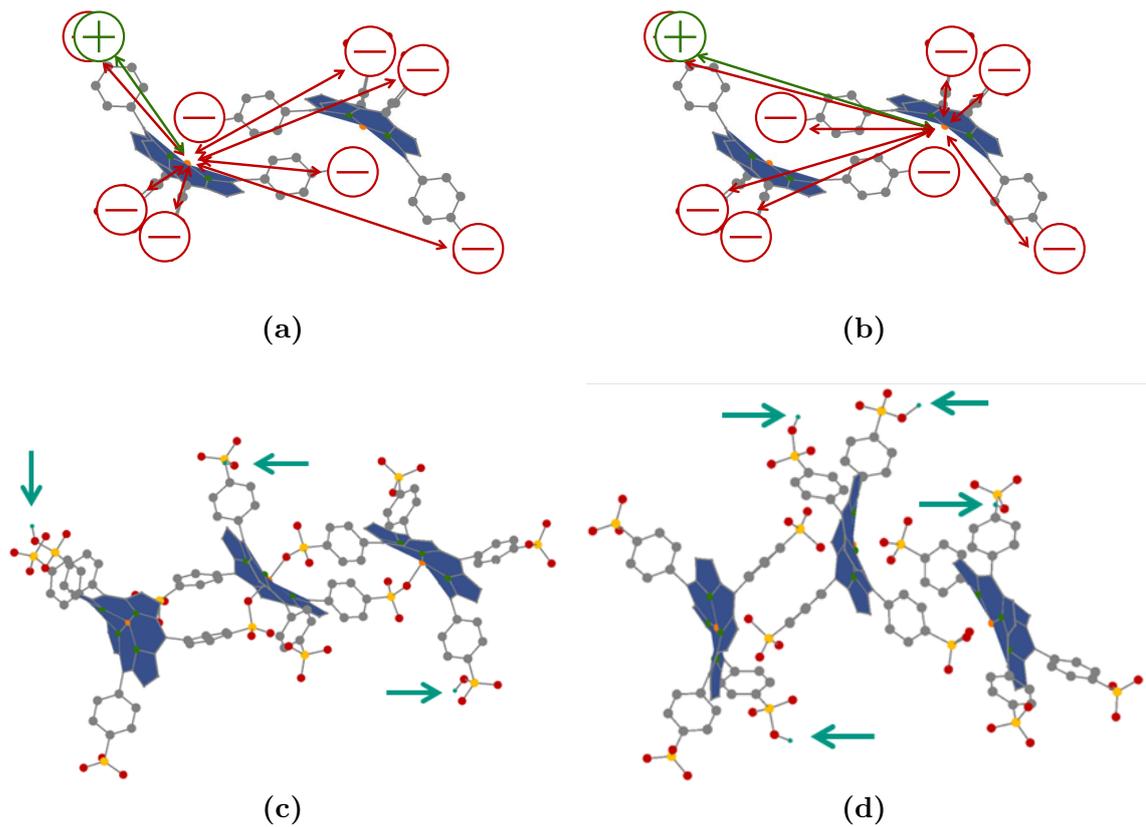


Abbildung 7.20: In (a) und (b) sind in der Struktur des $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ die zwei Varianten zur Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung für das Herauslösen eines Elektrons visualisiert. In (c) und (d) sind die Strukturen des sechsfach geladenen Trimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 3 \text{H}]^{6-}$ und des fünffach geladenen Trimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_3 + 4 \text{H}]^{5-}$ gezeigt, die für das elektrostatische Modell verwendet werden.

8 Photodissoziations-Spektroskopie

In der Photodissoziations-Spektroskopie werden durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung in Form von Licht molekulare Bindungen aufgebrochen. Da der entscheidende Parameter der Photodissoziation die Anregung des Moleküls durch Absorption von Photonen ist, bestehen große Gemeinsamkeiten zwischen UV/Vis-Spektren in kondensierter Phase und Photodissoziations-Spektren in Gasphase. Einführend wird aus diesem Grund zunächst auf die UV/Vis-Spektroskopie an Porphyrinen eingegangen.

8.1 UV/Vis-Spektroskopie

Mit der UV/Vis-Spektroskopie werden elektronische Absorptions-Spektren aufgenommen, deren typischer Verlauf für Metallo-Porphyrine am Beispiel von Zink-Octaethylporphin (ZnOEP) in Abbildung 8.1 näher erläutert werden kann. Nach Anderson [81] ist um 400 nm ein intensiver Übergang aus dem Grundzustand in den zweiten angeregten Zustand ($S_0 \rightarrow S_2$) zu finden, der nach ihrem Entdecker Soret [106] oder auch B-Bande genannt wird. In der Region um 550 nm ist ein zweiter schwächerer Übergang in den ersten angeregten Zustand ($S_0 \rightarrow S_1$) zu finden, der als Q-Bande bezeichnet wird. Beiden Zuständen gemein ist ihre Herkunft aus einem $\pi - \pi^*$ -Übergang des Porphyrinrings [81].

Als Erklärungsmodell kann das Vier-Orbital-Modell von Gouterman herangezogen werden [82]. Die beiden höchsten besetzten Orbitale sind zwei π -Orbitale (a_{1u} und a_{1g}) des Porphyrinrings, die sich energetisch stark ähneln und vier Knotenpunkte aufweisen (Abbildung 8.1, zweite von links). Außerdem sind zwei entartete π^* -Orbitale (e_{gy} und e_{gx}) beteiligt, die fünf Knotenpunkte haben. Jedoch ergeben sich keine zwei beinahe zusammenfallende Absorptionsbanden, da die beiden Übergänge wechselwirken. Konstruktive Interferenz führt zu einer intensiveren kurzwelligeren Bande (Soret- oder B-Bande) und durch destruktive Interferenz resultiert eine schwächere langwelligere Q-Bande [81]. Dieses Intensitätsverhältnis liegt für Metallo-Porphyrine in der Größenordnung von 25-50:1. Der große Intensitätsunterschied kommt dadurch zustande, dass der Übergang der Q-Bande für entartete HOMOs in Kombination der ebenfalls entarteten LUMOs verboten ist. Nur durch das Vorhandensein von

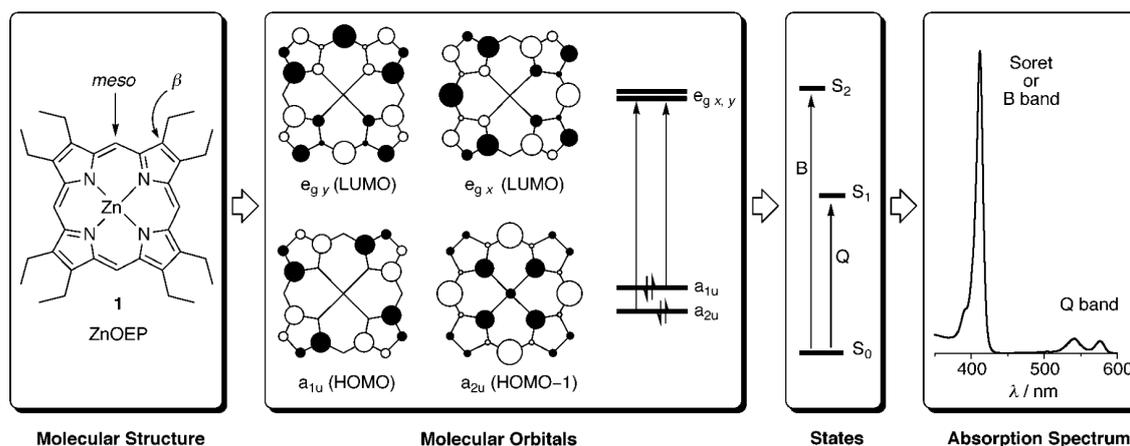


Abbildung 8.1: Zur Erklärung des Absorptions-Spektrum entwickelte Gouterman das Vier-Orbital-Modell. Abbildung entnommen aus [81].

molekularen Schwingungen, die den bereits erwähnten geringen Energieunterschied der HOMOs bewirken, wird der Übergang schwach erlaubt und zeigt eine Schwingungsfeinstruktur [4]. Mit dem Vier-Orbital-Modell [82, 107] lassen sich auch der Unterschied zwischen Absorptions-Spektren der freien Base (vgl. Abbildung 8.2) mit vier Q-Banden und den Metalloporphyrinen (vgl. Abbildung 8.1 ganz rechts) mit zwei Q-Banden erklären. Die Aufspaltung der Q-Bande in vier Peaks für die freie Base ist dem Übergang von einem 16-Zentren-18 Elektronen-System des Metallo-Porphyrins in ein 18-Zentren-18-Elektronensystem der freien Base geschuldet, der die Symmetrie in x- und y-Richtung aufhebt und eine Aufspaltung der Q-Bande bewirkt. Unter Einbeziehung von Schwingungsanregung, die die zwei Banden im Spektrum des Metalloporphyrins verursacht, können somit alle vier Banden $Q_{y(0-1)}$, $Q_{y(0-0)}$, $Q_{x(0-1)}$ und $Q_{x(0-0)}$ qualitativ erklärt werden.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen sind auch quantitative Aussagen zu den elektronischen und optischen Eigenschaften von Porphyrinen möglich. So haben Palummo *et. al* das Absorptions-Spektrum von Tetraphenylporphin (TPP) mit einer *ab initio* Rechnung auf Basis von zeitaufgelöster Dichtefunktional-Theorie (TDDFT) berechnet [109], womit sie die Banden eines experimentellen Spektrums erklären können.

Von manchen Metalloporphyrinen gibt es Spektren, in denen die Banden annähernd im gleichen Bereich zu finden sind, wie bei den freien Basen. Diese regulären Metalloporphyrine haben als metallische Zentralatome vorwiegend Hauptgruppenelemente der ersten fünf Hauptgruppen. Der Grund für die große Ähnlichkeit der Spektren ist der $\pi - \pi^*$ -Übergang des Porphyrinrings als Herkunft der Banden [4, 5]. Außerdem gibt es zwei weitere Kategorien von Spektren von irregulären Metallo-Porphyrinen. Die sogenannten *hypso*-Absorptions-Spektren weisen in der Soret-Bande eine Blau-

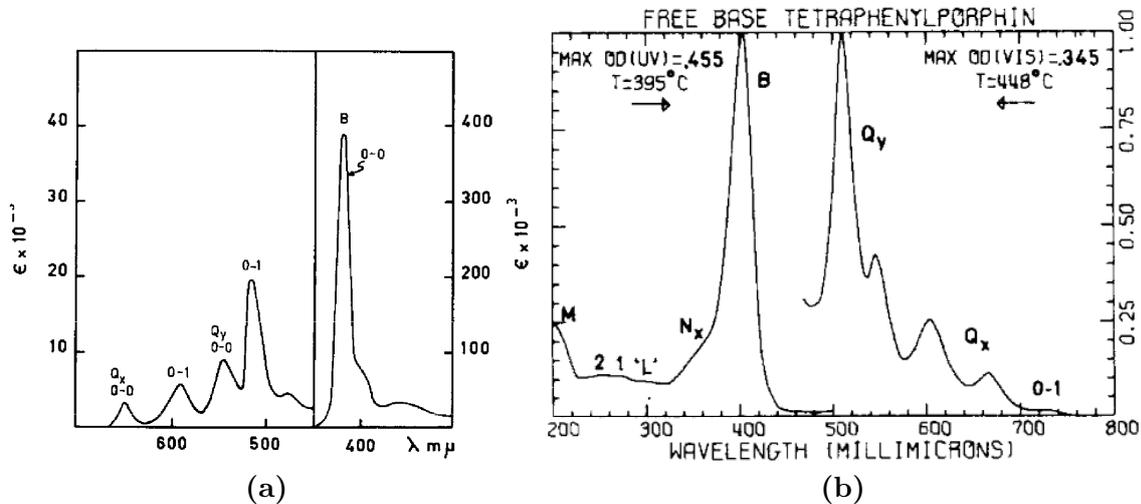


Abbildung 8.2: Absorptions-Spektrum der freien Base Tetraphenylporphyrin (TPP) mit der dominanten Soret-Bande bei 400 nm und den Banden zwischen 500 nm bis 650 nm: $Q_{y(0-1)}$, $Q_{y(0-0)}$, $Q_{x(0-1)}$ und $Q_{x(0-0)}$. Links (a) ist das Spektrum in Benzol aufgenommen [82, 86], wohingegen das rechte ein Gasphasen-Spektrum ist [108].

verschiebung auf. Vertreter dieser Kategorien haben als Zentralatom Nebengruppenelemente mit gefüllten d-Orbitalen, zum Beispiel Pd^{II} und Cu^{II} . Dadurch kann ein Ladungstransfer von den d-Orbitalen zu den leeren π^* -Orbitalen erfolgen, die die Energie des $\pi - \pi^*$ -Übergang des Porphyrinrings erhöhen, was zu einer Blauverschiebung führt. Als zweite zusätzliche Kategorie gibt es *hyper*-Absorptions-Spektren, die eine weitere Absorptionsbande erzeugen. Diese liegt in einer Region > 320 nm. Hiervon gibt es zwei Typen: den p-Typ und den d-Typ, welche sich in dem Übergang der zusätzlichen Bande unterscheiden. Beim p-Typ gibt es einen Ladungstransfer aus einem p-Orbital des Metall-Atoms in leere π^* -Orbitale des Porphyrinrings. Typischerweise sind dies Hauptgruppenmetalle mit einer Oxidationsstufe, die um zwei kleiner als die Gruppennummer ist. Im d-Typ, der von Nebengruppenelementen mit d^m ($1 \leq m \leq 6$) gebildet wird, können durch leere d-Orbitale Übergänge von gefüllten π -Orbitalen des Porphyrinrings in leere d-Orbitale des Metallatoms stattfinden [4, 5]. In Abbildung 8.3 ist ein Spektrum eines Mn^{III} -Porphyrins als Vertreter des d-Typs gezeigt.

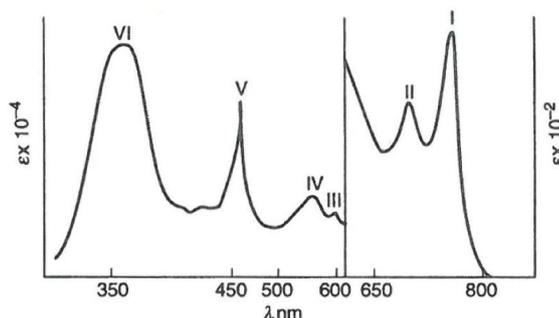


Abbildung 8.3: Absorptions-Spektrum des Mn^{III}-Porphyrins, eines sogenannten *hyper* Porphyrins des d-Typs. Deutlich zu erkennen ist der zusätzliche Übergang im Bereich 450 nm, der durch einen Ladungstransfer der gefüllten π -Orbitale des Porphyrinrings in ein leeres d-Orbital des Mangans verursacht wird [5]. Abbildung entnommen aus [4].

8.2 Photodissoziation an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur

Im Unterschied zur UV/VIS-Spektroskopie, bei der die Absorption von Photonen gemessen wird, führt die Absorption eines Photons nicht zwangsläufig zu einer Dissoziation. Aus diesem Grund kann der Absorptionsquerschnitt vom Photodissoziationsquerschnitt abweichen und folglich können sich auch Absorptions-Spektren von Photodissoziationsspektren unterscheiden. Einer der großen Vorteile der Photodissoziationsspektroskopie in der Gasphase ist die Untersuchung an isolierten Molekülen ohne intermolekulare Wechselwirkungen, wie beispielsweise Lösungsmittelleffekte. Durch die Verwendung einer Driftzelle zur Selektion nach dem Stoßquerschnitt und eines Quadrupols zur Transmission nur eines Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses, können in der hier vorgestellten Apparatur sogar isomeren aufgelöste Photodissoziationsspektren aufgenommen werden.

Um isomeren aufgelöste Photodissoziationsspektren als Depletion-Spektren aufzunehmen, wurde die vorhandene Apparatur, die vorher Ionenmobilitäten und Photoelektronen-Spektren aufnehmen konnte, im Rahmen dieser Arbeit um diese Möglichkeit erweitert. Hierfür wird ein abstimmbarer Laser eingesetzt, der einen Wellenlängenbereich von 415 nm bis 600 nm abdeckt. Dabei wird die Intensität der Ionen vor und nach Laserbeschuss gemessen und ins Verhältnis gesetzt. Diese Methode liefert Aussagen darüber, bei welchen Wellenlängen ein Übergang des Analytmoleküls in einen der beiden angeregten Zustände S_1 bzw. S_2 mit anschließender Dissoziation oder mit anschließendem Elektronenverlust stattfindet. Eine Anregung in den S_1 -Zustand mit anschließender Dissoziation ist mit Wellenlängen im Bereich 500 nm bis 600 nm für Porphyrin-Systeme möglich und wird nach Gouterman [82] als Q-Bande

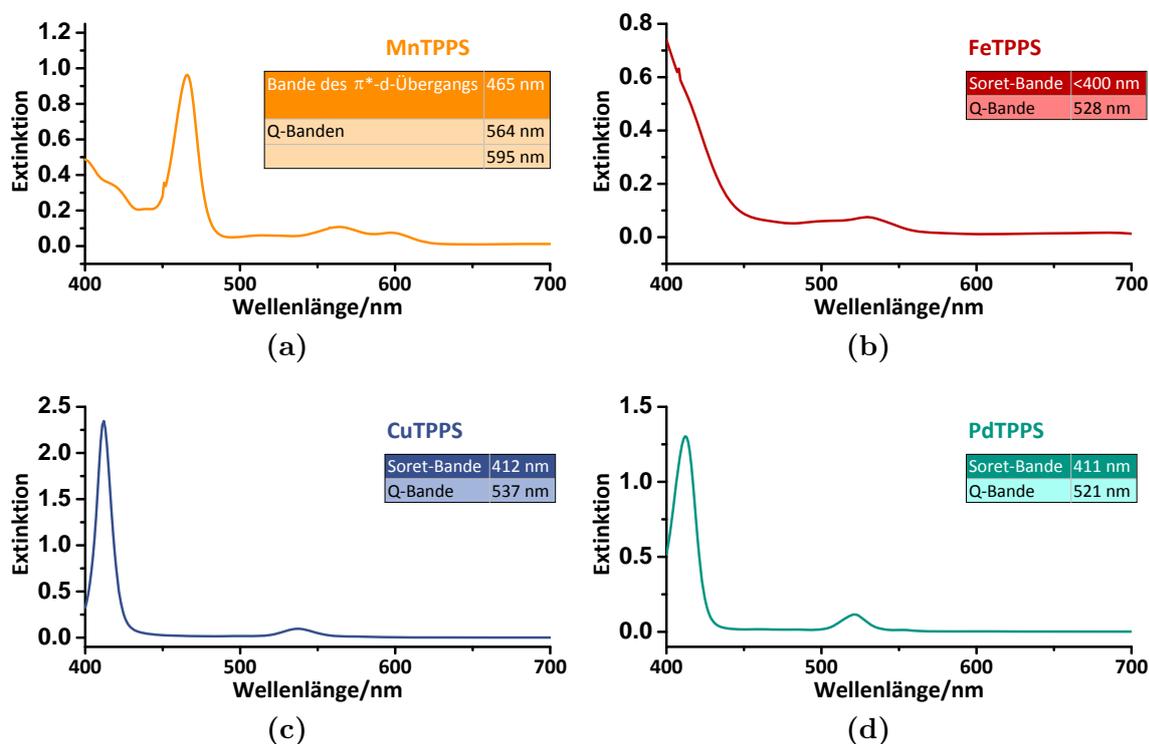


Abbildung 8.4: Vis-Absorptions-Spektren von MTPPS mit $M = \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{II}}$ und Pd^{II} für einen Wellenlängenbereich von 400 nm bis 700 nm in 2×10^{-5} molarer Lösung in einem Methanol-Wasser-Gemisch (6:1). Abbildung entnommen aus [52].

bezeichnet. Mit einer höheren Energie, das heißt durch eine kleinere Wellenlänge, kann auch der S_2 -Zustand angeregt werden. Die zugehörige Bande der Dissoziation wird als Soret-Bande bezeichnet. Der Elektronenverlustkanal wurde bereits bei fester Wellenlänge im letzten Kapitel isoliert betrachtet, wohingegen die Produkte der Dissoziation mit der verwendeten IMS-MS-PES/PDS-Apparatur bisher nicht detektiert werden konnten. Diese sogenannte Action-Spektroskopie ist in der Dissertation von Florian Schinle [110] für einzelne Monomer-Spezies der Metalloporphyrine (MTPPS) zu finden, die mit einem FT-ICR Massenspektrometer (*"Fourier transform ion cyclotron resonance"*) aufgenommen wurden.

Ziel dieser Arbeit im Bereich der Photodissoziation war der Aufbau der Methode inklusive Auswertung und deren erstmalig Anwendung zur Spektroskopie an den bereits mit Ionenmobilität und Photoelektronen-Spektroskopie untersuchten Systemen MnTPPS, FeTPPS, CuTPPS und PdTPPS.

Zum Vergleich zwischen kondensierter Phase und Gasphase sind in Abbildung 8.4 Absorptions-Spektren in kondensierter Phase für den Wellenlängenbereich 400 nm bis 700 nm der untersuchten Systeme gegeben [52].

8.3 Photodissoziation der Monomere und der Dimere von CuTPPS

[Cu^{II}TPPS]⁴⁻ Am Beispiel des vierfach geladenen Monomers [Cu^{II}TPPS]⁴⁻ wird das Vorgehen zur Aufnahme eines Photodissoziations-Spektrums näher erläutert. Mit Kenntnis der Lage der einzelnen Banden wird idealerweise für jede Bande bestimmt, wie viele Photonen zur Dissoziation eines Moleküls benötigt werden. Zur Feststellung, ob die Photodissoziation nach einem Ein- oder Zwei-Photonen-Prozess verläuft, wird die Laserleistung einer festen Wellenlänge variiert und damit die Abhängigkeit des Verhältnisses von $\frac{I}{I_0}$ davon bestimmt. Eine sogenannte Laserleistungsabhängigkeits-Messung ist in Abbildung 8.5 bei der Wellenlänge 426 nm zu sehen, die im Bereich der Soret-Bande aufgenommen wurde. Bei der Aufnahme des Photodissoziations-Spektrums wurde nur im Bereich der Soret-Bande Depletion detektiert. Im Bereich der Q-Bande ist ebenfalls von Absorption auszugehen, jedoch konnte auf der apparativ bedingten Zeitskala von bis zu 100 μ s nach Bestrahlung keine Depletion detektiert werden, sodass für das vierfach geladene Monomer keine Q-Bande beobachtet werden kann. In einer Auftragung des Intensitätsverhältnisses $\frac{I}{I_0}$ gegen die Photonenzahl pro Fläche Φ wird eine Anpassung gemäß eines Ein-Photonen-Prozesses (Gleichung 2.16) und gemäß des Zwei-Photonen-Prozesses (Gleichung 2.18) vorgenommen. Die jeweiligen Gleichungen werden in Kapitel 2.4 vorgestellt, sind aber zusätzlich in der Abbildung 8.5 bei der jeweiligen Anpassung zu finden. Nach dem Determinationskoeffizienten R^2 ist die Übereinstimmung für den Zwei-Photonen-Prozess geringfügig besser. Jedoch ist eine klare Aussage nicht möglich.

Mit der Anpassung des Ein- bzw. Zwei-Photonen-Prozesses wird außerdem sowohl der Überlappungsparameter α , der die Überlappung des Ionenstrahls mit dem Laserstrahl angibt, als auch der Photodissoziationsquerschnitt σ bei dieser Wellenlänge bestimmt. Im Falle des [Cu^{II}TPPS]⁴⁻ liegt bei einem Ein-Photonen-Prozess der Überlappungsparameter bei 0.94 ± 0.03 und der Photodissoziationsquerschnitt bei (1.56 ± 0.12) arb. units. Für einen Zwei-Photonen-Prozess beträgt der Überlappungsparameter 0.91 ± 0.01 und der Photodissoziationsquerschnitt liegt bei (3.56 ± 0.15) arb. units. Da die Angabe der Photonenzahl pro Fläche Φ in zufälligen Einheiten erfolgen kann, wie im Verlauf des folgenden Kapitels dargelegt wird, kann auch der Photodissoziationsquerschnitt nur in zufälligen Einheiten angegeben werden.

In Abbildung 8.6 sind vier unterschiedliche Auswertungen der gemessenen Depletion gezeigt. Allen Spektren gemein ist eine möglichst konstant gehaltene Laserleistung in der Größenordnung von 1 mJ/cm². Oben links ist das Spektrum unter Berücksichtigung eines Ein-Photonen-Prozesses und eines Überlappungsparameters von $\alpha = 0.94$ zu finden. Oben Rechts ist das gleiche Spektrum mit Berücksichtigung

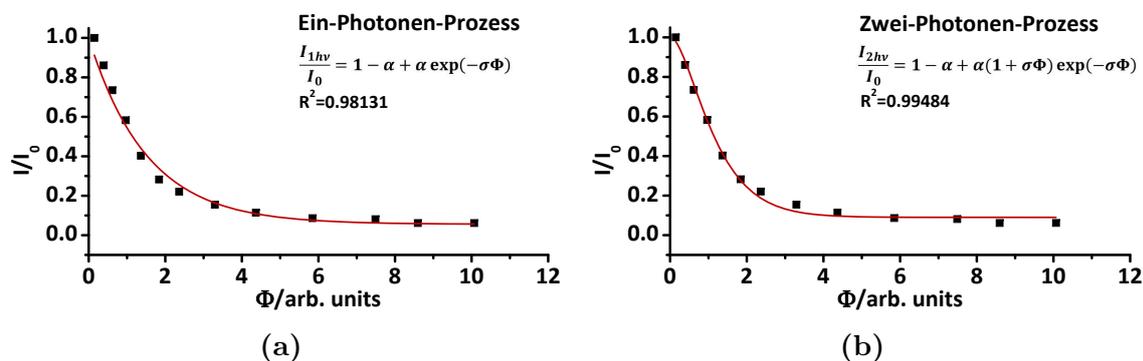


Abbildung 8.5: Laserleistungsabhängigkeit von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 426 nm, nahe dem Maximum der Soret-Bande. Der Determinationskoeffizient R^2 der Anpassung weist mit einem geringfügig besseren Wert auf einen Zwei-Photonen-Prozess hin. Der Überlappungsparameter des Ein-Photonen-Prozesses beträgt bei dieser Wellenlänge 0.94 ± 0.03 , der des Zwei-Photonen-Prozesses 0.91 ± 0.01 .

eines Zwei-Photonen-Prozesses mit $\alpha = 0.91$ dargestellt. Die weiteren zwei Spektren sind mit einem Überlappungsparameter von $\alpha = 1.00$ ausgewertet worden.

In allen Photodissoziations-Spektren von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ sind die Datenpunkte als schwarze Quadrate gezeigt. Zusätzlich ist zur Illustration der gleitende Mittelwert über fünf Punkte in allen Auswertungen in Rot eingezeichnet. Bei (422 ± 1) nm ist das Maximum der Soret-Bande für den gleitenden Mittelwert zu beobachten, deren Höhe jedoch abhängig von der Auswertungsmethode ist. Allgemein lässt sich aus den vier unterschiedlich intensiven Spektren folgendes ableiten:

- Ein Überlappungsparameter von $\alpha = 1$ liefert den kleinsten Photodissoziationsquerschnitt σ , dies ist beim direkten Vergleich der Spektren (a) und (c) bzw. (b) und (d) zu erkennen.
- Die Auswertung nach einem Zwei-Photonen-Prozess ergibt größere Photodissoziationsquerschnitte als die Auswertung nach einem Ein-Photonen-Prozess, wie ein Vergleich zwischen den Spektren (a) und (b) bzw. (c) und (d) verdeutlicht.

Der Überlappungsparameter α ist eine relevante Größe zur Auswertung. Ein wichtiger Punkt bei der Bestimmung des Überlappungsparameters ist, dass dieser nur für die Wellenlänge gilt, für die er bestimmt wurde. Mit einem ideal verlaufenden Laserstrahl würde der Überlappungsparameter für die komplette Bande gelten. In Realität wandert der OPO-Laserstrahl mit der Wellenlänge, da ein Kompensatorkristall diesen Effekt mindert, aber nicht komplett kompensiert. Aus diesem Grund wurde der Laserstrahl alle 15 nm bis 30 nm per Hand mit Hilfe eines Spiegels korrigiert. Einen

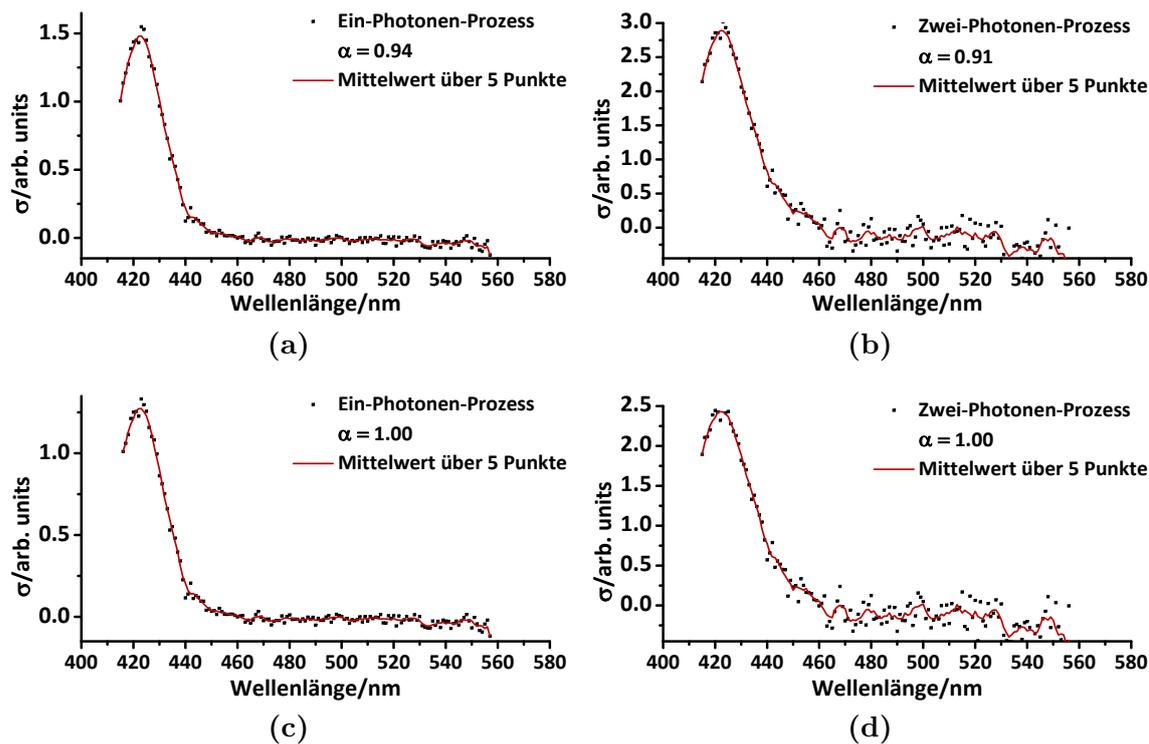


Abbildung 8.6: Hier ist das Photodissoziations-Spektrum von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ gezeigt, das nach vier unterschiedlichen Methoden ausgewertet wurde. Für alle Spektren wurde zur Führung des Auges in Rot der gleitende Mittelwert berechnet. Im Spektrum (a) wurde ein Überlappungsparameter α von 0.94 miteinbezogen, im Spektrum (b) ein Überlappungsparameter α von 0.91. Diese Werte wurden mit den Anpassungen in Abbildung 8.5 bestimmt. Im Gegensatz dazu wurde in den Spektren c) und d) ein Überlappungsparameter α von 1.00 verwendet. Außerdem wurde jeweils eine Anpassung gemäß des Ein- und Zwei-Photonen-Prozesses durchgeführt.

weiteren Versatz des Laserstrahls wurde durch die Verwendung zweier Spiegelsätze hervorgerufen, die in den Wellenlängenbereichen 415 nm bis 490 nm und 491 nm bis 580 nm eingesetzt wurden. Um die Korrektur des Laserstrahls per Hand möglichst reproduzierbar durchzuführen, wurden zwei Lochblenden für den Ein- und Austritt in die Apparatur eingesetzt¹. Zusätzlich ist der Überlappungsparameter α abhängig von der Fokussierung des Ionenstrahls. Aus diesen Gründen wird bei den weiteren Auswertungen der Überlappungsparameter bei einem festen Wert gehalten. Da aus den Anpassungen Werte nahe $\alpha = 1$ erhalten werden, wird zur Auswertung aller weiteren Spektren die Überlappung des Ionenstrahls mit dem Laserstrahl als optimal angenommen ($\alpha = 1$). Der Wert des Überlappungsparameters wird trotzdem für alle Moleküle mittels Laserleistungsbhängigkeits-Messungen bestimmt und angegeben. Dieses Vorgehen hat nur Auswirkung auf die Höhe der Banden nicht aber auf deren Position, wie am Beispiel der unterschiedlichen Auswertungen für die Depletion von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ verdeutlicht wurde.

Da der Einfluss der Anregung des Moleküls nach einem Ein- oder Zwei-Photonen-Prozess auf das Photodissoziationsspektrum nur in der relativen Intensität der Banden zueinander widerspiegelt wird und sich die Position bei konstanter Photonenanzahl folglich nicht ändert, wird in allen weiteren Spektren jeweils nur der wahrscheinlichste Prozess gezeigt. Dies hat zur Folge, dass sich in den folgenden Spektren auf die Lage der Bande konzentriert wird.

$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ Das dreifach geladene Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ hat im Gegensatz zu den entsprechenden Spezies des FeTPPS und MnTPPS ein Natrium-Kation als Gegenion, da die verwendete Substanz als Natriumsalz vorlag. Um das Spektrum aus den gemessenen Intensitätsverhältnissen $\frac{I}{I_0}$ berechnen zu können, wurde auch hier die Abhängigkeit von der Laserleistung bestimmt, die der Photonenanzahl pro Fläche Φ entspricht. Jedoch zeigen die Anpassungen kein klares Ergebnis, sodass sowohl ein Ein-Photonen-Prozess als auch ein Zwei-Photonen-Prozess in Frage kommt, siehe auch Abbildung 8.8. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit ist nur das Spektrum des Ein-Photonen-Prozesses in Abbildung 8.7 gezeigt, das einen Wellenlängenbereich von 415 nm und 580 nm abdeckt. Mit dem vierfach geladenen Dimer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ (vgl. Abbildung 8.6) weist es große Ähnlichkeiten auf: Die Soret-Bande ist bei 420 nm zu beobachten, was eine Blauverschiebung um 2 nm im Vergleich zu $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ ist.

¹Eine Folge dieser Testmessungen war die Installation einer automatischen Strahlführung mittels eines motorisierten Spiegels, die allerdings erst nach Abschluss dieser Arbeit realisiert wurde.

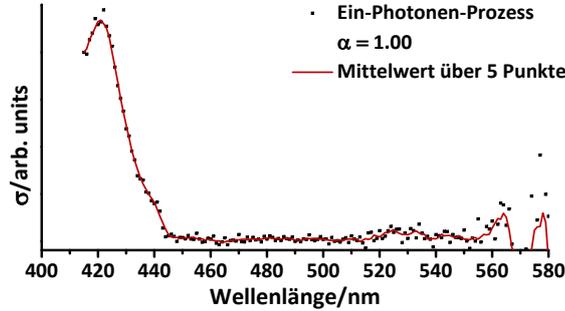


Abbildung 8.7: Photodissoziations-Spektrum von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$.

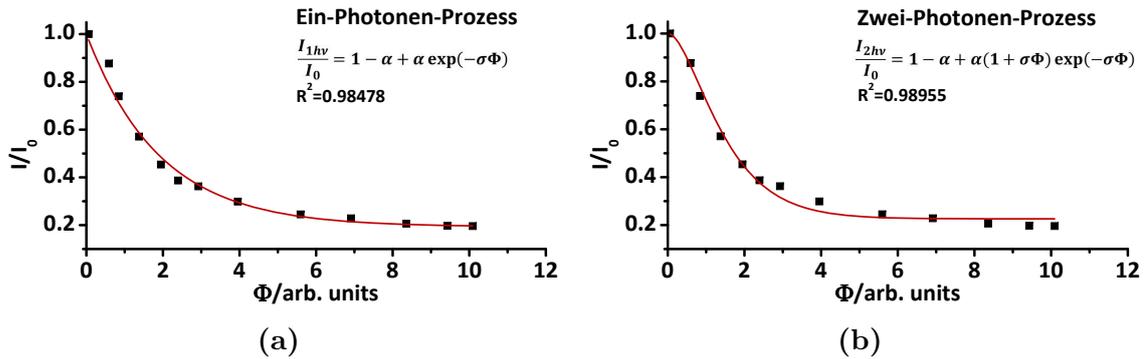


Abbildung 8.8: Laserleistungsabhängigkeit von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 426 nm, dem Maximum der Soret-Bande. Die Determinationskoeffizienten R^2 sind weitgehend identisch, wodurch keine Aussage bezüglich des Ein- bzw. Zwei-Photonen-Prozesses getroffen werden kann. Der Überlappungsparameter des Ein-Photonen-Prozesses beträgt bei dieser Wellenlänge 0.81 ± 0.02 und der der Zwei-Photonen-Prozesses 0.77 ± 0.02 . Für $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}$ weicht der Überlappungsparameter von den Werten von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ in Abbildung 8.5 ab, obwohl bei gleicher Wellenlänge die Laserleistungsabhängigkeit bestimmt wurde. Dieses Verhalten lässt sich mit einer abweichenden Fokussierung des Ionenstrahls durch andere Spannungen bei der Ionenstrahlführung erklären.

$[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ Beim fünffach geladenen Dimer liegt ein Ein-Photonen-Prozess (siehe Abbildung 8.10) im Bereich der Soret-Bande bei 426 nm vor und der zugehörige Überlappungsparameter α liegt bei 0.65 ± 0.02 .

Das Photodissoziationsspektrum zeigt neben der Anregung in den zweiten angeregten Zustand (S_2) bei <415 nm, einer Wellenlänge die außerhalb des aufgenommenen Spektrums liegt, auch eine Anregung in den ersten angeregten Zustand (S_1). Diese Anregung erzeugt ein Feature im Bereich zwischen 540 nm bis 560 nm mit einem Maximum bei 544 nm. Auch für diese Dissoziationsbande wäre eine Laserleistungsabhängigkeits-Messung erforderlich, um entscheiden zu können, ob in der Q-Bande ein Ein- oder Zwei-Photonen-Prozess vorliegt. Dies war allerdings aufgrund der schwachen maximalen Laserleistung bei 544 nm nicht möglich.

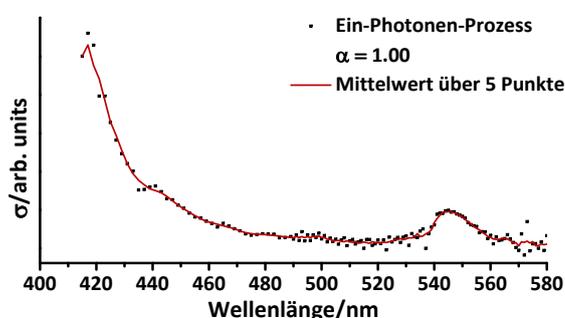


Abbildung 8.9: Photodissoziations-Spektrum von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$.

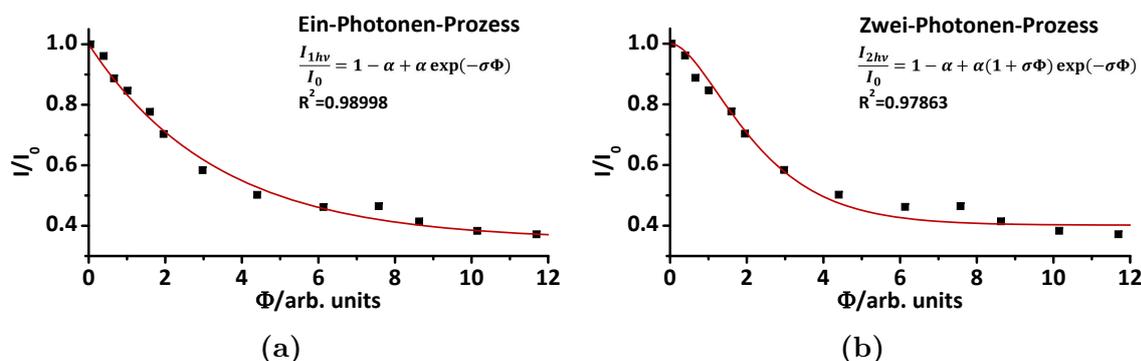


Abbildung 8.10: Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität I/I_0 in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 426 nm, im Bereich der Soret-Bande. Der Ein-Photonen-Prozess weist eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment auf, wie am etwas größeren Determinationskoeffizient R^2 abzulesen ist. Insbesondere ist kein Wendepunkt bei kleiner Depletion beobachtbar. Der Überlappungsparameter des Ein-Photonen-Prozess beträgt bei dieser Wellenlänge 0.65 ± 0.02 .

$[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ Die Messung des $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ hat in der Ankunftszeitverteilung zwei Peaks, die aufgrund der nicht erfolgten Strukturzuordnung als Isomer A und B bezeichnet werden, siehe Abbildung 8.11a. Die Auftrennung der beiden Isomere erfolgt durch die Verwendung einer Driftzelle, die die Ionen gemäß ihres Stoßquerschnitts zeitlich auftrennt. Da während der Messung des Isomers B der Laser einen Defekt erlitten hat und für längere Zeit ausgefallen ist, wird hier nur ein Spektrum für das Isomer B gezeigt. Für die Soret-Bande dieses Spektrums ist eindeutig ein Zwei-Photonen-Prozess verantwortlich, wie sich aufgrund des deutlich besseren Determinationskoeffizienten R^2 feststellen lässt, vgl. Abbildung 8.12. Auffallend ist bei dem Verlauf der Messdaten und der Anpassung des Zwei-Photonen-Prozesses in Abbildung 8.12b, dass die Kurve bei den verwendeten Laserintensitäten noch nicht gegen einen Grenzwert läuft. Die Ursache dafür liegt darin, dass keine Sättigung der Depletion mit der maximal verwendeten Laserleistung erreicht wurde. Das heißt, es stand eine zu geringe maximale Laserleistung zur Verfügung.

Im Spektrum mit einem Wellenlängenbereich von 415 nm bis 560 nm befindet sich bei 418 nm eine Soret-Bande, siehe Abbildung 8.11b. Das starke Rauschen ab 500 nm ist zum einen der Tatsache geschuldet, dass aufgrund des Defekts die Messung des Spektrums nicht beendet werden konnte. Zum anderen ist aufgrund des Defekts die Laserleistung für größere Wellenlängen abgefallen, was ein stärkeres Rauschen hervorruft, wie an den stark in ihrer Intensität schwankenden Messwerten abzulesen ist.

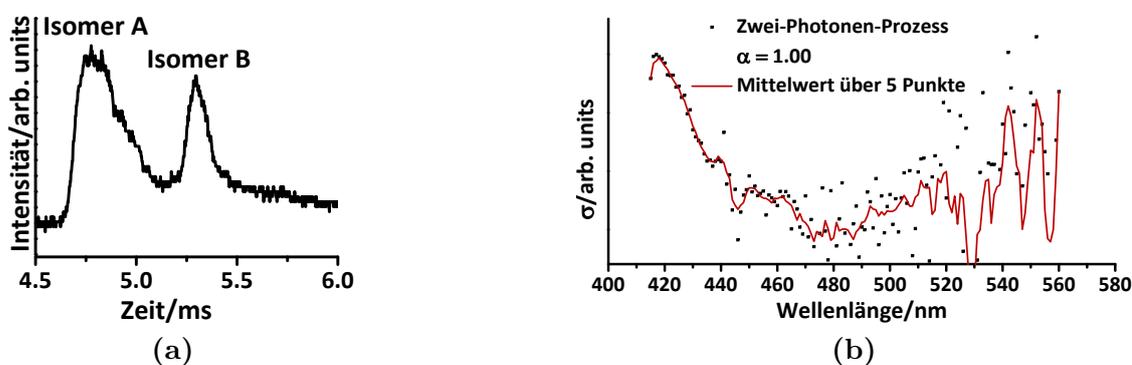


Abbildung 8.11: Ankunftszeitverteilung von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ und das zugehörige Photodissoziations-Spektrum von Isomer B.

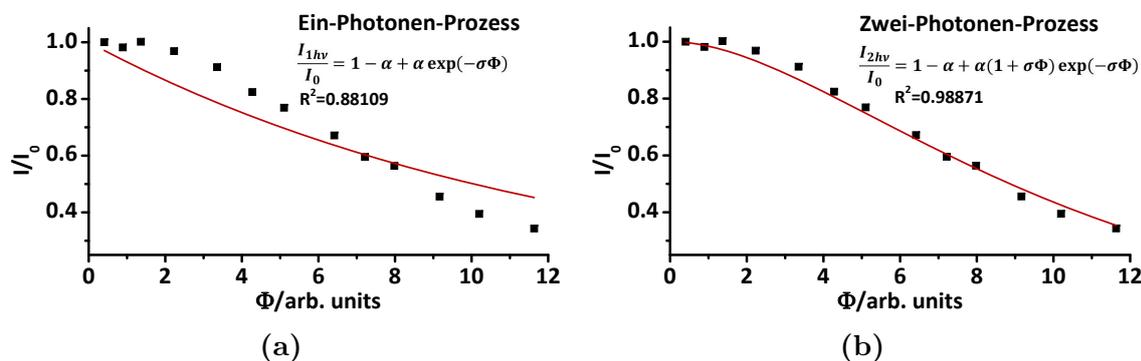


Abbildung 8.12: Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 426 nm, nahe dem Maximum der Soret-Bande. Die Anpassung des Zwei-Photonen-Prozesses weist einen deutlich besseren Determinationskoeffizient R^2 auf. Der Überlappungsparameter der Anpassung liegt beim Maximalwert von 1.0 ± 0.1 .

Zusammenfassung der CuTPPS-Photodissoziations-Spektren Alle Spektren des CuTPPS zeigen eine Soret-Bande mit einem Maximum zwischen 415 nm und 422 nm. Im Vergleich zu dem Absorptions-Spektrum in einem Methanol-Wasser-Gemisch (Abbildung 8.4c) ist dies um wenige Nanometer rotverschoben. Bei den Monomeren und dem Isomer B des dreifach geladenen Dimers wurde keine Q-Bande in der Zeitskala der Apparatur von 100 μs beobachtet. Jedoch zeigt das fünffach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ eine Q-Bande bei 544 nm, die in Lösung bei 537 nm liegt. Hier ist diese Bande im Vergleich zur kondensierten Phase um 7 nm in Richtung größerer Wellenlängen verschoben.

Der Vergleich der beiden Photodissoziations-Spektren der Dimere $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ ergibt, dass nur das fünffach geladene Dimer im Bereich der Q-Bande in der Zeitskala der verwendeten Apparatur dissoziiert. Aus den absoluten Energien der Dimere und deren Zerfallsprodukte, die mit PM7 berechnet wurden, lässt sich eine Dissoziationsenergie berechnen. Diese liegt für den Zerfall des fünffach geladenen Dimers in ein zweifach und ein dreifach geladenes Monomer mit 0.21 eV deutlich tiefer als die Dissoziationsenergie für den Zerfall des dreifach geladenen Dimers in ein einfach geladenes Monomer und ein zweifach geladenes Monomer mit 6.4 eV. Dadurch lässt sich das Verhalten im Bereich der Q-Bande erklären, da die Energie eines Photons für eine Wellenlänge von 537 nm bei 2.3 eV liegt und die Energie selbst bei Vorliegen eines Zwei-Photonen-Prozesses nicht ausreicht, um das dreifach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ zu dissoziieren.

8.4 Photodissoziation von PdTPPS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur das Photodissoziations-Spektrum des fünffach geladenen Dimers $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ aufgenommen. Um das Bild zu ergänzen, wird aus diesem Grund auch noch das vierfach geladene Monomer diskutiert, das von Katrina Brendle aufgenommen wurde, die die Arbeiten an der verwendeten Apparatur fortführt.

$[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ Das Spektrum des fünffach geladenen Dimers $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ weist zwei Banden auf, vgl. Abbildung 8.13. Es wurde versucht für beide Banden eine Laserleistungsabhängigkeit zu bestimmen. Bei einer Anregungswellenlänge von 430 nm, die nahe dem Maximum der Soret-Bande liegt, konnte diese erfolgreich durchgeführt werden, wie in Abbildung 8.14 zu sehen ist. Aufgrund des deutlich besseren Determinationskoeffizienten R^2 für den Ein-Photonen-Prozess, kann das Spektrum im Bereich der Soret-Bande nach diesem ausgewertet werden.

Bei Betrachtung der Werte von $\frac{I}{I_0}$ bei kleiner Photonenzahl pro Fläche Φ kann auch anhand der Krümmung entschieden werden, ob ein Ein- oder Zwei-Photonen-Prozess vorliegt, da die Anpassung eines Zwei-Photonen-Prozesses einen Wendepunkt aufweist. Ist die Krümmung positiv so liegt ein Ein-Photonen-Prozess vor, ist sie negativ so wird von einem Zwei-Photonen-Prozess ausgegangen. Die Auftragung von $\frac{I}{I_0}$ gegen Φ zeigt für $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ bei einer Wellenlänge von 430 nm eine positive Krümmung für kleine Φ , sodass der Ein-Photonen-Prozess dadurch bestätigt wird. Der Versuch in der Q-Bande bei einer Wellenlänge von 535 nm ebenfalls eine Laserleistungsabhängigkeit zu messen, musste aufgrund von zu geringer zur Verfügung stehender Laserleistung aufgegeben werden, da die Depletion weit von einer Sättigung entfernt war. Im Spektrum, das für einen Wellenlängenbereich von 415 nm bis 580 nm aufgenommen wurde, sind sowohl eine Soret-Bande bei (420 ± 1) nm als auch eine Q-Bande bei (534 ± 1) nm zu sehen.

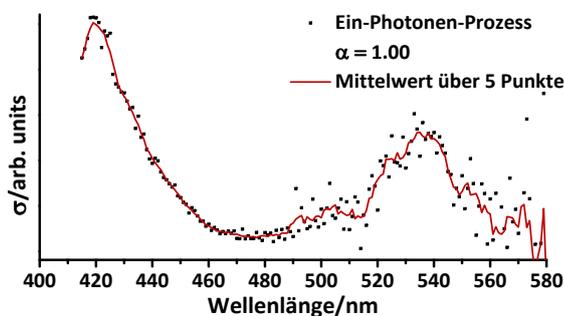


Abbildung 8.13: Photodissoziations-Spektrum von $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$.

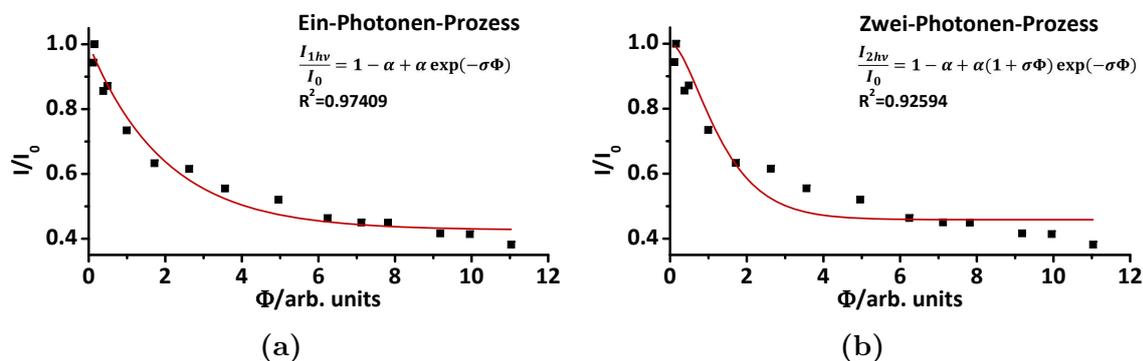


Abbildung 8.14: Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 430 nm, nahe dem Maximum der Soret-Bande. Sowohl aufgrund der positiven Krümmung bei kleiner Photonenzahl pro Fläche Φ als auch aufgrund des größeren R^2 wird von einem Ein-Photonen-Prozess ausgegangen. Der Überlappungsparameter beträgt bei dieser Wellenlänge für den Ein-Photonen-Prozess 0.57 ± 0.02 .

$[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ Zum Vergleich dieser Daten sei an dieser Stelle das Spektrum des vierfach geladenen Monomers $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ gegeben, siehe Abbildung 8.15. Das Spektrum zeigt eine Soret-Bande bei 415 nm und eine Q-Bande bei 529 nm. Da das Spektrum von Katrina Brendle [111] nach einer gründlichen Überholung und Reparatur des Lasersystems aufgenommen wurde und aus diesem Grund die maximale Laserleistung oberhalb einer Wellenlänge von 490 nm stark verbessert wurde, konnten für beide Banden Laserleistungsabhängigkeits-Messungen durchgeführt werden.

Für beide Messungen konnte eine klare Zuordnung mittels des Determinationskoeffizienten erfolgen: Die Dissoziation in der Soret-Bande verläuft nach einem Ein-Photonen-Prozess und in der Q-Bande werden die Moleküle mit einem Zwei-Photonen-Prozess dissoziiert. Mit diesen Ergebnissen wurden die Rohdaten des Spektrums getrennt nach Soret- und Q-Bande ausgewertet, dabei wurde zusätzlich der jeweilige Überlappungsparameter beachtet. Um ein Gesamtspektrum zu erhalten, wurden die beiden Teilspektren der jeweiligen Bande auf die Trennstelle bei einer Wellenlänge von 490 nm normiert. Dadurch können hier theoretisch auch die Intensität der Banden verglichen werden, da jedoch das Maximum der Soret-Bande auch außerhalb des Messbereichs liegen könnte, ist die Aussagekraft zu sehr eingeschränkt.

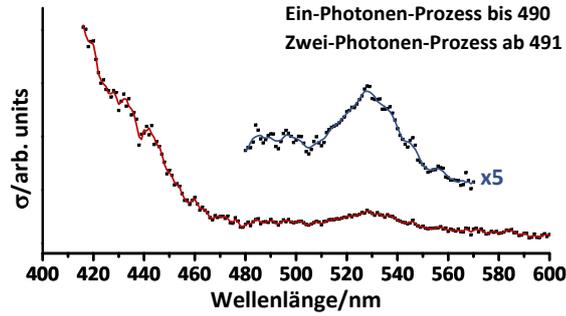


Abbildung 8.15: Photodissoziations-Spektrum von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$. Daten von [111].

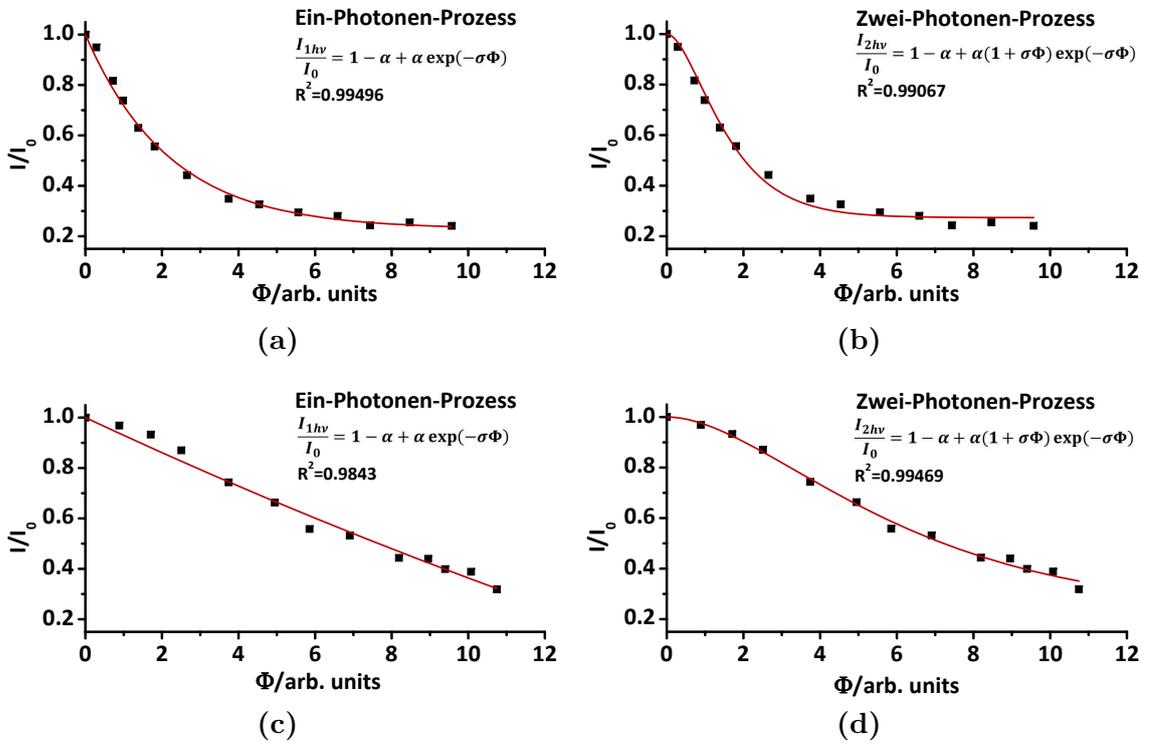


Abbildung 8.16: Laserleistungsabhängigkeit von $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ sowohl für die Soret-Bande (a) und (b) bei einer Wellenlänge von 416 nm als auch für die Q-Bande bei einer Wellenlänge von 535 nm in (c) und (d): Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ . In der Soret-Bande ist aufgrund der Anpassungen von einem Ein-Photonen-Prozess auszugehen. Wohingegen in der Q-Bande auf einen Zwei-Photonen-Prozess geschlossen werden kann. Der Überlappungsparameter der Soret-Bande für den Ein-Photonen-Prozess beträgt 0.77 ± 0.01 . Nur eine geringe Abweichung weist der Überlappungsparameter der Q-Bande mit 0.77 ± 0.03 für einen Zwei-Photonen-Prozess auf. Daten von [111].

Zusammenfassung der PdTPPS-Photodissoziations-Spektren Auch bei diesen beiden Spektren werden mit einem Absorptions-Spektrum in kondensierter Phase verglichen (vgl. Abbildung 8.4d). In kondensierter Phase wird eine Soret-Bande bei 411 nm und eine Q-Bande bei 521 nm beobachtet. Somit ist im Gasphasenspektrum des fünffach geladenen Dimers $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ die Soret-Bande um 9 nm und die Q-Bande um 13 nm rotverschoben. Etwas geringer fällt die Rotverschiebung für das vierfach geladene Monomer $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ aus.

Wie schon bei den CuTPPS Dimeren kann auch für das fünffach geladene Dimer $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ die Dissoziationsenergie für die Dissoziation in ein zweifach und ein dreifach geladenes Monomer mit den absoluten Energien berechnet werden. Unter Verwendung absoluten Energien, die mit DFT berechnet wurden, beträgt die Dissoziationsenergie 1.9 eV.

8.5 Photodissoziation des fünf- und dreifach geladenen Dimers von MnTPPS

Eine Besonderheit weisen die Spektren von MnTPPS auf: Die Soret-Bande ist außerhalb des Wellenlängenbereichs des Lasers bei kleinerer Wellenlänge lokalisiert. Zusätzlich ist eine Bande um 450 nm zu finden, die auf einem Übergang zwischen eine gefüllten π -Orbital des Porphyrinrings in ein leeres d-Orbital des Mangans basiert. Dieses Verhalten wurde bereits in Kapitel 8.1 diskutiert [5].

$[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ Auch mit dreiwertigen Zentralatomen wurden Photodissoziations-Spektren in der Gasphase aufgenommen. Beim fünffach geladenen Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ konnte mit der Messung der Laserleistungsabhängigkeit bei der Wellenlänge 475 nm keine Aussage gefällt werden, ob eine Ein- oder Zwei-Photonen-Prozess vorliegt, siehe Abbildung 8.18. Da eine Ein-Photonen-Prozess unter Berücksichtigung der Laserleistungsabhängigkeits-Messung von $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{H}]^{5-}$ als wahrscheinlicher angesehen, ist das Spektrum in Abbildung 8.17 nach einem Ein-Photonen-Prozess ausgewertet. Die $\pi - d$ -Bande weist ein Maximum von (473 ± 1) nm auf und ist damit in Relation zu den Soret-Banden der bisherigen Spektren der fünffach geladenen Dimere von CuTPPS und PdTPPS deutlich bei größerer Wellenlänge zu finden. Die Differenz liegt in der Größenordnung von 50 nm.

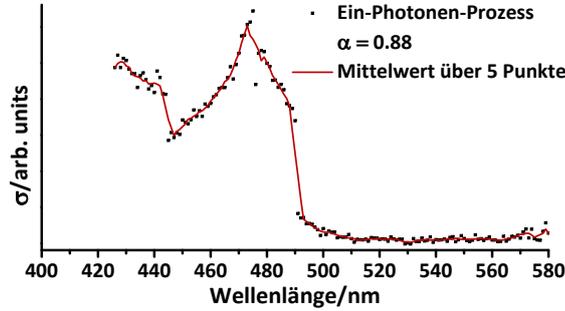


Abbildung 8.17: Das Photodissoziations-Spektrum von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ zeigt bei 473 nm einen $\pi - d$ -Übergang. Die Soret-Bande liegt außerhalb des Wellenlängenbereichs des Lasers unter 415 nm.

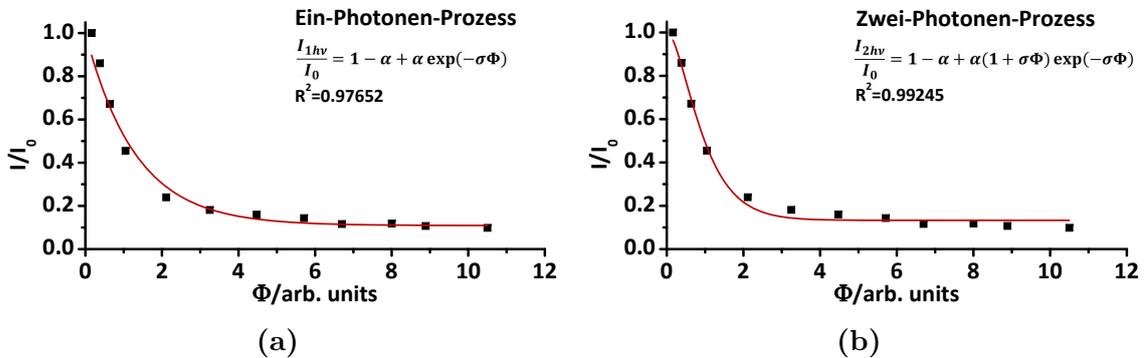


Abbildung 8.18: Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 475 nm, nahe dem Maximum der $\pi - d$ -Bande. Der Zwei-Photonen-Prozess weist eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment auf, wie am größeren Determinationskoeffizient R^2 abzulesen ist, jedoch kann aufgrund der Krümmung der experimentellen Werte bei kleinen Photonendichten der Ein-Photonen-Prozess nicht ausgeschlossen werden. Der Überlappungsparameter des Ein-Photonen-Prozesses beträgt bei dieser Wellenlänge 0.89 ± 0.03 und der des Zwei-Photonen-Prozesses beträgt 0.87 ± 0.02 .

$[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ In der Ankunftszeitverteilung in Abbildung 8.19a sind zwei Peaks zu erkennen, die an dieser Stelle aufgrund der nicht möglichen Zuordnung zu einer einzigen Struktur als Isomer A und Isomer B bezeichnet werden. Der dominante Photodissoziationsmechanismus verläuft für beide Isomere nach einem Zwei-Photonen-Prozess, wofür neben den Anpassungen an die Laserleistungsabhängigkeit (Abbildungen 8.20 und 8.21) auch die Krümmung bei niedriger Photonenzahl pro Fläche Φ spricht. Mit den Anpassungen wurden Überlappungsparameter von 0.92 ± 0.07 für das Isomer A und 0.90 ± 0.04 für das Isomer B bestimmt. Für das Isomer A wurde keine ausreichend hohe Laserleistung erreicht, sodass keine Sättigung der Depletion erzielt werden konnte und deshalb der Fehler des Überlappungsparameters relativ groß wird.

In Abbildung 8.19b ist das Photodissoziations-Spektrum des Isomers A in einem Wellenlängenbereich von 415 nm bis 557 nm mit einem Maximum der Bande im vorderen Wellenlängenbereich bei 469 nm gezeigt. Hierfür wurde eine durchschnittliche Laserleistung von 2 mJ/cm^2 wie bei allen weiteren Spektren für Zwei-Photonen-Prozesse verwendet. Für den gleichen Wellenlängenbereich wurde das Spektrum des Isomers B aufgenommen, dessen deutlich breitere Bande ein Plateau zwischen 460 nm und 485 nm aufweist. Das Maximum dieses Plateaus liegt bei 479 nm. Somit ist das Spektrum von Isomer B im Vergleich zu Isomer A in Richtung größerer Wellenlängen verschoben. Es ist folglich möglich, mit der hier vorgestellten Apparatur mittels der zeitlichen Auftrennung durch Ionenmobilität isomeren aufgelöste Photodissoziation durchzuführen. Die zwei unterschiedlichen Photodissoziations-Spektren des dreifach geladenen Dimers verdeutlichen, dass zwei Isomere vorliegen müssen.

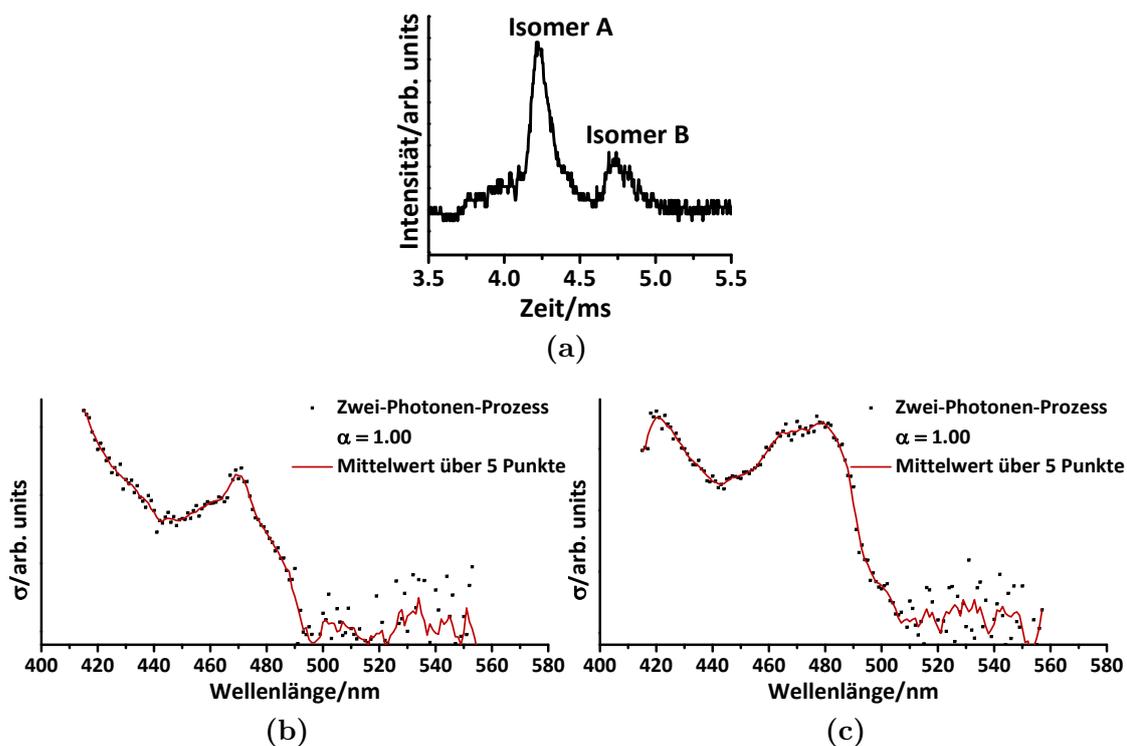


Abbildung 8.19: In (a) ist die Ankunftszeitverteilung der beiden Isomere A und B gezeigt, siehe auch 6.4e. Die zugehörigen Photodissoziations-Spektren von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ sind für Isomer A in (b) und für Isomer B in (c) zu finden. In Rot ist der gleitende Mittelwert über fünf Punkte gegeben. In die Spektren ist der Überlappungsparameter mit einem Wert von $\alpha = 1$ eingegangen. Im Wellenlängenbereich von 415 nm bis 500 nm weisen die beiden Isomere unterschiedliches Verhalten auf, da die Bande des Isomers B deutlich verbreitert ist und das Maximum mit einem Wert von 479 nm um 10 nm in Richtung größerer Wellenlängen verschoben ist. Der Anstieg des Photodissoziationsquerschnitts σ bei Isomer B im Bereich von 415 nm bis 417 nm resultiert mit großer Wahrscheinlichkeit aus den Eigenschaften des Laser in diesem Wellenlängenbereich.

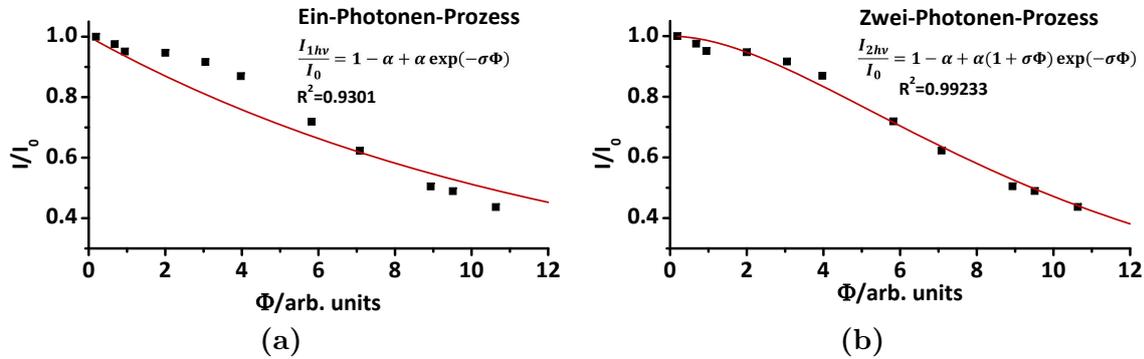


Abbildung 8.20: Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ Isomer A: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 469 nm, nahe dem Maximum der $\pi - d$ -Bande. Aufgrund des deutlich besseren Determinationskoeffizienten kann von einem Zwei-Photonenprozess ausgegangen werden, wofür auch die negative Krümmung bei kleiner Photonenzahl pro Fläche Φ spricht. Der Überlappungsparameter beträgt bei dieser Wellenlänge 0.92 ± 0.07 , dessen Fehler aufgrund der nicht erreichten Sättigung der Depletion durch zu geringe Laserleistung relativ groß ist.

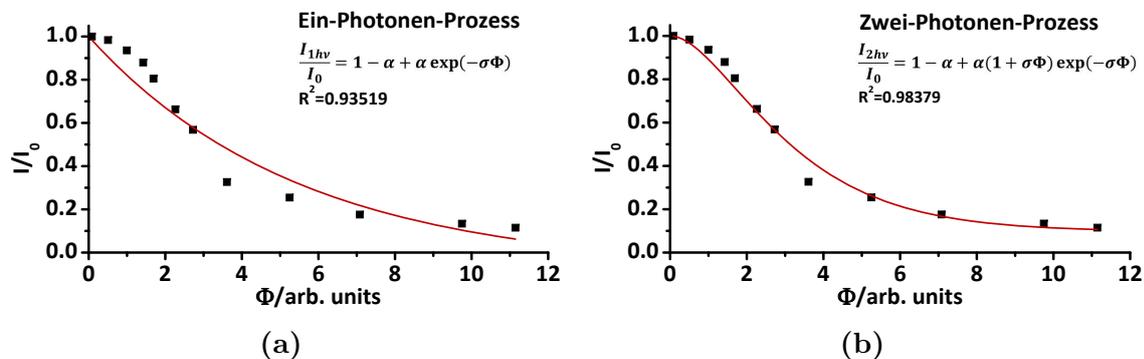


Abbildung 8.21: Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ Isomer B: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 479 nm, dem Maximum der $\pi - d$ -Bande. Sowohl aufgrund der negativen Krümmung bei kleiner Photonenzahl pro Fläche Φ als auch aufgrund des größeren R^2 wird von einem Zwei-Photonenprozess ausgegangen. Der Überlappungsparameter beträgt bei dieser Wellenlänge 0.90 ± 0.04 .

[Mn^{III}TPPS]³⁻ Auch vom dreifach geladenen Monomer [Mn^{III}TPPS]³⁻ wurde bereits ein Photodissoziations-Spektrum gemessen. Florian Schinle konnte in seiner Dissertation davon ein Action-Spektrum aufnehmen [110]. Bei Action-Spektroskopie werden die erhaltenen Fragmentintensitäten betrachtet, wohingegen in der Depletion-Spektroskopie die Abnahme der Teilchenintensität nach Absorption betrachtet wird. Zur Durchführung der Action-Spektroskopie wurde ein FT-ICR Massenspektrometer (*"Fourier transform ion cyclotron resonance"*) in Kombination mit einem OPO-Laser verwendet. Apparativ stellt dies eine wertvolle Ergänzung zu den Messungen an der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur dar, da mit einem FT-ICR Speicherzeiten bis zu mehreren Millisekunden möglich sind, wohingegen an der IMS-MS-PES/PDS-Apparatur nur Dissoziationsprozesse untersucht werden können, die in einer Zeitskala unter 100 μ s stattfinden. Das erhaltene Action-Spektrum ist in Abbildung 8.22 zu sehen. Hier ist die Summe aller Fragmentintensitäten auf die Intensität des Mutterions normiert. Es sind zwei Fragmentkanäle beobachtet worden: der neutrale SO₂ und SO₃ Verlust. Im Spektrum ist eine aufgespaltene $\pi - d$ -Bande zu sehen, deren Anpassungs-Maxima bei 442 nm und 481 nm liegen. Außerdem konnte eine Q-Bande bei 573 nm nachgewiesen werden [110].

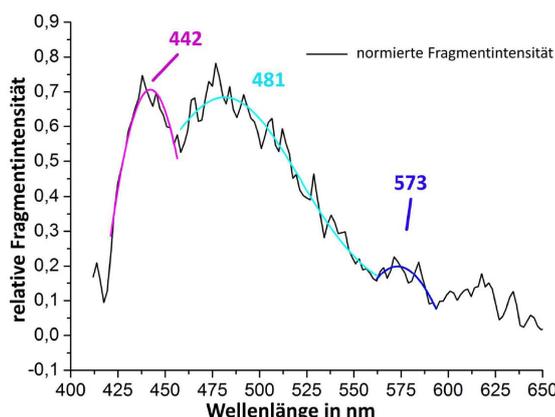


Abbildung 8.22: Photodissoziations-Spektrum von [Mn^{III}TPPS]³⁻, das als Action Spektroskopie aufgenommen wurde. Aus diesem Grund ist auf der y-Achse die Fragmentintensität aufgetragen, die mit der Mutterionintensität normiert wurde. Als Fragmentkanäle wurden der SO₂ und der SO₃ Verlust identifiziert. Entnommen aus [110].

Zusammenfassung der MnTPPS-Photodissoziations-Spektren Mit den Kenntnissen aus den verschiedenen Photodissoziations-Spektren der MnTPPS Monomere und Dimere lässt sich ein Vergleich mit dem Absorptions-Spektrum in einem Methanol-Wasser-Gemisch (6:1) vornehmen. In kondensierter Phase wird eine $\pi - d$ -Bande bei 465 nm beobachtet (vgl. Abbildung 8.4a). Somit ist in allen Spektren eine leichte Rotverschiebung beobachtet worden, da die Bande für [(Mn^{III}TPPS)₂ + H]⁵⁻ bei

473 nm, für $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ Isomer A bei 469 nm und für $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ Isomer B bei 479 nm liegt. Auch im Action-Spektrum von $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ ist das zweite Maximum dieser Bande bei einem Wert von 481 nm lokalisiert. Die aufgespaltene Q-Bande des Spektrums in kondensierter Phase bei 564 nm und 595 nm konnte nur im Action-Spektrum des dreifach geladenen Monomers $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ als einfache Bande bei 573 nm beobachtet werden. Jedoch hat die Apparatur, mit der diese aufgenommen wurden, auch eine deutlich größere Zeitskala von mehreren Millisekunden.

Im Vergleich zu den Soret-Banden von FeTPPS, CuTPPS und PdTPPS ist diese $\pi-d$ -Bande für alle Mangan-Spezies bei größeren Wellenlängen zu finden. Diese zusätzliche Bande ist in Absorptions-Spektren von sogenannten *hyper* Metalloporphyrinen zu finden ist und wird durch einen Ladungstransfer aus einem gefüllten π -Orbital des Porphyrinrings zu einem leeren d-Orbital des Mangan-Atoms hervorgerufen, siehe Kapitel 8.1.

Die Berechnung der Dissoziationsenergien auf Basis der mit PM7 berechneten absoluten Energien liefert für den Zerfall des fünffach geladenen Dimers $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ in ein zweifach und ein dreifach geladenes Monomer einen Wert von 0.76 eV. Diese Energie wird von der Anregungsenergie der Photonen im Bereich der Q-Bande übertroffen. Es gibt zwei Gründe, warum trotzdem keine Dissoziation in diesem Wellenlängenbereich beobachtet werden konnte: Die Coulomb-Barriere ist zu hoch oder die Zeitskala zur Beobachtung ist apparativ bedingt zu klein. Für das dreifach geladene Dimer $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ liegt die Dissoziationsenergie mit einem Wert von 5.4 eV so hoch, dass mit einem Ein- oder Zwei-Photonen-Prozess keine Dissoziation in ein einfach und ein zweifach geladenes Monomer im Bereich der Q-Bande möglich ist.

8.6 Photodissoziation des fünf- und dreifach geladenen Dimers von FeTPPS

$[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ ($n = 1, 2, 3$) Analog zum Verhalten des $[(\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ wurde für das fünffach geladene Dimer $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ ($n = 1, 2, 3$) ein Ein-Photonen-Prozess gefunden. Hier erfolgt die Argumentation über den größeren Determinationskoeffizienten und über die positive Krümmung der Daten bei kleiner Photonenanzahl pro Fläche Φ , siehe Abbildung 8.24. Mit dieser Erkenntnis wurden die Daten des Photodissoziations-Spektrums ausgewertet und das Spektrum für einen Wellenlängenbereich von 415 nm bis 580 nm in Abbildung 8.23 erhalten. Eine Soret-Bande ist bei (425 ± 1) nm deutlich zu erkennen.

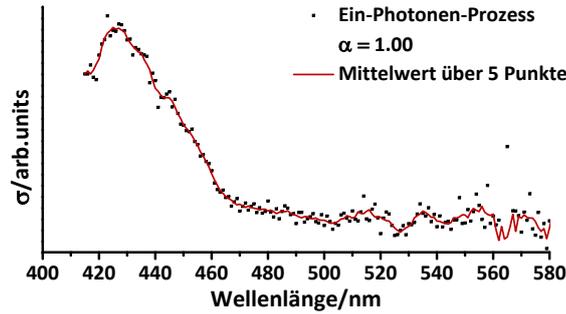


Abbildung 8.23: Photodissoziations-Spektrum von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ ($n = 1, 2, 3$).

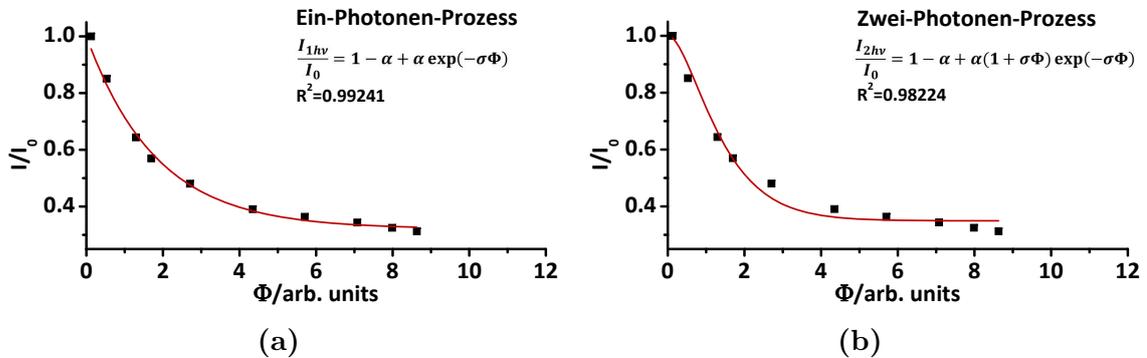


Abbildung 8.24: Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ ($n = 1, 2, 3$): Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenanzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 425 nm, dem Maximum der Soret-Bande. Der Ein-Photonen-Prozess weist eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment auf, wie am größeren Determinationskoeffizient R^2 abzulesen ist. Ebenso spricht die Krümmung der experimentell gefundenen Werte mit einem positiven Wert für einen Ein-Photonen-Prozess. Der Überlappungsparameter des Ein-Photonen-Prozess beträgt bei dieser Wellenlänge 0.68 ± 0.02 .

$[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ ($n = 3, 4, 5$) In der Ankunftszeitverteilung von FeTPPS bei $\frac{m}{z} = 656$ (Abbildung 8.25a) sind neben verschiedenen Isomeren von $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ auch Isomere des zweiwertigen Eisens $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{H}]^{3-}$ sowie gemischte Spezies $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{3-}$ denkbar. Eine genau strukturelle Zuordnung war in Kapitel 6.2 aufgrund ähnlicher theoretisch abgeleiteter Stoßquerschnitte nicht möglich, sodass auch hier von den Isomeren A und B gesprochen wird. Für diese beiden Isomere wurde jeweils bei einer Wellenlänge von 426 nm im Bereich der Soret-Bande mit der Messung der Laserleistungsabhängigkeit der Überlappungsparameter α von 0.84 ± 0.02 für das Isomer A und von 0.77 ± 0.03 für das Isomer B bestimmt. Dabei war die Laserleistung bei beiden Messungen zu gering, sodass es keine Sättigung

der Depletion erreicht werden konnte. Der Verlauf der Dissoziation verläuft nach einem Zwei-Photonen-Prozess, wie die Anpassungen für den Ein- und Zwei-Photonen-Prozess in den Abbildungen 8.26 und 8.27 ergaben.

Die zugehörigen Photodissoziations-Spektren wurden für einen Wellenlängenbereich von 415 nm bis 557 nm aufgenommen und sind ab 510 nm stark verrauscht (Abbildung 8.25). Somit kann dem Feature ab 515 nm nicht einwandfrei eine Q-Bande zugeordnet werden, da die Messwerte in diesem Bereich stark streuen. Als Ursache dafür ist der Verlauf der Laserleistungskurve des verwendeten Lasers zu nennen. Nach einem Anstieg bis 425 nm fällt die Leistung bei 460 nm wieder ab (siehe auch Seite 39, Abbildung 3.12), sodass bei einer Wellenlänge von 570 nm nur noch ein Drittel der maximalen Leistung zur Verfügung steht. Dies bedingt bei der Auswertung, die auf die Photonenzahl pro Fläche Φ normiert wird, eine Verstärkung des Rauschens bei größeren Wellenlängen. Durch einen Defekt des OPO-Kristalls zum Zeitpunkt der Aufnahme dieses Spektrums, der die Leistung bei größeren Wellenlängen weiter reduzierte, wurde das Verrauschen noch verstärkt.

Für das Isomer A liegt das Maximum der Soret-Bande bei 415 nm. Es ist jedoch analog zum Spektrum in einem Methanol-Wasser-Gemisch durchaus möglich, dass das reale Maximum bei einer kleineren Wellenlänge außerhalb des Messbereichs liegt. Das Absorptions-Spektrum in Lösung zeigt eine Soret-Bande, deren Maximum außerhalb des Messbereichs liegt und deshalb bei < 400 nm lokalisiert ist (Abbildung 8.4b). Bei einer Wellenlänge von 528 nm ist die Q-Bande in kondensierter Phase zu finden, die im Vergleich zum Spektrum von MnTPPS in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben ist. Im Spektrum des Isomers B ist die Soret-Bande ein breites Plateau, das ein Maximum bei 419 nm aufweist. Auch hier ist es möglich, dass das tatsächliche Maximum im nicht messbaren Bereich unter 415 nm zu finden ist.

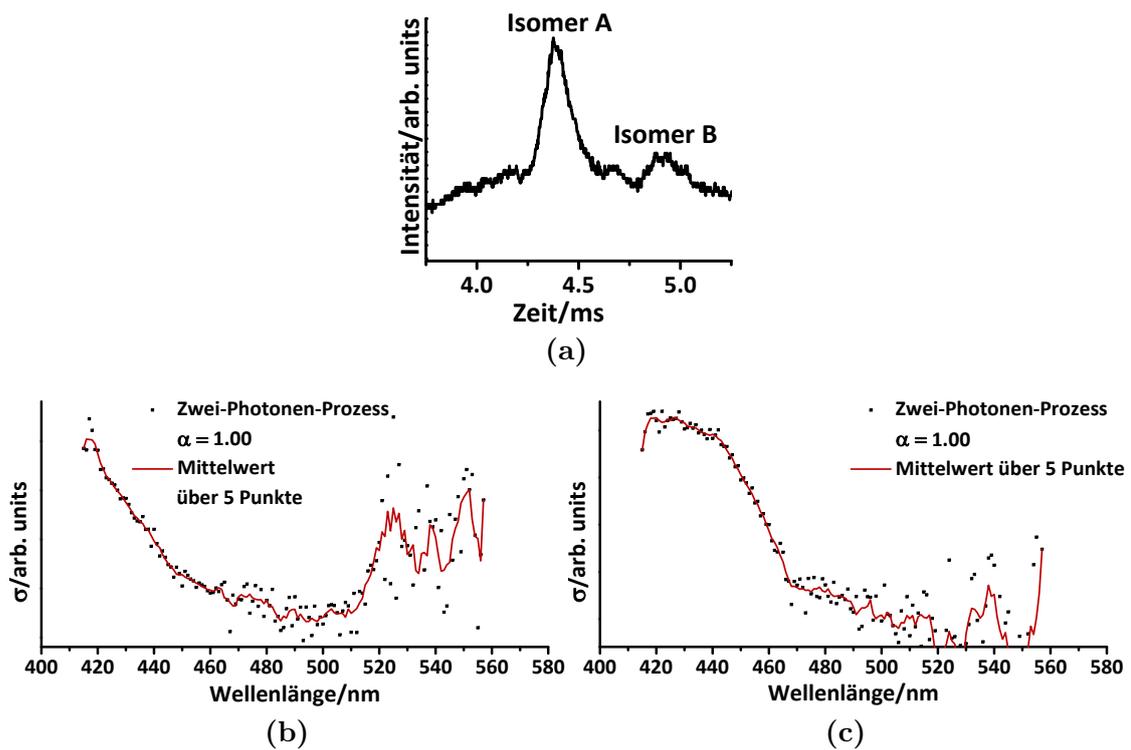


Abbildung 8.25: In (a) ist die Ankunftszeitverteilung bei $\frac{m}{z} = 656$ zu finden, siehe auch Abbildung 6.12d, in der die beiden Isomere A und B sich deutlich in ihrer Ankunftszeit unterscheiden. Die zugehörigen Photodissoziations-Spektren von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ ($n = 3, 4, 5$) sind für Isomer A in (b) bzw. für Isomer B in (c) aufgetragen.

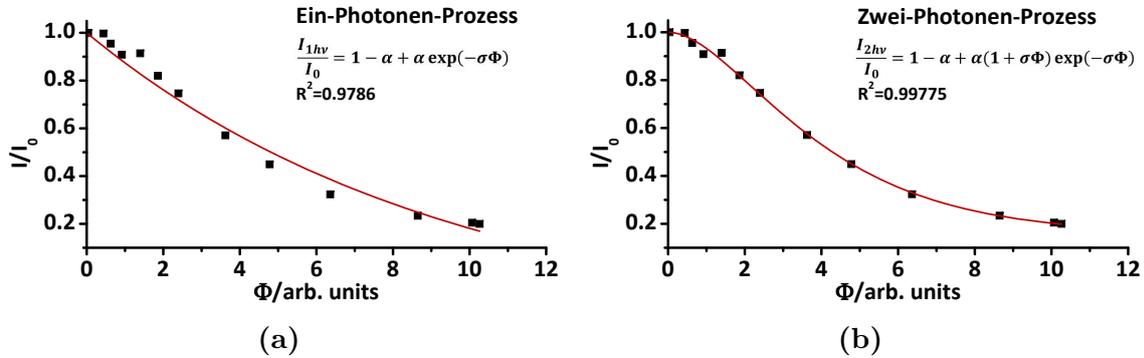


Abbildung 8.26: Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ ($n = 3, 4, 5$) Isomer A: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 426 nm, nahe dem Maximum der Soret-Bande. Sowohl aufgrund der negativen Krümmung bei kleiner Photonenzahl pro Fläche als auch aufgrund des größeren R^2 wird von einem Zwei-Photonen-Prozess ausgegangen. Der Überlappungsparameter für den Zwei-Photonen-Prozess beträgt bei dieser Wellenlänge 0.84 ± 0.02 .

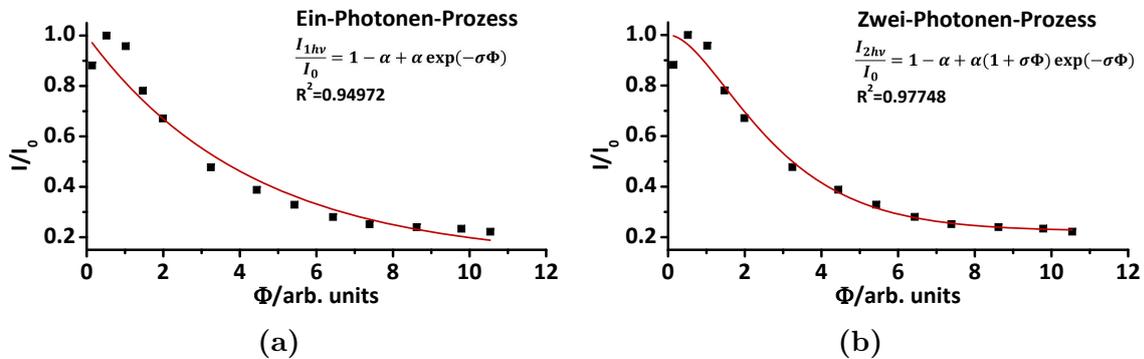


Abbildung 8.27: Laserleistungsabhängigkeit von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ ($n = 3, 4, 5$) Isomer B: Aufgetragen ist das Verhältnis der Signalintensität $\frac{I}{I_0}$ in Abhängigkeit der Photonenzahl pro Fläche Φ bei einer Anregungswellenlänge von 426 nm, im Bereich der Soret-Bande. Sowohl aufgrund der negativen Krümmung bei kleiner Photonenzahl pro Fläche als auch aufgrund des größeren R^2 wird von einem Zwei-Photonen-Prozess ausgegangen. Der Überlappungsparameter beträgt bei dieser Wellenlänge 0.77 ± 0.03 .

[Fe^{III}TPPS]³⁻ Als Ergänzung wird auch an dieser Stelle ein Action-Spektrum von Florian Schinle für das dreifach geladene Monomer [Fe^{III}TPPS]³⁻ gezeigt [110]. Da die Spektren in Kombination mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (FT-ICR) aufgenommen wurden, kann eine klare Aussage über den Oxidationszustand des Eisen gemacht werden, das hier dreiwertig vorliegt. In diesem Spektrum sind vier Anpassungen im Bereich der Soret-Bande zu sehen, die bei Wellenlängen von 414 nm, 427 nm, 434 nm und 537 nm liegen. Außerdem konnte eine deutlich weniger intensive Q-Bande bei 537 nm beobachtet werden.

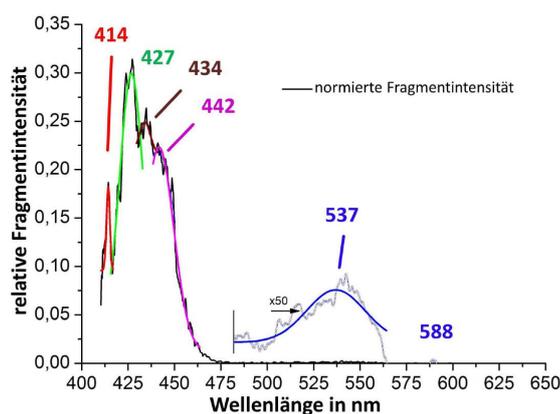


Abbildung 8.28: Photodissoziations-Spektrum von [Fe^{III}TPPS]³⁻, das als Action-Spektrum aufgenommen wurde. Aus diesem Grund ist auf der y-Achse die Fragmentintensität aufgetragen, die mit der Mutterionintensität normiert wurde. Als Fragmentkanäle wurden der SO₂ und der SO₃ Verlust identifiziert. Entnommen aus [110].

Zusammenfassung der FeTPPS-Photodissoziations-Spektren Auch für die Photodissoziations-Spektren des FeTPPS ist ein Vergleich mit einem Absorptionsspektrum in kondensierter Phase sinnvoll, siehe Abbildung 8.4b. Hierin ist die Soret-Bande bei einer Wellenlänge unter 400 nm lokalisiert. Wie in allen bisherigen Vergleichen zwischen Gasphase und kondensierter Phase liegt eine leichte Rotverschiebung für die Gasphase vor. Die Soret-Banden der Depletion-Spektren liegen in einem Bereich zwischen 415 nm bis 425 nm. Auch das absolute Maximum der Soret-Bande im vorgestellten Action-Spektrum liegt mit 427 nm nahezu in diesem Bereich. Die Q-Bande ist in kondensierter Phase bei 528 nm lokalisiert. In Gasphase konnte nur bei dem Action-Spektrum, das mit einem FT-ICR aufgenommen wurde, eine Q-Bande beobachtet werden. Sie liegt bei 537 nm, was wiederum eine Rotverschiebung um 9 nm darstellt.

Die Betrachtung der Dissoziationsenergie erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszustände des Zentralatoms mit Tabelle 8.1. Ist die Oxidationsstufe des

Zentralatoms dreiwertig, so liegt die Dissoziationsenergie des dreifach und fünffach geladenen Dimers bei vergleichbaren Werten wie bei den Dimeren des MnTPPS, das ebenfalls ein dreiwertiges Zentralatom hat. Mit einem Wert von 0.61 eV ist die Dissoziationsenergie für das fünffach geladene Dimer $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$ deutlich kleiner als die Dissoziationsenergie des dreifach geladenen Dimers $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ mit einem Wert von 5.0 eV.

Mittels Ionenmobilität konnte für das fünffach geladene Dimer $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{5-}$ ($n = 1, 2, 3$) keine Aussage über den Oxidationszustand des Zentralatoms getroffen werden. In Kapitel 6.2 werden die Strukturkandidaten ausführlich diskutiert. Die energetisch bevorzugten Strukturen aller drei möglichen Spezies mit entweder keinem, einem oder zwei zweiwertigen Eisen-Atomen weisen einen Stoßquerschnitt um 402 \AA^2 auf. Deshalb werden zusätzlich die Dissoziationsenergien für die Dissoziation von $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{5-}$ in $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$ mit einer negativen Dissoziationsenergie von -1.4 eV und in $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{H}]^{3-}$ betrachtet, deren Dissoziationsenergie mit -0.29 eV ebenfalls negativ ist. Außerdem ist noch eine Dissoziation von $[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{5-}$ in $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{H}]^{3-}$ und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$ mit einer negativen Dissoziationsenergie von -2.7 eV möglich. Die Dissoziationsenergie nimmt mit steigender Anzahl an zweiwertigem Eisen im Mutterion ab, wobei alle Mutterionen mit mindestens einem zweiwertigen Eisen als Zentralatom metastabil bezüglich der Dissoziation sind. Im Vergleich zu dem experimentell aufgenommenen Photodissoziations-Spektrum, das eine Soret-Bande und keine Q-Bande aufweist, spricht die niedrige positive bzw. negative Dissoziationsenergie dafür, dass die Dissoziation im Bereich der Q-Bande nicht in der detektierbaren Zeitskala von $100 \mu\text{s}$ stattfindet. Die Energie der absorbierten Photonen reicht jedoch für eine Dissoziation aller drei potentiell möglichen Mutterionen aus.

Beim dreifach geladenen Dimer $[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + n\text{H}]^{3-}$ ($n = 3, 4, 5$) sind in der Ankunftszeitverteilung zwei Isomere zu sehen. Eine genaue Zuordnung des Mutterions war auch mit Bestimmung des Stoßquerschnitts nicht möglich, sodass von Isomer A und B gesprochen wird. In Kapitel 6.2 werden diese beiden Isomere ausführlich behandelt. Daraus folgend enthält das Isomer A mit großer Wahrscheinlichkeit ein oder zwei zweiwertige Eisen als Zentralatom, wohingegen das Isomer B vermutlich ausschließlich dreiwertiges Eisen enthält. Unter Berücksichtigung der Dissoziationsenergie von 5.0 eV für die Dissoziation von $[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$ und den Dissoziationsenergien im Bereich von 2.4 eV bis 2.0 eV für die drei Dissoziationskanäle mit zweiwertigem Eisen kann eine Interpretation der beiden Spektren im Bereich der Q-Bande erfolgen: Isomer A zeigt ab 515 nm ein Feature, das aufgrund der mutmaßlich niedrigen Dissoziationsenergie durchaus einer Q-Bande zugeordnet werden kann. Dieses Feature ist wegen mangelnder Laserleistung stark verrauscht. Eine Verifizierung dieses Features mit mehr Laserleistung im Wellenlängenbereich ab 515 eV wird als sinnvoll angesehen.

Das Spektrum des Isomers B zeigt nur eine Soret-Bande, was in Konsistenz mit der Zuordnung einer Dissoziationsenergie von 5.0 eV steht, da eine Dissoziation in der Q-Bande weder mit einem noch mit zwei Photonen möglich ist. Folglich ist Isomer B vermutlich das Dimer mit ausschließlich dreiwertigem Eisen als Zentralatom in den beiden Porphyrinringen.

Tabelle 8.1: Die Dissoziationsenergie der Dimere von FeTPPS ist abhängig von der Oxidationszahl der Zentralatome im Mutterion und seiner Fragmentprodukte. Zur Berechnung wurde jeweils die absolute Energie des Mutterions von der Summe der absoluten Energien der Produkte subtrahiert. Als Struktur wurde jeweils die energetisch günstigste eingesetzt, die ebenso wie die absoluten Energien mit PM7-Rechnungen erhalten wurden.

Mutterion	Dissoziationsfragmente	Energie/eV
$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + \text{H}]^{5-}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-} + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$	0.61
$[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{5-}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}]^{3-} + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$	-1.38
$[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 2\text{H}]^{5-}$	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{H}]^{3-} + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-}$	-0.29
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{5-}$	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{H}]^{3-} + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-}$	-2.64
$[(\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-} + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{1-}$	5.05
$[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{3-}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + \text{H}]^{2-} + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 3\text{H}]^{1-}$	2.38
$[(\text{Fe}^{\text{II/III}}\text{TPPS})_2 + 4\text{H}]^{3-}$	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-} + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{1-}$	2.14
$[(\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5\text{H}]^{3-}$	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 2\text{H}]^{2-} + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{TPPS} + 3\text{H}]^{1-}$	1.95

8.7 Zusammenfassung und Diskussion

Eine Erweiterung der Apparatur ermöglicht es, isomeren aufgelöste Photodissoziations-Spektroskopie durchzuführen. Mit dieser wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Spektren der Porphyrinsysteme MTPPS mit $M = \text{Mn, Fe, Cu}$ und Pd untersucht. Dabei konnte der Vorteil Isomere aufzulösen an den jeweiligen dreifach geladenen Dimeren eingesetzt werden. Da auch die Integration der Photodissoziation in die bestehende Apparatur Teil der Arbeit war, wurde sich auf die Lage der Banden fokussiert. Eine Übersicht über die Ergebnisse ist in der folgenden Tabelle gegeben.

Tabelle 8.2: Übersicht über die Lage der Soret- und Q-Banden der Dimere in Gasphase und in den Absorptionsspektren in kondensierter Phase (Methanol-Wasser-Gemisch 6:1) in Abbildung 8.4. Die Lage der Banden ist in nm gegeben und der zugehörige Fehler liegt bei ± 1 nm.

	MnTPPS		FeTPPS		CuTPPS		PdTPPS	
	Soret	Q	Soret	Q	Soret	Q	Soret	Q
Dimer ⁵⁻	473		425		415	544	420	534
Dimer ³⁻ Isomer A	469		415					
Dimer ³⁻ Isomer B	479		419		418			
Kondensierte Phase [52]	465	564	<400	528	412	537	411	421
		595						

Auf Grundlage der Spektren lassen sich folgende Trends feststellen:

- In kondensierter Phase steigt die Wellenlänge des Maximums der Soret-Bande von FeTPPS (<400 nm) über PdTPPS (411 nm) zu CuTPPS (412 nm) an. Für MnTPPS ist ein Maximum bei 465 nm zu sehen, das einem $\pi - d$ -Übergang zugeordnet wird und typisch für sogenannte *hyper* Metalloporphyrinen ist [4, 5].
- Bei den fünffach geladenen Dimeren und dreifach geladenen Dimeren in der Gasphase ist eine Rotverschiebung der Soret-Banden im Vergleich zur kondensierten Phase von wenigen Nanometern zu beobachten.
- Die Soret-Bande bei den fünffach geladenen Dimeren liegt für CuTPPS bei der niedrigsten Wellenlänge (≤ 415 nm) und verschiebt sich über PdTPPS bis zum FeTPPS (425 nm) hin zu größeren Wellenlängen.
- Die Lage der beobachteten Bande ist bei den dreifach geladenen Dimeren sowohl bei MnTPPS als auch bei FeTPPS für das Isomer B bei größeren Wellenlängen

lokalisiert als für das Isomer A. Außerdem ist die Bande bei dem jeweiligen Isomer B deutlich verbreitert im Vergleich zum Isomer A.

- Eine Q-Bande weisen in kondensierter Phase alle Systeme auf: PdTPPS bei 521 nm, FeTPPS bei 528 nm, CuTPPS bei 537 nm und MnTPPS bei 564 nm und 595 nm.
- Nur die fünffach geladenen Dimere mit zweiwertigem Zentralatom (Cu und Pd) haben in ihren Photodissoziations-Spektren eine deutlich erkennbare Q-Bande, welche für das $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ bei 534 nm und für das $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ bei 544 nm liegt. Dies spricht dafür, dass die Dissoziation mit Kupfer und Palladium als Zentralatom bei kürzeren Zeitskalen liegt als mit Eisen bzw. Mangan als Zentralatom, da die Dissoziationsenergien in vergleichbarer Größenordnung liegen (0.61 eV bis 1.9 eV).
- Bei allen vier Substanzen ist bei den fünffach geladenen Dimeren in der Soret-Bande von einem Ein-Photonen-Prozess auszugehen, wie die Laserleistungsabhängigkeits-Messungen ergeben haben. Für die dreifach geladenen Dimeren liegt ein Zwei-Photonen-Prozess in der Soret-Bande vor. Dies ist in Konsistenz mit der Bestimmung der Dissoziationsenergien. Für die fünffach geladenen Dimere liegen diese im Bereich von 0.61 eV bis 1.9 eV. Deutlich größere Dissoziationsenergien haben die dreifach geladenen Dimere mit einem Bereich von 5.0 eV bis 6.4 eV mit dem Ausnahmefall von FeTPPS mit zweiwertigem Eisen.

Ein Vergleich mit theoretisch berechneten Absorptions-Spektren ist dank der TD-DFT Rechnungen (B3LYP; def-SVP-2c) von Markus Armbruster und Karin Fink für die vierfach geladenen Monomere $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ und $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ möglich. Diese sind in Abbildung 8.29 aufgetragen. Darin liegt die Soret-Bande für das vierfach geladene Monomer $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ bei 360 nm und die Q-Bande bei 514 nm. Für das vierfach geladene Monomer $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ finden sich die Soret-Bande um 2 nm verschoben bei 362 nm. Die Verschiebung der Q-Bande liegt bei 20 nm und hat ihr Maximum bei 534 nm. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, stimmt die Lage der Banden zwischen Theorie und Experiment nicht komplett überein, jedoch kann damit die Verschiebung bei verschiedenen Zentralatomen sehr gut erklärt werden.

Für zukünftige Messungen gibt es noch diverse Möglichkeiten die Messmethode zu verbessern. So ist die Bestimmung, ob ein Ein- oder Zwei-Photonen-Prozess vorliegt, für jede Bande notwendig. Dies benötigt jedoch eine ausreichende Laserintensität über den gesamten verwendeten Wellenlängenbereich, weshalb das in dieser Arbeit nicht realisiert werden konnte.

Weitere apparative einige Herausforderungen sind ebenfalls noch zu lösen. Es hat sich herausgestellt, dass für die Aufnahme von Photodissoziations-Spektren entscheidende Anforderungen an den Laser gestellt werden. Als erstes sei die Überlappung zwischen Ionenstrahl und Laserstrahl genannt. Um reproduzierbare Spektren zu erhalten,

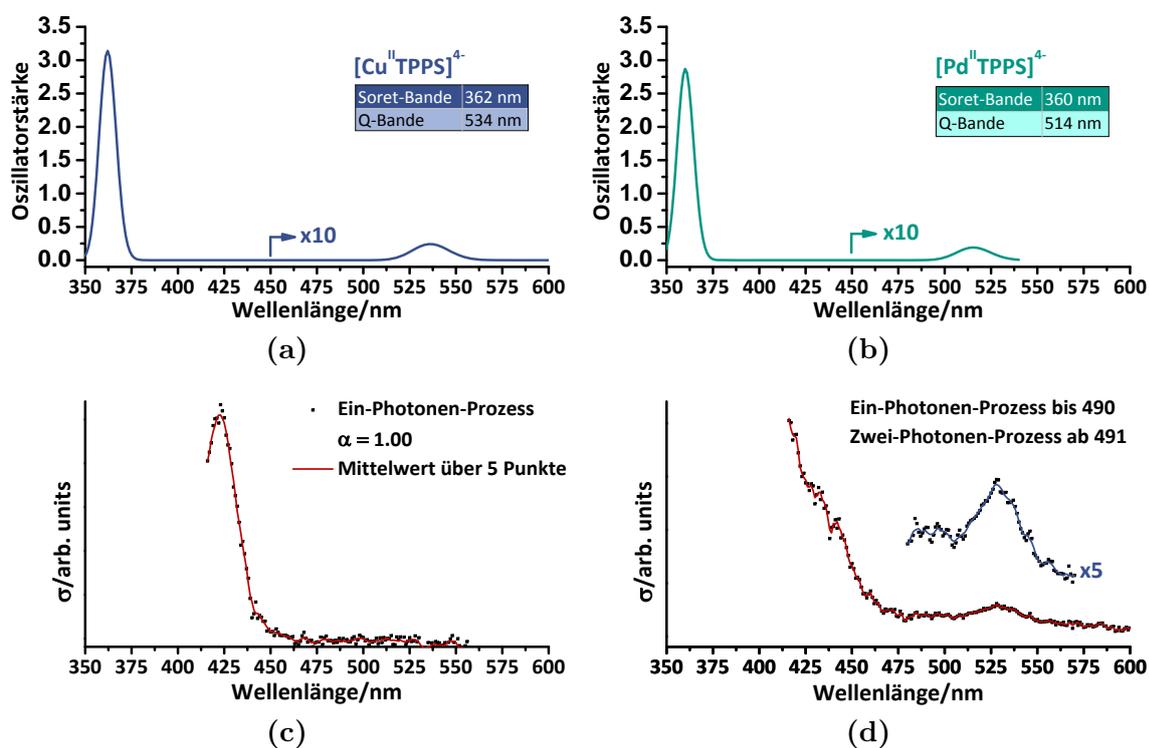


Abbildung 8.29: Theoretisch berechnete Absorptions-Spektren für die vierfach geladenen Monomere $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ (a) und $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-}$ (b) und die zugehörigen experimentell aufgenommenen Photodissoziations-Spektren in (c) und (d).

sollte diese möglichst über den gesamten Spektralbereich gleich sein. Dies ist durch händische Korrektur nur unter Einschränkungen möglich, sodass inzwischen ein mit einem Schrittmotor gesteuerter Spiegel Verwendung findet. Dies hat außerdem große Bedeutung, um die Aussagekraft des Überlappungsparameters zu gewährleisten. Zusätzlich wurden drei Spiegelpaare für jeweils unterschiedliche Wellenlängenbereiche (415 nm bis 490 nm, 491 nm bis 580 nm und 581 nm bis 690 nm) im Panther OPO durch ein neues Spiegelpaar ersetzt, um den Versatz beim Wechsel der Spiegel beim Tausch zu umgehen. Das neue Spiegelpaar besteht aus Breitbandspiegeln, die in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis 650 nm sehr gut reflektieren. Das zweite wichtige Kriterium ist eine möglichst konstante Laserleistung über den gesamten Spektralbereich. In den hier vorgestellten Spektren konnte dies nur teilweise sichergestellt werden. Durch einen Abschwächer konnte die Laserleistung bis zu einer Wellenlänge von 510 nm beispielsweise im Spektrum von $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ konstant gehalten werden. Ab dieser Wellenlänge wurde die Leistung aber zunehmend geringer, was zu einer Verstärkung des Rauschens geführt hat. Abhilfe wurde nach Abschluss des experimentellen Teils dieser Arbeit mit einer Wartung des Lasers geschaffen, die auch nennenswerte Umbauten wie die Änderung der Taktfrequenz von 30 Hz auf 20 Hz umfasste. Außerdem ist die Messung der Laserleistung ein kritischer Punkt. Hier wurde ein nicht genau kalibriertes Powermeter eingesetzt, was zur Folge hat, dass zwar die gemessenen Laserleistungen in Relation zueinander verlässlich sind, aber nicht vergleichbar mit Messwerten anderer Powermeter sind. Auch hier wurde in der Zwischenzeit ein neues Powermeter angeschafft, das eine Kalibrierung des bisher verwendeten Modells ermöglichen soll.

Als nächstes Ziel ist die Quantifizierung von Spektren geplant, da aktuell nur Aussagen über die Position der Banden getroffen werden können. Dafür wird ein Referenzspektrum mit bekanntem Intensitätsverhältnis bei einem möglichst hohen Dissoziationsquerschnitt aufgenommen, zum Beispiel das von Jochen Friedrich untersuchte IrBr_6^{2-} [112]. Damit sind dann auch Aussagen über das Intensitätsverhältnis der Banden zueinander möglich.

9 Zusammenfassung

Aufgrund der Verbreitung von lichtinduzierten Prozessen unter Beteiligung von Porphyrinen als Photosensibilisatoren beispielsweise in der Photosynthese, der Krebstherapie und der Entwicklung von Farbstoff-Solarzellen war das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung der optischen und elektronischen Eigenschaften verschiedener Porphyrinsysteme. Dafür wurden in Gasphase isolierte Monomere, Dimere und Trimere mittels Photoelektronen-Spektroskopie und Photodissoziations-Spektroskopie untersucht. Darauf basierend können Aussagen über den elektronischen Grundzustand und elektronisch angeregte Zustände getroffen werden. Durch die Kombination mit Ionenmobilität können somit isomeren aufgelöste Photoelektronen-Spektren und isomeren aufgelöste Photodissoziations-Spektren aufgenommen werden.

Als Voruntersuchung wurden an einem hochauflösenden Massenanalysator die Massenspektren der Systeme $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}$, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}$ und $\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}$ aufgenommen. Darin konnte als größte Spezies das sechsfach geladene Pentamer $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}]_5 + 14 \text{Na}]^{6-}$ von $\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}$ detektiert werden. Mit diesen Spektren konnten von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ in der Gasphase reduzierte Spezies mit zweiwertigem Zentralatom nachgewiesen werden, die ebenfalls in der verwendeten Apparatur (IMS-MS-PES/PDS-Apparatur) vorliegen. Für die Untersuchung mit Ionenmobilität, Photoelektronen-Spektroskopie und Photodissoziations-Spektroskopie liegen laut der Massenspektren des in der Apparatur eingesetzten Quadrupols Spezies mindestens bis zum Trimer vor.

Von den identifizierten Spezies wurde mittels der Kombination von experimentell ermittelten Stoßquerschnitten und theoretisch berechneten Strukturkandidaten eine Struktur bestimmt. Dabei zeigen die Dimere drei Struktur motive. Im fünffach geladenen Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3 \text{Na}]^{5-}$ sind die beiden Porphyrinringe coplanar angeordnet, sodass ein sehr großer Stoßquerschnitt resultiert. Die beiden Ringe sind dabei über eine Sulfonat-Natrium-Sulfonat-Bindung verknüpft. Dagegen zeigt das dreifach geladene Dimer $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 5 \text{Na}]^{3-}$ eine sehr kompakte Struktur mit zwei gestapelten Porphyrinringen. Auch hier sind die beiden Porphyrinringe über vier Sulfonat-Natrium-Sulfonat-Bindungen mit fünf Natrium-Atomen verknüpft. Anhand dieser zwei Struktur motive lässt sich für die Porphyrine mit zweiwertigem Zentralatom ein dramatischer Einfluss der Ladung auf die Struktur feststellen. Ein weiteres Strukturmotiv kann bei den Porphyrinringen mit dreiwertigem Zentralatom beobachtet werden. In den Dimeren von MnTPPS erfolgt die Bindung unter Beteiligung des

Metalls. Die beiden Porphyrinringe sind dabei über zwei Metall-Sulfonat-Bindungen verknüpft.

Für die dreifach geladenen Dimere aller untersuchten Substanzen konnten zwei verschiedene Isomere nachgewiesen werden. Jedoch konnte aufgrund der breiten Ankunftszeitverteilungen für den zweiten Peak und der Größe des Fehlers der Mobilität keine exakte Zuordnung eines Strukturkandidaten erfolgen.

Mit Photoelektronen-Spektroskopie wurden elektronische Eigenschaften der Porphyrinsysteme untersucht. Dabei konnte aufgrund der Existenz eines Zwei-Photonen-Signals für alle Spezies des Pd^{II}TPPS geschlussfolgert werden, dass es einen langlebigen angeregten Zustand für das Pd^{II}TPPS gibt, den das Cu^{II}TPPS nicht zeigt. Bei der Interpretation der Photoelektronen-Spektren von Fe^{III}TPPS wurden beim dreifach geladenen Monomer sowohl Photoelektronen aus Spezies mit zweiwertigem als auch mit dreiwertigem Eisen als Zentralatom aufgenommen. Dies ergab ein Vergleich mit dem zugehörigen Spektrum von [Mn^{III}TPPS]³⁻, das bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm keine Photoelektronen zeigt. Im Gegensatz dazu wurden bei 266 nm für das dreifach geladene Monomer von Fe^{III}TPPS Photoelektronen detektiert, die ihren Ursprung in dem Molekül [Fe^{II}TPPS + H]³⁻ haben müssen. Das Vorliegen von zweiwertigem Eisen wurde mit dem Photoelektronen-Spektrum des vierfach geladenen Dimers zusätzlich bestätigt, das große Ähnlichkeiten mit dem Spektrum von Cu^{II}TPPS und Pd^{II}TPPS aufweist und deutlich von dem Spektrum von [(Mn^{III}TPPS)₂ + 2H]⁴⁻ abweicht. Außerdem konnte mit [Cu^{II}TPPS]⁴⁻ ein Molekül beobachtet werden, das metastabil bezüglich des Elektronenverlusts ist, da eine negative Bindungsenergie von -0.2 eV bestimmt werden konnte.

Die Photoelektronen-Spektren zeigen zudem eine ladungsabhängige Verschiebung der adiabatischen Detachment-Energie, die in der Größenordnung von 1.2 eV bis 1.6 eV pro Ladung liegt. Anhand der experimentellen Ergebnisse von Mn^{III}TPPS und Cu^{II}TPPS wurde diese Verschiebung mit einem elektrostatischen Modell erklärt. In dieses elektrostatische Modell gehen neben der Ionisierungsenergie ausschließlich Strukturinformationen ein. Daraus folgt, dass bei gleicher Struktur die Photoelektronen-Spektren sich nur in einem Metall-Atom abhängigen Shift unterscheiden.

Als Erweiterung der bestehenden Apparatur wurde die Möglichkeit geschaffen, isomeren aufgelöste Photodissoziations-Spektroskopie durchzuführen. Experimentell wurde sich auf die Aufnahme von Spektren der Dimere konzentriert. Die Spektren der dreifach und fünffach geladenen Dimere von Fe^{III}TPPS, Cu^{II}TPPS und Pd^{II}TPPS weisen alle eine Soret-Bande um 415 nm auf. Dies entspricht weitgehend den Beobachtungen für Absorptionsspektren in kondensierter Phase, wobei die Soret-Bande durch die Anregung aus dem Grundzustand S₀ in den zweiten angeregten Zustand S₂ zustande kommt (S₀ → S₂). Für Mn^{III}TPPS wurde in einem Bereich um 470 nm eine Bande aufgenommen, die durch einen Ladungstransfer aus gefüllten π-Orbitalen des

Porphyrinrings in leere d-Orbitale des Metallatoms verursacht wird. Dieses Verhalten ist typisch für ein sogenanntes *hyper* Metalloporphyrin des d-Typs, wie es $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}$ ist.

Nur für die fünffach geladenen Dimere mit zweiwertigem Zentralatom (Cu und Pd) konnte in ihren Photodissoziationsspektren eine Q-Bande nachgewiesen werden ($S_0 \rightarrow S_1$), welche für das $[(\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ bei 534 nm und für das $[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ bei 544 nm liegt. Dies spricht dafür, dass die Dissoziation mit Kupfer und Palladium als Zentralatom bei kürzeren Zeitskalen liegt als mit Eisen bzw. Mangan als Zentralatom, da die Dissoziationsenergien in vergleichbarer Größenordnung liegen (0.61 eV bis 1.9 eV).

Besonderes Interesse hat das dreifach geladene Dimer hervorgerufen, das zwei Isomere in den Mobilitätsmessungen gezeigt hat. Dabei ist in den isomeren aufgelösten Photodissoziationsspektren die Bande des π -d-Übergangs des Isomers B für $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPPS}$ im Vergleich zu der gleichen Bande des Isomers A in Richtung größerer Wellenlängen verschoben. Das gleiche Verhalten ist für die Soret-Bande von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TPPS}$ zu sehen. Folglich unterscheiden sich die beiden Isomere in ihren optischen und elektronischen Eigenschaften.

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit wurden erfolgreich optische und elektronische Eigenschaften von Porphyrin-Ionen in der Gasphase untersucht. Dafür wurde eine in dieser Kombination einmalige Apparatur verwendet, sodass bei unterschiedlichem Stoßquerschnitt Isomere oder Oligomere mit gleichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt spektroskopiert werden konnten.

Anhang

Makro für den Datenimport

Option Explicit

Sub Import()

Dim SpaltNr, MaxSpaltNr, ZeilNr, MaxZeilNr As Integer

Dim first As Boolean

Dim VZeile As Variant

Dim fd As FileDialog

Dim Wavenumber, Zeile, DatNam, strName, StrFolder As String

' Löscht Inhalt von Tabellenblatt 1

Sheets(1).Cells.ClearContents

Sheets("Tabelle1").Cells(1, 1).Activate

Set fd = Application.FileDialog(msoFileDialogFolderPicker) ' msoFileDialogFolderPicker - > Nur Ordner anzeigen

With fd

.InitialFileName = "X:\DATEN\Mobil 2\Data}" ' Default path

.Title = "Please Select a Folder"

.ButtonName = "Select"

.AllowMultiSelect = False

.Show

If .SelectedItems.Count = 0 Then Exit Sub ' User clicked cancel

End With

StrFolder = fd.SelectedItems(1) & "\"

strName = Dir(StrFolder & "*0.csv") ' nur erste Nachkommastelle der Wellenlänge darf <>0 sein

Cells(1, 1) = "Ordner, aus dem Daten entnommen:": Cells(1, 4) = StrFolder

Cells(2, 1) = "Pfadnamen der Rohdaten:"

first = "true"

SpaltNr = 5

Anhang

```
'alle csv-files einlesen
While Len(strName) > 0
DatNam = StrFolder & strName
Open DatNam For Input As #1
DatNam = strName
'Eliminert Endung =6 Zeichen
strName = Left(strName, Len(strName) - 6)
Wavnumber = Right(strName, Len(strName) - InStr(1, strName, "- "))
Cells(17, SpaltNr) = DatNam: Cells(17, SpaltNr + 1) = DatNam
Cells(18, SpaltNr) = Wavnumber: Cells(18, SpaltNr + 1) = Wavnumber
Cells(19, SpaltNr) = "Board 1": Cells(19, SpaltNr + 1) = "Board 2"
Cells(9, SpaltNr) = -1: Cells(9, SpaltNr + 1) = -1
' Laserleistung einlesen
Line Input #1, Zeile: VZeile = Split(Zeile, ","): Cells(15, SpaltNr) = VZeile(0): Cells(15, SpaltNr + 1) = VZeile(0)
' SRS1_D einlesen
Line Input #1, Zeile: VZeile = Split(Zeile, ","): Cells(5, 7) = VZeile(0)
' SRS2_C einlesen
Line Input #1, Zeile: VZeile = Split(Zeile, ","): Cells(6, 7) = VZeile(0)
' Binwidth einlesen
Line Input #1, Zeile: VZeile = Split(Zeile, ","): If first Then Cells(7, 7) = Exp(Log(2) * VZeile(0)) / 1000: first =
"false"
' Kommentare einlesen
Line Input #1, Zeile: Cells(16, SpaltNr) = Zeile
' Pfadangabe in file einlesen
Line Input #1, Zeile: Cells(2, SpaltNr) = Zeile
' 3 linefeeds
Line Input #1, Zeile: Line Input #1, Zeile: Line Input #1, Zeile
ZeilNr = 20
While Not EOF(1) 'Spuren einlesen
Line Input #1, Zeile
VZeile = Split(Zeile, ",")
Cells(ZeilNr, SpaltNr) = VZeile(0): Cells(ZeilNr, SpaltNr + 1) = VZeile(1)
ZeilNr = ZeilNr + 1
Wend
Close #1
SpaltNr = SpaltNr + 2
strName = Dir
Wend
MaxSpaltNr = SpaltNr - 1
MaxZeilNr = ZeilNr - 1

'Rest des Headers schreiben
```

```

For ZeilNr = 20 To MaxZeilNr: Cells(ZeilNr, 2) = Cells(7, 7) * (ZeilNr - 20): Next 'Zeitzeile füllen
Cells(3, 1) = "Kommentarzeile": Cells(4, 1) = "Kommentarzeile": Cells(5, 3) = "bis"
Cells(7, 3) = "bis": Cells(6, 3) = "bis": Cells(5, 1) = "Bereich für Boardabgleich (Kanalnummer)"
Cells(6, 1) = "Bereich 1. Dip(Kanalnummer)": Cells(7, 1) = "Bereich 2. Dip (Kanalnummer)"
Cells(5, 9) = "Max. Zeilenr": Cells(5, 10) = MaxZeilNr: Cells(6, 9) = "Max. Spaltenr"
Cells(6, 10) = MaxSpaltNr: Cells(10, 1) = "Boardverhältnis": Cells(11, 1) = "I/I0 1. Dip"
Cells(12, 1) = "Sigma 1. Dip": Cells(13, 1) = "I/I0 2. Dip": Cells(14, 1) = "Sigma 2. Dip"
Cells(15, 1) = "Laserleistung": Cells(16, 1) = "Countanzahl": Cells(17, 1) = "Dateiname"
Cells(18, 1) = "Wellenlänge": Cells(19, 1) = "Kanalnr.": Cells(19, 2) = "Zeit µs"
Cells(5, 6) = "CSRS2.": Cells(6, 6) = "DSRS1.": Cells(7, 6) = "Binwidth µs"
Cells(9, 1) = "Depletion in Board 1=1, Board 2=-1"
For ZeilNr = 20 To MaxZeilNr: Cells(ZeilNr, 1) = ZeilNr - 20: Next

```

```
'Aktualisierung anschalten
```

```

With Application: .ScreenUpdating = True: .Calculation = xlCalculationAutomatic: .EnableEvents = True: End
With
End Sub

```

Makro für die Berechnung des Photodissoziationsquerschnitt

```

Option Explicit
Sub Recalc()
Dim SpaltNr, MaxSpaltNr, ZeilNr, MaxZeilNr, lastrow As Long: Dim co As ChartObject: Dim Button As Object

Sheets(2).Cells.ClearContents 'aufräumen
While Worksheets(2).ChartObjects.Count > 0 'Löscht evtl. noch vorhandene Diagramme auf Sheet 2
Worksheets(2).ChartObjects(1).Delete: Wend
While Worksheets(2).Buttons.Count > 0 'Löscht evtl. noch vorhandene Buttons auf Sheet 2
Worksheets(2).Buttons(1).Delete: Wend

With Sheets(1) ' ggf. integrationsgrenzen fragen
If Cells(5, 2).Value = 0 Then Cells(5, 2) = InputBox("Boardabgleich: Anfang der Integration (Kanalnummer)",
"Boardabgleich")
If Cells(5, 4).Value = 0 Then Cells(5, 4) = InputBox("Boardabgleich: Ende der Integration (Kanalnummer)",
"Boardabgleich")
If Cells(5, 2).Value = Cells(5, 4).Value Then MsgBox ("Error: Anfang=Ende des Integrationsbereichs "): Exit Sub
If Cells(6, 2).Value = 0 Then Cells(6, 2) = InputBox("1. Dip: Anfang des Integrationsbereichs (Kanalnummer)", "1.
Dip")
If Cells(6, 4).Value = 0 Then Cells(6, 4) = InputBox("1. Dip: Ende des Integrationsbereichs (Kanalnummer)", "1.
Dip")

```

Anhang

```
If Cells(7, 2).Value = 0 Then Cells(7, 2) = InputBox("2. Dip: Anfang des Integrationsbereichs (Kanalnummer)", "2. Dip"):
```

```
If Cells(7, 4).Value = 0 Then Cells(7, 4) = InputBox("2. Dip: Ende des Integrationsbereichs (Kanalnummer)", "2. Dip")
```

```
If Cells(5, 7).Value = 0 Then Cells(5, 7) = InputBox("SRS1 D=T+x " & Chr(13) & "Gebe x ohne Einheit an [ms].", "Start Q-Switch")
```

```
If Cells(6, 7).Value = 0 Then Cells(6, 7) = InputBox("SRS2 C=T+x " & Chr(13) & "Gebe x ohne Einheit an [ms].", "Start Fast Board")
```

```
If Cells(7, 7).Value = 0 Then Cells(7, 7) = InputBox("Binwidth Fast Board", "Binwidth Fast Board")
```

```
MaxSpaltNr = Cells(6, 10).Value: MaxZeilNr = Cells(5, 10).Value 'Gespeicherte maximale Spalten- und Zeilenanzahl
```

```
'Countanzahl
```

```
For SpaltNr = 5 To MaxSpaltNr Step 1
```

```
Cells(16, SpaltNr).FormulaR1C1 = "=Sum(R20C" & SpaltNr & ":R" & MaxZeilNr & "C" & SpaltNr & ")"
```

```
Next SpaltNr
```

```
'Beschriftung (Header) umkopieren auf Tabellenblatt 2
```

```
For ZeilNr = 1 To 7
```

```
For SpaltNr = 1 To 4
```

```
Sheets(2).Cells(ZeilNr, SpaltNr) = Cells(ZeilNr, SpaltNr).Value
```

```
Next
```

```
Next
```

```
'kopiert Messwerte als Formeln auf Tabellenblatt 2 => automatische Aktualisierung
```

```
ZeilNr = 10
```

```
Sheets(2).Cells(1, 1) = Cells(1, 1).Value: Sheets(2).Cells(ZeilNr - 1, 1) = "Wellenlänge"
```

```
Sheets(2).Cells(ZeilNr - 1, 2) = "Sigma Dip1": Sheets(2).Cells(ZeilNr - 1, 3) = "Sigma Dip2"
```

```
Sheets(2).Cells(ZeilNr - 1, 4) = "File": Sheets(2).Cells(ZeilNr - 1, 5) = "Pfad"
```

```
For SpaltNr = 5 To MaxSpaltNr Step 2
```

```
Sheets(2).Cells(ZeilNr, 1).FormulaR1C1 = "=Tabelle!R18C" & SpaltNr & "'Wellenlänge"
```

```
Sheets(2).Cells(ZeilNr, 2).FormulaR1C1 = "=Tabelle!R12C" & SpaltNr & "'Sigma Dip1"
```

```
Sheets(2).Cells(ZeilNr, 3).FormulaR1C1 = "=Tabelle!R14C" & SpaltNr & "'Sigma Dip2"
```

```
Sheets(2).Cells(ZeilNr, 4).FormulaR1C1 = "=Tabelle!R17C" & SpaltNr & "'File"
```

```
Sheets(2).Cells(ZeilNr, 5).FormulaR1C1 = "=Tabelle!R2C" & SpaltNr & "'Pfad"
```

```
ZeilNr = ZeilNr + 1
```

```
Next
```

```
End With 'With Sheets(1)
```

```
'Sortiert die Messwerte
```

```

Worksheets(2).Sort.SortFields.Clear
Worksheets(2).Sort.SortFields.Add Key:=Range("A10"), SortOn:=xlSortOnValues, Order:=xlAscending, DataOption:=xlSortNormal
lastrow = Sheets(2).Cells(Rows.Count, 1).End(xlUp).Row 'definiert Variable lastrow
With Worksheets(2).Sort
.SetRange Range("A10:E" & lastrow):.Header = xlNo: .MatchCase = False:
.Orientation = xlTopToBottom: .SortMethod = xlPinYin: .Apply
End With

'Fügt ein Diagramm ein (Diagramm mit 1. und 2. Dip)
Set co = Sheets(2).ChartObjects.Add(700, 50, 1100, 550)
With co.Chart
.ChartType = xlXYScatterLines 'Punkte mit Linie
.SeriesCollection.NewSeries
.SeriesCollection(1).Name = Sheets(2).Cells(9, 2).Value
.SeriesCollection(1).XValues = Sheets(2).Range("A10:A" & lastrow)
.SeriesCollection(1).Values = Sheets(2).Range("B10:B" & lastrow)
.SeriesCollection.NewSeries
.SeriesCollection(2).Name = Sheets(2).Cells(9, 3).Value
.SeriesCollection(2).XValues = Sheets(2).Range("A10:A" & lastrow)
.SeriesCollection(2).Values = Sheets(2).Range("C10:C" & lastrow)
.Axes(xlCategory).MinimumScale = 400
.Axes(xlCategory).MaximumScale = 650
.Axes(xlValue).MajorGridlines.Delete
.SeriesCollection(2).MarkerStyle = 1: .SeriesCollection(2).MarkerSize = 3
.SeriesCollection(1).MarkerStyle = 2: .SeriesCollection(1).MarkerSize = 3
End With

'Fügt Button ein für Mittelwertbildung und Diagrammzeichnen und verknüpft mit Makros
Set Button = Sheets(2).Buttons.Add(394.5, 0.75, 56.25, 24.75) 'Add.(t.Left, t.Top, t.Width, t.Height)
With Button
.Name = "Average": .Characters.Text = "Average": .OnAction = "Mittelwert"
End With

Set Button = Sheets(2).Buttons.Add(452, 0.75, 56.25, 24.75) 'Add.(t.Left, t.Top, t.Width, t.Height)
With Button
.Name = "New Sheet": .Characters.Text = "New Sheet": .OnAction = "Tabellenblatt"
End With

Sheets(2).Activate
End Sub

```

Danksagung

Mein ausdrücklicher Dank gilt allen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben:

- *PD Dr. Patrick Weis* möchte ich für die unermüdliche Unterstützung bei Fragen und apparativen Problemen und Umbauten danken. Auch die gute Betreuung über die gesamte Zeit der Dissertation weiß ich sehr zu schätzen.
- *Prof. Dr. Manfred M. Kappes* danke ich für die interessante Aufgabenstellung, Impulse in Diskussionen und die Unterstützung.
- *Dr. Rebecca Kelting* und *Dr. Matthias Vonderach* gebührt ein Dank für die geduldige Einarbeitung in ihre Apparaturen inklusive dem Beantworten vieler Fragen.
- *Dr. Markus Armbruster* und *PD Dr. Karin Fink* danke ich für die DFT-Rechnungen, die eine wertvolle Ergänzung der experimentellen Daten darstellen.
- Ebenso möchte ich *Patrick Lott* und *Katrina Brendle* danken, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten an Umbauarbeiten und einigen Experimenten beteiligt waren. Ich danke *Larissa Hammer*, *Anna Fellinger*, *Patrick Lott* und *Florian Maurer* für ihre zeitweise Unterstützung im täglichen Messbetrieb.
- Ein großer Dank an *Holger Halberstadt* sowie *Klaus Stree*, die die Apparatur bei kleineren und größeren elektronischen Defekten wieder zum Laufen gebracht haben. *Sebastian Kleinhans* und *Frank Imhoff* sage ich danke für den schnellen Support sowie dem Werkstatt-Team für die Ausführung technischer Arbeiten.
- *Dagmar Wagner* und *Eva Wachter* danke für ihre sichtbare und nicht sichtbare organisatorische Unterstützung.
- Dank an meine Kollegen, die immer wieder kritische Fragen gestellt und neue Ideen beigetragen haben. Sowohl die Arbeitsatmosphäre wie auch die Zusammenarbeit waren immer eine Bereicherung. Danke dafür.
- Der *Stiftung der Deutschen Wirtschaft* danke ich für den finanziellen Support und die vielen Impulse durch Seminare und Diskussionsmöglichkeiten.
- Ein großer Dank gebührt meiner Familie. Ohne euren Rückhalt wäre die Arbeit in dieser Form nie zustande gekommen.
- Ein großer Dank geht auch an alle, die mich unterstützt haben, diese Arbeit zu verfassen und ihr den letzten Schliff zu geben.

Lebenslauf

Kein Bestandteil der elektronisch veröffentlichten Version.

Publikationsliste

- [1] R. Kelting, A. Baldes, U. Schwarz, T. Rapps, D. Schooss, P. Weis, C. Neiss, F. Weigend, M. M. Kappes, „Structures of small bismuth cluster cations“ *The Journal of Chemical Physics* 136, 154309 (2012).
- [2] A. Wiesel, N. Drebov, T. Rapps, R. Ahlrichs, U. Schwarz, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes, D. Schooss, „Structures of medium sized tin cluster anions“ *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), 234–245.
- [3] U. Schwarz, M. Vonderach, M. Kappes, R. Kelting, K. Brendle, P. Weis, „Structural characterization of metalloporphyrin-oligomer multianions by mass spectrometry and ion mobility spectrometry - Observation of metastable species“ *International Journal of Mass Spectrometry* 339-340 (2013), 24–33.
- [4] U. Schwarz, M. Vonderach, M. K. Armbruster, K. Fink, M. M. Kappes, P. Weis, „Cu(II)- and Mn(III)-Porphyrin-Derived Oligomeric Multianions: Structures and Photoelectron Spectra“ *The Journal of Physical Chemistry A* 118 (2014), 369–379.
- [5] P. Weis, U. Schwarz, F. Hennrich, D. Wagner, S. Bräse, M. Kappes, „Azaporphine guest-host complexes in solution and gas-phase: evidence for partially filled nanoprisms and exchange reactions“ *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014), 6225–6232.
- [6] K. Peschko, A. Schade, S. B. L. Vollrath, U. Schwarz, B. Luy, C. Muhle-Goll, P. Weis, S. Bräse, „Dendrimer-Type Peptoid-Decorated Hexaphenylxylenes and Tetraphenylmethanes: Synthesis and Structure in Solution and in the Gas Phase“ *Chemistry – A European Journal* 20 (2014), 16273–16278.

Literatur

- [1] N. Nelson, A. Ben-Shem, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 5 (2004), 971–982.
- [2] J. W. Kadereit, *Strasburger - Lehrbuch der Pflanzenwissenschaften*. Berlin, Heidelberg, 2014.
- [3] K. Munk, *Grundstudium Biologie*. Bd. Botanik. Heidelberg: Spektrum, Akad. Verl., 2001.
- [4] L. R. Milgrom, *The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*. Oxford University Press, 1997.
- [5] D. Dolphin, *The Porphyrins*. New York: Acad. Pr., 1978.
- [6] B. O'Regan, M. Gratzel, *Nature* 353 (1991), 737–740.
- [7] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat Chem* 6 (2014), 242–247.
- [8] H. Imahori, S. Fukuzumi, *Adv. Funct. Mater.* 14 (2004), 525–536.
- [9] T. J. Dougherty, C. J. Gomer, B. W. Henderson, G. Jori, D. Kessel, M. Korbely, J. Moan, Q. Peng, *J. Natl. Cancer Inst.* 90 (1998), 889–905.
- [10] R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995), 19–33.
- [11] D. E. J. G. J. Dolmans, D. Fukumura, R. K. Jain, *Nat. Rev. Cancer* 3 (2003), 380–387.
- [12] O. T. Ehrler, J.-P. Yang, A. B. Sugiharto, A. N. Unterreiner, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* 127, 184301 (2007).
- [13] J. E. Bradshaw, K. A. Gillogly, L. J. Wilson, K. Kumar, X. Wan, M. F. Tweedle, G. Hernandez, R. G. Bryant, *Inorg. Chim. Acta* 275–276 (1998), 106–116.
- [14] H.-C. Pape, A. Kurtz, S. Silbernagl, *Physiologie*. 2014.
- [15] G. S. Adair, W. the collaboration of A. V. Bock, J. H. Field, *J. Biol. Chem.* 63 (1925), 529–545.
- [16] J. Monod, J. Wyman, J.-P. Changeux, *J. Mol. Biol.* 12 (1965), 88–118.
- [17] E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, A. Chatterjee, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971), 3162–3167.

- [18] G. Pescitelli, L. Di Bari, N. Berova, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), 5211–5233.
- [19] P. W. Bohn, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 44 (1993), 37–60.
- [20] N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 1528–1538.
- [21] G. A. Eiceman, Z. Karpas, *Ion mobility spectrometry*. Boca Raton, Fla. [u.a.]: CRC Press, 1994.
- [22] A. B. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, L. Matz, H. H. Hill, *J. Mass Spectrom.* 43 (2008), 1–22.
- [23] H. H. Hill, W. F. Siems, R. H. S. Louis, D. G. McMinn, *Anal. Chem.* 62 (1990). 1201A–1209A.
- [24] E. A. Mason, E. W. McDaniel, *Transport properties of ions in gases*. A Wiley-Interscience publication. New York [u.a.]: Wiley, 1988.
- [25] H. E. Revercomb, E. A. Mason, *Anal. Chem.* 47 (1975), 970–983.
- [26] G. von Helden, M. T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* 97 (1993), 8182–8192.
- [27] A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* 261 (1996), 86–91.
- [28] A. A. Shvartsburg, S. V. Mashkevich, E. S. Baker, R. D. Smith, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007), 2002–2010.
- [29] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* 100 (1996), 16082–16086.
- [30] G. von Helden, T. Wyttenbach, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 146–147 (1995). 349–364.
- [31] A. Einstein, *Ann. Phys. (Berlin)* 14 (2005), 164–181.
- [32] T. Koopmans, *Physica* 1 (1934), 104–113.
- [33] L.-S. Wang, C.-F. Ding, X.-B. Wang, J. B. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), 2667–2670.
- [34] X.-B. Wang, C.-F. Ding, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), 3351–3354.
- [35] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Nature* 400 (1999), 245–248.
- [36] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), 2339–2345.
- [37] P. Weis, O. Hampe, S. Gilb, M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* 321 (2000), 426–432.
- [38] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [39] C. Walther, S. Becker, G. Dietrich, H.-J. Kluge, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, J. Ziegler, English. *Z. Phys. D* 38 (1996), 51–58.

-
- [40] J. Friedrich, „Erzeugung und spektroskopische Charakterisierung von Dianionen in der Gasphase“. Diss. KIT, 2002.
- [41] R. Schinke, *Photodissociation dynamics: spectroscopy and fragmentation of small polyatomic molecules*. Cambridge monographs on atomic, molecular, and chemical physics ; 1. Cambridge [u.a.]: Cambridge Univ. Pr., 1993.
- [42] A. N. Glöß, „Photodissoziationspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Ionen in der Gasphase“. Diss. KIT, 2007.
- [43] R. A. Marcus, O. K. Rice, *J. Phys. Chem.* 55 (1951), 894–908.
- [44] P. W. Atkins, R. Friedman, *Molecular quantum mechanics*. 4. ed. Oxford [u.a.]: Oxford Univ. Press, 2005.
- [45] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle : Eine Einführung*. Wiesbaden, 2015.
- [46] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81 (1951), 385–390.
- [47] J. Stewart, English. *J. Mol. Model.* 13 (2007), 1173–1213.
- [48] J. Stewart, English. *J. Mol. Model.* 19 (2013), 1–32.
- [49] M. Vonderach, O. T. Ehrler, P. Weis, M. M. Kappes, *Anal. Chem.* 83 (2011), 1108–1115.
- [50] M. Vonderach, „Konformerenaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an mehrfach geladenen Biomolekülanionen“. Diss. KIT, 2012.
- [51] P. Lott, „Gasphasen-Photodissoziationspektroskopie an Metallporphyrinen“. Bachelorarbeit. KIT, 2014.
- [52] K. Brendle, „Spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung von Metallporphyrinen und deren Oligomere“. Diplomarbeit. KIT, 2014.
- [53] H.-C. Chang, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2 (2009), 169–185.
- [54] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* 49 (1968), 2240–2249.
- [55] M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* 88 (1984), 4451–4459.
- [56] J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003), 3871–3894.
- [57] J. V. Iribarne, B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* 64 (1976), 2287–2294.
- [58] S. Banerjee, S. Mazumdar, *International Journal of Analytical Chemistry* 2012 (2012), 40.
- [59] K. Tang, A. A. Shvartsburg, H.-N. Lee, D. C. Prior, M. A. Buschbach, F. Li, A. V. Tolmachev, G. A. Anderson, R. D. Smith, *Anal. Chem.* 77 (2005), 3330–3339.

- [60] S. A. Shaffer, K. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11 (1997), 1813–1817.
- [61] S. A. Shaffer, D. C. Prior, G. A. Anderson, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Anal. Chem.* 70 (1998), 4111–4119.
- [62] T. Kim, K. Tang, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Anal. Chem.* 73 (2001), 4162–4170.
- [63] W. Paul, H. Steinwedel, *Z. Naturforsch. A* 8 (1953), 448–450.
- [64] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg, 2013.
- [65] P. H. Dawson, *Mass Spectrom. Rev.* 5 (1986), 1–37.
- [66] P. Kruit, F. H. Read, *J. Phys. E* 16 (1983), 313–324.
- [67] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* 58 (1987), 2131–2137.
- [68] U. Schwarz, M. Vonderach, M. K. Armbruster, K. Fink, M. M. Kappes, P. Weis, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014), 369–379.
- [69] Spectra-Physics, *Quanta-Ray PRO-Series; User's Manual*. Juni 2003.
- [70] Continuum, *Panther OPO Operation and Maintenance Manual*. Apr. 2000.
- [71] M. Scigelova, A. Makarov, *Proteomics* 6 (2006), 16–21.
- [72] A. Makarov, *Anal. Chem.* 72 (2000), 1156–1162.
- [73] Q. Hu, R. J. Noll, H. Li, A. Makarov, M. Hardman, R. Graham Cooks, *J. Mass Spectrom.* 40 (2005), 430–443.
- [74] R. H. Perry, R. G. Cooks, R. J. Noll, *Mass Spectrom. Rev.* 27 (2008), 661–699.
- [75] J. V. Olsen, B. Macek, O. Lange, A. Makarov, S. Horning, M. Mann, *Nat Meth* 4 (2007), 709–712.
- [76] F. Schinle, C. R. Jacob, A. B. Wolk, J.-F. Greisch, M. Vonderach, P. Weis, O. Hampe, M. A. Johnson, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014), 8453–8463.
- [77] M. Vonderach, „Ionenmobilitätsmessungen an Clusterionen“. Diplomarbeit. KIT, 2008.
- [78] T. Wyttenbach, G. von Helden, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), 8355–8364.
- [79] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* 111 (1999), 4497–4509.
- [80] D. Barry, L. Li, D.-S. Jeng, *IEEE Trans. Signal Process.* 52 (2004), 1456–1457.
- [81] H. L. Anderson, *Chem. Commun.* (1999), 2323–2330.
- [82] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961), 138–163.

- [83] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936), 625–627.
- [84] G. R. G. III, Y. Ciringh, F. Li, D. M. Haynes, J. S. Lindsey, *Org. Lett.* 2 (2000). 1745–1748.
- [85] G. R. Geier III, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* x (2001), 677–686.
- [86] G. D. Dorough, J. R. Miller, F. M. Huennekens, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951), 4315–4320.
- [87] K. K. Murray, R. K. Boyd, M. N. Eberlin, et al, *Pure Appl. Chem.* 85.7 (2013), 1515–1609.
- [88] E. E. Jelley, *Nature* (1936), 1009.
- [89] E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969), 2403–2405.
- [90] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* 99 (1993), 4128–4139.
- [91] J. M. Ribó, J. M. Bofill, J. Crusats, R. Rubires, *Chem. Eur. J.* 7 (2001), 2733–2737.
- [92] U. Schwarz, M. Vonderach, M. Kappes, R. Kelting, K. Brendle, P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* 339-340 (2013), 24–33.
- [93] J. J. P. Stewart, *MOPAC 2012, version 6.4*. Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, USA. 2012.
- [94] S. C. Khandelwal, J. L. Roebber, *Chem. Phys. Lett.* 34 (1975), 355–359.
- [95] S. Kitagawa, I. Morishima, T. Yonezawa, N. Sato, *Inorg. Chem.* 18 (1979), 1345–1349.
- [96] P. Dupuis, R. Roberge, C. Sandorfy, *Chem. Phys. Lett.* 75 (1980), 434–437.
- [97] A. Ghosh, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* 213 (1993), 519–521.
- [98] N. E. Gruhn, D. L. Lichtenberger, H. Ogura, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* 38 (1999), 4023–4027.
- [99] B. L. Westcott, N. E. Gruhn, L. J. Michelsen, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), 8083–8084.
- [100] X. Amashukeli, N. E. Gruhn, D. L. Lichtenberger, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004). 15566–15571.
- [101] X.-B. Wang, K. Ferris, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000), 25–33.
- [102] K. Arnold, T. S. Balaban, M. N. Blom, O. T. Ehrler, S. Gilb, O. Hampe, J. E. van Lier, J. M. Weber, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), 794–803.
- [103] A. M. Buytendyk, J. D. Graham, J. Gould, K. H. Bowen, *J. Phys. Chem. A* 119 (2015). 8643–8646.

- [104] *TURBOMOLE, version 6.4*. TURBOMOLE GmbH: Karlsruhe, Germany. 2012.
- [105] A. Dreuw, L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* 63 (2001), 049904.
- [106] J.-L. . Soret, *C. R. Acad. Sci.* 97 (1883), 1269–1270.
- [107] M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* 11 (1963), 108–127.
- [108] L. Edwards, D. Dolphin, M. Gouterman, A. Adler, *J. Mol. Spectrosc.* 38 (1971), 16–32.
- [109] M. Palumbo, C. Hogan, F. Sottile, P. Bagalá, A. Rubio, *J. Chem. Phys.* 131, 084102 (2009).
- [110] F. Schinle, „Entwicklung und Charakterisierung eines Aufbaus zur Photodissoziationsspektroskopie in einem FT-ICR Massenspektrometer“. Diss. 2013.
- [111] K. Brendle, Private Kommunikation.
- [112] J. Friedrich, S. Gilb, O. T. Ehrler, A. Behrendt, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* 117 (2002), 2635–2644.