

Femtosekunden-
Photoelektronenspektroskopie
an isolierten Multianionen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Marc-Oliver Winghart

aus

Karlsruhe

KIT-Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

Korreferent: PD Dr. Andreas-Neil Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 22. April 2016

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Photoelektronenspektroskopie	5
2.1.1. Photoelektronenspektroskopie mehrfach geladener Anionen . . .	9
2.1.2. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Multianionen .	12
2.2. Quantenchemische Methoden	16
3. Experimentelle Aufbauten	21
3.1. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie am Ionenstrahl	22
3.1.1. Elektrospray-Ionenquelle	24
3.1.2. Flugzeit-Massenspektrometer	29
3.1.3. „Magnetische Flasche“-Photoelektronenspektrometer	32
3.1.4. „Velocity Map Imaging“-Photoelektronenspektrometer	39
3.1.5. Femtosekunden-Lasersystem und Laserstrahlführung	51
3.2. Orbitrap-Massenspektrometrie	54
4. Der organische UV-Absorber BDSZ	59
4.1. Tunnelemission aus elektronisch angeregten Zuständen	62
4.2. Dynamik des Tunnelprozesses	66
4.2.1. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an BDSZ-Multianionen	66
4.2.2. Einfluss der Molekülorientierung: Zeitaufgelöste Photodetachment-	
Anisotropie	72
4.2.3. Diskussion des Tunnelmechanismus - Offene Fragen	78
5. Der Diazofarbstoff Evans Blau	83
5.1. Untersuchung des Evans Blau-Trianiens $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$	88
5.1.1. Massenspektrometrie von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$	88
5.1.2. Stationäre Photoelektronenspektroskopie von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$	92
5.1.3. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$. . .	95

5.2.	Untersuchung von Evans Blau-Dimeren	102
5.2.1.	Massenspektrometrie der Evans Blau-Dimere $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ ($x \leq 3$)	103
5.2.2.	Quantenchemische Rechnungen zu Evans Blau-Dimeren	108
6.	Der zweikernige Platin-Komplex PtPOP	121
6.1.	Untersuchung des $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Dianions	125
6.1.1.	Stationäre Photoelektronenspektroskopie von $[PtPOP+2H]^{2-}$. .	126
6.1.2.	Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von $[PtPOP+2H]^{2-}$	130
6.2.	Untersuchung der $[PtPOP+XY]^{2-}$ -Dianionen (X, Y = H, K, Ag)	140
7.	Zusammenfassung und Ausblick	155
	Literatur	159
A.	Anhang	169

Abbildungsverzeichnis

2.1. Übergänge in der Photoelektronenspektroskopie	6
2.2. Photoelektronenspektroskopie von Multianionen	10
2.3. Funktionsweise der Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie	13
2.4. Jablonski-Diagramm	14
3.1. Aufbau der Ionenstrahlapparatur	23
3.2. Elektrospray-Ionisation	24
3.3. Quellregion und Ionentrichter	27
3.4. Wiley-McLaren-Flugzeit-Massenspektrometer	30
3.5. MCP-Ionendetektor	32
3.6. Wechselwirkungsgebiet des „Magnetische Flasche“-Aufbaus	33
3.7. Magnetfeld der „Magnetischen Flasche“	34
3.8. Zeitgebung im „Magnetische Flasche“-Aufbau	36
3.9. Auswertung von Photoelektronenspektren	37
3.10. Kalibrierkurve	38
3.11. „Velocity Map Imaging“-Spektrometer	40
3.12. Projektion der Photoelektronenverteilung	42
3.13. Fokussierung der Elektronentrajektorien	44
3.14. Ablauf des „Velocity Map Imaging“-Experiments	46
3.15. Auswertung winkelaufgelöster Photoelektronenspektren	48
3.16. VMI-Spektren von $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ und $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$	49
3.17. Laserstrahlführung	52
3.18. Aufbau des LTQ Orbitrap-Massenspektrometers	54
3.19. CID-Fragmentationskurve von $\text{H}[\text{EB}]^{3-}$	57
4.1. Strukturformel des Dinatriumsalzes von BDSZ	59
4.2. LTQ Orbitrap-Massenspektrum von BDSZ	60
4.3. Photoelektronenspektren von BDSZ^{4-} , $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ und $[\text{Na-BDSZ}]^{3-}$	62
4.4. Voraussetzungen des ESETD-Prozesses	64
4.5. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von BDSZ^{4-}	66

4.6.	Zeitliche Entwicklung der $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ -Transienten	68
4.7.	DFT-berechnete Grenzorbitale von $[\text{Na-BDSZ}']^-$	69
4.8.	Tunnelschema für $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$	71
4.9.	Rotationsdephasierung photoangeregter Moleküle	72
4.10.	Laserstrahlführung für Anisotropie-Messungen	74
4.11.	Anisotropie des $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ - und $[\text{Cs-BDSZ}]^{3-}$ -Photodetachments	75
4.12.	$[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ -Transienten im magischen Winkel gemessen	77
4.13.	Adiabatisches Tunnelmodell	79
5.1.	Strukturformel von Evans Blau	83
5.2.	Tautomere Formen von Evans Blau	84
5.3.	Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Evans Blau	85
5.4.	LTQ Orbitrap-Massenspektrum von Evans Blau	87
5.5.	Postulierte CID-Fragmentationskanäle von Evans Blau	88
5.6.	Kollisionsinduzierter Zerfall von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$	89
5.7.	CID-Fragmentationskurven von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$	90
5.8.	DFT-optimierte Strukturen von Evans Blau-Konformeren	91
5.9.	Photoelektronenspektren von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ bei 388 nm und 775 nm	93
5.10.	Photoelektronenspektren von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ bei 258 nm und 388 nm	94
5.11.	Coulombbarrieren für $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ und $M[\text{BDSZ}]^{3-}$	95
5.12.	Bildung von Differenzspektren	96
5.13.	Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$	97
5.14.	Zeitliche Entwicklung der $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ -Transienten	99
5.15.	Energieniveaudiagramm für $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$	100
5.16.	LTQ Orbitrap-Massenspektren der Evans Blau-Dimere	104
5.17.	Kollisionsinduzierter Zerfall der Evans Blau-Dimere	105
5.18.	CID-Fragmentationskurven der Evans Blau-Dimere	107
5.19.	Postulierte Strukturen für Evans Blau-Dimere	108
5.20.	PM7-optimierte Strukturen der $\text{Na}_4[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimere	109
5.21.	„Überbrückungs-Konformere“ von $\text{H}_2\text{Na}_2[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimeren	110
5.22.	Verlauf der PM7-berechneten Energien der $\text{H}_x\text{Na}_{4-x}[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimere	111
5.23.	DFT (BP86)-optimierte Strukturen der $\text{Na}_4[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimere	113
5.24.	Verlauf der BP86- und TPSS-berechneten Energien der $\text{H}_x\text{Na}_{4-x}[\text{EB}]_2^{4-}$ - Dimere	115
5.25.	DFT (BP86-D3)-optimierte Strukturen der $\text{Na}_4[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimere	117
5.26.	Verlauf der BP86-D3-berechneten Energien der $\text{H}_x\text{Na}_{4-x}[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimere	118

5.27. Vergleich der berechneten Energien der $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere	119
6.1. DFT-berechnete Struktur des $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Dianions	122
6.2. Photophysik von PtPOP in Lösung	123
6.3. LTQ Orbitrap-Massenspektrum von $[PtPOP+2H]^{2-}$	125
6.4. Photoelektronenspektren von $[PtPOP+2H]^{2-}$ bei Anregung des S_1 -Zustands	127
6.5. Photoelektronenspektren von $[PtPOP+2H]^{2-}$ bei $\lambda < 266$ nm	128
6.6. Photoelektronenspektren von $[PtPOP+2H]^{2-}$ unter Variation der Laser- position	129
6.7. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von $[PtPOP+2H]^{2-}$	131
6.8. Photoelektronenspektren innerhalb 2.2 ps nach Photoanregung	132
6.9. Zeitliche Entwicklung und DADS der $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Transienten	134
6.10. Energieniveaudiagramm für S_1 -photoangeregte $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Dianionen	136
6.11. DFT-berechnete Strukturen von $[PtPOP+KH]^{2-}$ und $[PtPOP+AgH]^{2-}$	141
6.12. Photoelektronenspektren der $[PtPOP+XY]^{2-}$ -Dianionen bei 388 nm	142
6.13. Photoelektronenspektren der $[PtPOP+XY]^{2-}$ -Dianionen bei 258 nm und 388 nm	143
6.14. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von $[PtPOP+KH]^{2-}$	145
6.15. Zeitliche Entwicklung und DADS der $[PtPOP+KH]^{2-}$ -Transienten	146
6.16. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von $[PtPOP+2K]^{2-}$	147
6.17. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von $[PtPOP+AgH]^{2-}$	148
6.18. Zeitliche Entwicklung der $[PtPOP+AgH]^{2-}$ -Transienten	148
6.19. Photoelektronenspektren der $[PtPOP+XY]^{2-}$ -Dianionen bei hohen Laser- intensitäten	150
6.20. Photo-induzierte Fragmentationskanäle der $[PtPOP+XY]^{2-}$ -Dianionen	152
6.21. Energieniveaudiagramm für S_1 -photoangeregte $[PtPOP+AgH]^{2-}$ - und $[PtPOP+KH]^{2-}$ -Dianionen	153
A.1. VMI-Spektren von I^- und $IrBr_6^{2-}$	169
A.2. Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Dinatriumsalzes von BDSZ	170
A.3. Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[M-BDSZ]^{3-}$ -Trianionen	170
A.4. DFT-berechnete Struktur von Evans Blau	171
A.5. Experimentelle und simulierte Massenspektren zum kollisionsinduzierten Zerfall von $H_3Na[EB]_2^{4-}$	175
A.6. PM7-berechnete Strukturen der $H_xNa_{2-x}[EB]^{2-}$ -Monomere	176
A.7. PM7-berechnete Strukturen über die kurze Seite verbrückter $Na_4[EB]_2^{4-}$ - Dimere	177

A.8. PM7-berechnete Strukturen der $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere	178
A.9. DFT (TPSS)-berechnete Strukturen der $Na_4[EB]_2^{4-}$ -Dimere	179
A.10. DFT (BP86)-berechnete Strukturen der $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere	180
A.11. DFT (TPSS)-berechnete Strukturen der $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere	181
A.12. DFT (BP86-D3)-berechnete Strukturen der $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere	182
A.13. LTQ Orbitrap-Massenspektrum des Produkts der $K_4[Pt_2(P_2O_5H_2)_4]$ -Synthese	183

1. Einleitung

Mehrfach geladene Anionen sind einem jeden Chemiker aus kondensierter Phase wohlbekannt, sodass ihre Beteiligung an einer Vielzahl chemischer Prozesse gewöhnlicherweise als selbstverständlich angesehen wird. Entscheidend für die Stabilität dieser Multianionen ist allerdings die Anwesenheit einer lokalen Umgebung aus Lösungsmitteln und Gegenionen, die die Coulomb-Abstoßung zwischen den negativen Überschussladungen kompensiert. Intrinsische Moleküleigenschaften, unbeeinflusst von Umgebungseffekten, sind demnach nur in der Gasphase zugänglich, was für die Untersuchung mehrfach negativ geladener Anionen dramatische Auswirkungen hat. Unter isolierten Bedingungen konnten gängige Multianionen wie SO_4^{2-} oder PO_4^{3-} bisher überhaupt nicht beobachtet werden. In Folge der hohen Ladungsdichte auf den kleinen Molekülen handelt es sich um äußerst instabile, kurzlebige Spezies^[1], mit einer theoretisch vorhergesagten Lebensdauer von nur 1.6×10^{-10} s im Fall des Sulfonat-Dianions^[2]. Die Stabilität mehrfach geladener isolierter Anionen und davon abgeleitet die Frage, welche Multianionen auf einer experimentellen Zeitskala verfügbar sein würden, war Inhalt einer Reihe von theoretischen Studien^[3-5]. Während Dougherty bereits 1969 der erste massenspektrometrische Nachweis eines zweifach negativ geladenen Anions von Benzo[cd]pyren-6-on gelang^[6], blieben Multianionen in Gasphasenexperimenten jedoch eine exotische Spezies, die nur in Einzelfällen beobachtet werden konnte^[7]. Den entscheidenden Durchbruch bei der Erzeugung isolierter mehrfach geladener Anionen stellte die Entwicklung der Elektrospray-Ionisation (ESI) durch Fenn^[8] Ende der 80er Jahre dar. Mit der Kopplung von ESI und Massenspektrometrie und/oder Spektroskopie-Methoden wurde nun eine Vielfalt auch großer, biologisch relevanter Multianionen für Experimente unter isolierten Bedingungen zugänglich. Innerhalb der letzten 20 Jahre entstand im Zuge dieser Untersuchungen ein umfangreiches Bild der ungewöhnlichen Grundzustandseigenschaften mehrfach geladener Anionen. Als besonders geeignete Methode bewährte sich dabei die Photoelektronenspektroskopie an ESI-generierten, isolierten und massenselektierten Multianionen. Vor allem der Wang-Gruppe gelang es, photoelektronenspektroskopisch zahlreiche einzigartige Merkmale mehrfach geladener Anionen aufzudecken^[9]. Insbesondere konnte die Rolle der sogenannten repulsiven Coulombbarriere charakterisiert werden^[10], die einen entscheidenden

Einfluss auf die Stabilität der Multianionen bezüglich Fragmentation oder Elektronenverlust hat. Bei der Entfernung eines Elektrons erfährt dieses auf längere Distanz eine Coulomb-Abstoßung durch das geladene Restmolekül, während bei kurzen Entfernungen die bindende Wechselwirkung mit den positiv geladenen Kernen dominiert. Als Folge dieser repulsiven Coulombbarriere konnten sogar negative Bindungsenergien in elektronisch metastabilen Multianionen gemessen werden, deren Zerfall kinetisch gehindert ist^[11]. In einer Ionenfalle wurden für metastabile Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen oder PtCl_4^{2-} -Dianionen die Grundzustands-Tunnelemission von Elektronen durch die Coulombbarriere auf einer Zeitskala von Sekunden und Minuten beobachtet^[12,13].

Weitere Untersuchungen auch an größeren Multianionen machen sich das hohe Maß an Kontrolle zu Nutze, das in Ionenstrahlexperimenten über die zu spektroskopierende Spezies erlangt werden kann. Zusätzlich zur Selektion der Ionenmasse durch Massenspektrometrie kann sogar eine Auftrennung nach der Struktur der Ionen vor der Spektroskopie erfolgen. So konnte mit einer im hiesigen Arbeitskreis aufgebauten Apparatur, die Ionenmobilität^[14,15], Massenspektrometrie und Photoelektronenspektroskopie kombiniert^[16], die Lokalisation und Stabilisation von Überschussladungen auf Proteinen und Polynukleotiden untersucht werden^[17,18]. Zudem wurde gezeigt, wie die Struktur von hoch negativ geladenen Proteinen in der Gasphase unmittelbar mit ihrem Ladungszustand korreliert^[19].

Während also unterschiedlichste Arten von Multianionen mit einer Reihe von Methoden in ihrem elektronischen Grundzustand studiert werden konnten, war weitaus weniger über das Verhalten elektronisch angeregter Zustände solcher Spezies bekannt. Die zum Verständnis der Relaxationsdynamik photoangeregter elektronischer Zustände zu untersuchenden elementaren Schritte laufen typischerweise auf einer Zeitskala von Piko- oder Femtosekunden ab^[20]. Ein prominentes Beispiel ist die cis-trans-Isomerisierung des Retinals im Sehvorgang. Auf außergewöhnlich effiziente Weise wird die absorbierte Photonenenergie in Zustände entlang der Reaktionskoordinate umverteilt^[21], wodurch der Initialschritt des menschlichen Sehens in unter 200 fs bei einer hohen Quantenausbeute von 65% abläuft^[22]. Direkte Messungen solcher schnellen Prozesse im Piko- und Femtosekundenbereich wurden mit der Entwicklung von Ultrakurzzeitlasern in der Durchführung von Anregungs-Abfrage-Experimenten möglich. Die Besetzung angeregter Zustände in Folge der Bestrahlung mit einem ersten Laserpuls wird zeitverzögert mit einem zweiten Puls analysiert. Über die so erhaltenen „Schnappschüsse“ kann der Energie- und Ladungsfluss in Molekülen als Funktion der Zeit beobachtet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird diese prinzipiell auf eine Vielzahl spektroskopischer Methoden anwendbare Technik zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie

eingesetzt. Ein großer Vorteil gegenüber anderen Spektroskopiemethoden besteht darin, dass der Prozess der Photoionisation nur schwachen Auswahlregeln unterliegt und für die Photoelektronenspektroskopie somit keine dunklen Zustände existieren^[23]. Des Weiteren können die an der Dynamik beteiligten elektronischen Zustände in der Regel über die Messung der kinetischen Energie der freigesetzten Photoelektronen direkt identifiziert werden. Im Gegensatz zu Experimenten an neutralen Molekülen reicht in der UV/Vis-Photoelektronenspektroskopie von (mehrfach) negativ geladenen Spezies meist die Absorption eines Photons aus, um die Bindungsenergie zu überwinden und Elektronen abzulösen, sodass bei geringeren Laserintensitäten gearbeitet werden kann. Neben den genannten Stärken der Methode stellt jedoch die Erzeugung aussagekräftiger Messsignale auf Grund der geringen Teilchendichte in Ionenstrahlen eine Herausforderung dar.

Folgerichtig wurden die ersten zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie-Experimente an Anionen der Neumark-Gruppe an I_2^- durchgeführt, das über Elektronenstoß-Ionisation in hohen Intensitäten verfügbar war^[24]. Studien an Multianionen wurden erstmalig durch die Implementierung einer Elektrospray-Ionenquelle in einer von Ehrler konzipierten Apparatur möglich^[25]. Der Aufbau, an dem auch die vorliegende Arbeit entstand, kombiniert eine intensive ESI-Quelle mit einer hohen experimentellen Wiederholungsrate von 1 kHz und einer nahezu 100%igen Nachweiseffizienz für freigesetzte Photoelektronen.

Nachdem mit der Apparatur zunächst die schnelle strahlungslose Relaxation des Fulleren-Anions C_{60}^- nach Anregung des tiefsten elektronisch erlaubten Übergangs verfolgt wurde^[26], rückten bald darauf mehrfach geladene Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen in den Fokus. Während die bei 775 nm photoangeregten Multianionen der Metallophthalocyanine $[MPC(SO_3)_4]^{4-}$ ($M = Cu, Ni$) strahlungslos in den elektronischen Grundzustand zurückkehren, konnte für die „freie Base“ $[H_2Pc(SO_3)_4]^{4-}$ ein außergewöhnlicher, neuartiger Relaxationskanal gefunden werden: Aus dem angeregten elektronischen Zustand heraus wurden Photoelektronen über einen Tunnelprozess durch die repulsive Coulombbarriere auf einer Zeitskala von ca. 70 ps emittiert^[27]. Somit läuft dieser Mechanismus mit wesentlich höheren Zerfallsraten ab, als der Tunnelverlust von Elektronen aus dem Grundzustand und ist in der Lage mit anderen Relaxationsprozessen zu konkurrieren. Innerhalb der letzten Jahre gelang es der Verlet-Gruppe mit den Dianionen von Fluorescein und des Laserfarbstoffs Pyrromethen 556 zusätzliche Multianionen zu entdecken, in denen Photoanregung die Tunnelemission von Elektronen induziert^[28,29]. Es scheint sich folglich um einen Effekt zu handeln, dem grundlegende Bedeutung in der Photophysik mehrfach geladener Anionen zukommt.

Primäres Ziel dieser Arbeit war es nun, zu einem besseren Verständnis der Photodynamik elektronisch angeregter Multianionen beizutragen. Insbesondere die Auswirkungen der

repulsiven Coulombbarriere auf die Relaxationsprozesse mehrfach geladener photoangeregter Anionen und das damit verbundene Tunnelphänomen standen im Mittelpunkt der Untersuchungen. In Kapitel 4 werden experimentelle Resultate aus der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie an mehrfach geladenen Anionen des organischen UV-Absorbers BDSZ vorgestellt und diskutiert, unter welchen Voraussetzungen Multianionen zur Tunnelemission fähig sind. Es wird getestet, wie die Dynamik des Tunnelprozesses beeinflussbar ist und anhand der Beobachtungen ein erstes mechanistisches Modell entwickelt. Im darauffolgenden Kapitel wird mit der Spektroskopie von Trianionen des Evans Blau-Azofarbstoffs versucht, die zuvor aufgestellten Gesetzmäßigkeiten anhand eines strukturell ähnlichen Multianions zu überprüfen. Mit massenspektrometrischen Methoden wird außerdem die Auswirkung der negativen Überschussladungen auf das Aggregationsverhalten mehrfach geladener Evans Blau-Moleküle in einer Reihe von dimeren Strukturen untersucht. Abschließend werden Experimente an Dianionen des zweikernigen Platin-Komplexes PtPOP präsentiert, der aus kondensierter Phase für seine reichhaltige Photochemie und -physik bekannt ist^[31]. Hierbei war eine interessante Frage, ob die in Lösung beobachtete effiziente Besetzung eines langlebigen Triplett-Zustands auch in der Gasphase verfolgt werden kann und welche Konsequenz dies auf die multianionischen Eigenschaften haben würde. Darüber hinaus stellt die Klärung des Mechanismus der Spinumkehr in Übergangsmetallkomplexen auf ultrakurzen Zeitskalen selbst ein aktuelles Forschungsgebiet der Kurzzeitspektroskopie dar, weil der typische „Schweratomeffekt“ zur Beschreibung experimenteller Resultate nicht mehr ausreicht^[32].

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Photoelektronenspektroskopie

Die erstmalige korrekte Beschreibung des photoelektrischen Effekts gelang Einstein im Jahr 1905^[33], für die er später mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde. Wechselwirken Moleküle mit Licht, so kann ab einer bestimmten Grenzfrequenz die Freisetzung von Elektronen beobachtet werden. Entscheidend für ein Verständnis des Effekts ist dabei, den Energieübertrag in quantisierten Einheiten, den Photonen, zu beschreiben. Photoelektronen mit einer kinetischen Energie E_{kin} können emittiert werden, sobald die Photonenenergie $h \cdot \nu$ ausreicht, um deren Bindungsenergie E_{Bind} zu überwinden. Unter Berücksichtigung der Energieerhaltung folgt:

$$E_{kin} = h \cdot \nu - E_{Bind} \quad (2.1)$$

Abbildung 2.1 zeigt die Entfernung (engl. Detachment) eines Elektrons aus einer molekularen Spezies als Folge der Anregung in ungebundene Kontinuums-Zustände. Während des Prozesses können die Kernkoordinaten in der Born-Oppenheimer-Näherung als stationär angesehen werden, sodass ein senkrechter Übergang zur Potentialhyperfläche des Endzustands vorliegt.

Im Bild von Koopmans^[34] ist die elektronische Struktur nach Photodetachment dann gleich der elektronischen Struktur des Ausgangszustands unter Entfernung eines Elektrons. Aus diesem Grund werden nur solche elektronischen Zustände der oxidierten Spezies realisiert, die direkt in Folge der Freisetzung eines einzelnen Elektrons erreichbar sind. In dieser Betrachtungsweise entsprechen die experimentell zugänglichen Bindungs- oder Ionisierungsenergien IE_i genau der negativen Energie ϵ_i des Orbitals, aus dem das Elektron entfernt wird:

$$IE_i = E_n - E_{n-1} = -\epsilon_i \quad (2.2)$$

2. Theoretische Grundlagen

Dabei sind E_n und E_{n-1} die jeweiligen Gesamtenergien des Systems in der Geometrie des Startzustands und ϵ_i die Orbitalenergien, wie sie quantenchemisch aus einem Hartree-Fock-Ansatz resultieren.

Innerhalb der Interpretation nach Koopmans werden als Folge der vereinfachten Darstellung der Realität im Wesentlichen zwei Effekte vernachlässigt: Zum einen bleibt die schnelle Relaxation der elektronischen Struktur, welche den Endzustand energetisch stabilisiert, unberücksichtigt. Zum anderen nimmt jedoch der Anteil der Korrelationsenergie in Folge der um eins verringerten Gesamtelektronenzahl ab. Die beiden Beiträge weisen entgegengesetzte Vorzeichen auf und kompensieren sich teilweise, sodass oftmals Hartree-Fock-Orbitalenergien eine gute erste Näherung zur Abschätzung von Ionisierungsenergien darstellen.

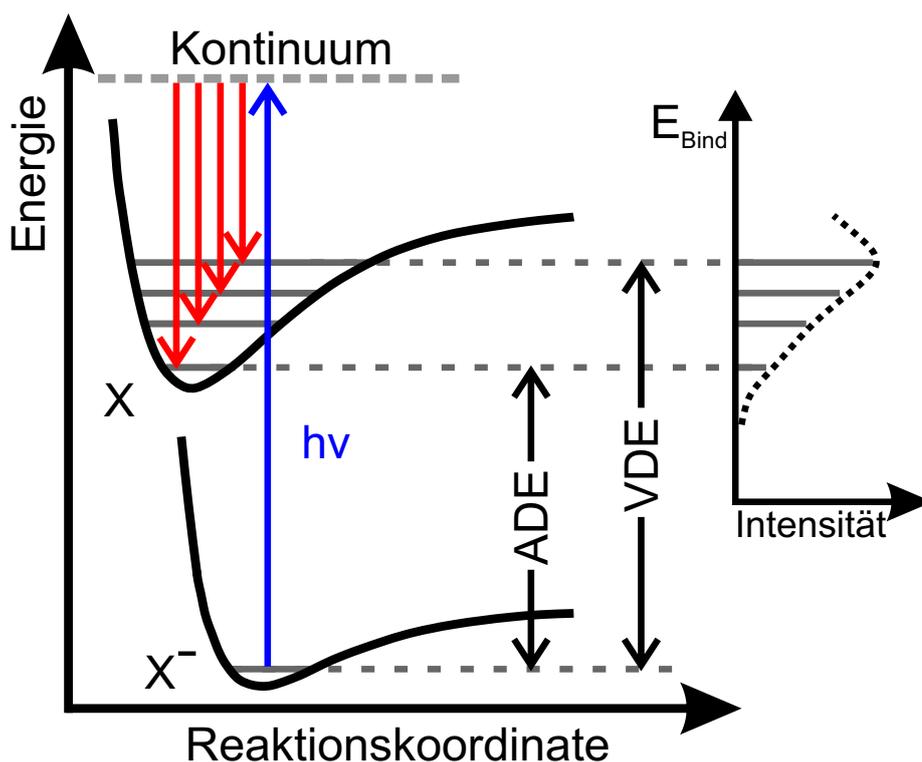


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Übergänge in der Photoelektronenspektroskopie eines Anions X^- . Die grau eingezeichneten Energieniveaus entsprechen Schwingungszuständen. Darstellung in Anlehnung an [35].

In Folge der Photoionisation findet in aller Regel auch eine Änderung der molekularen Schwingungszustände statt. Um die Wahrscheinlichkeit P eines elektrischen Dipolübergangs zwischen dem Startzustand 'i' und Endzustand 'f' angeben zu können, gilt:

$$P \propto |\vec{\mu}_{fi} \cdot \vec{\epsilon}|^2 \quad (2.3)$$

Dabei ist $\vec{\epsilon}$ der elektrische Feldvektor und $\vec{\mu}_{fi}$ das Übergangsdipolmoment nach:

$$\vec{\mu}_{fi} = \langle \Psi_f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\mu} | \Psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle \quad (2.4)$$

Es müsste folglich über alle elektronischen Koordinaten (\mathbf{r}) und Kern-Koordinaten (\mathbf{R}) integriert werden, wobei $\hat{\mu}$ den Dipoloperator darstellt. Unter Separation der elektronischen von den Kern-Koordinaten innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung kann der Ausdruck jedoch vereinfacht werden, sodass die Übergangswahrscheinlichkeit letztlich proportional ist zu:

$$P \propto |\langle \Psi_f(\mathbf{R}) | \Psi_i(\mathbf{R}) \rangle|^2 \cdot \vec{\mu}_{fi}^e \quad (2.5)$$

Neben dem elektronischen Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}_{fi}^e$ tritt in der Gleichung das Betragsquadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungswellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand auf. Dieser als Franck-Condon-Faktor bezeichnete Teil des Ausdrucks beschreibt die Intensität, mit der ein gewisser Schwingungsendzustand nach Photoionisation realisiert wird. Typischerweise geht die Ionisation mit einer Abnahme des mittleren Bindungsabstands einher, sodass ein senkrechter Übergang im wahrscheinlichsten Fall zu einem schwingungsangeregten Endzustand führt.

Die zugehörige Bindungsenergie, für die der Franck-Condon-Faktor maximal wird, nennt man vertikale Detachmentenergie (VDE). Eine weitere wichtige Größe in der photoelektronenspektroskopischen Charakterisierung von Molekülen ist die adiabatische Detachmentenergie (ADE), die dem (0 - 0) Schwingungsübergang entspricht. Experimentell gelingt es mit den in dieser Arbeit eingesetzten Photoelektronenspektrometern allerdings nicht, die Schwingungsprogressionen in den Spektren aufzulösen. Eine Zuordnung der VDE gelingt jedoch einfach durch das Ablesen des Bandenmaximums, ohne genaue Kenntnis über den erreichten Schwingungsendzustand zu erlangen. Als Maß für die relative Lage der elektronischen Grundzustände vor und nach Emission eines Photoelektrons sollte die ADE herangezogen werden. Der zugehörige Wert entspricht der kleinsten im Spektrum

auftretenden Bindungsenergie und kann durch Extrapolation der niederenergetischen Flanke im Photoelektronenspektrum abgeschätzt werden. Es muss dabei beachtet werden, dass in diesem spektralen Bereich auch sogenannte „hot bands“ auftreten können, die durch Photoionisation aus schwingungsangeregten Startzuständen resultieren.

Angesichts der Tatsache, dass die Wahrscheinlichkeit für einen elektrischen Dipolübergang von zwei vektoriellen Größen bestimmt wird (siehe Gleichung (2.3)), ist auch eine Richtungsabhängigkeit für die Emission der Photoelektronen abzuleiten. Betrachtet man die Anregung eines Moleküls mit einem linear entlang der z-Achse polarisierten Laser, so muss gefordert werden, dass das elektronische Übergangsdipolmoment in dieser Richtung nicht Null ist:

$$\mu_{fi,z}^e = -e\langle\Psi_f|z|\Psi_i\rangle \neq 0 \quad (2.6)$$

Bei dieser Integration über den gesamten Raum interessieren besonders die winkelabhängigen Anteile in den Wellenfunktionen Ψ_f und Ψ_i . Für das im Endzustand freie Photoelektron kann hierfür eine Kugelflächenfunktion Y_{lm} angesetzt werden. Betrachtet man einfachheitshalber die Photoemission aus einer atomaren Spezies, so wird auch hier der Winkelbeitrag mit Kugelflächenfunktionen Y_{lm} ausgedrückt. Zu lösen ist letztlich also:

$$\langle Y_{lm,f}|z|Y_{lm,i}\rangle \neq 0 \quad (2.7)$$

Für den Fall der Ionisation aus einem s-Orbital heraus, unter Beachtung der Bahndrehimpuls-Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$, bleibt das Integral aus Symmetriegründen allein für eine freigesetzte p_z -Welle größer Null.

Bereits im Fall der Elektronenablösung aus p-Orbitalen einer atomarer Spezies muss die Interferenz verschiedener beitragender Partialwellen berücksichtigt werden. Die korrekte theoretische Berechnung der Winkelverteilung in Molekülen stellt eine große Herausforderung dar und ist Gegenstand aktueller Forschung^[36].

Die analytische Beschreibung der experimentell beobachteten winkelabhängigen Intensitäten $I(\theta)$ erfolgt nach einem erstmals von Cooper und Zare hergeleiteten Formalismus^[37]:

$$I(\theta) = C \cdot [1 + \beta \cdot P_2(\cos \theta)] \quad (2.8)$$

mit dem Legendre-Polynom 2. Ordnung:

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.9)$$

Während die Konstante C proportional zum integrierten Gesamt-Photoionisationsquerschnitt ist, entspricht θ dem Winkel zwischen der Emissionsrichtung der freigesetzten Elektronen und dem Laserpolarisationsvektor. Zur Charakterisierung der räumlichen Verteilung der Photoelektronen wird der Anisotropieparameter β_2 verwendet. Er kann Werte im Bereich von $-1 \leq \beta_2 \leq 2$ annehmen. Offensichtlich entspricht $\beta_2 = 0$ einer vollständig isotropen Elektronenemission, da der winkelabhängige Term verschwindet. Für das Maximum von $\beta_2 = 2$ resultiert eine $\cos^2 \theta$ -Verteilung der Elektronen parallel zur Laserpolarisation, wohingegen das andere Extrem $\beta_2 = -1$ eine entsprechende Verteilung senkrecht zum elektrischen Feldvektor ergibt.

2.1.1. Photoelektronenspektroskopie mehrfach geladener Anionen

In der vorliegenden Arbeit wurde die Technik der Photoelektronenspektroskopie zur Untersuchung von mehrfach geladenen Anionen an einer Ionenstrahlapparatur eingesetzt. Seit den ersten Experimenten an Dianionen der Zitronensäure^[10], hat sich die Photoelektronenspektroskopie als ideale Methode bewährt, um in der Gasphase isolierte Multianionen zu studieren.

Ausschlaggebend für die einzigartigen Eigenschaften dieser Spezies ist die Wechselwirkung zwischen den im Gegensatz zur Lösung nicht abgeschirmten Überschussladungen. Bei der Ablösung eines Elektrons aus einem Multianion erfährt dieses eine abstoßende Coulombkraft durch das verbleibende $(n-1)$ -fach negativ geladene Molekül. Neben diesem langreichweitigen mit $\frac{1}{r}$ abfallenden Potential dominiert bei kurzen Abständen die bindende Wechselwirkung mit den positiv geladenen Kernen. Es resultiert eine sogenannte repulsive Coulombbarriere (RCB), wie sie in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Prinzipiell ist die Barrierenform unmittelbar von der Geometrie und vor allem der Ladungsverteilung des Multianions abhängig. Zur theoretischen Bestimmung der RCB mittels quantenchemischer Methoden^[38] wählt man zumeist den Ansatz, eine negative Punktladung an das $(n-1)$ -fach negativ geladene Molekül in der Geometrie des n -fach geladenen heranzuführen. Die Differenz der ermittelten Gesamtenergie in Gegenwart sowie in Abwesenheit der Punktladung ergibt dann die Höhe der Coulombbarriere zu jeder gewählten Koordinate.

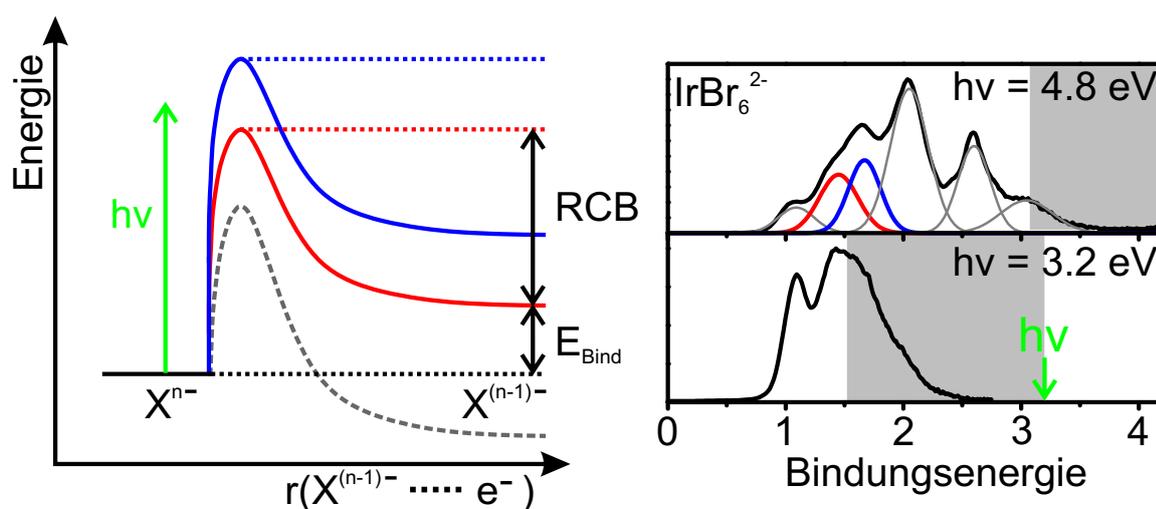


Abbildung 2.2.: Links: Potentialdiagramm für die Ionisation eines stabilen Multianions in zwei verschiedene elektronische Endzustände (rot + blau), sowie für ein metastabiles Multianion (grau). Rechts: Übertragung des Schemas auf die experimentellen Resultate der Photoelektronenspektroskopie am IrBr₆²⁻-Dianion. Grau markierte Bereiche des Spektrums werden durch die RCB abgeschnitten. An die experimentellen Daten angepasste Gaußfunktionen stellen die Beiträge verschiedener elektronischer Übergänge dar.

In der Photoelektronenspektroskopie von Multianionen unterliegen die gemessenen Spektren einem direkten Einfluss der repulsiven Coulombbarriere. Um ein Photoelektron ablösen zu können, muss nun die Photonenenergie $h\nu$ nicht nur größer als die Bindungsenergie E_{Bind} im Molekül sein, sondern zudem die repulsive Coulombbarriere überschreiten. Als Konsequenz sind Photoelektronenspektren mehrfach geladener Anionen ab einer gewissen Bindungsenergie abgeschnitten, die meist deutlich vor der durch die eingestrahlte Laserenergie $h\nu$ gegebenen Grenze liegt. Äquivalent dazu ist die Aussage, dass die langsamsten freigesetzten Photoelektronen eine kinetische Energie besitzen, die signifikant über Null liegt.

Abbildung 2.2 zeigt dies beispielhaft für die Spektroskopie des IrBr₆²⁻-Dianions. Bei eingesetzten Photonenenergien von 3.2 eV bzw. 4.8 eV können mehrere elektronisch angeregte Zustände im resultierenden Monoanion erreicht werden. Unter Verwendung der niederenergetischen Anregung ist der beobachtbare Bereich an Übergängen um die Differenz der eingestrahlten Energien von 1.6 eV kleiner. Die auf Grund der Coulombbarriere nicht zugängliche Region des Spektrum ist grau hinterlegt. Mit Hilfe des dargestellten Potentialdiagramms können die experimentellen Beobachtungen plausibel erklärt werden. Der rot markierte Potentialwall kann noch überwunden werden und ist daher in beiden Spektren zu sehen. Allerdings ist die Photonenenergie $h\nu$ nicht mehr ausreichend, um den blau

gekennzeichneten höher angeregten Endzustand des Monoanions zu erreichen, da sie kleiner als die Summe aus $E_{\text{Bind}} + \text{RCB}$ ist. Gleichzeitig bleibt die Höhe der von Seite der $(X^{(n-1)-} + e^-)$ -Asymptote aus gemessenen äußeren RCB annähernd konstant und definiert das Mindestmaß an kinetischer Energie der Photoelektronen.^[39]

Eine interessante weitere Folge aus der Existenz der repulsiven Coulombbarriere ist die Beobachtung von negativen Bindungsenergien in Photoelektronenspektren von Multianionen, wie z.B. Phthalocyaninen^[11], Oligonukleotiden^[17] oder organischen Luminophoren^[40]. Dabei ist der elektronische Grundzustand des mehrfach geladenen Anions durch die RCB metastabil gebunden, wie die grau gestrichelte Potentialkurve in Abbildung 2.2 verdeutlicht. Typische Lebensdauern solcher experimentell nachgewiesener Spezies, die mit der Zeit Elektronen durch Tunnelemission aus dem Grundzustand verlieren, liegen im Bereich einiger Sekunden oder Minuten^[12,13].

In einer Reihe von Fällen gelingt es, den Einfluss der negativen Überschussladungen auf die Eigenschaften von Multianionen klassisch mittels einfacher elektrostatischer Modelle zu beschreiben. Wang et al. nutzten hierzu den Ansatz, in zweifach geladenen aliphatischen Carboxylsäuren ${}^{-}\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_m\text{CO}_2{}^{-}$ die Entfernung zwischen den ladungstragenden Carboxylgruppen an beiden Molekülen systematisch mit der Kettenlänge ($m = 3 - 10$) zu verändern^[41]. Bei Freisetzung eines Photoelektrons aus einer der beiden Carboxylgruppen wirkt auf dieses die abstoßende Kraft der gegenüberliegenden ebenfalls negativ geladenen Carboxylgruppe. Es konnte gezeigt werden, dass sich sowohl die Abstands-Abhängigkeit der gemessenen Bindungsenergien, wie auch die der jeweiligen Barrierehöhen mit einem Coulomb-Potential erfassen lässt:

$$\text{RCB} = \kappa \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.10)$$

Im Gegensatz zur steigenden Höhe der repulsiven Coulombbarriere sinkt der Wert der Bindungsenergie proportional zu $\frac{1}{r}$. Der Parameter $\kappa \neq 1$ erweist sich als notwendig, um Abweichungen von dem rein klassischen Bild zu berücksichtigen. Hier wäre insbesondere die Delokalisierung der Überschussladungen zu nennen, was sich besonders deutlich in einer Studie von Ehrler et al. an C_{84}^{2-} -Dianionen zeigt ($\kappa = 1.58$)^[42].

Die Idee der elektrostatischen Beschreibung wird in Veröffentlichungen zu Phthalocyanin- und Porphyrin-Multianionen aufgegriffen und fortgeführt^[27,43]: Wenn die geladenen Gruppen lediglich die Bindungsenergien des Gesamtsystems systematisch verschieben, jedoch nicht selbst in Anregungsprozessen involviert sind, können sie in der Spektroskopie als "lokale Beobachter"^[27] aufgefasst werden. Gekoppelt an organische Chromophore scheinen Sulfonatgruppen genau diese Rolle einnehmen zu können, wie im Fall der Phthalocyanine

oder Porphyrine berichtet wurde. So werden interessante Moleküle durch das Anbringen von terminalen ladungstragenden Gruppen für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zugänglich, ohne dabei grundlegende Veränderungen in ihrer Photophysik hervorzurufen.

Neben den bisher angesprochenen Effekten wirkt sich die Präsenz der negativen Überschussladungen auch wesentlich auf die Winkelverteilung bei der Photoelektronenemission aus. Die Trajektorien freigesetzter Photoelektronen werden dominant vom Einfluss der repulsiven Coulombbarriere und somit von klassischen elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt, was die quantenmechanische Beschreibung der Winkelabhängigkeiten maskiert. Anstelle einer Information über die am Emissionsprozess beteiligten Molekülorbitale erhält man einen Einblick in die Form der RCB und somit in die Ladungsverteilung im Multianion. Somit ermöglicht die Winkelverteilung in mehrfach geladenen Anionen, Aussagen zur Geometrie des Moleküls^[44,45] oder auch zum Ort der Elektronenablösung^[46] zu treffen.

2.1.2. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Multianionen

Um einen Einblick in die ablaufenden Relaxations-Vorgänge im Femto- und Pikosekundenbereich nach der Photoanregung mehrfach geladener Anionen zu erhalten und zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie zu betreiben, wurde auf ein 2-Puls-Schema zurückgegriffen. Wie Abbildung 2.3 verdeutlicht, führt ein erster sogenannter Pump-Puls zur elektronischen Anregung des Multianions. Ein zweiter Laserpuls, der Probe-Puls, erlaubt anschließend die Ionisierung aus diesem angeregten Zustand heraus. Da ein solches elektronisch angeregtes Niveau von transientser Natur ist, nimmt seine Population in Folge von Relaxationsprozesse (Abb. 2.4) mit der Zeit ab. Durch das Einstellen gezielter Verzögerungszeiten Δt zwischen Pump- und Probe-Puls gelingt es, die zeitliche Entwicklung des angeregten Zustands direkt in den Photoelektronenspektren abzubilden.

Neben dem ursprünglich besetzten Niveau können mit zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie auch die in Folge der Relaxationsprozesse populierte Zustände abgefragt werden. Prinzipiell ist die Ionisation durch den Austritt eines freien Elektrons ein universell erlaubter Vorgang, weshalb keine dunklen Zustände in der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie existieren^[23]. Beispielsweise kann in Kapitel 6 die Besetzung angeregter Triplet-Zustände und die Dynamik des Intersystem Crossing (ISC) in einem zweikernigen Platin-Komplex photoelektronenspektroskopisch verfolgt werden. Hierin äußert sich ein entscheidender Vorteil der Methode gegenüber anderen zeitaufgelösten Spektroskopiemethoden.

thoden, in denen Übergänge meist strengen Symmetrie-Auswahlregeln unterliegen. Eine weitere Stärke der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie ist, dass der erreichte Endzustand nach Elektronenfreisetzung in vielen Fällen gut bekannt ist, da es sich häufig um den elektrischen Grundzustand der (n-1)-fach geladenen Spezies handelt.

Bei der Ionisation aus angeregten elektronischen Zuständen findet ein senkrechter Übergang zur Potentialhyperfläche des oxidierten Moleküls statt, sodass die Signalintensitäten wiederum von Franck-Condon-Faktoren bestimmt werden. Diese Tatsache macht die Methode ebenfalls sensitiv auf Relaxationsvorgänge, die Änderungen in der Besetzung der Franck-Condon-aktiven Schwingungsmoden des Multianions hervorrufen. Zu nennen sind die Energieumverteilung von elektronischen auf Schwingungsfreiheitsgrade (engl. IC - Internal Conversion) oder unterhalb verschiedener Schwingungsmoden des Moleküls (engl. IVR - Intramolecular Vibrational Redistribution).

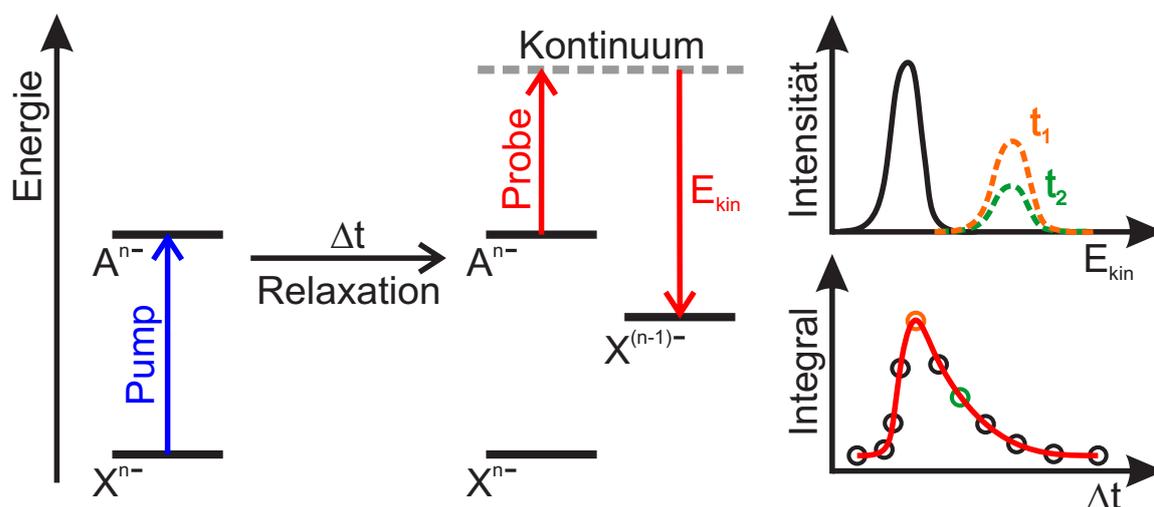


Abbildung 2.3.: Schematische Funktionsweise der Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie. Mit einer Abfolge von zwei Pulsen kann die Besetzung angeregter Zustände (A) in den Photoelektronenspektren abgebildet werden (orange, grün). Der Verlauf der integrierten Intensitäten spiegelt die Dynamik der Relaxationsprozesse wieder.

Generell gilt für die Gasphasenspektroskopie am Ionenstrahl, dass intermolekulare Energietransferprozesse auf Grund der Isolation der Moleküle keinerlei Rolle spielen. Sämtliche mit dem Pump-Puls eingebrachte Energie muss also innerhalb des Moleküls stabilisiert und/oder durch strahlende Relaxationskanäle abgegeben werden, wodurch häufig die Schwelle zur Fragmentation oder Ionisierung überschritten wird. Bei der Emission von Photonen unterscheidet man zwischen Fluoreszenz, die typischerweise aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Singulett-Zustands stattfindet (Regel

von Kasha^[47]), und dem Spin-verbotenen Übergang der Phosphoreszenz, bei dem sich die Spin-Quantenzahl S ändert ($\Delta S \neq 0$). Charakteristische Strahlungsdauern liegen für die Fluoreszenz in einer Größenordnung von Nanosekunden, für die Phosphoreszenz hingegen eher bei Mikrosekunden bis Sekunden.

Neben diesen bekannten Relaxationsprozessen konnte für einige Multianionen ein weiterer einzigartiger Mechanismus in der Dynamik ihrer elektronisch angeregter Zustände beobachtet werden: Tunnelemission von Elektronen aus den elektronisch angeregten Zuständen durch die repulsive Coulombbarriere hindurch (engl. ESETD - Excited State Electron Tunneling Detachment). Während der Elektronen-Tunnelverlust aus dem Grundzustand metastabiler Multianionen bei „voller Breite“ der RCB stattfindet, erfahren die Elektronen in angeregten elektronischen Zuständen eine weitaus schmalere Barriere nahe der RCB-Spitze. Experimentell mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie gemessene Zeitskalen für die Tunnelemission aus angeregten elektronischen Zuständen befinden sich daher im Femto- und Pikosekundenbereich^[27-29,40].

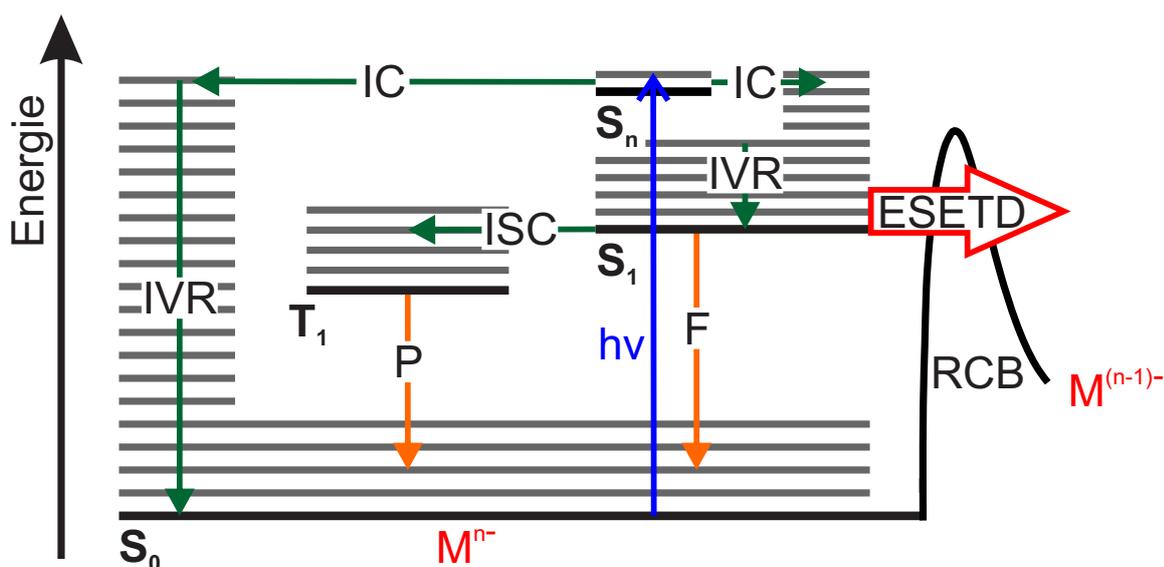


Abbildung 2.4.: Jablonski-Diagramm zur Darstellung der Relaxationsprozesse nach elektronischer Anregung isolierter Multianionen. IC - Internal Conversion, ISC - Intersystem Crossing, IVR - Intramolecular Vibrational Redistribution, F - Fluoreszenz, P - Phosphoreszenz, ESETD - Excited State Electron Tunneling Detachment.

Die erstmalige Untersuchung der Dynamik des ESETD-Prozesses gelang Ehrler et al. für den Fall eines Phthalocyanin-Tetraanions^[27]. Im Verlauf der letzten Jahre konnte die Verlet-Gruppe wichtige Beiträge zu diesem Forschungsgebiet leisten und mit den

Fluorescein-Dianionen^[28] und Dianionen des Laserfarbstoffs Pyrromethen 556^[29] weitere ESETD-Spezies entdecken. Interessanterweise zeigte sich, dass die Tunnelemission von Elektronen aus Fluorescein-Dianionen innerhalb von 1 ps und damit bedeutend schneller als die Emission von Photonen, sprich Fluoreszenz, abläuft^[28,48]. Die Charakterisierung weiterer ESETD-Multianionen und Studien zum genauen Mechanismus des Prozesses sind ein zentrales Thema der vorliegenden Arbeit, sodass an dieser Stelle auf die experimentellen Kapitel 4 - 6 verwiesen sei.

Zu Abbildung 2.3 zurückkehrend soll abschließend erläutert werden, wie die Dynamik der beobachteten Relaxationsschritte mit Ratenkonstanten oder Lebensdauern quantitativ beschrieben werden kann. Zunächst einmal muss eine Identifikation derjenigen Photoelektronenbanden im Spektrum erfolgen, die durch Pump/Probe-Ionisation hervorgerufen werden. Im Gegensatz zu den möglicherweise ebenfalls auftretenden stationären 1-Photonensignalen (schwarz) liegen die transienten Pump/Probe-Banden meist zu höheren kinetischen Energien verschoben und sind in ihrer Intensität von der Pump/Probe-Verzögerungszeit Δt abhängig. Durch die Anpassung eines geeigneten kinetischen Modells an die integrierten Intensitäten der zeitabhängigen Photoelektronenbanden kann letztlich die Populationsdynamik der angeregten Zustände des spektroskopierten Multianions modelliert werden. Für alle in dieser Arbeit gezeigten Studien wurden die gemessenen Relaxationsdynamiken über eine Summe von parallel abklingenden Exponentialfunktionen angenähert. Die resultierende Anpassungsfunktion entspricht einer Faltung der Abklingfunktionen mit einer Funktion 'irf' (engl. Instrument Response Function) der experimentellen Pulsdauer t_p , um die endliche zeitliche Breite von Anregungs- und Abfragepuls zu berücksichtigen:

$$f(\Delta t) = irf(\Delta t, t_0, t_p) * \left[\sum_i A_i \cdot \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right) \right] \quad (2.11)$$

Es ist gängig, die Form des Laserpulses in der Zeitdomäne über eine sech²- oder Gaußfunktion zu beschreiben^[49], wobei Ersteres in dieser Arbeit Verwendung fand. Über einen Parameter t_0 bleibt zudem der Zeitpunkt der optimalen zeitlichen Überlappung eine Anpassungsgröße, da dieser Wert im Gasphasenexperiment nicht exakt definiert werden konnte. Als Resultat der kinetischen Auswertung erhält man Lebensdauern τ_i mit den Amplituden A_i der zugehörigen exponentiellen Abklingfunktionen für alle 'i' Prozesse, die einen Beitrag zur Relaxationsdynamik des untersuchten Multianions liefern.

2.2. Quantenchemische Methoden

Begleitend zu den experimentellen Studien wurden im Rahmen dieser Arbeit auch quantenchemische Berechnungen mit der semiempirischen PM7-Methode und dem Programmpaket MOPAC^[50], sowie auf Dichtefunktionaltheorie basierende Rechnungen mit der TURBOMOLE-Software^[51] durchgeführt. Ziel dieser Berechnungen war es, die Struktur und Energie des elektronischen Grundzustands der untersuchten Systeme zu ermitteln. Das quantenmechanische Eigenwertproblem, welches es auf dem Weg zu den gefragten Resultaten zu lösen gilt, ist die nicht-relativistische zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.12)$$

mit dem Hamilton-Operator H , dem resultierenden Energieeigenwert E und der Wellenfunktion Ψ . Möchte man die Gleichung für ein mehratomiges Molekül aufstellen, so enthält der Hamilton-Operator Terme für die kinetische Energie der Kerne und der Elektronen, die Kern-Elektron-Anziehung, die Kern-Kern-Abstoßung, sowie die Elektron-Elektron-Abstoßung. Unter Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung vereinfacht sich das Problem, da sich die Elektronen nun in einem Feld ortsfester Kerne bewegen. Hierdurch kann die kinetische Energie der Kerne vernachlässigt und die Kern-Kern-Abstoßung als konstant angesehen werden. Es verbleibt für ein Molekül aus N Elektronen und M Kernen der elektronische Hamilton-Operator H_{el} :

$$H_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

Die elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} und die elektronische Energie E_{el} hängen dann nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten ab. Die Gesamtenergie erhält man durch Addition der konstanten Kern-Kern-Abstoßung und der berechneten elektronischen Energie^[52]. Eine wichtige Näherung zur Lösung des Problems stellt die Hartree-Fock-Methode dar. Als Wellenfunktion dient eine sogenannte Slater-Determinante, die aus Ein-Elektronenwellenfunktionen, den Spinorbitalen, aufgebaut ist. Der Determinantenansatz gewährleistet die Antisymmetrie der Wellenfunktion bezüglich des Austauschs der Spin- oder Ortskoordinaten zweier Elektronen und erfüllt somit auch das Pauli-Verbot.

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Die dargestellte Slater-Determinante für ein N-Elektronen-System enthält nur besetzte Spinorbitale ψ_N und entspricht damit der Wellenfunktion des Hartree-Fock-Grundzustands. Versucht man mit diesem Ansatz im Rahmen einer Variationsrechnung die Energie des elektronischen Grundzustands zu berechnen, resultiert die Hartree-Fock-Gleichung:

$$f(i)\psi_a(i) = \left[h(i) + \sum_b^N J_b(i) - \sum_b^N K_b(i) \right] \psi_a(i) = \epsilon_a \psi_a(i) \quad (2.15)$$

Die zentrale Idee der Methode ist es, das komplizierte Mehrelektronenproblem der elektronischen Schrödingergleichung auf Eigenwertgleichungen einzelner Elektronen zu reduzieren. Der Fock-Operator $f(i)$ enthält daher den Ein-Elektronen-Hamiltonoperator $h(i)$, welcher nur aus der kinetischen Energie und der potentiellen Energie im Feld der Kerne besteht. Jeglicher Einfluss der anderen Elektronen wird durch ein effektives mittleres Potential, welches das betrachtete Elektron erfährt beschrieben. In der obigen Gleichung kommt diese Rolle den Coulomb- und Austausch-Operatoren 'J' und 'K' zu. Da sich bei jeder Lösung des Eigenwertproblems der Fock-Operator ändert, muss das Problem iterativ gelöst werden. Im Zuge dieses „Self-Consistent Field“ (SCF)-Verfahrens werden ausgehend von selbst gewählten Start-Spinorbitalen abwechselnd das effektive Hartree-Fock-Feld und die Spinorbitale neu berechnet, bis ein gewisses Konvergenzkriterium für die Änderung der Energieeigenwerte unterschritten wird.

Es stellt sich die Frage, welche Form man für die bisher unspezifizierten Spinorbitale annehmen sollte. Üblicherweise wird der LCAO (engl. Linear Combination of Atomic Orbitals)-Ansatz gewählt, welcher die nun als Molekülorbitale bezeichneten Spinorbitale ψ als Linearkombination von Atomorbitalen Φ ausdrückt^[52]:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \cdot \Phi_{\mu} \quad (2.16)$$

Setzt man diesen Ansatz in die Hartree-Fock-Gleichung ein, multipliziert von links mit Φ_{ν}^*

und integriert anschließend über den gesamten Raum, folgt:

$$\sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \langle \Phi_\nu | f | \Phi_\mu \rangle = \epsilon_i \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \langle \Phi_\nu | \Phi_\mu \rangle \quad (2.17)$$

Die einzelnen Elemente der Gleichung lassen sich zu Matrizen zusammenfassen, sodass die sogenannten Roothaan-Hall-Gleichungen resultieren:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon} \quad (2.18)$$

Darin sind \mathbf{F} die Fock-Matrix, deren Matrixelemente den Integralen mit dem Fock-Operator f aus Gleichung (2.17) entsprechen, sowie \mathbf{S} die Matrix der Überlappungsintegrale auf der rechten Seite selbiger Gleichung. Des weiteren enthält \mathbf{C} die Koeffizienten $c_{\mu i}$ aus der Basisatzexpansion, während $\boldsymbol{\epsilon}$ eine Diagonalmatrix der einzelnen Orbitalenergien ϵ_i darstellt. An Stelle der Integro-Differentialgleichung¹ gelangt man somit zu einer Matrixgleichung, die sich mit mathematischen Standard-Verfahren lösen lässt.

Da der auf Ein-Elektronen-Wellenfunktionen basierende Hartree-Fock-Ansatz die korrelierte Bewegung der Elektronen unberücksichtigt lässt², kann selbst bei unendlich großem Basissatz nie der exakte Wert der Grundzustandsenergie erreicht werden. Der theoretische Grenzwert wird als Hartree-Fock-Limit bezeichnet und stellt gemäß dem Variationstheorem stets eine obere Schranke dar. Unter Verwendung von Post-HF-Methoden wie zweiter Ordnung Møller-Plesset Störungstheorie (MP2) oder Coupled-Cluster Methoden kann dieses Problem adressiert und ein genaueres Ergebnis erhalten werden. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Moleküle waren solche äußerst Rechenzeit-aufwändigen Verfahren jedoch nicht anwendbar.

Stattdessen wurden für Rechnungen an dimeren Einheiten eines organischen Farbstoffs mit über 150 Atomen weitere Näherungen zur bisher diskutierten Vorgehensweise in Kauf genommen, um eine Vielzahl von Strukturkandidaten bei vertretbarer Rechenzeit untersuchen zu können. Während der Hartree-Fock-Ansatz nur auf Naturkonstanten zurückgreift und somit eine ab initio-Methode ist, handelt es sich bei der eingesetzten PM7-Methode um einen semiempirischen Ansatz. Es werden je nach angewandter Näherung verschiedene Integrale der zu lösenden Matrix-Gleichung vernachlässigt, wobei sich PM7

¹In einer Integro-Differentialgleichung treten sowohl Ableitungen, wie auch Integrale der zu bestimmenden Funktion auf.

²Im Rahmen der angesetzten Slater-Determinante ist die Bewegung von Elektronen parallelen Spins über die Austausch-Wechselwirkung korreliert. Trotzdem ist es gängig die Wellenfunktion als unkorreliert zu bezeichnen^[52].

der NDDO-Näherung^[53] bedient (Neglect of Diatomic Differential Overlap). Gleichzeitig soll die Einführung empirisch bestimmter Parameter eine möglichst genaue Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit einem Referenzdatensatz gewährleisten. Die Anpassung der Parameter erfolgt typischerweise auf Größen wie Bildungsenthalpien, Geometrien, Dipolmomente, oder Ionisierungsenergien von Molekülen^[54]. Bei einer Anwendung der semiempirischen Methode kann man Resultate mit hinreichender Genauigkeit erwarten, wenn die untersuchte Substanz denen des Referenzdatensatzes ähnlich ist. PM7 wurde entwickelt, um biochemische Makromoleküle zu modellieren und hat sich zur Strukturvorhersage von organischen Molekülen bewährt^[54,55].

Die inzwischen gemessen an der Anzahl erscheinender Publikationen mit Abstand am häufigsten angewendete Methode der modernen Quantenchemie ist die Dichtefunktionaltheorie^[56]. Zu Grunde liegt die Idee zur Lösung quantenchemischer Probleme an Stelle der Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ die daraus direkt ableitbare Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ zu verwenden:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \int |\Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2 ds_1 \dots ds_N d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.19)$$

Mit diesem Ansatz zur Lösung des Mehrkörperproblems gelingt es, die von $3N$ Ortskoordinaten abhängige Wellenfunktion durch die mit 3 Ortsvariablen beschreibbare Funktion der Elektronendichte zu ersetzen.

Nach dem ersten Theorem von Hohenberg und Kohn kann die Wechselwirkung der Elektronen mit den ortsfesten Kernen V_{ne} und letztlich die Grundzustandsenergie des Systems vollständig und eindeutig durch die Elektronendichte erfasst werden^[57]. In einer Art modifizierter elektronischer Schrödingergleichung lassen sich die elektronische Energie E_{el} , die kinetische Energie T , die Kern-Elektron-Anziehung V_{K-el} , sowie die Elektron-Elektron-Abstoßung V_{el-el} als Funktionale der Elektronendichte ausdrücken:

$$E_{el}[\rho] = T[\rho] + V_{K-el}[\rho] + V_{el-el}[\rho] \quad (2.20)$$

Darüber hinaus besagt das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem, dass die Anwendung des Variationsverfahrens ein Minimum des Energiefunktionals $E[\rho]$ bei einer Grundzustandselektronendichte ρ_0 liefert. Zur Lösung des Problems kann somit analog zur diskutierten Hartree-Fock-Methode ein „Self-Consistent Field“-Verfahren angewandt werden. Der Fock-

Operator lautet im Kohn-Sham-Formalismus^[58]:

$$\hat{F} = \hat{h} + 2 \sum_j^n \hat{J}_j + V_{XC} \quad (2.21)$$

Bei \hat{h} handelt es sich wiederum um einen Ein-Elektronenoperator, der die kinetische Energie der Elektronen für ein nicht-wechselwirkendes System beinhaltet. Im Unterschied zum Hartree-Fock-Operator aus Gleichung (2.15) wird ein Potential V_{XC} eingeführt, das die in den restlichen Termen nicht enthaltene Austausch- und Korrelations-Wechselwirkung berücksichtigen soll. Der exakte Austausch-Operator K des Hartree-Fock-Formalismus entfällt daher aus der Gleichung. Im weiteren Verlauf müssen die aufgestellten Ein-Elektronen-Eigenwertgleichungen (2.21) iterativ gelöst werden. Für die den Elektronendichten zu Grunde liegenden Wellenfunktion wird wieder eine Slaterdeterminante und der LCAO-Ansatz verwendet, sodass der im Zusammenhang mit Hartree-Fock eingeführte Lösungsweg übernommen werden kann.

Um mit der Kohn-Sham-Methode eine hinreichend genaue Beschreibung des Vielelektronensystems zu ermöglichen, ist die Berechnung des Austausch-Korrelations-Potentials entscheidend. Hierzu existieren verschiedene Typen von Funktionalen, die das Problem mittels unterschiedlicher Näherungen angehen. Für eine genaue Beschreibung der in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Austausch-Korrelations-Funktionale sei auf die Literatur verwiesen: BP86^[59,60], TPSS^[61,62], B3LYP^[59,63,64].

3. Experimentelle Aufbauten

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Aufbauten beschrieben werden, an denen die Untersuchungen isolierter Multianionen durchgeführt wurden. Im Mittelpunkt steht dabei die Ionenstrahlapparatur zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Es werden zwei verschiedene Spektromertypen zur Detektion der Photoelektronen vorgestellt, die beide im Verlauf der Arbeit zum Einsatz kamen. Die in den Kapiteln 4 - 6 gezeigten zeitaufgelösten Messungen erfolgten an einem „Magnetische Flasche“-Aufbau (engl. MB - Magnetic Bottle), wie er bereits zu Beginn der Doktorarbeit im Arbeitskreis zur Verfügung stand^[25]. Parallel dazu wurde an einer zweiten Ionenstrahlapparatur^[65] die Entwicklung eines winkelauflösenden sogenannten „Velocity Map Imaging“(VMI)-Spektrometers vorangetrieben. Nach dem Abschluss sämtlicher experimenteller Studien wurde dieses Spektrometer in die Apparatur zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie integriert, wo es seitdem die „Magnetische Flasche“-Variante ersetzt. Die Funktionalität der umgebauten Apparatur wird anhand erster Photoelektronenspektren von Multianionen demonstriert. Angesichts der noch nicht abgeschlossenen Optimierung der neuen Anlage, werden Hinweise auf mögliche und notwendige apparative Verbesserungen gegeben. Neben den Ionenstrahlapparaturen sollen auch die zur Kurzzeitspektroskopie verwendeten optischen Aufbauten und das Femtosekunden-Lasersystem vorgestellt werden. Abschließend wird mit der LTQ Orbitrap ein hochauflösendes Massenspektrometer beschrieben, das insbesondere bei der Analyse von Monomeren und Multimeren des organischen Farbstoffs Evans Blau (Kapitel 5) eingesetzt wurde.

3.1. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie am Ionenstrahl

Abbildung 3.1 veranschaulicht das in dieser Arbeit verwendete Ionenstrahl experiment zur Ultrakurzzeit-Photoelektronenspektroskopie, das für die Untersuchungen an isolierten mehrfach geladenen Anionen zum Einsatz kam. Im Wesentlichen lässt sich die Anlage in drei Bereiche gliedern, in denen jeweils ein charakteristischer Teil des Experiments abläuft.

In der Quellregion werden Ionen mittels Elektrospray-Ionisation (1) aus der Analytlösung ins Innere der Anlage transferiert. Dabei erfolgt über eine Desolvatationskapillare und einen sogenannten Ionenrichter der stufenweise Übergang vom Atmosphärendruck ins Hochvakuum.

Anschließend werden die Ionen am Ausgang des Trichters gespeichert und akkumuliert, bis sich eine gepulste Injektion in die Abzugsregion (2) des Flugzeit-Massenspektrometers (engl. TOF - Time of Flight) anschließt. In Abhängigkeit von ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z benötigen die Ionen zum Passieren des Flugrohrs (3) unterschiedliche Zeitspannen. Die resultierende Ankunftszeitverteilung wird von einem MCP-Detektor (engl. MCP - Micro-Channel Plate) (5) aufgezeichnet und kann direkt in ein Massenspektrum umgerechnet werden.

Koppelt man beim Durchqueren der Detachmentkammer (4) zu genau definierten Zeitpunkten die Pulse des Femtosekundenlasersystems ein, so erfolgt eine Ablösung von Photoelektronen aus den massenselektierten Ionenpaketen. Um diese Elektronen nachzuweisen und ihre kinetische Energie zu bestimmen, werden sie über ein Magnetfeld durch ein weiteres Flugrohr (6) zu einem zweiten MCP-Detektor (7) geleitet. Trägt man nun die detektierten Intensitäten gegen die Flugzeit der Photoelektronen auf, die direkt mit deren kinetischer Energie verknüpft ist, erhält man final ein Photoelektronenspektrum.

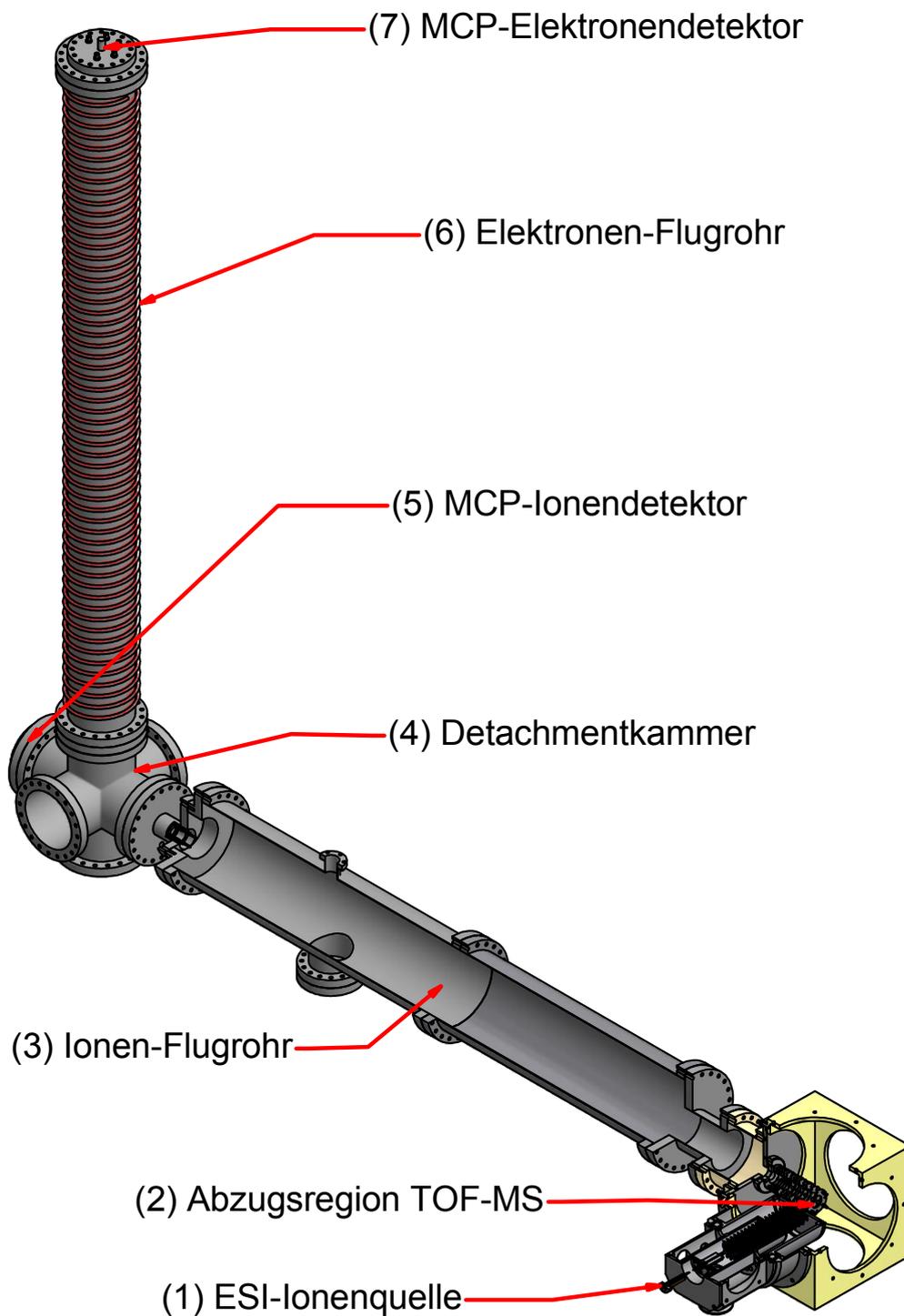


Abbildung 3.1.: Aufbau des Ionenstrahlxperiments zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie.

3.1.1. Elektrospray-Ionenquelle

Vor dem Beginn eines jeden Experiments am Ionenstrahl müssen geladenen Spezies isoliert in die Gasphase überführt werden. Da sich diese Arbeit mit der Spektroskopie an Multianionen beschäftigt, ist hierfür die Elektrospray-Ionisation (ESI) prädestiniert. Keine andere Ionisationsmethode würde es erlauben, unter derart schonenden Bedingungen selbst größere Moleküle und insbesondere mehrfach negativ geladene Ionen in die Anlage zu transferieren^[66]. Seit der Entwicklung der Technik durch Fenn^[67,68], aufbauend auf vorherigen Arbeiten von Dole^[69,70], hat sich ESI als wichtige Ionisationsmethode in der Massenspektrometrie etabliert. Erstmals konnten große Biomoleküle wie Proteine oder pharmakologisch relevante Substanzen fragmentationsarm unmittelbar aus der Lösung massenspektroskopischen Untersuchungen zugänglich gemacht werden. Im Jahr 2002 wurde Fenn in diesem Zusammenhang der Nobelpreis für Chemie verliehen^[8].

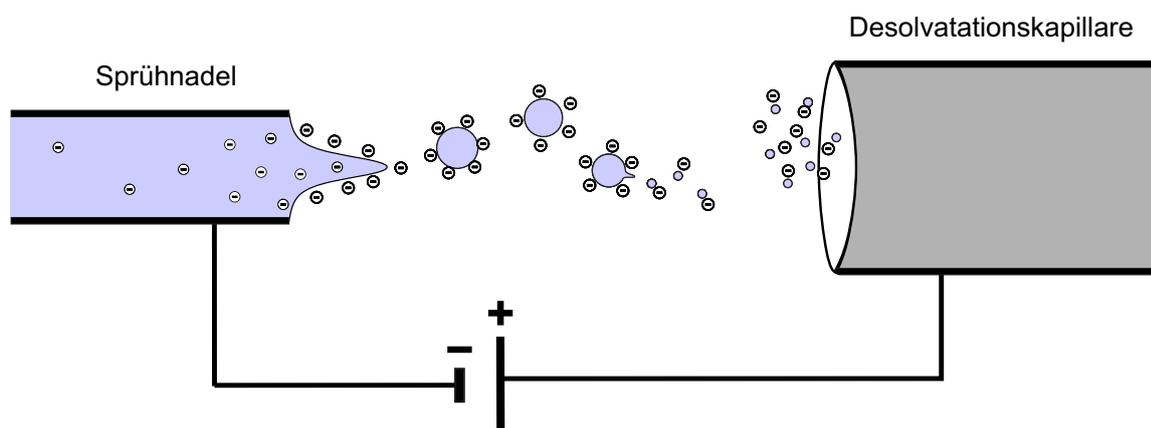


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung einer Elektrospray-Ionenquelle zur Generierung von isolierten Anionen

In der experimentellen Umsetzung wird die Analytlösung in eine elektrisch leitende Nadel gegeben und gegenüber einer Kapillare positioniert, deren Öffnung ins Innere der Vakuumapparatur führt. Zwischen Nadel und Kapillare legt man dabei eine Potentialdifferenz an, deren Vorzeichen die Polarität der isolierbaren Ionen (Kationen oder Anionen) bestimmt. Das Anlegen einer negativen Spannungen im Bereich mehrerer Kilovolt an der Nadel führt zu Ladungsverschiebungen innerhalb der Analytlösung. An der Nadelspitze wird eine Anreicherung von Anionen bewirkt, die in Richtung der Kapillare gezogen werden, welche als Gegenelektrode wirkt. Zwischen der Coulomb-Abstoßung gleich geladener Teilchen und der Oberflächenspannung am Ende der Nadel besteht ein Kräftegleichgewicht, was zur Ausbildung einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche, dem sogenannten Taylor-Konus

führt. Es existiert ein kritischer Schwellwert für die anliegende Potentialdifferenz, ab dem spannungsinduziert geladene Tröpfchen aus der Nadelspitze austreten und weiter in Richtung der Kapillare beschleunigt werden. Gegebenenfalls unterstützt durch einen Strom eines Zerstäubungsgases (N_2) erfolgt dabei ein fortgesetztes Abdampfen von neutralen Lösungsmittelmolekülen. Durch die sukzessiv abnehmende Größe bei konstant bleibender Ladung steigt somit die Ladungsdichte in den Tröpfchen stetig an. Ist erneut eine kritische Grenze erreicht, die als Rayleigh-Limit bekannt ist^[71], wird das System instabil und zerfällt in Folge von Coulombexplosionen in kleinere Tröpfchen. Der Grenzwert, für den ein sphärisches Tröpfchen mit der Ladung q und dem Radius r gerade noch stabil ist, berechnet sich nach:

$$q = 8\pi\sqrt{\epsilon_0\gamma r^3} \quad (3.1)$$

Es sind ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und γ die Oberflächenspannung des Flüssigkeitströpfchens.

Wie letztlich freie Analyt-Ionen in der Gasphase entstehen, wird gegenwärtig mit zwei verschiedenen Mechanismen diskutiert^[72]:

Im „Charged Residue Model“ wird davon ausgegangen, dass sich der beschriebene Mechanismus der Coulombexplosionen so fortsetzt, bis Tröpfchen vorliegen, die nur noch ein einzelnes Analytmolekül beinhalten. Wenn die verbliebenen Lösungsmittelmoleküle anschließend verdampfen, resultiert das freie geladene Ion. Bewährt hat sich dieses Modell vor allem in der Erklärung von Massenspektren großer Moleküle, wie z.B. bei Proteinen^[73].

Alternativ kann in Betracht gezogen werden, dass ab einer gewissen Tröpfchengröße die direkte Emission von dann freien Analyt-Ionen stattfinden könnte. Dieses sogenannte „Ion Evaporation Model“ scheint vor allem bei kleinen Molekülen oder atomaren Ionen ein plausibler Konkurrenzprozess zum Abdampfen neutraler Lösungsmittelmoleküle^[74]. Unabhängig davon, welcher exakte Mechanismus letztendlich zu Grunde liegt, konnten mittels Elektrospray-Ionisation effizient lösungsmittelfreie Multianionen der in dieser Arbeit vorgestellten Moleküle erzeugt werden.

Für sämtliche Untersuchungen im Ionenstrahlexperiment kamen Lösungen des zu analysierenden Moleküls in H_2O mit MeOH bzw. Acetonitril (AcN) zum Einsatz. Diese Mischung bewährte sich, um zum einen die polaren Analytmoleküle gut lösen zu können, gleichzeitig aber auf Grund des höheren Dampfdrucks von MeOH, bzw. AcN, ein effektives Abdampfen der Lösungsmittelmoleküle hin zu freien Ionen zu gewährleisten. Für eine „konventionelle“ Elektrospray-Ionisation wurden typischerweise 1 mM Lösungen mit Hilfe einer

3. Experimentelle Aufbauten

Spritzenpumpe (TSE systems, Modell 540100) in eine dünne Edelstahlnadel ($\varnothing = 0.1 \text{ mm}$) bei einer Flussrate von 100 - 200 $\mu\text{l/h}$ gepumpt. Die Nadel sowie die ins Apparaturinnere führende Desolvatationskapillare (Länge: 120 mm, $\varnothing = 0.4 \text{ mm}$) wurden zu Erzeugung negativ geladener Ionen auf Spannungen von ca. -2.7 kV bzw. -150 V gelegt, bei einem Abstand zwischen Nadel und Kapillare von etwa 5 mm. Um den Verdampfungsprozess der Lösungsmittelmoleküle zu unterstützen, konnte an der Sprühnadel ein N_2 -Gasstrom vorbeigeführt werden.

Im Verlauf der Arbeit erfolgte ein Wechsel zu einer modifizierten ESI-Variante, die als nano-ESI bezeichnet wird^[75]. An Stelle der Metallnadel tritt eine dünne Glasnadel (Borosilikatglas) mit einer Öffnung von wenigen μm . Die Nadel ist nun nicht mit einem Spritzenvorschub verbunden, sondern muss vor dem Beginn des Experiments einmalig mit ca. 50 μl der Analytlösung befüllt werden. Ohne externe Pumpe wird der Sprühprozess rein von der angelegten Potentialdifferenz und den Kapillarkräften in der Glasnadel in Gang gesetzt. Um stabile Ionenströme zu erzeugen, mussten deutlich höhere Spannungen von über -9 kV an der Glasnadel und etwa -250 V an der Desolvatationskapillare angelegt werden.

Bei Flussraten in der Größenordnung von nur 100 nl/min kann der Probenverbrauch auf ein Minimum reduziert werden, zumal beim Einsatz der nano-ESI meist mit Konzentrationen deutlich unterhalb von 1 mM gearbeitet wird. Trotz der geringeren Sprührate konnte die Intensität der generierten Ionenstrahlen im Vergleich zur „konventionellen“ ESI mindestens reproduziert, oft sogar gesteigert werden. Auch die Langzeitstabilität des Ionensignals ist gewährleistet. Eine voll gefüllte Glasnadel konnte in der Regel problemlos Messdauern von 8 h und länger garantieren. Für die in Kapitel 6 gezeigten Messungen an einem anorganischen Di-Platin-Komplex wurden beide ESI-Methoden getestet, wobei keine Unterschiede in den experimentellen Daten festgestellt werden konnten. Prinzipiell erwies sich die Verwendung von nano-ESI fast durchweg als vorteilhaft für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Moleküle. Eine Schwachstelle stellt allerdings die Anfälligkeit der Glasnadeln auf Verstopfung mit ungelösten Partikeln auf Grund der kleinen Nadelöffnung dar. Sobald Substanzen in der Analytlösung enthalten waren, die sich beispielsweise unter Lichteinwirkung zersetzen (AgNO_3), musste auf „konventionelle“ ESI zurückgegriffen werden.

Da die Elektrospray-Ionisation offensichtlich bei Atmosphärendruck abläuft, im Bereich des Photoelektronenspektrometers jedoch annähernd Ultrahochvakuum-Bedingungen (10^{-6} mbar) benötigt werden, müssen die Analyt-Ionen einen großen Druckgradient überwinden. Die Druckreduzierung erfolgt, wie in Abbildung 3.3 a) veranschaulicht wird, in

mehreren differentiellen Pumpstufen.

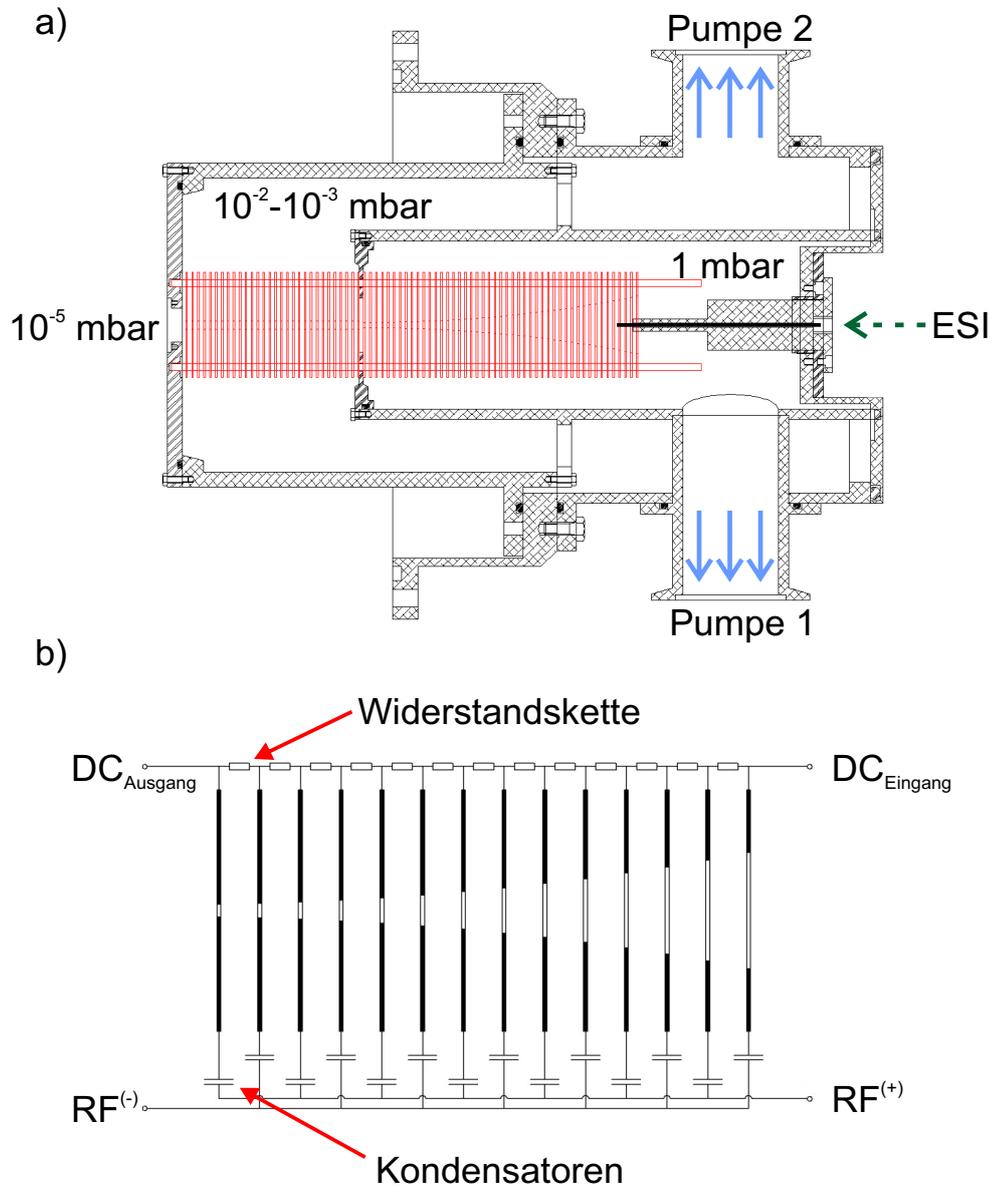


Abbildung 3.3.: a) Aufbau der Quellregion. Pumpe 1: Drehschieberpumpe (Leybold Vacuum); Pumpe 2: Turbomolekularpumpe (BOC Edwards). b) Beschaltung des Ionentrichters. Grafik b) entnommen und modifiziert aus [25].

Am Ausgang der Desolvationskapillare im Inneren der Anlage herrscht zunächst ein Druck von ca. 1 mbar. Die sich nun anschließende Überführung des Ionenstrahls in den Druckbereich von 10^{-5} mbar in der Abzugsregion des Flugzeit-Massenspektrometers stellt eine der wesentlichen Herausforderungen bei der Verwendung von ESI-Quellen dar. Über einen Strahlabschaler unmittelbar hinter der Kapillare könnte man zwar auf einfache Art

und Weise den Neutralstrahl von Gas und Lösungsmittel blockieren, würde aber auch Verluste von Analyt-Ionen in Kauf nehmen. Standard-Ionenoptiken zur Strahlführung, wie etwa Einzellinsen, sind in diesem Druckbereich von 10^{-2} - 10^{-3} mbar ungeeignet, da noch zu viele Kollisionen mit Restgasmolekülen stattfinden. Hohe Transfer-Effizienzen können allerdings durch den Einbau eines Ionenrichters erzielt werden^[76], wie er in Abbildung 3.3 b) gezeigt ist.

Der Ionenrichter besteht aus einer Abfolge von 48 hintereinander konzentrisch angeordneten Ringelektroden im Abstand von jeweils 3 mm. Dem Verlauf einer Hyperbel folgend nimmt der Durchmesser der Elektroden von anfangs 27.5 mm bis letztlich 2.5 mm kontinuierlich ab. Von der ersten bis zur letzten Trichterelektrode wirkt ein axialer Potentialgradient ($DC_{\text{Eingang}} - DC_{\text{Ausgang}}$), der die Ionen in Richtung der Ausgangselektrode lenkt. Entscheidend zur Führung des Ionenstrahls ist zudem eine Wechselspannung (ca. 950 Hz, $U_{\text{Spitze-Spitze}}$: mehrere 100 V), die alternierend um π phasenverschoben an benachbarten Elektroden anliegt. Auf die Ionen wirkt im zeitlichen Mittel ein effektives Potential, welches in der Nähe der Elektroden repulsiv ist und exponentiell ansteigt, auf der Transmissionsachse des Trichters aber nahezu konstant bleibt. Somit gelingt es, die Ionen in Richtung der Transmissionsachse zu fokussieren.

Es schließen sich 30 weitere Elektroden mit einem konstanten Durchmesser von 4 mm an, von denen die ersten 28 ebenfalls mit der Wechselspannung des Ionenrichters betrieben werden. Eine besondere Bedeutung kommt der vorletzten Ringelektrode zu. Sie erlaubt als sogenannte „Blocking“-Elektrode die zeitweise Speicherung von Ionen vor dem Verlassen der Trichterregion. Für den Betrieb des nachfolgenden Flugzeit-Massenspektrometers ist eine Akkumulierung und anschließende gepulste Extraktion von Ionen aus der kontinuierlich arbeitenden Elektrospray-Ionenquelle unabdingbar. Hierzu schaltet man die „Blocking“-Elektrode auf ein Potential, das über der davor liegenden Ionenführung liegt (typischerweise -20 V). Als Folge der Stöße mit Restgasmolekülen gelingt so auch eine Thermalisierung der Analyt-Ionen. Auf diese Weise wächst die Anzahl gespeicherter Ionen über eine Dauer von ca. 2 ms an, bevor Sättigungseffekte auftreten. Tatsächlich werden im Experiment allerdings Speicherzeiten von 1 ms realisiert, um den Ionenstrahl synchron mit den Pulsen eines Femtosekunden-Lasersystems (Kapitel 3.1.5) bei einer Wiederholungsrate von 1 kHz zu betreiben. Öffnet man nun die „Blocking“-Elektrode, indem sie auf ein in Relation zur Ionenführung niedrigeres Potential gelegt wird, gelangen die Ionen in die Abzugsregion des Flugzeit-Massenspektrometers. Die letzte Ringelektrode wirkt dabei bereits als Teil einer Einzellinse, die die Ionen ins Beschleunigungsgebiet des TOF fokussiert.

In seiner Doktorarbeit^[25] konnte Ehrler die Transmissionseffizienz des Ionentrichters für zweifach positiv geladene Bradykinin²⁺-Kationen auf 65 % bestimmen. Es ließ sich ein Ionenstrom von 2.2 nA hinter dem Ionentrichter detektieren, was einer Anzahl von $6,5 \cdot 10^9$ Analyt-Ionen entspricht, die pro Sekunde die Abzugsregion des Flugzeit-Massenspektrometers erreichen.

3.1.2. Flugzeit-Massenspektrometer

Über die Kopplung der Elektrospray-Quelle an ein TOF-Massenspektrometer wird erreicht, dass in der nachfolgenden Spektroskopie Spezies genau definierter Summenformel untersucht werden können. Das hierbei zu Grunde liegende physikalische Prinzip ist die Beschleunigung der geladenen Teilchen in einem homogenen elektrischen Feld. Mittels einer angelegten Potentialdifferenz U werden die Ionen auf eine kinetische Energie $E_{\text{kin}} = q \cdot U$ gebracht. Um eine sich anschließende feldfreie Driftstrecke zurückzulegen, benötigen die Ionen eine Flugzeit $t \propto \sqrt{m/z}$. Auf einem Detektor lässt sich also eine Ankunftszeitverteilung der verschiedenen geladenen Spezies aufzeichnen, die proportional zu ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis ist.

Experimentell realisiert wird ein solcher Aufbau, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, mit einer zweistufigen Beschleunigungsregion nach Wiley und McLaren^[77]. Ziel dieser im Vergleich zu einer einstufigen Beschleunigung komplexeren Auslegung ist die Kompensation von Fehlerquellen, die die Auflösung von Flugzeit-Massenspektrometern beeinträchtigen. In einem idealisierten Bild würden sich sämtliche aus dem Ionentrichter extrahierten geladenen Teilchen in einer Ebene parallel zur Beschleunigungselektrode befinden. Darüber hinaus sollten sie anfänglich keine Geschwindigkeitskomponente entlang der Achse des Massenspektrometers aufweisen. In diesem Fall wäre die Auflösung des Instruments rein vom Auflösungsvermögen des Detektors abhängig.

Obwohl der Ionenstrahl aus dem Ionentrichter kommend senkrecht in die Abzugsregion zwischen Repeller und Extraktor eingespeist wird und eine Einzellinse die Ionenpakete fokussiert, kann der Idealzustand freilich nicht realisiert werden. Zum einen weisen die Ionen bereits vor ihrer Beschleunigung mit einem gepulsten Hochspannungsschalter (Behlke GHTS 60) eine gewisse kinetische Energieverteilung entlang der Flugachse des TOF auf. Zum anderen ist auf Grund der endlichen Ausdehnung des Ionenpakets kein absolut einheitlicher Startpunkt für die Flugstrecke im TOF gegeben. Allerdings werden Ionen, die weiter in Richtung des Detektors starten, geringere Werte an kinetischer Energie erreichen, als Ionen, die sich anfänglich nahe der Repeller-Elektrode befinden. Es ergibt sich

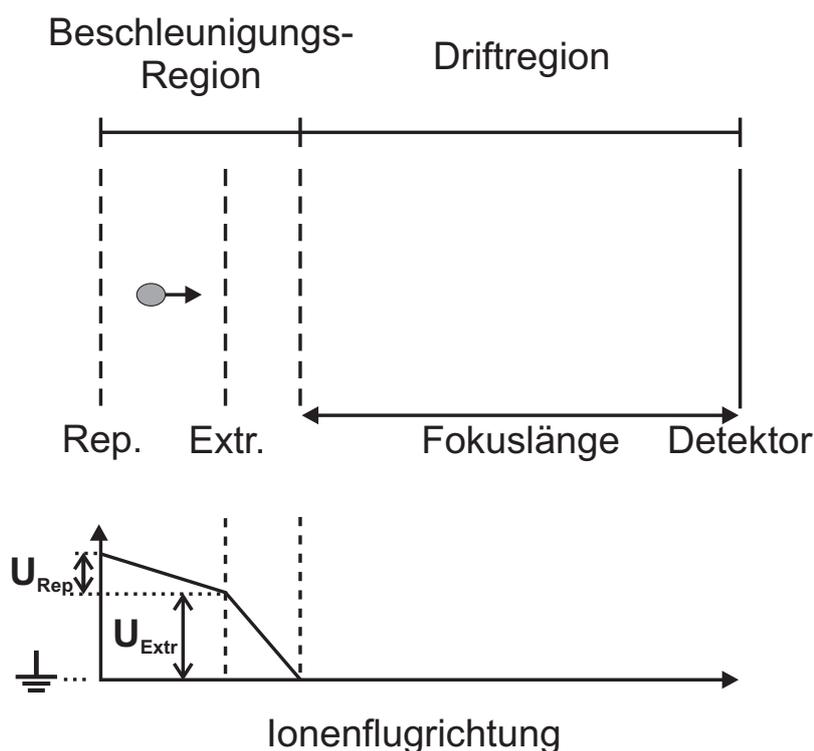


Abbildung 3.4.: Schematischer Aufbau eines Flugzeit-Massenspektrometers nach Wiley und McLaren^[77]. Darstellung in Anlehnung an [78].

ein Fokuspunkt, an dem langsamere Ionen von jenen mit gleichem m/z -Verhältnis, aber höherer Geschwindigkeit eingeholt werden. Beim Wiley-McLaren-Aufbau wird die Lage dieses Punkts von den Abständen zwischen Repeller und Extraktor l_{Rep} , sowie Extraktor und geerdeter Endelektrode l_{Extr} und den beiden anliegenden Potentialen U_{Rep} und U_{Extr} bestimmt^[79]:

$$l_{\text{Fokus}} = 2l_{\text{Rep}} \cdot K^{3/2} \left(1 - \frac{l_{\text{Extr}}}{l_{\text{Rep}} (K + \sqrt{K})} \right) \quad (3.2)$$

mit

$$K = 1 + \frac{U_{\text{Extr}}}{U_{\text{Rep}}}$$

Sinnvollerweise wählt man die Beschleunigungsspannungen U_{Rep} und U_{Extr} so, dass der Fokuspunkt innerhalb der Wechselwirkungsregion des Photoelektronenspektrometers zu liegen kommt ($U_{\text{Rep}} = -1.91 \text{ kV}$ und $U_{\text{Extr}} = -1.78 \text{ kV}$). Im Experiment werden typische Massenauflösungen von $\frac{m}{\Delta m} = 550$ erreicht, was zur eindeutigen Identifizierung aller in dieser

Arbeit spektroskopierten Spezies ausreichend war. Optional besteht die Möglichkeit, über ein sogenanntes Massgate^[80] unmittelbar vor der Detachmentkammer nur Ionen eines spezifischen m/z -Verhältnisses passieren zu lassen und somit Beiträge weiterer Spezies in der Spektroskopie grundsätzlich auszuschließen. Es handelt sich hierbei um eine schnell schaltbare negativ geladene Elektrode, die zur Transmission des Ionenstrahls innerhalb von 200 ns potentialfrei geschaltet werden kann.

Um die Ionentrajektorien von der TOF-Abzugsregion bis hin zum Detektor zu optimieren existiert eine Reihe elektrostatischer Ionen-Optiken, bestehend aus Einzellinsen zur Strahlfokussierung und Ablenkeinheiten in horizontaler bzw. vertikaler Richtung. Von besonderer Bedeutung ist dabei eine Einzellinse im Adapterstück zwischen Ionen-Flugrohr und Detachmentkammer, die für hohe Ionendichten im Wechselwirkungsgebiet mit dem Laserstrahl sorgt. Ein ursprünglich implementiertes Reflektron, das die Aufnahme von Massenspektren bei etwas höheren Auflösungen von $\frac{m}{\Delta m} = 700$ erlaubt, wurde entfernt. Bei Verwendung des Reflektrons würden die Ionen vor dem Photoelektronenspektrometer reflektiert und für weitere Untersuchungen nicht zur Verfügung stehen. Gleichzeitig konnte jedoch durch das Entfernen der aus Nickelnetzen hergestellten Elektroden aus dem Strahlengang die Intensität des Ionenstrahls um ca. 10 % erhöht werden.

Der Nachweis der Ionen erfolgt mit einem auf Mikrokanalplatten (engl. MCP - Micro-Channel Plate) basierenden Detektor, der schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Da eine direkte Messung des ankommenden massenselektierten Ionenstroms nicht möglich ist, müssen die Ereignisse der eintreffenden Ionen zuerst verstärkt werden. MCP-Platten wirken dabei als Sekundärelektronenvervielfacher und können experimentell messbare Strompulse generieren. Eine solche Mikrokanalplatte (Proxitronic, $d = 0.4$ mm, $\varnothing = 40$ mm) besteht aus einer Vielzahl mikroskopisch feiner Kanäle mit Durchmessern von ca. $8 \mu\text{m}$. Treffen Teilchen auf die Frontseite der Platte, werden aus der Bleiglasoberfläche Elektronen freigesetzt, die durch eine angelegte Potentialdifferenz zur Rückseite der Platte hin beschleunigt werden. Dabei treffen die Elektronen innerhalb der einzelnen Kanäle erneut auf die Wände und lösen eine Elektronenkaskade aus. Hohe Verstärkungsfaktoren von 10^7 können erreicht werden, wenn man zwei Mikrokanalplatten kombiniert (sogenannte Chevron-Anordnung)^[81]. Pro MCP liegt hierbei typischerweise eine Spannung von 1000 V an. Der so verstärkte Ionenstrom wird mit einer Anode aufgefangen und kann anschließend mit einem Oszilloskop ausgelesen werden.

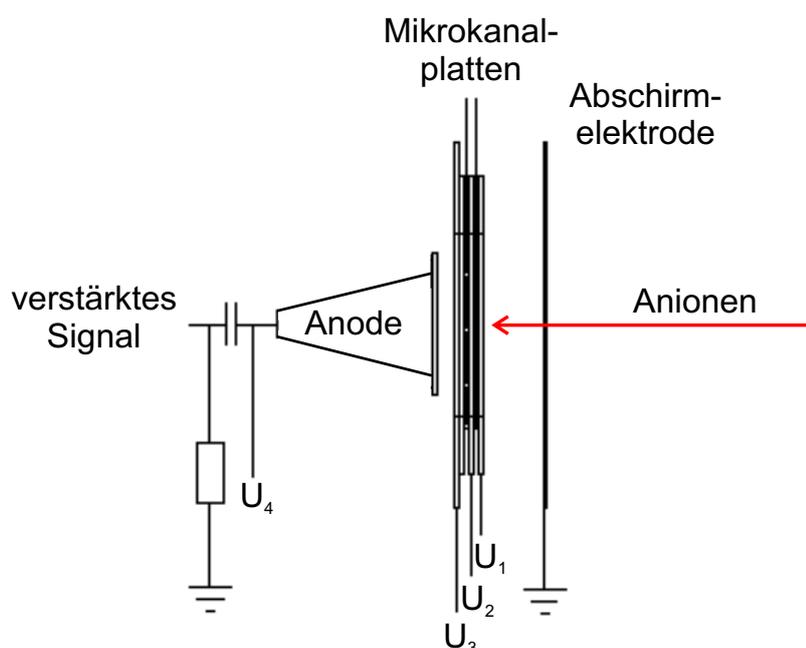


Abbildung 3.5.: Schematischer Aufbau des MCP-Ionendetektors. $U_1 = 0 \text{ V}$; $U_2 = 1000 \text{ V}$; $U_3 = 2000 \text{ V}$; $U_4 = 2250 \text{ V}$. Entnommen und modifiziert aus [25].

3.1.3. „Magnetische Flasche“-Photoelektronenspektrometer

Nachdem im Vorangegangenen erläutert wurde, wie die Analyt-Moleküle mittels Elektrospray-Ionisation in die Gasphase überführt und anschließend massenselektiert werden können, soll nun auf die spektroskopische Untersuchung der Anionen eingegangen werden. Im ersten Teil wird hierbei der Aufbau und Betrieb eines sogenannten „Magnetische Flasche“-Photoelektronenspektrometers vorgestellt, das für sämtliche zeitaufgelöste Experimente dieser Arbeit zum Einsatz kam.

Abbildung 3.6 erlaubt einen detaillierteren Einblick in das Wechselwirkungsgebiet des Photoelektronenspektrometers. Zu erkennen ist, wie der Ionenstrahl von links aus der Driftregion des Flugzeit-Massen-spektrometers kommend in die Detachmentkammer eintritt und dabei eine letzte Einzellinse passiert. Nicht eingezeichnet ist an dieser Stelle das erst später hinzugefügte Massgate unmittelbar vor der Linse. Mittig in der Kammer befindet sich eine Halterung, auf deren Boden zwei SmCo-Dauermagneten angebracht sind. Direkt oberhalb dieser Magnete kreuzt der blau dargestellte Laserpuls die Ionenstrahltrajektorie in einem senkrechten Winkel. Im Eingangsbereich der Halterung durchquert der Teilchenstrahl eine weitere Ionenoptik, die als Abbremsenheit fungiert. Auf der rechten Seite befindet sich schließlich der MCP-Ionendetektor. Zweck des Aufbaus ist es, mit hoher Effizienz die in Folge der Wechselwirkung von Ionen- und Laserstrahl freigesetzten Pho-

toelektronen zu einem MCP-Detektor oberhalb des gezeigten Bildausschnitts zu lenken. Über die von den Elektronen benötigte Flugzeit auf ihrem Weg zum Detektor kann direkt ihre kinetische Energie als gesuchte Messgröße bestimmt werden.

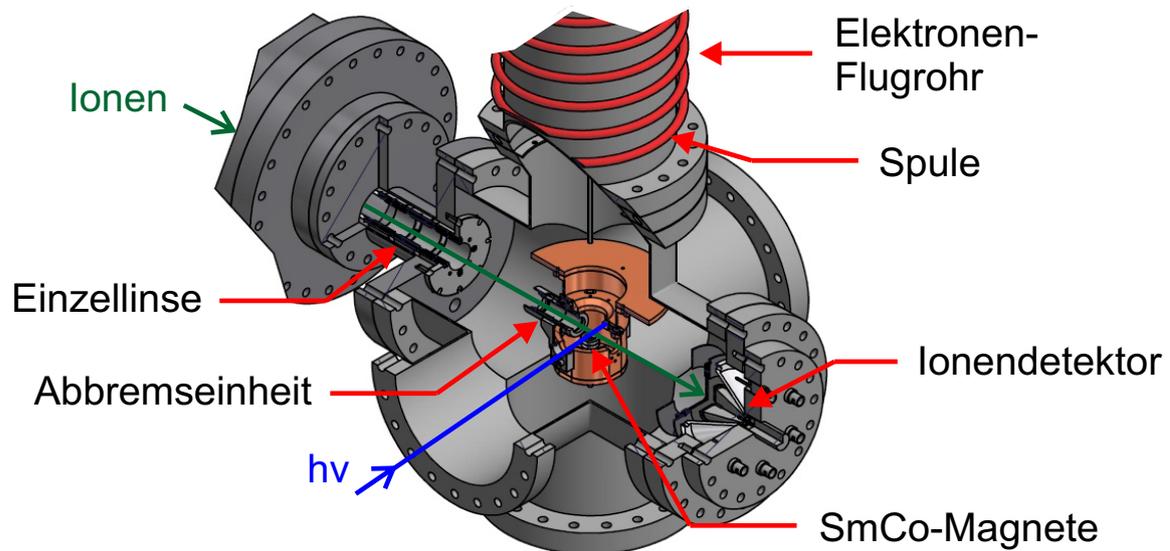


Abbildung 3.6.: Einblick in das Wechselwirkungsgebiet des „Magnetische Flasche“-Photoelektronenspektrometers. grün - Ionentrajektorie; blau - Laserstrahl.

Berechnet man in einem Gedankenexperiment den Anteil an Photoelektronen, der ohne angelegte Führungsfelder zum Detektor gelangen würde, erhält man äußerst geringe Ausbeuten. In der Annahme einer isotropen Photoelektronenemission bei einer Driftstrecke von 1 m und einer Detektoroberfläche von 40 mm werden nur 0.01 % der Elektronen nachgewiesen (Oberfläche Kugelwelle/Oberfläche Detektor).

Eine um nahezu vier Größenordnungen bessere Transmission ist mit einem erstmalig von Kruit und Read vorgestellten Photoelektronenspektrometer des Typs „Magnetische Flasche“ zu erreichen^[82]. Namensgebend ist hierbei die Form des zur Führung der Elektronen eingesetzten Magnetfeldes. Zwei bereits erwähnte SmCo-Permanentmagnete sorgen im Wechselwirkungsgebiets für einen Bereich hoher, divergenter Feldstärken, während eine um das Elektronenflugrohr ($l = 1.8$ m) gewickelte Spule (120 Windungen) für ein langgestrecktes, homogenes Magnetfeld auf dem Weg zum Detektor sorgt. Anhand von Abbildung 3.7 lässt sich die Auswirkung des Feldes auf die Bahnen der emittierten Photoelektronen verdeutlichen.

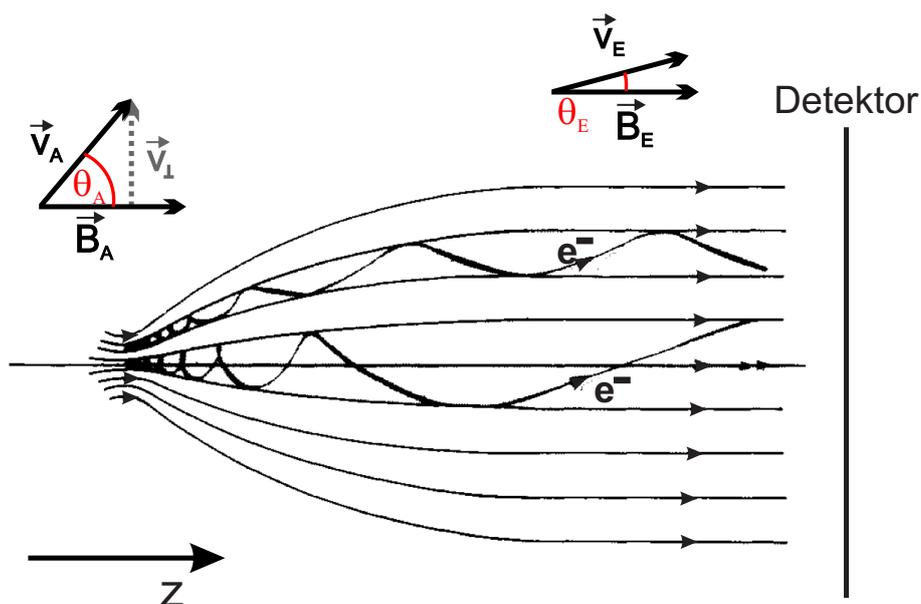


Abbildung 3.7.: Trajektorien freigesetzter Photoelektronen im Magnetfeld der „Magnetischen Flasche“. Entnommen und modifiziert aus [82].

Nach Freisetzung der Photoelektronen unter einem Winkel von θ_A zur z -Achse (Richtung Detektor) werden diese im äußeren Magnetfeld B_A durch die Lorentzkraft entlang der Spektrometerachse auf eine Kreisbahn gezwungen. Der Zyklotronradius r_A und der zugehörige Drehimpuls l_A berechnen sich nach:

$$r_A = \frac{m_e \cdot v_{\perp}}{e \cdot B_A} \quad \text{mit} \quad v_{\perp} = v_A \cdot \sin \theta_A \quad (3.3)$$

$$l_A = m_e \cdot r_A \cdot v_{\perp} = \frac{m_e^2 \cdot v_A^2 \cdot \sin^2 \theta_A}{e \cdot B_A} \quad (3.4)$$

Wenn die Feldänderung beim Übergang ins schwächere Führungsmagnetfeld klein genug ist (Kruit und Read beschreiben dies als ein „adiabatisches Feld“^[82]), muss der Drehimpuls während der gesamten Elektronenflugbahn erhalten bleiben. Es folgt unmittelbar:

$$l_A = l_E \quad \Rightarrow \quad \theta_E = \sin^{-1} \left(\sin \theta_A \cdot \left(\frac{B_E}{B_A} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (3.5)$$

Übernimmt man das von den Autoren gewählte Verhältnis von $B_E/B_A = 10^{-3}$, so resultieren

nahezu parallele Elektronenflugbahnen im Bereich des Spulenmagnetfelds (maximale Winkel zur z -Achse $\theta_{E, \text{Max}} < 2^\circ$). Es gelingt mit der „Magnetischen Flasche“ also, Elektronen weitestgehend unabhängig von ihrem anfänglichen Geschwindigkeitsvektor erfolgreich zum Detektor zu führen. Die zugehörigen unterschiedlichen Trajektorien beeinflussen zwar die gemessene Flugzeit der Elektronen und begrenzen somit die Auflösung $\Delta E_{\text{kin}}/E_{\text{kin}}$ des Spektrometers, jedoch beträgt der Beitrag weniger als 2 % und ist damit typischerweise gegenüber anderen Fehlerquellen vernachlässigbar.

In der experimentellen Umsetzung am eigenen Experiment erzeugen die beiden SmCo-Magnete ein Magnetfeld B_A von ca. 0.1 T im Wechselwirkungsgebiet. Bei korrekter Positionierung der höhenverstellbaren Magnethalterung können Photoelektronen aus einem Raumwinkel $d\Omega \approx 4\pi$ detektiert werden, was einer Transmission von annähernd 100 % gleichkommt. Das schwächere Spulenmagnetfeld B_E ist auf etwa 10^{-4} T eingestellt, um das von Kruit und Read optimierte Verhältnis zu erreichen. Im Bereich der Detachmentkammer sorgen zwei orthogonal zueinander ausgerichtet Helmholtzspulen-Paare, die sich außerhalb der Anlage befinden, für eine Kompensation störender Felder, wie des Erdmagnetfelds. Ebenfalls zur Abschirmung wurde das Elektronen-Flugrohr mit zwei weiteren Rohren aus μ -Metall ummantelt. Zudem sind alle Oberflächen im Inneren des Spektrometers mit Graphit beschichtet, um elektrische Streufelder zu reduzieren.

Entscheidenden Einfluss auf die Energieauflösung des Spektrometers im Ionenstrahl-experiment hat die Doppler-Verbreiterung. Die Ionen als Emitter der Photoelektronen bewegen sich mit kinetischen Energien von etwa 1.9 keV durch das Wechselwirkungsgebiet, was zu deutlichen Signalverbreiterungen im Photoelektronenspektrum führt. Um diesen Effekt zu verringern, wurde eine Abbremsoptik im Detachmentgebiet installiert, die bereits in Abbildung 3.6 zu erkennen war. Sobald sich das Ionenpaket im Inneren der aus zwei zylindrischen Elektroden bestehenden Einheit befindet, wird ein gepulstes Potential in der Größe der kinetischen Energie der Ionen angelegt. Beim Durchqueren der Abbremsregion werden die Ionen so auf einige 10 eV verlangsamt und zusätzlich in das Wechselwirkungsgebiet des Spektrometers fokussiert. Letztendlich konnten mit dem „Magnetische-Flasche“-Photoelektronenspektrometer Energieauflösungen von ca. 5 % für Photoelektronen der kinetischen Energie von 1 eV erreicht werden.

Zur Detektion der Photoelektronen kommt abermals ein MCP-Detektor in Chevron-Konfiguration zum Einsatz. Das Signal jedes Einzelereignisses wird nochmals verstärkt und nach einem Diskriminator als Rechteckspuls ausgegeben. Anschließend werden die detektierten Ereignisse von einem 500 MHz Multikanalzähler (FAST Comtec, MCS P7886e)

3. Experimentelle Aufbauten

in Kanäle von 8 ns gebündelt und im ASCII-Format auf dem Messrechner gespeichert. Bei Flugzeiten der freigesetzten Photoelektronen von meist deutlich unter 10 μs tragen etwa 1000 gebündelte Kanäle zu einem einzelnen Photoelektronenspektrum bei. Da das Experiment synchronisiert mit einem Femtosekunden-Lasersystem bei einer Wiederholungsrate von 1 kHz abläuft, entstehen 1000 solcher Spektren pro Sekunde, die vom Messprogramm automatisch akkumuliert werden. Typischerweise wurden für die in dieser Arbeit vorgestellten Moleküle Zählraten von einigen hundert Photoelektronen pro Sekunde realisiert, maximal konnten jedoch bis zu 5000 Ereignisse in der gleichen Zeitspanne beobachtet werden.

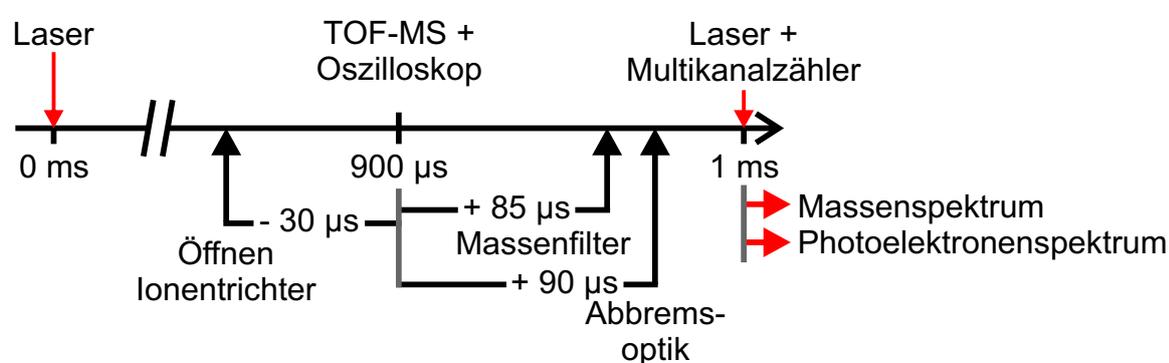


Abbildung 3.8.: Zeitlicher Ablauf eines Photoelektronenspektroskopie-Experiments mit dem „Magnetische Flasche“-Photoelektronenspektrometer. Zahlenwerte typisch für Ionen mit $m/z \approx 500$.

Der zeitliche Ablauf einer solchen Messung ist in Abbildung 3.8 skizziert. Im Experiment fungiert das Femtosekunden-Lasersystem als Hauptzeitgeber, der den ersten Zeitgeber (Stanford Research Systems SRS, DG 535) des Ionenstrahlexperiments und damit den Abzugspuls des Flugzeit-Massenspektrometers startet. Hintergrund dieser Schaltung ist, dass die Ionen von der Abzugsregion des Massenspektrometers bis in das Photoelektronenspektrometer eine Zeit in der Größenordnung von 100 μs benötigen (alle Zahlenwerte exemplarisch für Ionen von $m/z \approx 500$), der Laserpuls aber bereits nach wenigen Nanosekunden in dieser Region eintrifft. Um eine zeitgleiche Ankunft von Ionen- und Laserstrahl im Wechselwirkungsgebiet zu gewährleisten, erfolgt daher eine Synchronisierung des Vakuum-Experiments auf den jeweils nächsten Laserpuls.

Somit wird die Beschleunigungsspannung des TOF-Massenspektrometers nach 900 μs ausgelöst und simultan das Oszilloskop zur Aufnahme des Massenspektrums getriggert. Typischerweise etwa 30 μs zuvor erfolgt die Öffnung des Ionentrichters und die Extraktion der gespeicherten Ionen durch das gepulste Herunterfahren der „Blocking“-Elektrode.

Ein zweiter Zeitgeber steuert das Einschalten des Massgates und der Abbremsoptik in Referenz zum Abzugspuls des Massenspektrometers. Abschließend wechselwirken die massenselektierten, abgebremsten Ionenpakete 1 ms nach dem Auslösen des experimentellen Zyklus in der Mitte der Detachmentkammer mit dem Laserpuls, der gleichzeitig Startzeitpunkt für die nächste Messung ist. Parallel dazu beginnt am Multikanalzähler die Aufzeichnung der Elektronenflugzeit in der „Magnetischen Flasche“.

In Abbildung 3.9 ist die resultierende Ankunftszeitverteilung eines solchen über mehrere Minuten aufsummierten Photoelektronenspektrums am Beispiel des IrBr_6^{2-} -Dianions dargestellt.

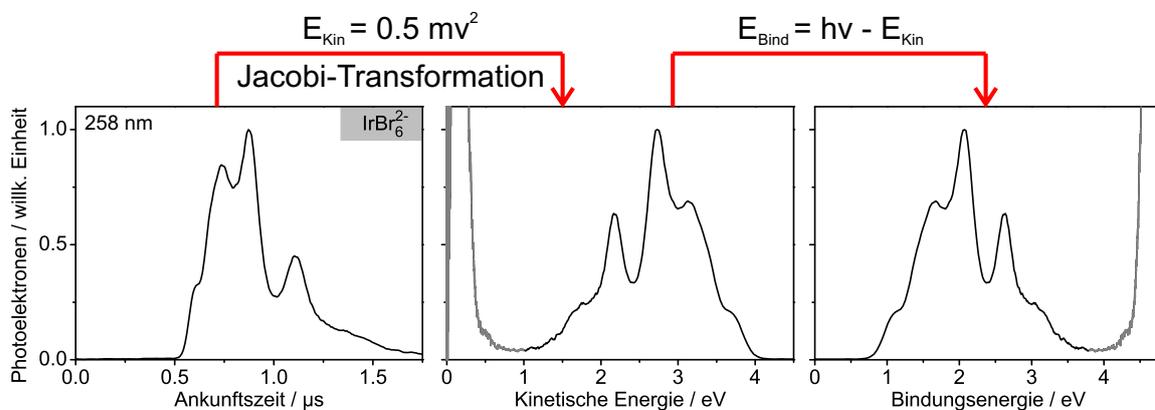


Abbildung 3.9.: Flugzeit-Photoelektronenspektrum und Umwandlung in die kinetische Energie- bzw. Bindungsenergie-Auftragung am Beispiel des IrBr_6^{2-} -Dianions. Bereiche des nach Jacobi-Transformation stark verstärkten Untergrunds sind grau gefärbt.

Von der Apparatur-spezifischen Flugzeit zur kinetischen Energie der emittierten Elektronen gelangt man durch den einfachen Zusammenhang:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2 = \frac{1}{2} m_e \cdot \frac{s^2}{t^2} \quad (3.6)$$

Hierbei gibt „s“ die Länge der Flugstrecke an, die die Photoelektronen auf ihrem Weg zum MCP-Detektor zurücklegen müssen. Die Umrechnung von der Driftzeit auf die kinetische Energie wird über eine Messreihe an mehreren Substanzen kalibriert. Diese Vorgehensweise erlaubt über die Einführung zusätzlicher Parameter in die Gleichung verschiedene systematische Fehlerquellen in Betracht zu ziehen. So können Ungenauigkeiten in der bestimmten Flugstrecke s, wie auch in der gemessenen Flugzeit t und ein Korrekturterm E_0 für die erhaltenen kinetischen Energien berücksichtigt werden. Die zur Kalibrierung

der „Magnetischen Flasche“ verwendete Funktion lautet dann:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e \cdot \frac{(s + \Delta s)^2}{(t + t_0)^2} + E_0 = \frac{B}{(t + t_0)^2} + E_0 \quad (3.7)$$

Zur Aufnahme der in Abbildung 3.10 gezeigten Kalibrierkurve wurden Photoelektronenspektren von Γ^- (bei 388 nm, 258 nm), IrBr_6^{2-} (388 nm, 258 nm) und PtCl_4^{2-} (258 nm) gemessen und gegen die bekannten Werte aus der Literatur aufgetragen^[39,83].

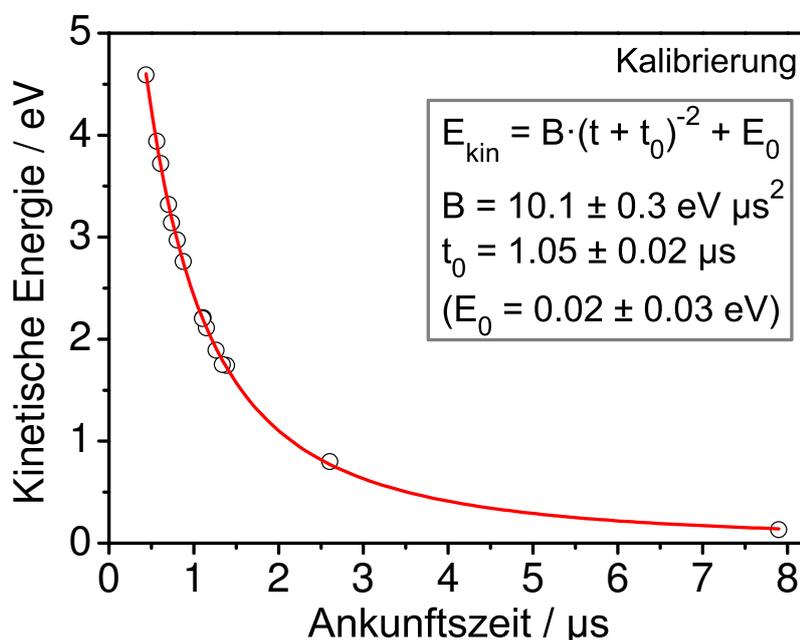


Abbildung 3.10.: Anpassung der Kalibrierfunktion (3.7) an eine Auftragung der experimentell bestimmten Elektronen-Flugzeiten gegen Literaturwerte der kinetischen Energien. Kalibriersubstanzen: Γ^- , IrBr_6^{2-} , PtCl_4^{2-} .

Vor allem in der Auswertung von zeitaufgelösten Spektren ist es interessant, die Intensitäten von Photoelektronen-Banden über Integration zu bestimmen, da diese Werte zu den Besetzungszahlen spektroskopierter Zustände proportional sind. In Folge der nicht-linearen Achsentransformation von der Flugzeit- zur kinetische Energie-Auftragung ändern sich die Integrale allerdings und würden falsche Populationsverhältnisse wiedergeben. Fordert man, dass die Anzahl der Ereignisse innerhalb eines Zeitintervalls ($t, t + dt$) nach der Umwandlung in einen entsprechenden Energiebereich ($E, E + dE$) erhalten bleibt, so müssen die Intensitäten der Photoelektronenspektren einer Jacobi-Transformation unterworfen werden.

Unter Verwendung des Differentials von Gleichung (3.7) gelangt man zu:

$$I(E) = I(t) \cdot \frac{(t + t_0)^3}{2B} \quad (3.8)$$

Im Rahmen der Intensitäts-Transformation werden die Intensitäten von Messpunkten langsamer Elektronen (große t) in der kinetische Energie-Darstellung besonders stark gewichtet. Dies führt im abgebildeten Spektrum von IrBr_6^{2-} zu einem stark erhöhten Laser-induzierten Rauschen unterhalb von $E_{\text{kin}} = 0.5 \text{ eV}$.

In der Regel ist es sinnvoll, für Photoelektronenspektren eine Auftragung gegen die Bindungsenergie zu wählen, da die kinetische Energie der freigesetzten Photoelektronen normalerweise von der Wellenlänge des eingesetzten Lasers abhängt. Die Umrechnung erfolgt nach der bekannten Einstein-Gleichung $E_{\text{Bind}} = h\nu - E_{\text{kin}}$. Zentrales Thema dieser Arbeit sind allerdings Situationen, in denen die Einsteinsche Beschreibung nicht funktioniert, weil Elektronen unter verzögerter Tunnelemission aus angeregten Zuständen freigesetzt werden^[40,84]. Ein Großteil der in den experimentellen Kapiteln gezeigten Spektren wurde daher gegen die kinetische Energie der Photoelektronen aufgetragen.

3.1.4. „Velocity Map Imaging“-Photoelektronenspektrometer

Eine alternative, neuere Methode zur Detektion von Photoelektronen im Ionenstrahl-Experiment basiert auf dem von Eppink und Parker entwickelten „Velocity Map Imaging“-Photoelektronenspektrometer (VMI-PES)^[85]. An Stelle eines Magnetfelds kommen gepulst betriebene elektrostatische Linsen zum Einsatz, in einer dem Wiley-McLaren-Massenspektrometer sehr ähnlichen Konfiguration. Dabei gelingt es, im Wechselwirkungsgebiet freigesetzte Elektronen mit gleichem anfänglichen Geschwindigkeitsvektor auf denselben Punkt eines bildgebenden Detektors zu fokussieren. Im Gegensatz zum „Magnetische Flasche“-Aufbau, der mit der kinetischen Energie lediglich den Betrag des Geschwindigkeitsvektors auflösen kann, lässt sich über VMI-PES auch die Winkelverteilung der freigesetzten Photoelektronen bestimmen. Sämtliche Information über den Emissionsprozess kann über eine Auswertung der zweidimensionalen Abbildungen auf dem Phosphorschirm gewonnen werden. Die Flugzeit der Elektronen wird anders als bei der „Magnetischen Flasche“ nicht aufgezeichnet.

Während eines zweiwöchigen Gastaufenthalts in der Gruppe von Lai-Sheng Wang an der Brown Universität, konnten Messungen am dortigen VMI-Photoelektronenspektrometer^[86] durchgeführt werden (siehe Kapitel 6). Mit Hilfe der in dieser Zeit gewonnenen Einblicke

3. Experimentelle Aufbauten

in die Funktionsweise und den Aufbau einer solchen Apparatur, sollte auch im hiesigen Arbeitskreis die Realisierung eines „Velocity Map Imaging“-Experiments erfolgen. Zur Entwicklung und Optimierung des Spektrometers wurde ein separates mit einem Nd:YAG-Laser ausgestattetes Ionenstrahlxperiment verwendet, um parallel dazu die Kurzzeitspektroskopie an der „Magnetische Flasche“-Anlage fortführen zu können. Erst nach Beendigung aller zeitaufgelösten Messungen wurde das neu konstruierte VMI-Spektrometer an Stelle der „Magnetischen Flasche“ in das Femtosekundenspektroskopie-Experiment eingebaut. Es konnten abschließend erste Photoelektronenspektren für die in Kapitel 4 und Kapitel 6 vorgestellten Multianionen detektiert und ausgewertet werden.

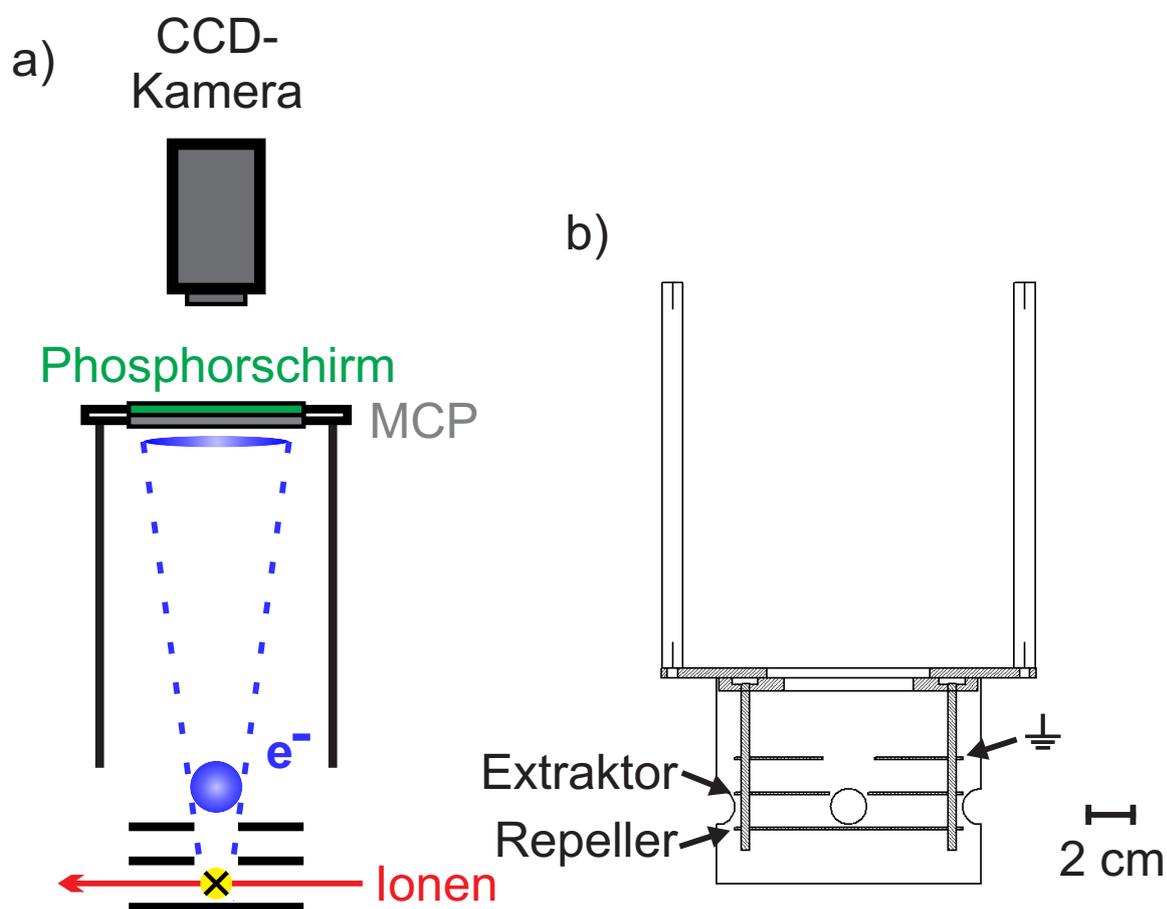


Abbildung 3.11.: a) Schematischer Aufbau des „Velocity Map Imaging“-Spektrometers. Blau skizziert ist die Projektion der 3D-Elektronenverteilung auf den 2D-Detektor. b) Auslegung der Abzugsregion mit drei elektrostatischen Linsen.

Abbildung 3.11 zeigt den schematischen Aufbau des „Velocity Map Imaging“-Photoelektronenspektrometers, sowie die Gestaltung der Abzugsregion im eigenen Experiment.

Wichtigster Bestandteil der elektrostatischen Ionenoptik sind drei Edelstahlscheiben der Dicke 1 mm, die in einem Abstand von 12.7 mm zueinander befestigt sind. Im Betrieb kommt den ersten beiden Platten die Funktion eines Repellers bzw. Extraktors zu, während die dritte Linse geerdet wird. Für die Halterung wurden Keramik-Stangen eingesetzt, um die einzelnen Elektroden voneinander zu isolieren. Die komplette Abzugsregion ist von einem μ -Metallzylinder ummantelt, der seitliche Öffnungen für den Eintritt des Laser- und des Ionenstrahls aufweist. Das Interaktionsgebiet von Laser- und Ionenstrahl und somit der Emissionsort der Photoelektronen befindet sich zwischen den beiden unteren Elektroden, auf die Seite des Extraktors verschoben. Um freigesetzte Photoelektronen in Richtung des Detektors zu beschleunigen, können an Repeller und Extraktor separat über Hochspannungsschalter (Behlke GHTS 60) gepulste negative Spannungen von bis zu -5 kV angelegt werden. Ein gepulster Betrieb des Spektrometers ist notwendig, da anderenfalls die Ionentrajektorien durch die aufgeladenen Elektroden beeinflusst würden, bevor das Ionenpaket im Wechselwirkungsgebiet ankommt. Mit den eingesetzten Pulsern gelingt es, die Abzugsregion bis etwa 100 ns vor Ablösung der Photoelektronen feldfrei zu halten. Unter Wahl geeigneter Potentiale an Repeller und Extraktor durchqueren die Elektronen die 15 mm bzw. 20 mm großen Öffnungen der beiden oberen Linsen und erreichen nach einer Flugstrecke von ca. 60 cm den Detektor. Zum Nachweis der eintreffenden Elektronen dient eine bildgebende Anordnung zweier MCPs mit einem Phosphorbildschirm (Photonis, $\varnothing = 75$ mm, P20-Phosphorschirm). Über eine hochauflösende Monochrom-Kamera (DALSA Pantera TF 1M30, 1024 x 1024 Pixel, max. 30 Hz Wiederholungsrate) wird anschließend das Aufleuchten des Schirms gefilmt und die Bilder an den Messrechner übermittelt. Als primäres Messergebnis erhält man also eine zweidimensionale Projektion der ursprünglich dreidimensionalen Verteilung emittierter Photoelektronen.

Um Winkelabhängigkeiten in den Emissionsrichtungen der Elektronen zu untersuchen, muss zwingend mit linear polarisiertem Laserlicht gearbeitet werden. Die Elektronenverteilung ist stets zylindersymmetrisch zur Polarisationsachse, wodurch ihre dreidimensionale Form als Funktion zweier Variablen r und θ vollständig beschrieben werden kann. Im Experiment wählt man den Polarisationsvektor des Laserstrahls so, dass er parallel zur Detektorebene zu liegen kommt. In dieser Geometrie entspricht die Projektion der axialsymmetrischen Verteilungsfunktion auf den zweidimensionalen Phosphorschirm mathematisch einer Abel-Transformation. Abbildung 3.12 zeigt in schematischer Weise den Abbildungsvorgang für eine vollständig isotrope Photoelektronenverteilung. Zusätzlich werden im unteren Teil der Grafik simulierte Elektronentrajektorien (SimIon^[87]) für eine solche isotrope Emission von 360 Elektronen gleicher kinetischer Energie vorgestellt.

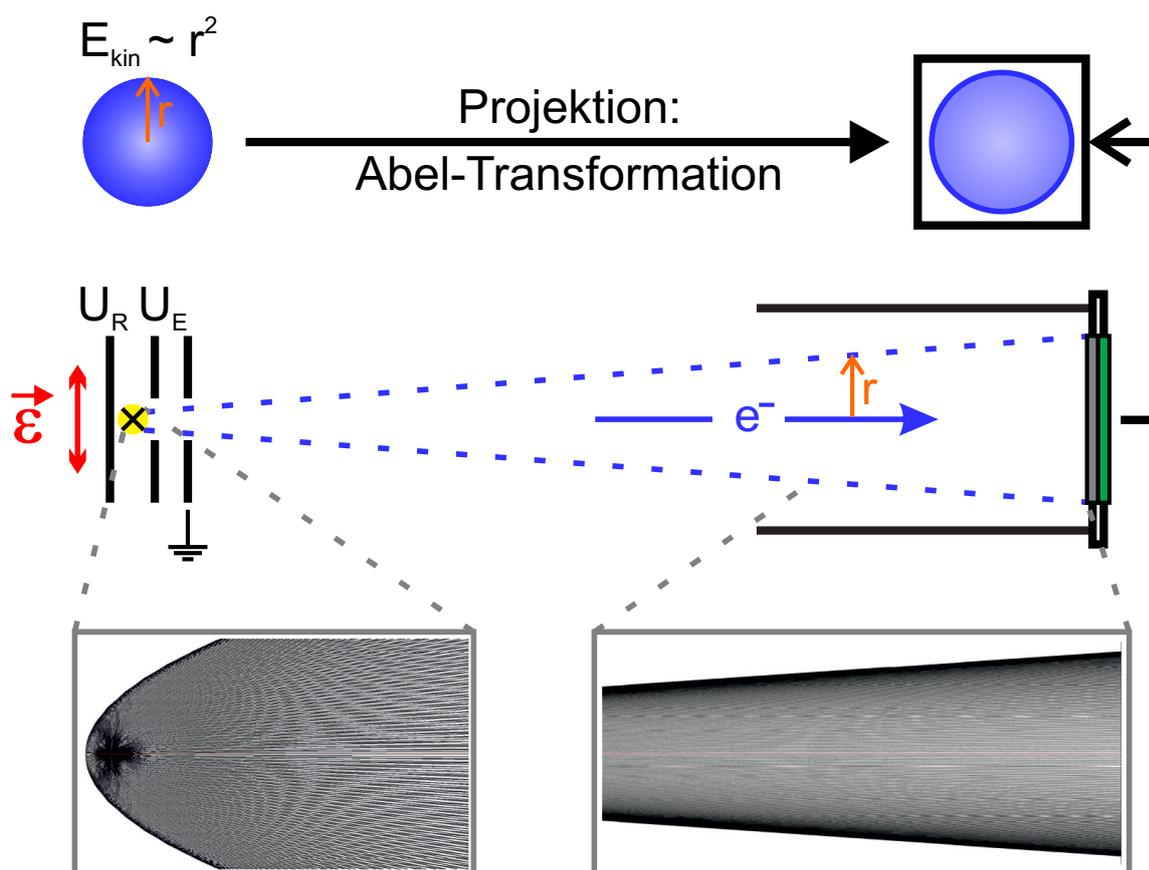


Abbildung 3.12.: Schematische und simulierte^[87] Abbildung einer isotropen Elektronenverteilung auf den 2D-Detektor

In der Simulation wurde die Elektronenquelle als punktförmig angenommen.

Im ungestörten Fall würde die Elektronenverteilung einer expandierenden Kugelwelle entsprechen, deren quadrierter Radius r proportional zur kinetischen Energie der Elektronen ist. Auf Grund der isotropen Emission wäre die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für alle Winkel θ gleich.

Durch die angelegten Spannungen an Repeller (U_R) und Extraktor (U_E) werden sämtliche Elektronen jedoch in Richtung des Phosphorschirms bewegt. In erster Näherung ergibt sich die überlagerte Bewegung einer kontinuierlichen Expansion der Elektronensphäre, bei gleichzeitiger Ablenkung zum Detektor mit einer elektrischen Energie $E_{el} = e \cdot U$. Der parallel zur Detektoroberfläche bestimmte Radius r eines mittigen Schnitts durch die Elektronenverteilung wächst hierbei linear mit der Flugzeit t nach:

$$r = t \sqrt{\frac{2E_{kin}}{m_e}} \quad (3.9)$$

Ausschlaggebend für die Dauer bis zum Einschlag auf dem Phosphorschirm ist die Länge der Flugstrecke l entlang der Spektrometerachse und die Beschleunigungsspannung U :

$$E_{el} = e \cdot U = \frac{1}{2} m_e \frac{l^2}{t^2} \quad \Rightarrow \quad t = l \sqrt{\frac{m_e}{2e \cdot U}} \quad (3.10)$$

Kombiniert man beide Gleichungen erhält man folgenden Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie abgelöster Photoelektronen und dem Radius der Kugelwelle:

$$r = l \sqrt{\frac{E_{kin}}{e \cdot U}} \quad (3.11)$$

Eppink und Parker^[85] konnten zeigen, dass diese Abhängigkeit auch im Fall der verwendeten mehrstufigen Beschleunigungsregion gültig bleibt. Die Beschleunigungsspannung entspricht dann der angelegten Repellerspannung U_R . Für gleichbleibende apparative Parameter ist die kinetische Energie letztlich weiterhin proportional zum Quadrat des Radius eines zentralen Schnitts durch die Elektronenverteilung.

In der resultierenden Abel-transformierten Abbildung sind die Informationen der dreidimensionalen Verteilung zwar noch enthalten, aber nicht unmittelbar zugänglich, wie auch die Simulation in Abbildung 3.12 zeigt. So erreichen beispielsweise Elektronen, die direkt in oder entgegen der Richtung des Detektors emittiert werden, genau den Mittelpunkt des projizierten Bildes, unabhängig von ihrer kinetischen Energie. Zur Auswertung der Spektren kommen deshalb Methoden zum Einsatz, die eine inverse Abel-Transformation ermöglichen. An dem mittigen Schnitt durch die rekonstruierte dreidimensionale Verteilung kann anschließend eine Betrachtung der Radius- und Winkelabhängigkeiten erfolgen. Bevor detailliert auf die Interpretation der Spektren eingegangen wird, soll jedoch ein genauerer Einblick in die experimentelle Umsetzung gegeben werden.

Die Annahme einer Punktquelle lässt sich mit der experimentellen Realität natürlich nicht rechtfertigen, sodass hinterfragt werden muss, welche Konsequenzen die endliche Ausdehnung des Wechselwirkungsgebiets hat. Um ein „Verschwimmen“ der zweidimensionalen Spektren zu vermeiden, sollte die Projektion der Elektronenverteilung auf den Detektor möglichst unabhängig vom Emissionsort der Elektronen sein. Abbildung 3.13 demonstriert mit Hilfe von Trajektorienimulationen und experimentellen Daten, dass diese Forderung mit dem eigens konstruierten „Velocity Map Imaging“-Spektrometer zu erfüllen ist.

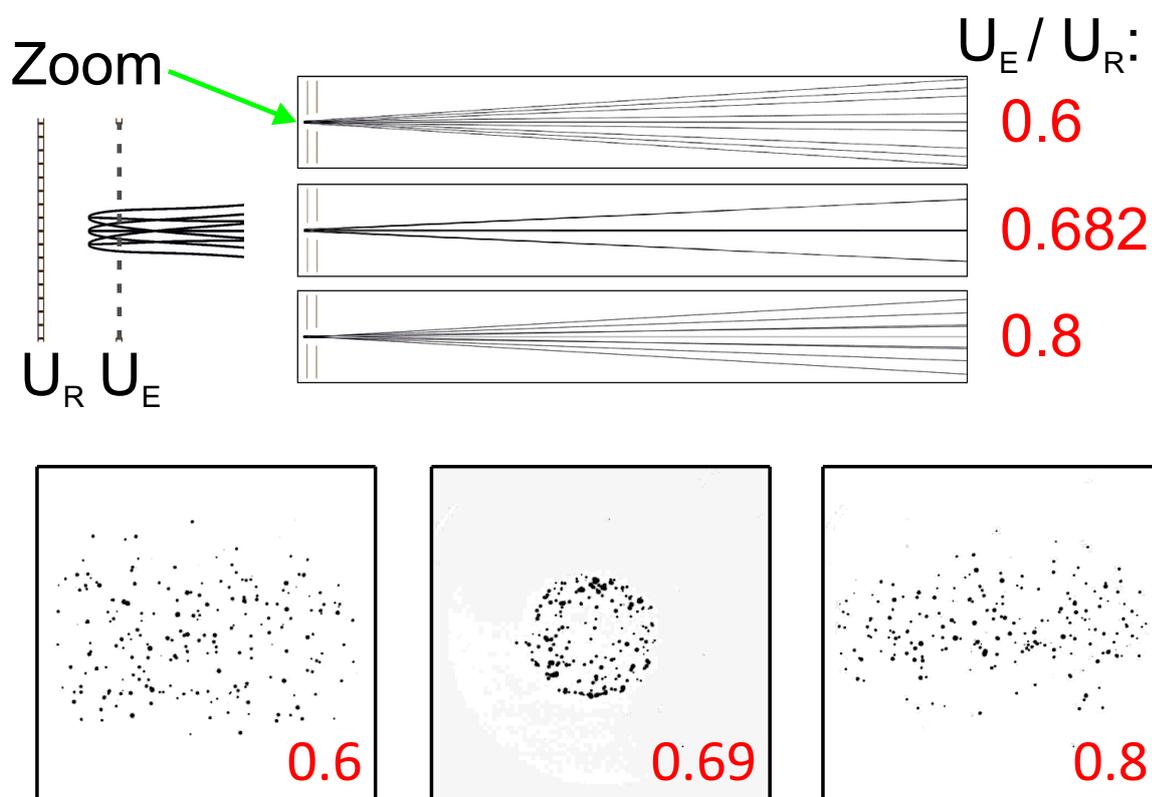


Abbildung 3.13.: Simulierte Elektronentrajektorien und experimentelle Einzelschuss-Spektren zur Ermittlung des optimalen Verhältnisses der Ablenkspannungen U_R und U_E . Messung an Γ^- -Anionen bei 355 nm.

Im linken oberen Teil des Bildes ist die Abzugsregion des VMI-Spektrometers dargestellt, wobei die Repeller- und ansatzweise auch die Extraktor-Elektrode zu erkennen sind. Alle Abstände in der Simulation entsprechen den tatsächlichen experimentellen Gegebenheiten. Als Elektronenquelle wurden nun drei Positionen in einem vertikalen Abstand von je 1 mm zwischen den beiden Elektroden festgelegt. Jeder dieser Punkte emittiert Elektronen identischer kinetischer Energie von 1 eV, deren Geschwindigkeitsvektoren anfänglich in einem Winkel von 120° zueinander stehen. Die mittige Elektronenbahn verläuft dabei direkt auf den Detektor zu.

Wählt man nun geeignete elektrische Potentiale für Repeller und Extraktor, gelingt es, die zu gleichen Geschwindigkeitsvektoren gehörigen Trajektorien auf gleiche Positionen am Detektor zu fokussieren. Ausschlaggebend für eine scharfe Projektion der Elektronenbahnen ist dabei das Verhältnis U_E/U_R der beiden Elektrodenspannungen zueinander. Der optimale Wert des Quotienten wird von der Geometrie des Aufbaus, wie der Dimensionierung der Abzugsregion und der Länge der Flugstrecke, bestimmt.

Für Verhältnisse U_E/U_R von 0.6 und 0.8 (umgesetzt mit $U_R = -1$ kV und $U_E = -0.6$ kV bzw. -0.8 kV) zählt man in der Simulation jeweils neun Einschlagspunkte am Detektor, die den neun von der Quelle ausgehenden Elektronentrajektorien entsprechen. Im Experiment an Γ -Anionen bei 355 nm resultiert unter identischen Bedingungen eine breite, nicht runde Verteilung von Photoelektronen am Detektor (gezeigt sind Einzelschuss-Spektren). Offensichtlich kann lediglich eine stark verschmierte Abbildung der ursprünglichen Elektronendistribution gewonnen werden. Die Bilder sind in horizontaler Richtung besonders stark verbreitert, da vor allem die räumliche Ausdehnung des Ionenstrahls den Quellbereich vergrößert.

In hervorragender Übereinstimmung von Simulation und Experiment wird die optimale Einstellung von Repeller und Extraktor für einen Quotienten von etwa 0.69 erzielt. Die neun berechneten Elektronenbahnen laufen dann zu drei Punkten am Detektor zusammen, die sich den drei verschiedenen Geschwindkeitsvektoren zuordnen lassen. Experimentell kann bereits nach einem einzigen Laserschuss anhand der ca. 150 freigesetzten Photoelektronen ein sich aufbauendes symmetrisches Bild erkannt werden.

Während gezeigt werden konnte, wie mit Hilfe des „Velocity Map Imaging“ ein fokussiertes Projizieren der Elektronenverteilungen gelingt, muss beachtet werden, dass die Ausdehnung der Quelle trotzdem noch einen direkten Einfluss auf die Auflösung der Spektren hat. Je schmaler das Wechselwirkungsgebiet von Ionen- und Laserstrahl, desto schärfer die resultierenden Spektren. In der Praxis sind bei typischen Strahlbreiten von wenigen Millimetern allerdings andere Faktoren auflösungslimitierend.

Alle bisher gezeigten Resultate stammen aus der Konstruktionsphase des Spektrometers und wurden an einer Anlage mit den Nanosekunden-Pulsen eines Nd:YAG-Lasers aufgenommen^[65]. Erklärtes Ziel war jedoch stets, den Aufbau in das Femtosekunden-spektroskopie-Experiment zu integrieren. Wie die Umrüstung von der „Magnetischen Flasche“ zum VMI-System realisiert wurde, ist in Abbildung 3.14 veranschaulicht. Bezüglich der Erzeugung isolierter Ionen mittels Elektrospray-Ionisierung und ihrer nachfolgenden Führung und Massenselektion im Ionenstrahlexperiment gab es durch den Umbau keinerlei Veränderungen. Daher konzentriert sich die Darstellung auf den Zeitbereich unmittelbar vor, sowie nach der Elektronenfreisetzung im Spektrometer und die weitere Verarbeitung der Messdaten. Über Hochspannungsschalter werden 100 ns vor der Emission von Photoelektronen Spannungen an die VMI-Linsen (Repeller und Extraktor) angelegt. Wie bereits erwähnt, wird hierdurch die Ablenkung des Ionenstrahls minimiert und eine konstant gute räumliche Überlappung mit den Laserpulsen gewährleistet. Ein Auftreffen von Ionen auf die Elektroden oder Wände des Wechselwirkungsgebiets kann außerdem zur

3. Experimentelle Aufbauten

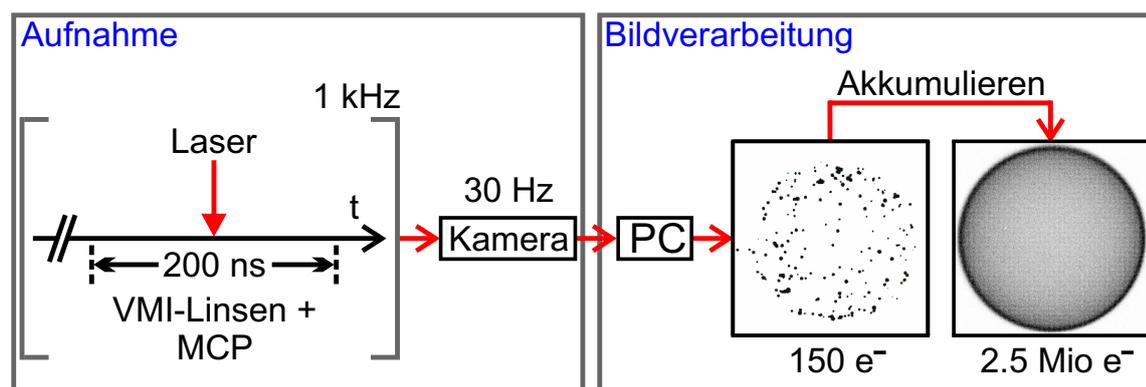


Abbildung 3.14.: Zeitlicher Ablauf des „Velocity Map Imaging“ Experiments am Femtosekundspektroskopie-Aufbau. Spektren: I⁻-Anionen bei 388 nm.

Ablösung von Elektronen und somit Untergrundsignalen im Spektrum führen. Gleichzeitig ist die kürzest mögliche Pulsdauer durch die Anstiegszeit der Hochspannungsschalter (< 100 ns) vorgegeben, da die Photoelektronen zu jeder Zeit ein konstantes elektrisches Ablenkkfeld erfahren sollten.

Neben der elektrostatischen VMI-Optik wird auch der MCP-Detektor gepulst betrieben. Da die freigesetzten Photoelektronen den Detektor nach ihrer Beschleunigung typischerweise in deutlich unter 100 ns erreichen, können die Multikanalplatten für den größten Teil eines experimentellen Zyklus ausgeschaltet bleiben, was eine weitere Reduktion des Untergrundrauschens bedeutet. Im aktiven Zustand liegt an der dem Phosphorschirm zugewandten Seite der hinteren Multikanalplatte ein Potential von 1.8 kV an¹, während der Phosphorschirm mit 3.5 kV betrieben wird. Ein effektives Ausschalten des Detektors wird durch eine Verringerung der an den MCPs anliegenden Spannung auf 1.2 kV realisiert. Im Gegensatz zum „Magnetische Flasche“-Aufbau kann der Nachweis mit dem VMI-Spektrometer nicht mehr auf jede Einzelmessung synchronisiert erfolgen. Die zur Aufnahme der zweidimensionalen Spektren verfügbare CCD-Kamera ist zu einer maximalen Repetitionsrate von 30 Hz in der Lage, während der Betrieb des Ionenstrahl-experiments mit der Wiederholungsfrequenz des Femtosekundenlasers von 1 kHz stattfindet. Somit wird innerhalb der Belichtungszeit ein Bild generiert, das der Summe von 33 Einzelschuss-Spektren entspricht.

Nach dem Datentransfer zu einem Computer werden diese Roh-Bilder mittels eines selbst geschriebenen LabView-Programms (National Instruments, LabView 2013) weiter verarbeitet. Für jedes von der Kamera übermittelte Bild wird ein neues Bild generiert, das

¹Die beiden Multikanalplatten in Chevron-Konfiguration bilden ein „matched pair“, d.h. sie weisen den gleichen elektrischen Widerstand auf. Folglich verteilt sich die angelegte Spannung zu gleichen Teilen auf beide Einzelplatten.

nur noch die Mittelpunkte (1 Pixel) statt der durchschnittlich 5 - 15 Pixel breiten Einschlagssignale der Elektronen am Detektor enthält. Dabei werden alle Objekte ignoriert, deren Intensität unterhalb eines gewissen Schwellwerts liegt und die aus weniger als vier zusammenhängenden Pixeln bestehen. Den Koordinaten sämtlicher Mittelpunkte wird eine Intensität von 'Eins' zugeordnet, während der Rest des Bildes auf 'Null' gesetzt wird. Im weiteren Messverlauf werden die Intensitäten der Bilder fortlaufend akkumuliert. Mit dieser Vorgehensweise gelingt es, Empfindlichkeitsunterschiede einzelner Bereiche des CCD-Sensors zu kompensieren und etwaige Störsignale zu reduzieren.

Die in Abbildung 3.14 dargestellten Spektren entstammen Experimenten an Γ^- -Anionen bei einer Wellenlänge von 388 nm am Femtosekundenspektroskopie-Aufbau. Ein von der Kamera über 33.3 ms aufgezeichnetes Bild weist 150 leuchtende Stellen auf dem Phosphorschirm auf, die zum Großteil nachgewiesenen Photoelektronen zuzuordnen sind. Umgerechnet entspricht dies 4500 Ereignissen pro Sekunde, was nach etwas mehr als 9 Minuten Messzeit das rechts gezeigte Spektrum bei ca. 2.5 Millionen Einschlägen ergibt. Mit Hilfe zweier separater Experimente ohne Laser bzw. ohne Ionenstrahl konnte der Anteil des Untergrunds an den Ereignissen auf nur 3 % bestimmt werden.

Zur Auswertung der aufgenommenen Spektren muss nun in der Regel eine Rücktransformation der zweidimensionalen Projektion in die dreidimensionale Elektronenverteilung erfolgen. Auf die verschiedenen bereits entwickelten mathematische Methoden, die hierzu Anwendung finden, sei an dieser Stelle lediglich verwiesen. Zu den geläufigsten Ansätzen, die alle einen Schritt der inversen Abel-Transformation beinhalten, gehören BASEX^[88], pBASEX^[89] und „Polar Onion Peeling“ (POP)^[90], wobei die letztgenannte Methode für die Analyse der eigenen experimentellen Resultate verwendet wurde.

Eine interessante Alternative zu diesen Standardverfahren schlägt Dick vor^[91]. Statt das gemessene Spektrum einer Rücktransformation zu unterziehen, wird sich dem Problem "von der anderen Seite" genähert: Auf iterative Weise sucht ein Algorithmus diejenige Elektronenverteilung, die die passendste Reproduktion der experimentelle Projektion erlaubt. Erste Anwendungen im Experiment belegen, dass die MEVELER (engl. Maximum Entropy Velocity Legendre Reconstruction) genannte Methode besonders bei geringen Photoelektronenintensitäten bessere Ergebnisse liefert als BASEX oder pBASEX^[92].

Exemplarisch zeigt Abbildung 3.15 links das Abel-transformierte Photoelektronenspektrum des Au^- -Anions, welches mit einem Farbstofflaser bei 355.06 nm, im Rahmen des Aufenthalts in der Wang-Gruppe an der Brown Universität, gemessen wurde². Um zur rechts

²Zur Erzeugung eines Au^- -Ionenstrahls mittels Elektrospray-Ionisation siehe Referenz [93].

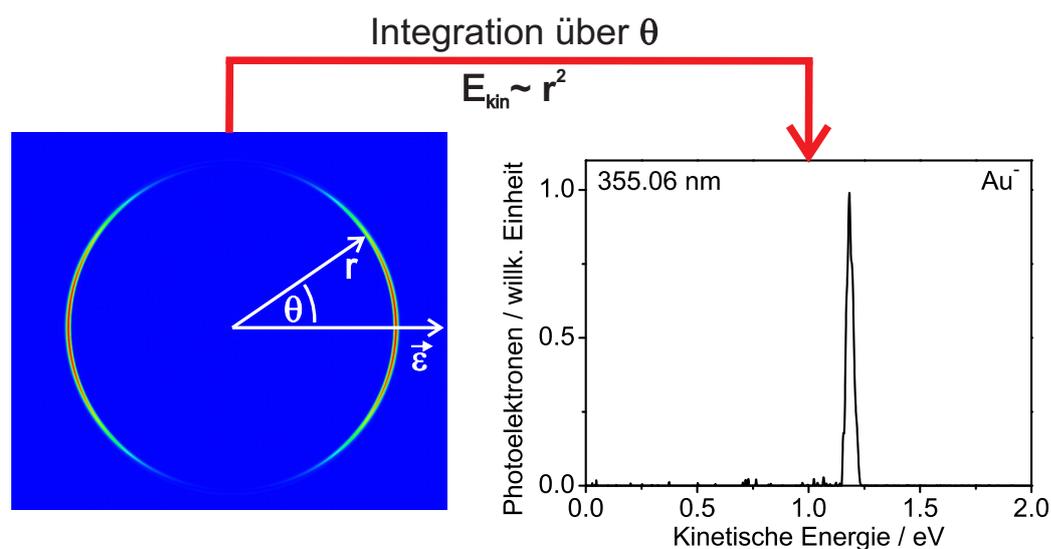


Abbildung 3.15.: Links: Photoelektronenspektrum von Au^- nach inverser Abel-Transformation, gemessen in der Wang-Gruppe an der Brown Universität. Rechts: Auftragung der radialen Intensitäten nach Umrechnung auf die Skala der kinetischen Energie. Die Messung entstand während des Gastaufenthalts in der Wang-Gruppe an der Brown Universität.

dargestellten kinetische Energie-Auftragung zu gelangen, integriert man zunächst für fixe Kreisradien über alle Winkel θ . Unter Verwendung des in Gleichung (3.11) hergeleiteten Zusammenhangs lässt sich aus dem Radius der konzentrischen Photoelektronenbanden direkt die Auftragung gegen die kinetischen Energie nachgewiesener Elektronen ableiten. Eine Kalibrierung des Spektrometers für diese Abhängigkeit erfolgt nach:

$$E_{kin} = a \cdot r^2 + b \cdot r \quad (3.12)$$

Betrachtet man schließlich die Winkelverteilung der Photoelektronenemission, so werden die Elektronen augenscheinlich in dominanter Weise parallel zur Laserpolarisation ϵ freigesetzt. Aus einer Beschreibung der Winkelverteilung mittels der Cooper-Zare-Formel (2.8) ergibt sich folgerichtig ein β -Parameter von nahezu 2. Bei der Ionisation aus einem s-Orbital (Au^- hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$) ist quantenmechanisch einzig die Emission einer p-Welle parallel zur Laserpolarisation erlaubt (siehe Kapitel 2.1).

Nachdem Funktionsweise und Umsetzung des „Velocity Map Imaging“-Photoelektronenspektrometers diskutiert wurden, sollen abschließend erste experimentelle Resultate vorgestellt werden.

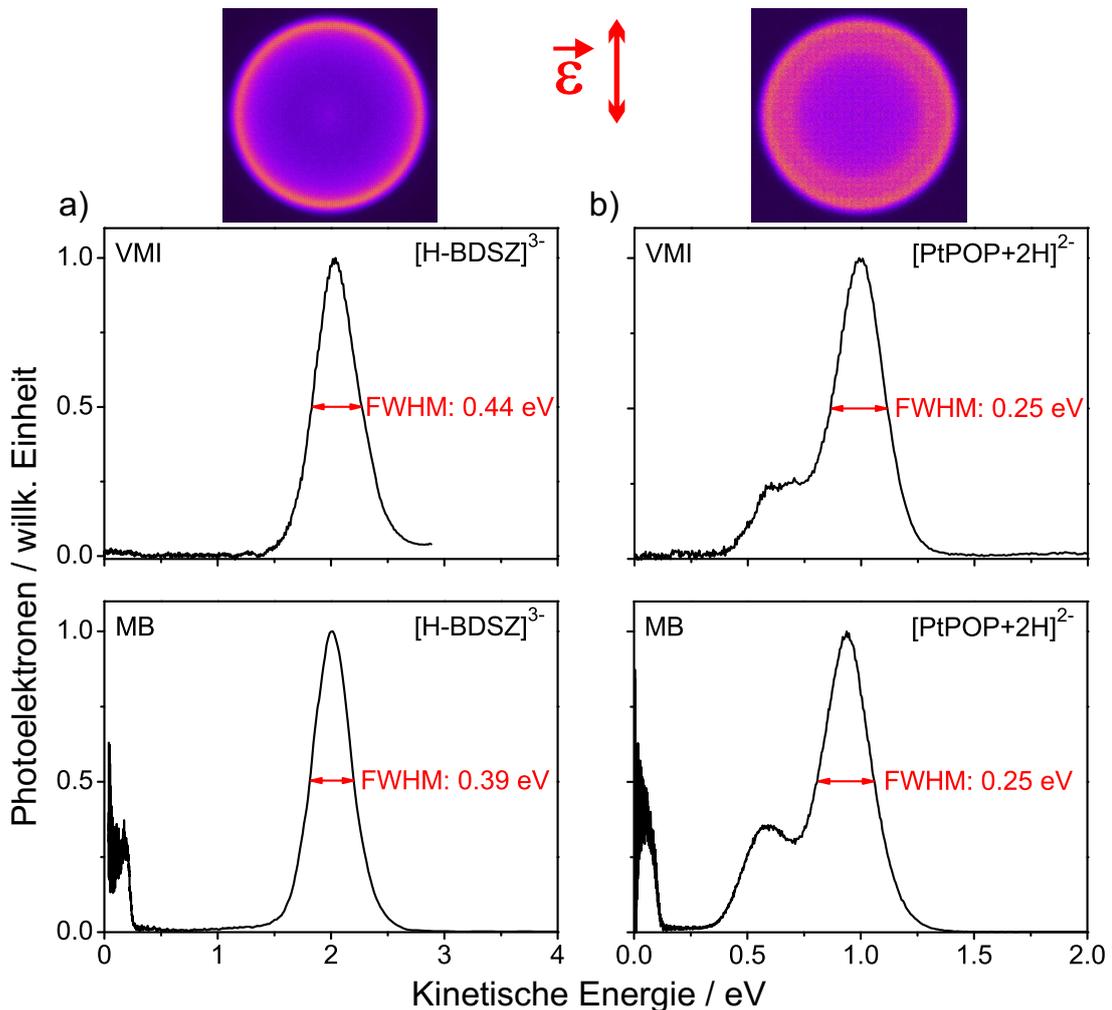


Abbildung 3.16.: Symmetrisierte VMI-Photoelektronenspektren in Falschfarbendarstellung, mit „Polar Onion-Peeling“ ausgewertete kinetische Energie-Spektren und MB-Photoelektronenspektren von a) $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$, sowie b) $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$. ϵ : Laserpolarisation.

Abbildung 3.16 zeigt Spektren von Messungen an Multianionen eines organischen UV-Absorbers ($[\text{H-BDSZ}]^{3-}$), sowie eines zweikernigen Platin-Komplexes ($[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$). Beide Substanzen wurden zuvor bereits intensiv mit dem „Magnetische Flasche“-Aufbau untersucht (Ergebnisse in Kapitel 4 und 6 dieser Arbeit), sodass eine direkte Bewertung der Leistungsfähigkeit des neuen Spektrometers möglich ist.

Bei den abgebildeten zweidimensionalen VMI-Spektren handelt es sich um eine symmetrisierte Falschfarbendarstellung. Da die Rohspektren eine horizontale und vertikale Spiegelachse aufweisen, kann über alle vier Quadranten gemittelt werden, um minimale elliptische Verzerrungen der Bilder zu korrigieren. Mit der Symmetrisierung ist keinerlei

Informationsverlust verbunden.

In beiden Fällen zeigt sich eine isotrope Verteilung freigesetzter Elektronen. Anders als beim zuvor gezeigten Au^- -Anion wird die Emissionsrichtung der Photoelektronen in den molekularen Multianionen $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ und $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ hauptsächlich durch die Form der repulsiven Coulombbarriere definiert^[46]. Erfolgt die Ablösung der Elektronen darüber hinaus unter verzögerter Tunnelemission aus einem elektrisch angeregten Zustand, hat die Lebensdauer des angeregten Zustands weiteren Einfluss auf die Winkelverteilung. Gerät die Zeitskala der Elektronenfreisetzung in die gleiche Größenordnung wie die Dauer einer Rotationsperiode, so resultiert eine gemittelte isotrope Photoelektronenverteilung^[84]. Für eine genauere Diskussion der Tunnelemission aus den beiden Multianionen sei auf die entsprechenden experimentellen Kapitel verwiesen.

Betrachtet man die ausgewerteten radialen Spektren in der kinetische Energie-Auftragung, stellt man im Wesentlichen eine große Übereinstimmung mit den „Magnetische Flasche“-Messungen fest. Die eingetragenen Halbwertsbreiten (engl. FWHM - Full Width at Half Maximum) sind für Photoelektronen einer Energie von 1 eV in den Spektren von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ identisch. Klar zu erkennen ist zudem das Auftreten einer weiteren Bande, was sich auf dem Phosphorschirm in zwei separaten Kreisen widerspiegelt. Bei größeren kinetischen Energien von 2 eV sind die VMI-Spektren auf halber Bandenhöhe etwa 10% breiter ($[\text{H-BDSZ}]^{3-}$). Prinzipiell sollte das VMI-Spektrometer zum Bereich langsamerer Elektronen hin zunehmend bessere Auflösungen erzielen als die MB-Variante. Die Trajektorien der durch die Ablenkspannungen stark beschleunigten Photoelektronen sind weitaus weniger empfindlich gegenüber jeglichen Störfeldern. Zudem wird der in MB-Spektren als Folge einer Jacobi-Transformation verstärkte Untergrund bei kleinen kinetischen Energien vermieden. Angemerkt werden soll, dass das VMI-Spektrum von $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ bei einer kinetischen Energie von 2.9 eV abrupt endet, da an dieser Stelle der Rand des Phosphorschirms erreicht wird.

Zur Kalibrierung wurden außerdem Messungen an I^- und IrBr_6^{2-} durchgeführt, die im Anhang (Abb. A.1) abgebildet sind. Es zeigt sich dabei, dass für die im Fall des Iodid-Anions freigesetzten äußerst langsamen Photoelektronen ($E_{\text{kin}} = 0.14$ eV) entgegen der Erwartung eine schlechtere Auflösung im Vergleich zur „Magnetischen Flasche“ resultiert. Als Ursache werden elektrostatische Aufladungen der Keramikhalterung in der Ablenkoptik vermutet. Ein weiteres Problem, das besonders im gezeigten Spektrum für IrBr_6^{2-} zu Tage tritt, ist ein Laser-induziertes Untergrundrauschen bei niedrigen kinetischen Energien. Müssen zur Projektion der Elektronenverteilungen auf die Detektoroberfläche Spannungen von mehreren kV angelegt werden, kann durch Laserpulse auch die Freisetzung von Elektronen aus den aufgeladenen Elektroden erfolgen. Demnach sind zur weiteren Optimierung der

VMI-Anlage eine bessere Abschirmung isolierter Bauteile und Strahlabschäler für die Laserführung in Planung.

3.1.5. Femtosekunden-Lasersystem und Laserstrahlführung

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten zeitaufgelösten Messungen wurden in Form von Pump/Probe-Experimenten mit einem CPA 2210 (Clark-MXR)-Femtosekunden-Lasersystem durchgeführt. Die Erzeugung von Laserpulsen im Femtosekundenbereich kann generell über elektronischen Schaltzeiten nicht mehr realisiert werden. Stattdessen gelangt man durch das Herstellen eines festen Phasenbezugs zwischen den im Laserresonator schwingenden Moden (sogenannte Modenkopplung) zu ultrakurzen Pulsen. Analog zur Heisenbergschen Unschärferelation besteht ein Zusammenhang zwischen zeitlicher (Δt) und spektraler ($\Delta \nu$) Breite der Laserpulse nach:

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \geq K \quad (3.13)$$

Dabei ist K ein von der Pulsform abhängiger Parameter, der für die Gaußfunktion einen Wert von 0.441 annimmt^[49]. Um in der Zeitdomäne scharfe Pulse zu generieren, ist somit ein aktives Medium, dessen Laserübergang eine große Bandbreite aufweist, notwendig. Zu diesem Zweck hat sich der Einsatz von Titan:Saphir(Ti:Sa)-Lasern bewährt, die eine führende Rolle in der Kurzzeitspektroskopie einnehmen^[94]. Auch das CPA 2210-Lasersystem basiert auf einem Ti:Sa-Kristall, wobei intensive Laserstrahlung unter Anwendung der "chirped pulse amplification" (CPA)-Methode^[95,96] generiert wird.

Die eigentliche Erzeugung der Femtosekundenpulse erfolgt vorab mit einem Er^{3+} -dotierten Glasfaseroszillator unter passiver Modenkopplung^[97,98]. Man erhält bei einer Wiederholungsrate von 34 MHz Pulse der Wellenlänge 775 nm, allerdings bei Energien, die unterhalb 1 nJ liegen und für Gasphasenexperimente ungeeignet wären^[25]. Um zu weitaus höheren Intensitäten zu gelangen werden die Pulse mit dispersiven Elementen zunächst zeitlich verbreitert (gechirpt), durch einen regenerativen Verstärker^[95,96,99] geleitet und final zu kurzen Pulsdauern komprimiert. Dieses Vorgehen ist notwendig, um mögliche Beschädigungen der Optiken zu vermeiden.

Nach ihrer Einkopplung in den Verstärker durchlaufen die Pulse in 4-5 Zyklen den über einen Nd:YAG-Laser gepumpten Ti:Sa-Kristall und werden mit einer Frequenz von 1 kHz über eine Pockelszelle ausgekoppelt. Für das Ionenstrahlexperiment konnten Pulse einer Energie von ca. 1 mJ bei einer über Kreuzkorrelation (388 + 775 nm) bestimmten zeitlichen Breite von 360 ± 20 fs (FWHM, Gaußfunktion) bereitgestellt werden.

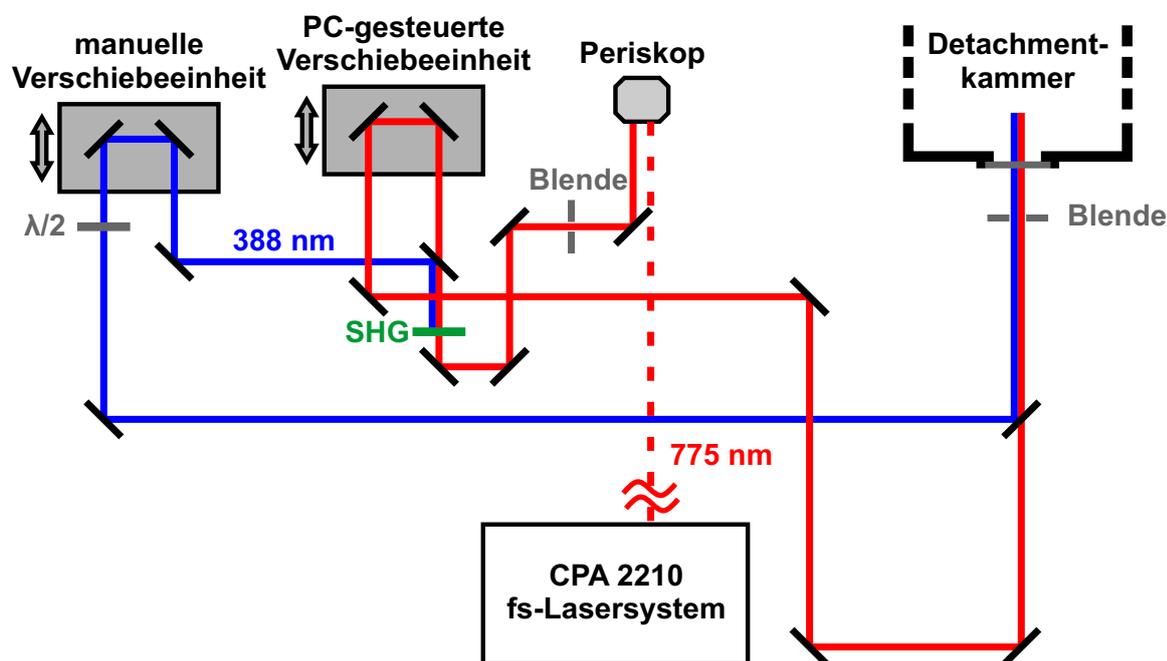


Abbildung 3.17.: Strahlenführung zur zeitaufgelösten 388/775 nm Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie. Gestrichelte Linie: Strahlenverlauf oberhalb der Lasertischebene.

Abbildung 3.17 zeigt schematisch den Verlauf des Laserstrahls für die Pump/Probe-Spektroskopie mit der Fundamentalen (775 nm) und Frequenzverdoppelten (388 nm) des CPA 2210-Lasersystems. Zur Erzeugung der 2. Harmonischen (engl. SHG - Second Harmonic Generation) wird der Laserstrahl durch einen dünnen BBO-Kristall (β -Barium-Borat, $d = 100 \mu\text{m}$) geführt. Die Effizienz des Prozesses kann durch Drehung des Kristalls und damit einhergehender Änderung der Phasenanpassung durchstimmbare geändert werden. Anschließend erfolgt über einen dichroitischen Spiegel die Auftrennung der beiden Wellenlängen in zwei separate Strahlengänge, wobei die Fundamentale in Richtung einer Computer-gesteuerten linearen Verschiebeeinheit (Nanomover, Melles Griot) transmittiert wird.

Vor der Ionenstrahlapparatur werden beide Pulse abermals mit einem dichroitischen Spiegel kollinear überlagert und ins Wechselwirkungsgebiet des Photoelektronenspektrometers geleitet. Durch die auf 50 nm genau einstellbare Position der Schiebephöhne lässt sich der optische Weg beider Strahlenverläufe relativ zueinander justieren und somit ein definierter zeitlicher Versatz realisieren. Bei einer maximal möglichen räumlichen Verschiebung von $\pm 2 \text{ cm}$ können Anregungs-Abfrage-Experimente die Dynamik der

untersuchten Moleküle in einem Zeitbereich von 130 ps adressieren.

In einigen Fällen war auch die Messung stationärer Photoelektronenspektren bei einer Wellenlänge von 258 nm (3. Harmonische) von Interesse. Hierzu wurde ein weiterer BBO-Kristall vor der Detachmentkammer in den überlagerten Strahlengang von 388 nm und 775 nm zur Summenfrequenzmischung eingesetzt. Die Abtrennung der 3. Harmonischen von den beiden sie erzeugenden Wellenlängen erfolgte durch eine Führung über vier zusätzliche Spiegel. Auf diese Weise konnten ebenfalls Informationen über die Pulsdauer und zeitliche Überlagerung von Pump- und Probe-Strahl gewonnen werden. Auf Grund unterschiedlicher Gruppengeschwindigkeiten an Luft und im CaF₂-Fenster beim Eintritt in die Vakuum-Apparatur verschiebt sich der unmittelbar vor der Anlage gemessene zeitliche Nullpunkt für die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen um etwa 2 ps.

3.2. Orbitrap-Massenspektrometrie

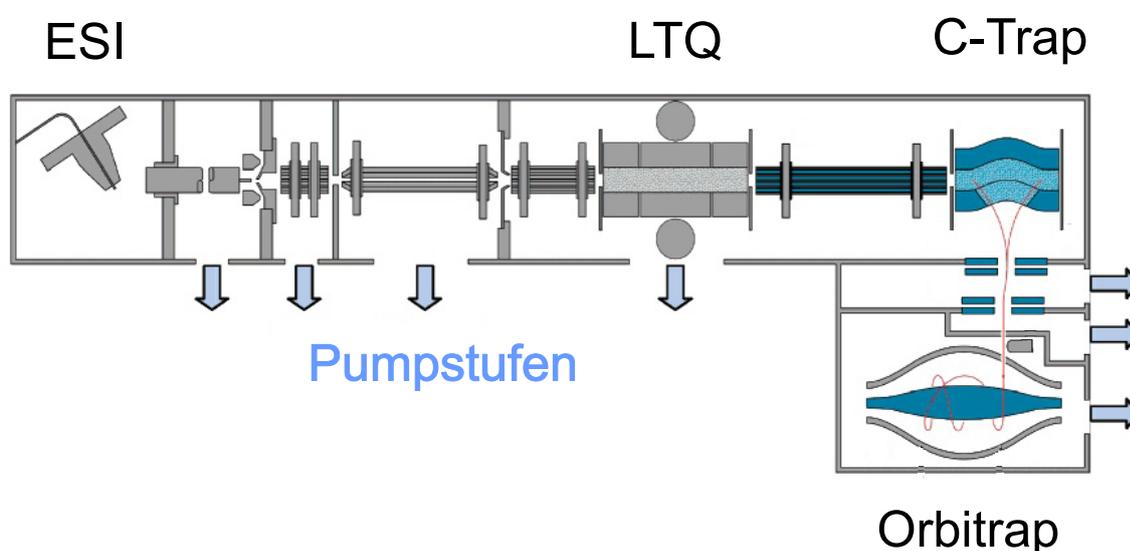


Abbildung 3.18.: Schematischer Aufbau eines LTQ Orbitrap-Massenspektrometers. Übernommen und modifiziert mit Erlaubnis von [100]. Copyright 2006 American Chemical Society.

Zur massenspektrometrischen Charakterisierung der Messsubstanzen und im Fall des Diazofarbstoffs Evans Blau (Kapitel 5) zur Studie des Fragmentationsverhaltens der Moleküle mittels kollisionsinduzierter Dissoziation (engl. CID - Collision Induced Dissociation), wurde ein hochauflösendes Orbitrap-Massenspektrometer eingesetzt. Abbildung 3.18 veranschaulicht den Aufbau der kommerziellen LTQ Orbitrap³ von Thermo Fisher Scientific^[100]. Die mittels Elektrospray-Ionisation generierten Ionen erreichen über verschiedene Iontentransferoptiken die lineare Ionenfalle LTQ (engl. Linear Trap Quadrupol). Hier erfolgt die Fragmentation selektierter Analytmoleküle bei Durchführung von CID-Experimenten. Über einen Transferoktopol gelangen die Ionen anschließend in die C-Trap, eine Radiofrequenz-Quadrupolfalle, deren Name auf ihre gebogenen Form hinweist. Primäre Aufgabe der C-Trap ist die Kühlung der Molekülionen über Stöße mit N₂-Puffergas mit folgender definierter Injektion in die Orbitrap-Ionenfalle, wo dann die Aufnahme hochauflösender Massenspektren möglich ist. Nach ihrer Überführung in die Orbitrap wirkt auf die Ionen zwischen der spindelförmigen Innen- und der Außenelektrode ein elektrostatisches Potential, welches als quadro-logarithmisch beschrieben wird^[100]. Es resultiert eine komplexe spiralförmige Ionenbahn, die aus einer Rotation um die Zentral-

³Für die vorliegende Arbeit wurde mit der LTQ Orbitrap XL vom selben Hersteller ein leicht modifiziertes Modell verwendet. In dieser erweiterten Variante befindet sich hinter der C-Trap eine lineare Oktopol-Kollisionszelle, welche in der Arbeit allerdings nicht eingesetzt wurde.

elektrode und gleichzeitiger harmonischer Oszillation entlang der Elektrodenachse besteht. Dabei wird die axiale Bewegung in der symmetrischen Falle durch einen nicht mittigen Einschuss der Ionen aus der C-Trap induziert. Die Frequenz ω_z dieser Oszillation ist direkt verknüpft mit dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z der Ionen:

$$\omega_z = \sqrt{k \left(\frac{z \cdot e}{m} \right)} \quad (3.14)$$

Neben der Elementarladung e tritt in der Gleichung ein Parameter k auf, der instrumenteller Natur ist. Er definiert sich aus der Form der Elektroden, sowie dem angelegten Potential. Eine Aufnahme von Massenspektren in der Falle erfolgt zunächst in der Zeitdomäne, indem die axiale Oszillationsbewegung der Ionen durch Bildströme in den äußeren Elektrodenwänden gemessen und verstärkt wird. Mittels Fourier-Transformation erfolgt die Umrechnung der sinusförmigen Messsignale in die zugehörigen Oszillationsfrequenzen. Nach obiger Gleichung (3.14) erhält man die m/z -Verhältnisse der verschiedenen vermessenen Ionensorten, welche, gegen die zugehörigen Intensitäten aufgetragen, als Massenspektrum ausgegeben werden. Dabei lassen sich in der Orbitrap Massengenauigkeiten im ppm-Bereich und Auflösungen von $\frac{m}{\Delta m} > 100.000$ über einen weiten Massenbereich realisieren. Die Leistungsfähigkeit des Massenspektrometers ist somit in vielen Fällen nahezu vergleichbar mit FT-ICR (Fourier-Transformation-Ionenzyklotronresonanz) Anlagen, ohne jedoch auf einen kostenintensiven supraleitenden Magneten angewiesen zu sein.

Eine wichtige Methode der Massenspektrometrie, um zur Aufklärung von Molekülstrukturen beizutragen, stellt die kollisionsinduzierte Dissoziation dar. Grundlegendes Prinzip ist es, die innere Energie der gespeicherten Ionen durch Stöße mit einem Puffergas sukzessiv zu erhöhen, bis ein Zerfall in Fragmente resultiert. Die anschließende massenspektrometrische Analyse der Bruchstücke kann Aussagen über die Konnektivität des sogenannten Mutterions erlauben, wie zum Beispiel die Sequenzierung in Proteinen. Experimentell werden hierfür zunächst die ESI-generierten Ionen in der linearen LTQ Ionenfalle gesammelt. Dabei fängt eine Gleichspannung die Ionen in Flugrichtung (z -Achse) ein, während an den Quadrupolstäben angelegte Wechselspannung die Ionenbahn in der xy -Ebene kontrolliert. Stöße mit Helium als Puffergas bei einem Druck von 3.5×10^{-5} mbar stabilisieren zusätzlich die Trajektorien und helfen die Ionen in der Mitte der Falle zu halten. Alle Ionen oszillieren nun mit einer Frequenz in der LTQ, die spezifisch zu ihrem m/z -Verhältnis ist. Mittels resonanter Anregung können daher selektiv die Trajektorien sämtlicher Ionen bis auf das zu untersuchende Mutterion destabilisiert und die Ionen aus der Falle entfernt werden. Zur kollisionsinduzierten Dissoziation erfolgt dann anschließend eine Anregung ausschließlich des Mutterions, ohne dieses dabei allerdings auf

instabile Bahnen zu befördern. Bei den folgenden Stößen mit Helium-Puffergas kann man die Neutralteilchen in erster Näherung als stationär betrachten. Im einfachen Fall eines einatomigen Analytmoleküls berechnet sich die Stoßenergie, um die die innere Energie des Mutterions erhöht wird, nach:

$$E_{CM} = E_{Lab} \frac{m_{He}}{m_{He} + m_{Ion}} \quad (3.15)$$

E_{Lab} bezeichnet darin die kinetische Energie der Ionen im Laborsystem, wobei für die Energieübetragung während der Kollision die Stoßenergie im Schwerpunktsystem (engl. CM -Center of Mass) betrachtet werden muss.

Da sich der Anregungspuls in der linearen Ionenfalle über eine Dauer von typischerweise mehreren 10 ms erstreckt, gewinnen Mutterionen die beim Stoßprozess verlorene kinetische Energie umgehend zurück und können weitere angeregte Kollisionen durchlaufen. Ist die Schwelle zur Fragmentation des Ions erreicht, so weisen die resultierenden Zerfallsprodukte in aller Regel ein vom Mutterion verschiedenes m/z -Verhältnis auf und liegen damit nicht länger in Resonanz mit der Anregungsfrequenz. Dementsprechend beobachtet man im Orbitrap-Massenspektrometer meist eine einfache Fragmentation ohne weiteren Folgezerfall der Bruchstücke. Abschließend werden die erzeugten Fragmente wie im obigen Teil beschrieben in die Orbitrap-Ionenfalle transferiert und ein hochauflösendes Massenspektrum aufgenommen.

Um die Stabilität eines Molekülions zu messen, wird der Prozess bei schrittweise variierten Anregungsspannungen durchgeführt, wodurch die Ionen auf unterschiedliche kinetische Energien E_{Lab} beschleunigt werden. Über den linearen Zusammenhang mit der Stoßenergie nach Formel (3.15) kann man so die Fragmentationsintensitäten in Abhängigkeit der Kollisionsenergie bestimmen. Abbildung 3.19 zeigt ein Beispiel, in dem ein Mutterion ausschließlich unter Verlust einer neutralen SO_3 -Gruppe zerfällt. Beabsichtigt man in einer vergleichenden Studie die Stabilität verschiedener Moleküle miteinander in Verbindung zu bringen (siehe Kapitel 5.2.1), so muss die Messung zwingend unter identischen Isolationsbedingungen und bei gleicher Anregungsdauer erfolgen.

Eine grundlegende Herausforderung solcher Experimente stellt die Angabe der Kollisionsenergie in nicht-willkürlichen Einheiten dar. Um Aussagen zu wohldefinierten absoluten Energiewerten treffen zu können, wäre eine aufwändige Kalibrierung der Anlage notwendig. Hierzu müsste eine Reihe von Ionen ähnlicher Struktur fragmentiert werden, die einen gewissen m/z -Bereich abdecken und für die die notwendige Energie zum Bindungsbruch bereits bekannt ist (z.B. Benzylpyridinium-Kationen^[101]). Für organische Substanzen, wie

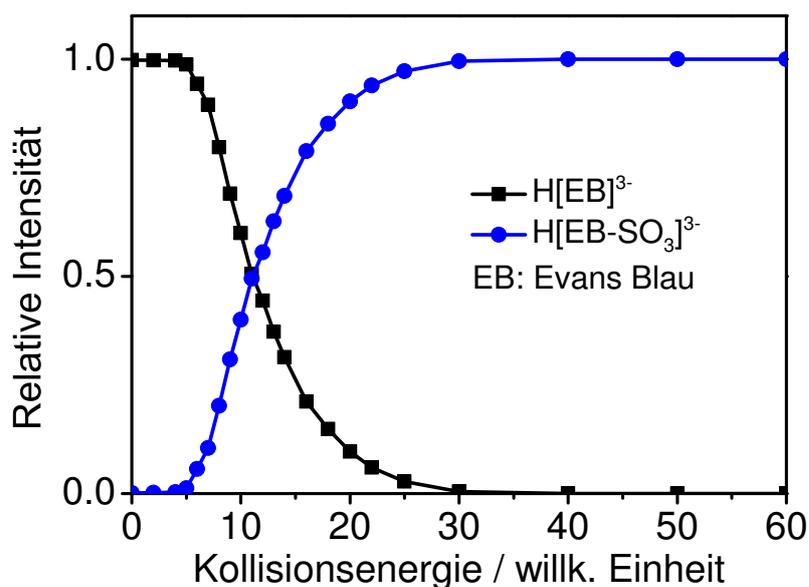


Abbildung 3.19.: Beispiel: CID-Fragmentationskurve von $\text{H}[\text{EB}]^{3-}$. Für weitere Details siehe Kapitel 5.

das in dieser Arbeit diskutierte Evans Blau (Kapitel 5), bewegt sich die typische Größenordnung der zum Bindungsbruch aufzubringenden inneren Energie im Bereich einiger Elektronenvolt^[102].

Experimente an der LTQ Orbitrap unterliegen hinsichtlich der einstellbaren Kollisionsenergien einer weiteren Besonderheit: Das Steuerprogramm der Anlage berücksichtigt automatisch, dass zur Fragmentation von Mutterionen mit höherem m/z -Verhältnis ebenso höhere Kollisionsenergien nötig sind. Daher führt der Hersteller eine „normierte Kollisionsenergie“ ein, die unabhängig von der Ionenmasse unter den gleichen vom Anwender gewählten Einstellungen gleiche Fragmentationseffizienzen liefern soll. Im Umkehrschluss entspricht der auf der Benutzeroberfläche steuerbare Wert damit unterschiedlichen tatsächlichen Kollisionsenergien für Ionen in verschiedenen m/z -Bereichen. Sinnvoll vergleichbare Fragmentationskurven lassen sich derzeit mit der LTQ Orbitrap also nur für Spezies mit ähnlichem m/z -Verhältnis aufnehmen, was für die in dieser Arbeit präsentierte Studie berücksichtigt wurde.

4. Der organische UV-Absorber BDSZ

In diesem ersten experimentellen Kapitel sollen die ungewöhnlichen Eigenschaften elektronisch angeregter isolierter Multianionen am Beispiel eines organischen UV-Absorbers vorgestellt werden. Bei dem in Abbildung 4.1 gezeigten Molekül handelt es sich mit vollem Namen um das Dinatriumphenyldibenzimidazoltetrasulfonat. Die Substanz ist in Europa unter der Bezeichnung Bisdisulizol als Bestandteil von Sonnenschutzmitteln zugelassen^[103], woraus sich die im Weiteren benutzte Abkürzung „BDSZ“ ableitet.

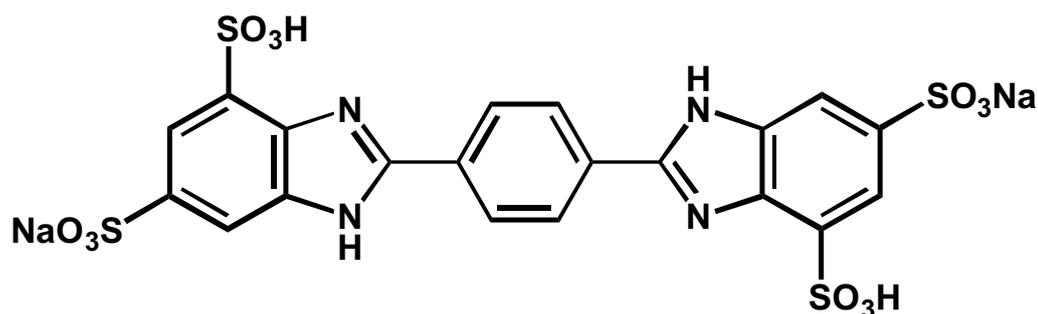


Abbildung 4.1.: Strukturformel des Dinatriumsalzes von BDSZ

Um isolierte BDSZ-Multianionen mittels stationärer und zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie charakterisieren zu können, ist zunächst ein Transfer der Analytmoleküle in die Gasphase notwendig. Dank der vierfachen Sulfonierung lässt sich BDSZ auch in polaren Medien insbesondere unter leicht basischen Bedingungen gut lösen. Somit sind ideale Voraussetzungen gegeben, um mittels Elektrospray-Ionisation effektiv mehrfach geladene Anionen in Gasphase generieren zu können. Hierzu wurde eine 1 mM Lösung des von der Symrise AG vertriebenen BDSZ in einer 1:4-Mischung aus H₂O/MeOH mit einer geringen Menge konzentrierter NH₃-Lösung (30 %) versetzt. Abbildung 4.2 stellt das an einem hochauflösenden Orbitrap-Massenspektrometer erhaltene Massenspektrum in einem Bereich von m/z 150 - 350 dar. Wie zu erwarten, können verschiedene negative Ladungszustände des Moleküls erreicht werden, abhängig von der Anzahl verbleibender Kationen an den vier Sulfonatgruppen. Neben dem maximal geladenen BDSZ⁴⁻-Tetraanion

treten $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ -Trianionen und $[M_1M_2\text{-BDSZ}]^{2-}$ -Dianionen mit verschiedenen Kombinationen der in Lösung vorhandenen Gegenionen auf.

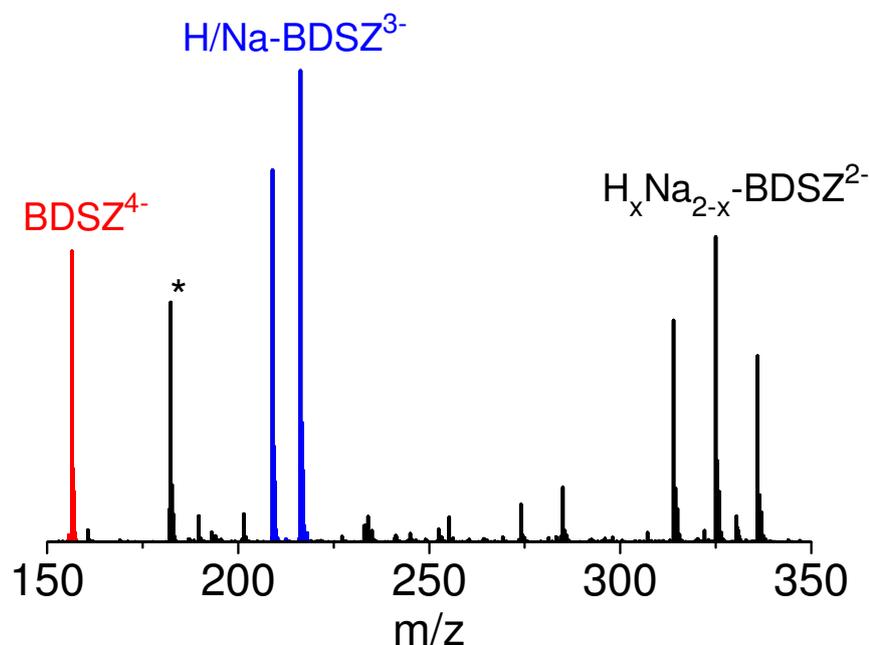


Abbildung 4.2.: LTQ Orbitrap-Massenspektrum von BDSZ aus 1 mM $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1:4) unter Zugabe von NH_3 . (*) markiert ein nur dreifach sulfoniertes Nebenprodukt der Synthese.

Die Experimente an BDSZ-Multianionen wurden im Rahmen meiner Diplomarbeit^[30] begonnen und anschließend fortgeführt. In den damals bereits abgeschlossenen Experimenten an vierfach geladenen BDSZ^{4-} -Spezies zeigten die Moleküle ein interessantes Verhalten nach Photoanregung - Elektronentunnelemission aus angeregten elektronischen Zuständen^[40]. Um diesen ungewöhnlichen Effekt näher zu untersuchen, schlossen sich weitere Studien zu einer Reihe von dreifach geladenen $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ -Multianionen ($M = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) an^[84]. Solche modifizierten Spezies waren durch Zugabe eines entsprechenden Alkalimetallsalzes in die Analytlösung vor der ESI-Ionisation zugänglich. Die verschiedenen in der Gasphase erzeugten Trianionen konnten anschließend im Flugzeitmassenspektrometer eindeutig identifiziert und separat photoelektronenspektroskopisch untersucht werden. So gelang es, die Dynamik des Elektronentunnelns als Funktion des koordinierten Alkalimetallkations systematisch zu verändern.

In den folgenden Abschnitten sollen nun zunächst die in diesen Experimenten^[30] gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst werden, um den Vorgang der Tunnelemission als

Relaxationskanal photoangeregter Multianionen vorzustellen. Es wird geklärt, welche Voraussetzungen Moleküle erfüllen müssen, um diesen Prozess, für den die Abkürzung ESETD (engl. Excited State Electron Tunneling Detachment) verwendet wird, beobachten zu können. Anschließend wird gezeigt, welche mechanistischen Einblicke mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie an $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ -Multianionen gewonnen werden konnten. Während der Analyse wird auch auf stationäre Photoelektronenspektroskopie-Messungen der Wang-Gruppe und quantenchemische Rechnungen der Klopper-Gruppe zurückgegriffen, die den gemeinsamen Publikationen zu BDSZ^{4-} - und $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ -Multianionen entstammen^[40,84].

Im Verlauf dieser Arbeit gelang es, mit weiterführenden Experimenten ein genaueres Bild der Relaxationsdynamik von BDSZ-Trianionen zu erhalten, indem der Einfluss von Rotationskohärenzen auf die bestimmten Zeitkonstanten studiert wurde. Zuletzt schließt sich eine Diskussion der Resultate unter Einbezug jüngster Publikationen der Verlet-Gruppe^[28,29] an, die sich in den letzten Jahren ebenfalls mit Relaxationsprozesse in photoangeregten Multianionen beschäftigt hat. Auf dieser Basis erfolgt eine Überleitung zu den anderen experimentellen Kapiteln der Arbeit, in denen offen gebliebene Fragen adressiert und neu entwickelte Modelle zur Photodynamik von mehrfach geladenen Anionen überprüft werden sollen.

4.1. Tunnelemission aus elektronisch angeregten Zuständen

Eine der spannendsten Eigenschaften von molekularen Multianionen in der Gasphase ist die verzögerte Emission von Elektronen aus metastabilen elektronisch angeregten Zuständen durch eine repulsive Coulombbarriere^[27-29,40,84]. Das Auftreten dieses Prozesses in photoangeregten, mehrfach geladenen Anionen kann bereits in stationärer, d.h. nicht zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden. Charakteristisch sind Banden im Spektrum, deren Position unabhängig von der eingesetzten Photonenenergie des Detachmentlasers ist und so scheinbar nicht der Einstein-Formel des photoelektrischen Effekt $E_{kin} = h\nu - E_{Bind}$ folgt. Abbildung 4.3 veranschaulicht entsprechende Messungen der Wang-Gruppe aus den gemeinsamen Veröffentlichungen [40] und [84], in denen für alle betrachteten BDSZ-Spezies eindeutig ESETD-Banden 'E' bei konstanter kinetischer Energie über einen breiten Bereich an Laserwellenlängen erkennbar sind (rot markiert).

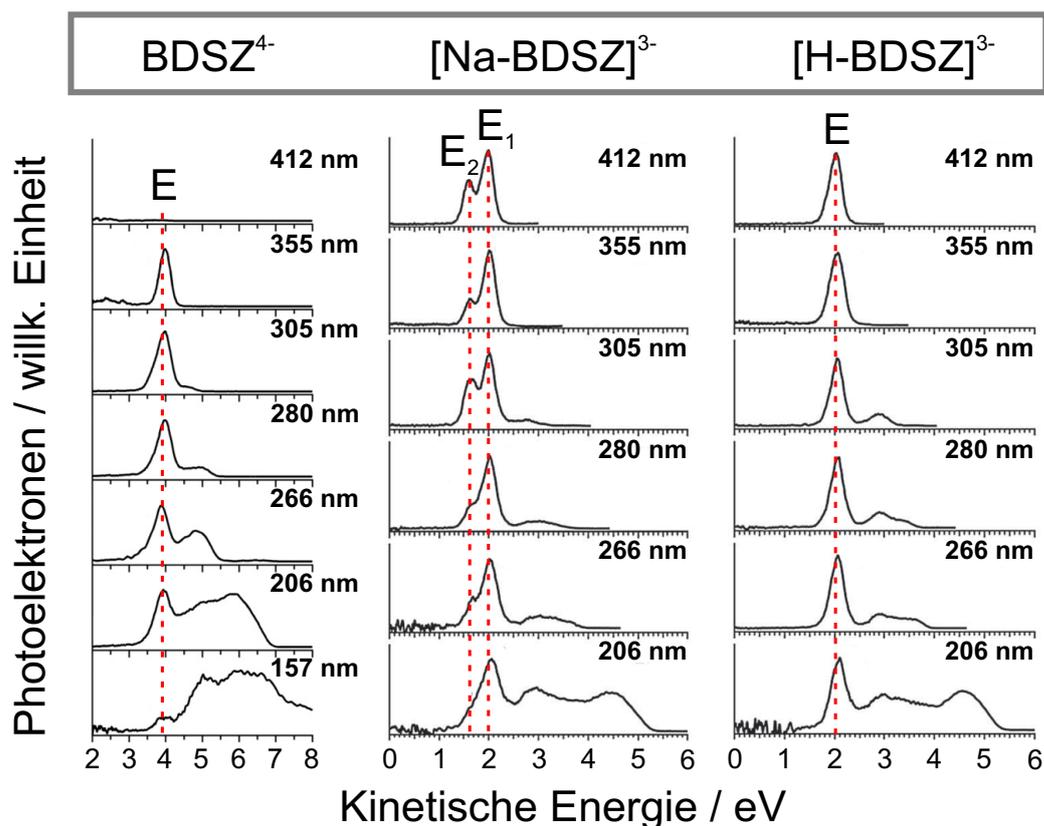


Abbildung 4.3.: Stationäre Photoelektronenspektren von $BDSZ^{4-}$, $[H-BDSZ]^{3-}$ und $[Na-BDSZ]^{3-}$. Entnommen und modifiziert aus [40] und [84]. Rote Linien markieren ESETD-Banden 'E' bei konstanter kinetischer Energie.

Im Fall des BDSZ⁴⁻-Tetraanions besitzen die Tunnelelektronen eine kinetische Energie von 4 eV, die in einigen der Spektren damit sogar über der zugeführten Photonenenergie liegt. Es handelt sich bei BDSZ⁴⁻ folglich um ein bereits im Grundzustand metastabiles Multianion mit negativer Bindungsenergie.

Ab einer gewissen Wellenlänge treten in sämtlichen Photoelektronenspektren Banden bei höherer kinetischer Energie auf. Diese resultieren aus direkter Elektronenablösung, da die Photonenenergie nun zur Überwindung der repulsiven Coulombbarriere ausreicht. Wie zu erwarten, verschieben sich die Signale bei steigender Anregungsenergie weiter zu höheren kinetischen Energien der freigesetzten Elektronen.

Anhand solcher „klassischer“ Photoelektronenbanden lassen sich zwei wichtige Kenngrößen der Multianionen bestimmen: die adiabatische Bindungsenergie und die Höhe der repulsiven Coulombbarriere. Dabei entspricht die Energie, bei der die Bande des direkten Detachments unmittelbar vor dem Tunnelsignal abfällt, der äußeren Barrierenhöhe. Angesichts der Tatsache, dass die Signale der Tunnelemission und der direkten Ionisation nahezu überlappen, muss der angeregte Tunnelzustand dicht unterhalb des RCB-Maximums liegen. Aus den schnellsten beobachtbaren Photoelektronen kann man wiederum die adiabatische Bindungsenergie nach der Einstein-Formel berechnen und erhält für BDSZ⁴⁻ einen negativen Wert von - 0.8 eV.

Ein qualitativ ähnliches Bild ergibt sich für die beiden spektroskopierten Trianionen, die bei einer Bindungsenergie von 0.8 eV allerdings im Grundzustand elektronisch stabil sind. Trotzdem können nach Laseranregung ESETD-Banden beobachtet werden. Das Auftreten gleich zweier Tunnelsignale 'E₁' und 'E₂' im Fall von [Na-BDSZ]³⁻ resultiert aus dem Vorliegen zweier Isomere, in Abhängigkeit von den während der Elektrospray-Ionisierung vorherrschenden Bedingungen. Bei den in Abbildung 4.3 gezeigten Spektren handelt es sich um Messungen, in denen die Desolvatationskapillare auf etwa 60 °C geheizt wurde. Verzichtete man auf die Heizung und generierte die Ionen bei Zimmertemperatur, so konnte nur noch eine Tunnelbande 'E₁' beobachtet werden (siehe auch die eigenen Messungen im Anhang, Abb. A.3). Sämtliche weiteren Experimente wurden anschließend unter Bedingungen durchgeführt, in denen die energetisch ungünstigere Spezies nicht auftrat.

Bemerkenswerterweise lassen sich selbst bei Wellenlängen, die zu Anregungen klar oberhalb der Coulombbarriere führen, intensive Tunnelsignale detektieren. Es muss ein Mechanismus zu Grund liegen, der im Prinzip äquivalent zur Regel von Kasha für die Fluoreszenz ist^[47]. Nach Photoanregung in einen höheren elektronischen Zustand erfolgt zunächst eine Relaxation in das tiefste elektronisch angeregte Singulett-Niveau, aus dem anschließend Elektronentunnelemission stattfinden kann. Es muss davon ausgegangen werden, dass

eine äußerst starke Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen herrscht, die eine extrem schnelle Relaxation ermöglicht. Anderenfalls wäre der Prozess nicht in der Lage, mit direktem Detachment zu konkurrieren.

Basierend auf den Erkenntnissen der Experimente an BDSZ-Multianionen, sowie weiteren Arbeiten der Verlet-Gruppe zu Fluorescein-Dianionen^[28] und Dianionen des Laserfarbstoffs Pyrromethen 556^[29] können drei Grundvoraussetzungen identifiziert werden, damit ein Multianion über einen ESETD-Prozess Elektronen emittiert:

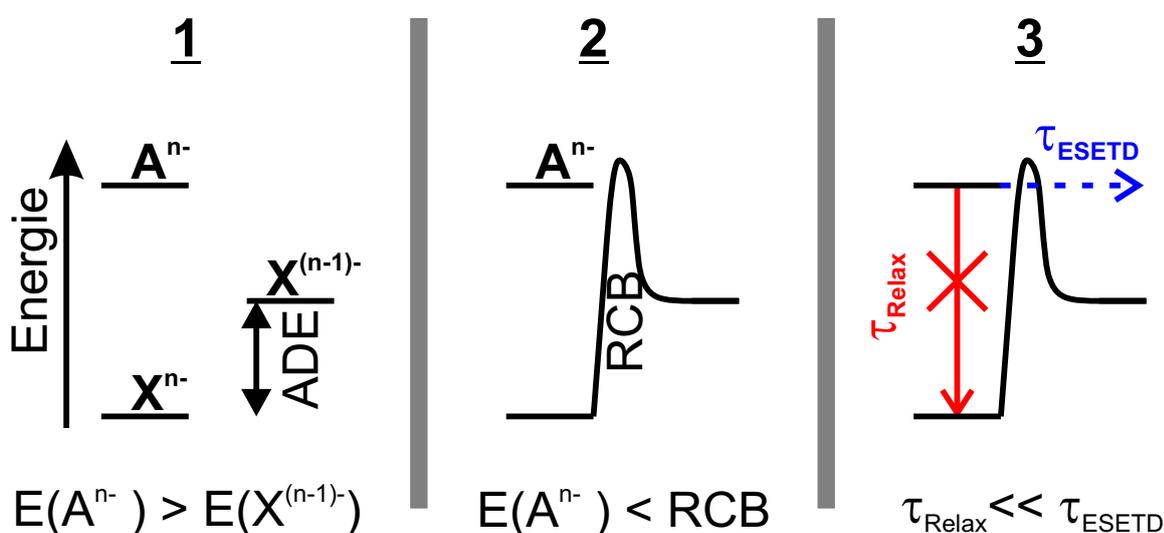


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung drei notwendiger Voraussetzungen zum Auftreten eines ESETD-Prozesses. X - elektronischer Grundzustand; A - angeregter elektronischer Zustand.

1) Der für die Tunnelemission verantwortliche Zustand ist in allen bisher berichteten Fällen der S_1 -Zustand des Multianions^[28,29,40,84]. Um Tunnelelektronen emittieren zu können, muss sich das Singulett-Niveau energetisch oberhalb der adiabatischen Bindungsenergie befinden. Diese Bedingung ist in Multianionen der betrachteten Größe allerdings in aller Regel erfüllt, da durch die Gegenwart der negativen Überschussladungen sehr geringe (oder sogar negative) Bindungsenergien resultieren.

2) Der Tunnelzustand muss sich unterhalb der Spitze der repulsiven Coulombbarriere befinden. Allerdings liegt dieser Abstand in sämtlichen bekannten ESETD-Multianionen bei maximal 0.6 eV. Je näher sich der Zustand am oberen Ende befindet, desto schmaler die Barriere und entsprechend größer die Tunnelrate.

3) Es sollten keine Konkurrenzprozesse existieren, die zu einer schnelleren Depopulation des Tunnelniveaus führen. Konsequenterweise haben alle bislang publizierten ESETD-

Systeme eine Eigenschaft gemeinsam: Sie zeichnen sich durch starke Fluoreszenz in Lösung aus (siehe Anhang, Abbildung A.2 für das Absorptions- und Emissionsspektrum von BDSZ in Lösung). Strahlungslose Relaxationsprozesse in den elektronischen Grundzustand wie innere Konversion scheinen in diesen Molekülen folglich wenig effizient zu sein.

4.2. Dynamik des Tunnelprozesses

4.2.1. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an BDSZ-Multianionen

Einen direkten Zugang zu Informationen über angeregte Zustände der Multianionen und zur Aufklärung der Dynamik der ablaufenden Relaxationsschritte, liefert die zeitaufgelöste Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie. Banden in den Photoelektronenspektren, die aus der Ionisation angeregter Zustände mit dem Probe-Puls resultieren, unterscheiden sich typischerweise in ihrer kinetischen Energie von denen der Grundzustands-Photoelektronenspektren. Daher lassen sich transiente Signale direkt identifizieren und meist getrennt von den stationären Banden analysieren.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde jeweils die Frequenzverdoppelte (388 nm) des Titan:Saphir-fs-Lasers als Pump-Wellenlänge und die Fundamentale (775 nm) als Probe-Wellenlänge eingesetzt. Beide Pulse waren in paralleler Polarisation zueinander ausgerichtet. Abbildung 4.5 a) zeigt die Resultate der Pump/Probe-Messungen an BDSZ^{4-} .

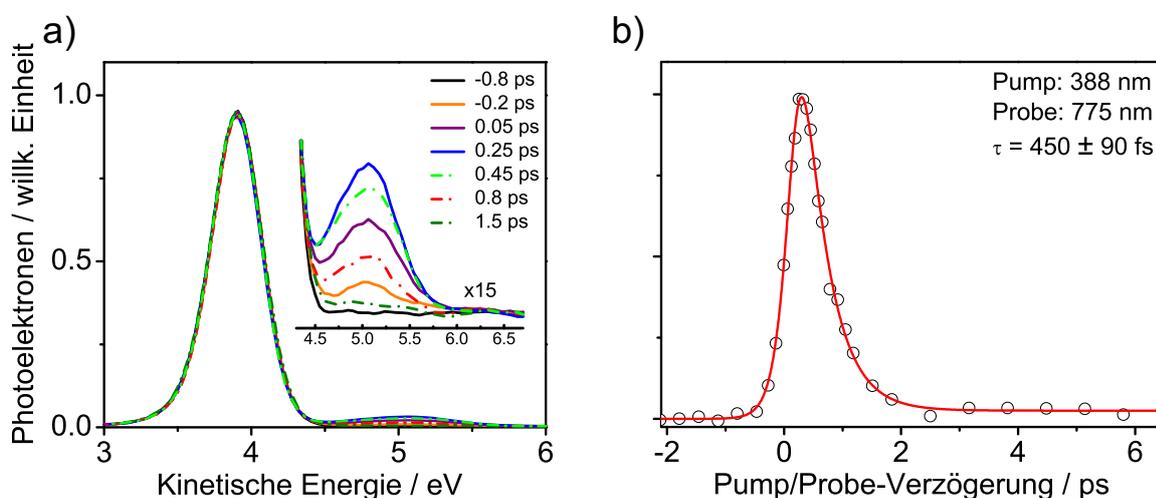


Abbildung 4.5.: a) Zeitaufgelöste 388/775 nm Pump/Probe-Photoelektronenspektren von BDSZ^{4-} zu angegebenen Verzögerungszeiten b) Monoexponentielle Anpassung an die integrierten Bereiche $\Delta E_{\text{kin}} = 4.6 - 5.7$ eV der Photoelektronenspektren. Pump/Probe-Polarisation: parallel.

Man erkennt das Auftreten der transienten Pump/Probe-Banden neben dem Tunnelsignal zu höheren kinetischen Energien in einem Bereich von 4.5 - 6.0 eV. Bei der Ionisation aus dem angeregten Zustand handelt es sich um direktes Detachment über die Coulombbar-

riere hinweg. In der Abhängigkeit der Intensität des 2-Farbensignals von der zeitlichen Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls spiegelt sich die Relaxationsdynamik der angeregten Niveaus wider. Die 15-fach vergrößerte Darstellung in Bild 4.5 a) erlaubt eine genauere Analyse der zeitabhängigen Bande. Negative Verzögerungszeiten entsprechen dem Fall, in dem die 775 nm Probe-Wellenlänge vor dem 388 nm Pump-Puls auf den Ionenstrahl im Detachmentgebiet des Spektrometers trifft.

Offensichtlich geht der Probe-Puls keine Wechselwirkung mit Multianionen, die sich in ihrem elektronischen Grundzustand befinden, ein, da zum Zeitpunkt -0.8 ps keine transienten Signale sichtbar sind (schwarze Kurve). In sämtlichen Spektren, die mit durchgezogenen Linien abgebildet sind, ist die Intensität der Pump/Probe-Bande auf Grund der endlichen Laserpulsdauer noch im Aufbau befindlich. Hingegen signalisiert die Darstellung mit unterbrochenen Linien eine Abnahme des transienten Signals, also eine Depopulation des angeregten Zustands. Nach weniger als 2 ps ist keine Besetzung im Tunnelzustand von BDSZ^{4-} mehr nachweisbar und der Tunnelprozess auf dieser Zeitskala abgeschlossen.

Zur quantitativen Beschreibung der Relaxationsdynamik wurde die Fläche der transienten Bande zu jedem Verzögerungszeitpunkt integriert und aufgetragen. Über die Anpassung einer monoexponentiellen Funktion nach Gleichung (2.11) konnte die Lebensdauer des Tunnelniveaus auf 450 ± 90 fs bestimmt werden.

Unter Verwendung der gleichen Methode wurde auch die Reihe dreifach geladener $[\text{M-BDSZ}]^{3-}$ -Spezies ($\text{M} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) untersucht. In Folge der Stabilisierung des Multianions durch Hinzufügen eines Gegenkations handelt es sich bei den Trianionen um im Grundzustand elektronisch stabile Spezies. Über den Austausch der Kationen konnte getestet werden, wie die Tunneldynamik von der gezielten Modifikation der mehrfach geladenen Anionen beeinflusst wird. Die resultierenden zeitaufgelösten Photoelektronenspektren sehen den BDSZ^{4-} -Spektren qualitativ ähnlich (siehe Anhang, Abbildung A.3). Zur Beschreibung der transienten Signale war nun jedoch in allen Fällen eine biexponentielle Anpassung mit zwei Zeitkonstanten notwendig.

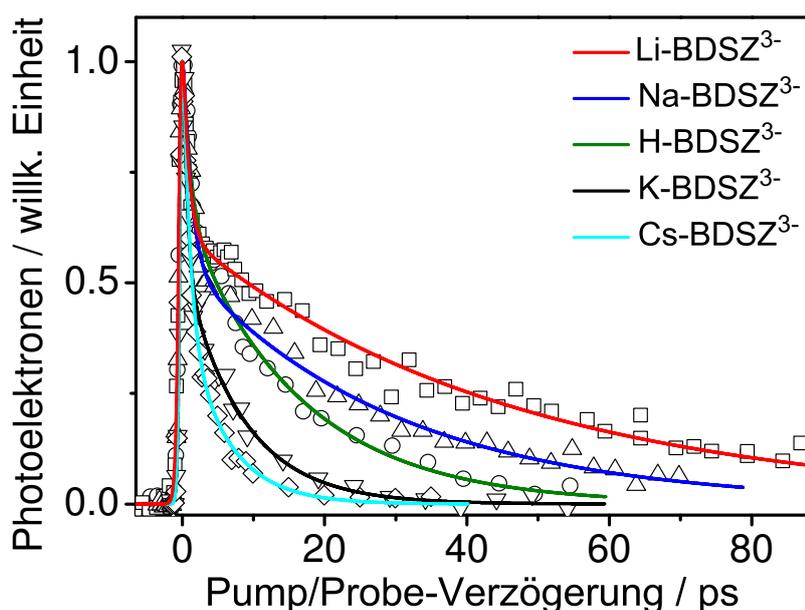


Abbildung 4.6.: Biexponentielle Anpassung an die integrierten Bereiche $\Delta E_{\text{kin}} = 2.6 - 4.0$ eV der Photoelektronenspektren der $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ -Trianionen. Pump/Probe-Polarisation: parallel.

Spezies	τ_1 / ps	τ_2 / ps	$\frac{A_2}{(A_1+A_2)}$ / %
$[\text{H-BDSZ}]^{3-}$	1.0 ± 0.4	16 ± 3	49 ± 3
$[\text{Li-BDSZ}]^{3-}$	0.8 ± 0.4	45 ± 5	38 ± 5
$[\text{Na-BDSZ}]^{3-}$	1.2 ± 0.4	29 ± 3	42 ± 3
$[\text{K-BDSZ}]^{3-}$	0.6 ± 0.4	8.2 ± 1.5	38 ± 5
$[\text{Cs-BDSZ}]^{3-}$	1.0 ± 0.4	5.8 ± 1	37 ± 5

Tabelle 4.1.: Zeitkonstanten und zugehörige Amplituden aus einer biexponentiellen Anpassung an die integrierten Bereiche $\Delta E_{\text{kin}} = 2.6 - 4.0$ eV der Photoelektronenspektren der $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ -Trianionen.

Die Lebensdauer τ_1 liegt stets bei ca. 1 ps, weitestgehend unabhängig vom betrachteten System. Im Gegensatz dazu zeigt die zweite angepasste Zeitkonstante τ_2 jedoch ein bemerkenswertes Verhalten: Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen ihrer Dauer und der Stellung des koordinierten Kations M^+ im Periodensystem der Elemente - je höher die Ordnungszahl des Alkalimetallkations, desto kürzer die Lebensdauer τ_2 . Allein das protonierte Addukt $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ fällt aus dieser Reihe heraus.

Um diesen Trend erklären zu können, wurden von der Klopper-Gruppe quantenmechanische Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Anstelle der dreifach

geladenen BDSZ-Multianionen mussten allerdings Modellsysteme BDSZ' gerechnet werden, in denen die Sulfonatgruppen auf einer Seite des Moleküls durch H-Atome ersetzt wurden. Somit konnte das Auftreten ungebundener Elektronen in den Rechnungen vermieden werden, was häufig ein Problem in der theoretischen Beschreibung von Multianionen darstellt^[104]. Abbildung 4.7 zeigt das auf diese Art in seiner Geometrie optimierte [Na-BDSZ']⁻-Monoanion zusammen mit seinen farbig gekennzeichneten Grenzorbitalen. Das Na⁺-Kation nimmt eine Position annähernd mittig zwischen den beiden negativ geladenen Sulfonatgruppen ein. Wie intuitiv zu erwarten war, ist diese Anordnung am besten zur Stabilisierung der negativen Überschussladungen geeignet.

Interessanterweise resultiert das HOMO größtenteils aus der Superposition von Orbitalen einer Sulfonatgruppe und π -Orbitalen des nahen Benzolrings, während das LUMO im Zentrum des Moleküls lokalisiert ist. Geht man davon aus, dass die Anregung in den S₁-Zustand größtenteils HOMO-LUMO-Charakter hat, handelt es sich folglich um einen Charge-Transfer-Übergang.

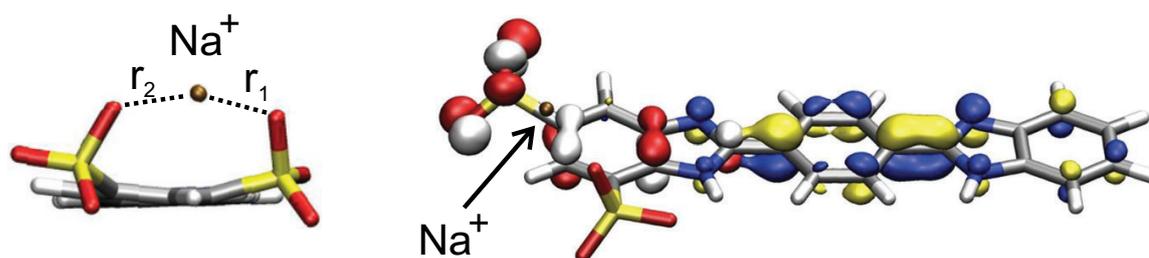


Abbildung 4.7.: DFT (B3LYP/def2-SVPD)-berechnete Grenzorbitale des [Na-BDSZ']⁻-Modellsystems: HOMO (rot/weiß), LUMO (gelb/blau). Daneben: Position des Na⁺-Ions zwischen den beiden Sulfonatgruppen des Modellmoleküls. Entnommen und modifiziert aus [84].

Wechselt man nun das Alkalimetallkation, ergibt sich abhängig von dessen Ionenradius eine leicht veränderte Bindungssituation zu den äußeren Sulfonatgruppen. In Folge dieser Modifikation verschiebt sich auch die energetische Lage des HOMOs, während das LUMO in der Molekülmitte davon quasi unbeeinflusst bleibt. Somit bewirkt eine Alkalimetall-abhängige Stabilisierung des HOMO unmittelbar eine Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstands und der vertikalen Anregungsenergie (engl. VEE - Vertical Excitation Energy). Die nachfolgende Tabelle fasst die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen zusammen.

<i>Alkalimetall-Kation</i>	Abstand r_1 [pm]	Abstand r_2 [pm]	VEE [eV]
Li ⁺	185.6	187.0	3.18
Na ⁺	221.4	225.4	3.14
K ⁺	264.4	279.9	3.03
Rb ⁺	280.9	294.7	2.98
Cs ⁺	297.1	308.6	2.96

Tabelle 4.2.: DFT (B3LYP/def2-SVPD)-berechnete vertikale Anregungsenergien der [M-BDSZ']⁻-Modellsysteme und Abstände $r(M^+ - O^-)$ der Alkalimetallkationen zu den negativ geladenen Sulfonatgruppen. Daten entnommen aus [84].

Durch seinen kleinen Ionenradius ist das Li⁺-Kation in der Lage, am dichtesten an die ladungstragenden Sulfonatgruppen heranzurücken, was zur stärksten Stabilisierung des HOMO führt. Der Trend in den vertikalen Anregungsenergien folgt unmittelbar dem Verlauf der Ionenradien und somit auch der Ordnungszahl im Periodensystem. Somit legen die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen nahe, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Alkalimetall-abhängigen Lebensdauer des Tunnelzustands und der vertikalen Anregungsenergie besteht.

Eine mögliche Erklärung des Effekts kann in der Rolle der Überschussenergie nach Photoanregung in den S₁-Zustand gesehen werden. Auf Grund der konstanten Anregungswellenlänge von 388 nm wird den BDSZ-Trianionen bei allen zeitaufgelösten Experimenten stets die gleiche Energie durch den Pump-Puls zugeführt. Ändert sich Alkalimetall-abhängig die notwendige Energie, um den S₁-Zustand zu erreichen, werden in Folge der Anregung je nach Kation unterschiedlich „schwingungsheiße“ photoangeregte Multianionen generiert (siehe Abbildung 4.8). Höher angeregte Schwingungen können mit strukturellen Veränderungen der Moleküle einhergehen, die zur effektiven Absenkung von Tunnelbarrieren führen. Bei diesen Moden muss es sich nicht zwangsläufig um die Franck-Condon-aktiven Schwingungen bei der S₁-Anregung handeln. Auf der Zeitskala der Tunnelemission sollte in einem organischen Molekül der Größe von BDSZ bereits eine Umverteilung der Schwingungsenergie auf miteinander gekoppelte Moden (engl. IVR - Intramolecular Vibrational Redistribution) stattgefunden haben^[105,106].

Der einfachste Ansatz, um die systematische Durchstimmbarkeit der Tunnelraten plausibel zu machen, wäre mit einer direkten Änderung der RCB durch die jeweiligen Kationen bereits in der Grundzustandsgeometrie zu argumentieren. Sicherlich wird ein Austausch

der Alkalimetallkationen die Tunnelbarrierenhöhe auf der Seite der negativ geladenen Sulfonatgruppen beeinflussen. Allerdings findet die Elektronenemission in Folge der Charge-Transfer-Anregung aus dem Zentrum des Multianions senkrecht zur langen Molekülachse statt, wie mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie belegt wurde^[46]. Die repulsive Coulombbarriere weist in der Mitte des Moleküls in einigem Abstand zu den negativ geladenen Sulfonatgruppen ihr Minimum auf. Somit sollte das Alkalimetallkation auf die Höhe der zu durchtunnelnden Barriere keine unmittelbare Auswirkung haben.

Im $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ -Trianion liegt eine völlig andere Bindungssituation (kovalente O-H-Bindung) vor, weshalb die zugehörige Lebensdauer nicht nach dem Schema der Alkalimetallkationen zu begründen ist.

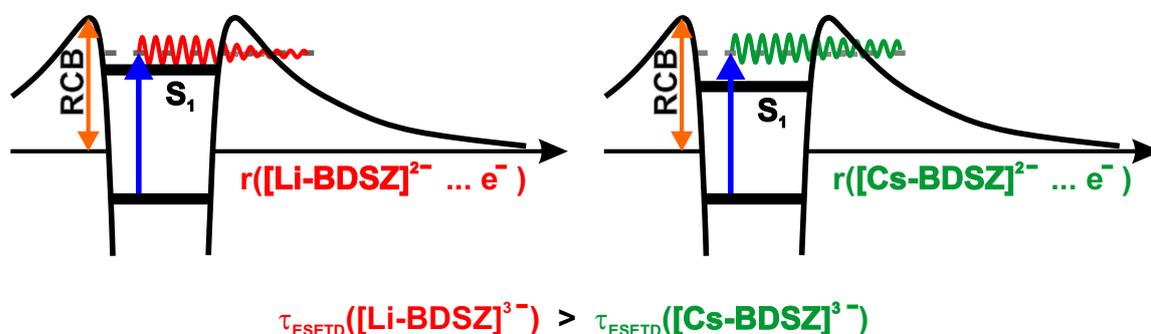


Abbildung 4.8.: Schematische Darstellung zur Erklärung der Alkalimetall-Abhängigkeit der Tunnel-Lebensdauern. $[\text{Cs-BDSZ}]^{3-}$ (rechts) wird nach dem Modell „schwingungsheißer“ angeregt als $[\text{Li-BDSZ}]^{3-}$ (links). Es resultiert eine kürzere Lebensdauer τ_{ESETD} des S_1 -Tunnelzustands für $[\text{Cs-BDSZ}]^{3-}$.

Abschließend bleibt die Frage offen, welche Bedeutung der schnellen M-unabhängigen ersten Zeitkonstante τ_1 in der Relaxationsdynamik der $[\text{M-BDSZ}]^{3-}$ -Trianionen zukommt. Auf den bisher vorgestellten Resultaten^[40,84] basierend, wurde zunächst von einem möglichen zweiten beteiligten elektronisch angeregten Zustand ausgegangen. Weiterführende Messungen konnten jedoch einen anderen Mechanismus mit dieser kurzen Lebensdauer in Verbindung bringen, der im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

4.2.2. Einfluss der Molekülorientierung: Zeitaufgelöste Photodetachment-Anisotropie

Auf der Suche nach einer möglichen Erklärung für die Alkalimetall-unabhängige kurze Zeitkonstante wurden Experimente unter Variation der relativen Polarisation von Pump- und Probe-Laserstrahl durchgeführt. So sollten die Transienten hinsichtlich einer möglichen Anisotropie im Photodetachmentprozess untersucht werden, wie kürzlich von Verlet et al. für Fluorescein-Monoanionen berichtet^[107]. Zu Grunde liegt das Konzept der Rotationskohärenzspektroskopie, zu dessen Entwicklung Felker et al. wesentliche Beiträge geliefert haben^[108,109]. Abbildung 4.9 dient zur schematischen Veranschaulichung des Prozesses, der im Folgenden diskutiert wird.

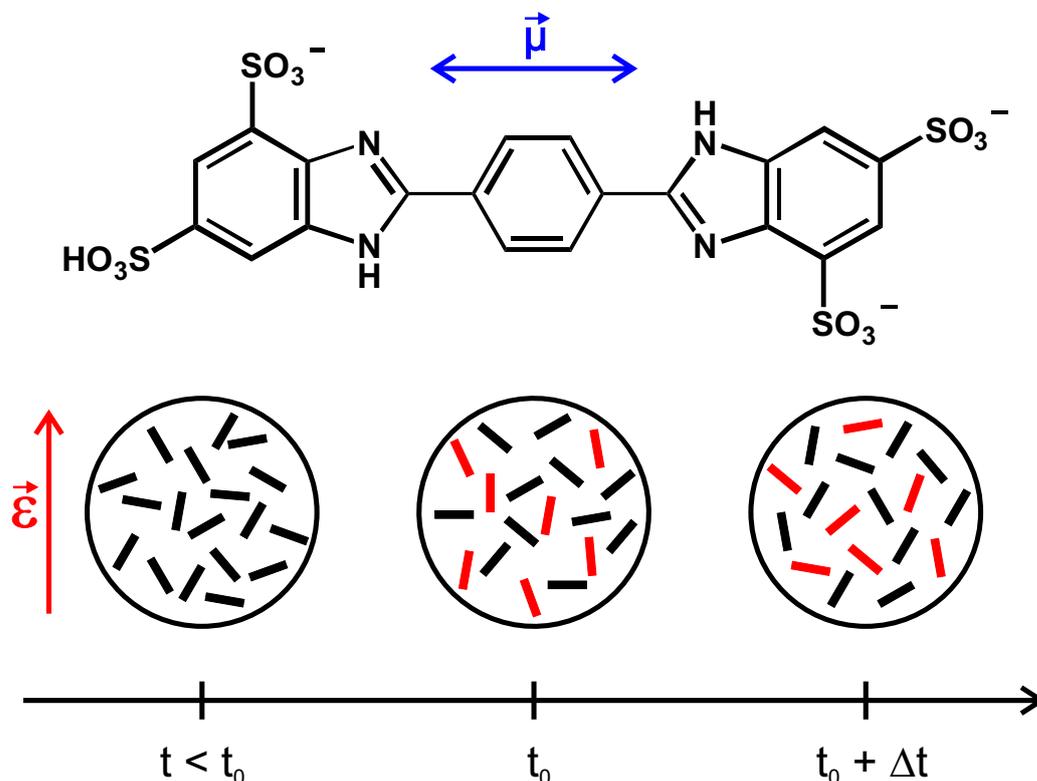


Abbildung 4.9.: Schematische Darstellung der Rotationsdephasierung photoangeregter $[H-BDSZ]^{3-}$ -Multianionen nach resonanter Anregung geeignet ausgerichteter Moleküle mit dem linear polarisierten Pump-Puls. $\vec{\mu}$: Übergangsdipolmoment für den S_0 - S_1 -Übergang; $\vec{\epsilon}$: Polarisationsvektor des Pump-Pulses.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit P in eines photoinduzierten elektrischen Dipolübergangs gilt:

$$P \propto |\vec{\mu} \cdot \vec{\epsilon}|^2 \quad (4.1)$$

Soll die Wechselwirkung mit einem linear polarisierten Laserstrahl erfolgen, so können nur die Moleküle mit geeignet orientiertem Übergangsdipolmoment angeregt werden. Daraus resultiert ein direkter Zusammenhang zur räumlichen Lage der Moleküle selbst, da das Übergangsdipolmoment entlang einer Molekülachse ausgerichtet ist. Im Fall der BDSZ-Multianionen entspricht dies der langen Seite, wie auch aus den quantenchemischen Rechnungen zu erkennen ist^[84].

Im Ionenstrahl liegt zum Zeitpunkt $t < t_0$ eine völlig isotrope Verteilung aller Moleküle im Detachmentgebiet vor. Die anschließende S_0 - S_1 -Anregung gelingt mit dem linear polarisierten Laserpuls von 388 nm bei einer Subpopulation der Moleküle in einer $\cos^2\theta$ -Verteilung, wobei θ der Winkel zwischen Laserpolarisation und Übergangsdipolmoment ist. Über die Anregung wurde somit ein direkter Zusammenhang von Molekül- und Laborkoordinatensystem geschaffen. Zum Zeitpunkt t_0 existieren nun räumlich ausgerichtete Moleküle im angeregten Singulett-Zustand. Dabei handelt es sich um ein Ensemble von molekularen Rotatoren in einer Vielzahl unterschiedlicher Rotationseigenzustände, die aus der statistischen Verteilung bei der Rotationstemperatur des Ionenstrahls und den Hönl-London-Faktoren bei S_0 - S_1 -Anregung, resultieren. Die durch den Laserpuls erzeugte kohärente Superposition der Rotationszustände geht in Folge der Molekülrotation innerhalb kurzer Zeit verloren. Allerdings besteht immer noch ein fester Phasenbezug zwischen den rotierenden Molekülen. So kann zu bestimmten Zeitpunkten, die durch Vielfache der Rotationskonstanten der Moleküle definiert sind, eine teilweise Rückgewinnung der Ensemble-Ausrichtung beobachtet werden^[108,109]. Hierin äußert sich die nicht-klassische, sondern quantenmechanisch zu beschreibende Natur der Rotationsdephasierung.

Um den Effekt experimentell sichtbar zu machen, muss die räumliche Ausrichtung der Moleküle nach der ersten Photoanregung weiterverfolgt werden. Dieses Konzept lässt sich mit einer Vielzahl von Methoden^[108] realisieren, beispielsweise über die zeitliche Verfolgung der Polarisation des Fluoreszenzlichts von Luminophoren in der Biophysik^[110]. Insbesondere sind auch Pump/Probe-Verfahren sensitiv auf die Orientierung der Moleküle. Genau wie bei der Pump-Anregung muss für den Probe-Abfragepuls eine geeignete Lage des Übergangsdipolmoments zur Laserpolarisation vorliegen. Entspricht wie in der vorliegenden Arbeit der Probe-Schritt einer Ionisation des Moleküls, betrachtet man an Stelle des Übergangsdipolmoments den differentiellen Photodetachmentquerschnitt. Weist dieser eine starke Orientierung entlang einer beliebigen Molekülachse auf, so wird je nach

relativer Polarisation von Probe- zu Pump-Puls eine unterschiedliche Photoelektronenausbeute resultieren.

Zur experimentellen Umsetzung wurde ein $\lambda/2$ -Plättchen in den Strahlengang der 775 nm Probe-Wellenlänge eingebaut, um die Polarisation relativ zum Pump-Laser von parallel zu senkrecht variieren zu können. Problematisch dabei war allerdings, dass der dielektrische Spiegel, der zur Überlagerung der Pump- und Probe-Strahlengänge benötigt wird, eine polarisationsabhängige optische Durchlässigkeit aufweist. Optimales Reflexions- und Transmissionverhalten wird für zur Tischebene parallel polarisierte Laserpulse erreicht, wie sie für die ursprünglichen BDSZ-Experimente zum Einsatz kamen. Durch den Wechsel zur senkrechten Polarisation des 775 nm Strahlengangs reduzierte sich dessen Intensität um etwa 15%. Zur Kompensation des Effekts wurde ein kontinuierlich einstellbarer Graufilter implementiert und so justiert, dass die vor der Detachmentkammer gemessene Laserintensität in paralleler und senkrechter Polarisation möglichst identisch war.

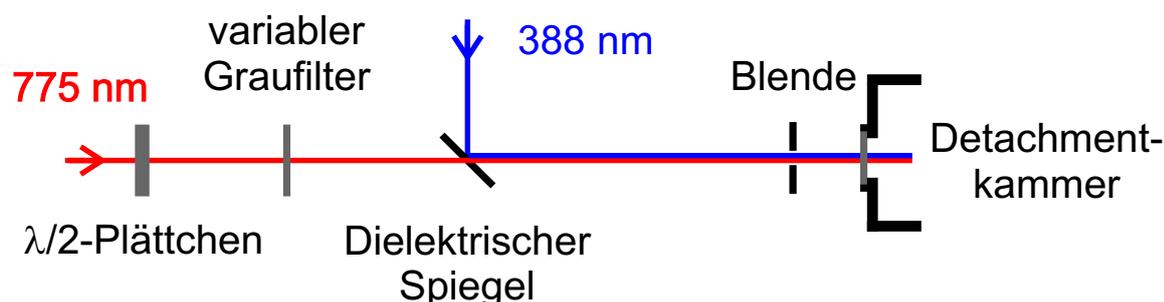


Abbildung 4.10.: Skizzenhafter experimenteller Aufbau zur Messung des anisotropen Beitrags in den 388/775 nm Pump/Probe-Transienten von $[M-BDSZ]^{3-}$.

Neben $[H-BDSZ]^{3-}$ wurde exemplarisch für die restlichen $[M-BDSZ]^{3-}$ -Spezies das $[Cs-BDSZ]^{3-}$ -Trianion untersucht. Abbildung 4.11 zeigt die integralen Intensitäten der Pump/Probe-Transienten beider Multianionen unter paralleler und senkrechter relativer Polarisation zwischen Pump- und Probe-Strahl.

Fallen Pump- und Probe-Strahl in paralleler Polarisation zueinander ein, so folgen die transienten Banden von $[H-BDSZ]^{3-}$ und $[Cs-BDSZ]^{3-}$ dem bekannten Verlauf, wie er schon in Abbildung 4.6 dargestellt ist. Man beobachtet eine schnelle Abnahme des Photoelektronensignals innerhalb der ersten 1-2 Pikosekunden, gefolgt von einer zweiten langsameren Komponente, deren Zeitkonstante vom Gegenion abhängt. Auf die Anpassung einer Abklingfunktion wird an dieser Stelle verzichtet, da die Dynamik in diesen

Messungen nicht über die komplette Zeitspanne verfolgt wurde¹. Betrachtet man nun die Photoelektronenausbeuten bei senkrechter Polarisation von Probe- zu Pump-Puls, so ergeben sich unmittelbar nach S_1 -Photoanregung wesentlich geringere Intensitäten. Im Fall des protonierten Trianions steigen die integrierten Werte der Pump/Probe-Spektren sogar zunächst an, bevor nach wenigen Pikosekunden ein Verlauf ähnlich der parallel gemessenen Variante einsetzt. Ein vergleichbares Bild zeigt sich für $[\text{Cs-BDSZ}]^{3-}$, nach etwa 3 ps gleicht sich der Verlauf beider in unterschiedlicher Pump/Probe-Polarisation aufgenommenen Kurven an.

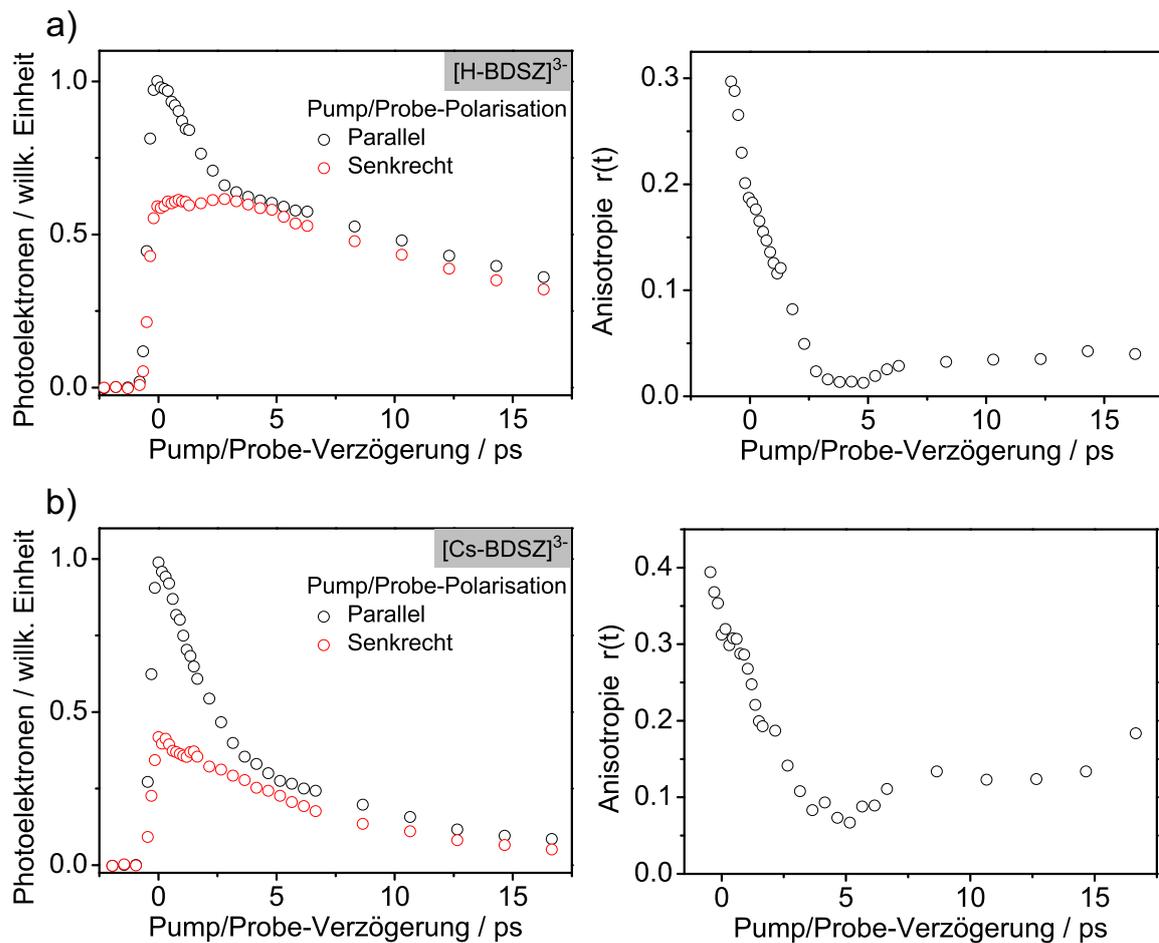


Abbildung 4.11.: Links: Integrierte Intensitäten der 388/775 nm Pump/Probe-Spektren von a) $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ und b) $[\text{Cs-BDSZ}]^{3-}$ bei paralleler und senkrechter relativer Polarisation zwischen den beiden Laserstrahlen. Rechts: Aus den Pump/Probe-Messungen ermittelte zeitabhängige Anisotropie des Photodetachments.

¹Eine solche Anpassung würde eine Zeitkonstante mit relativ großem Fehler liefern, die für $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ im Bereich der zuvor berichteten 16 ps, für das Cs-Addukt allerdings signifikant oberhalb der zuvor berichteten 6 ps liegt.

Der Effekt wird verdeutlicht in einer Auftragung der Anisotropie der Photoelektronensignale, die wie folgt definiert ist^[109]:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (4.2)$$

Diese Auftragung spiegelt nunmehr die reine Dynamik aus der Rotationsdephasierung wider. Gleichermaßen kann die makroskopisch messbare Anisotropie über die gemittelte Ausrichtung der mikroskopischen Übergangsdipolmomente aller Moleküle beschrieben werden nach:^[109,111]

$$r(t) = 0.4 \langle P_2[\vec{\mu}_1(0) \cdot \vec{\mu}_2(t)] \rangle \quad (4.3)$$

P_2 ist ein Legendre-Polynom 2. Ordnung:

$$P_2(x) = 0.5 (3x^2 - 1) \quad (4.4)$$

Folglich kann die Anisotropie maximal einen Wert von 0.4 annehmen, sofern für eine parallele Pump/Probe-Polarisation die Übergangsdipolmomente zur Pump-Anregung und Probe-Ionisation beide parallel zueinander orientiert sind. Im Gegensatz dazu würde ein Wert von -0.2 erreicht, sollten sich die beiden Übergangsdipolmomente in senkrechter Ausrichtung zueinander befinden.

Offensichtlich liegt bei den BDSZ-Trianionen ersterer Fall vor, was bedeutet, dass der Photodachmentquerschnitt für einen parallel zur langen Molekülachse polarisierten Probe-Puls am größten ist. Das steile Abfallen der Anisotropiekurve entspricht genau der kurzen Lebensdauer, die in der zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie aller [M-BDSZ]³⁻-Multianionen in senkrechter Pump/Probe-Konfiguration gefunden wurde. Eindeutig muss die entsprechende Zeitkonstante auf die Rotationsdephasierung der Pump-angeregten Moleküle zurückzuführen sein und ist also nicht etwa einem weiteren beteiligten elektronisch angeregten Zustand zuzuordnen. Interessant stellt sich auch der nachfolgende Verlauf der transienten Anisotropie dar, bei ca. 4 ps wird ein Minimum durchschritten. Abschließend resultiert ein fixer Wert der Photodetachment-Anisotropie zu längeren Verzögerungszeiten. Hierin manifestiert sich die Tatsache, dass für freie Moleküle im Ionenstrahl ohne Wechselwirkung mit einer Umgebung der Drehimpuls erhalten bleiben muss, und das System nach der anfänglichen Rotationsdephasierung keineswegs in einen chaotisch ungeordneten Zustand übergeht. Der Absolutwert dieser „Restanisotropie“ wird allein durch das Verhältnis der Trägheitsmomente des Moleküls bestimmt^[111,112].

Als zentrales Problem bei der Durchführung der Experimente stellte sich die über den Graufilter schlecht einstellbare gleiche Pulsintensität für parallel und senkrecht einfallende Probe-Pulse dar, was sich in den Messergebnissen widerspiegelt. Die Abweichungen zwischen den Anisotropiewerten für $[\text{Cs-BDSZ}]^{3-}$ und $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ sind auf einen systematischen Fehler bei der Polarisations-einstellung zurückzuführen. Für beide Kurvenverläufe sollte die Anisotropie zunächst auf nahe 0 zurückgehen und zu langen Verzögerungszeiten auf einem Endwert von etwa 0.1 verharren^[112,113]. Um den Messvorgang zu optimieren, müsste ein geeignetes Referenzsystem für eine Kalibrierung der Detachment-Anisotropien im Ionenstrahl-Experiment gefunden werden.

Allerdings erlaubt der qualitativ gleiche Verlauf beider Messkurven die klare Zuordnung der Alkalimetall-unabhängigen 1-2 ps Zeitkonstante in den biexponentiellen Anpassungen bei senkrechter Pump/Probe-Polarisation. Ursprung ist die Rotationsdephasierung, sodass nur die längere Zeitkonstante die Dauer des S_1 -ESETD-Prozesses charakterisiert.

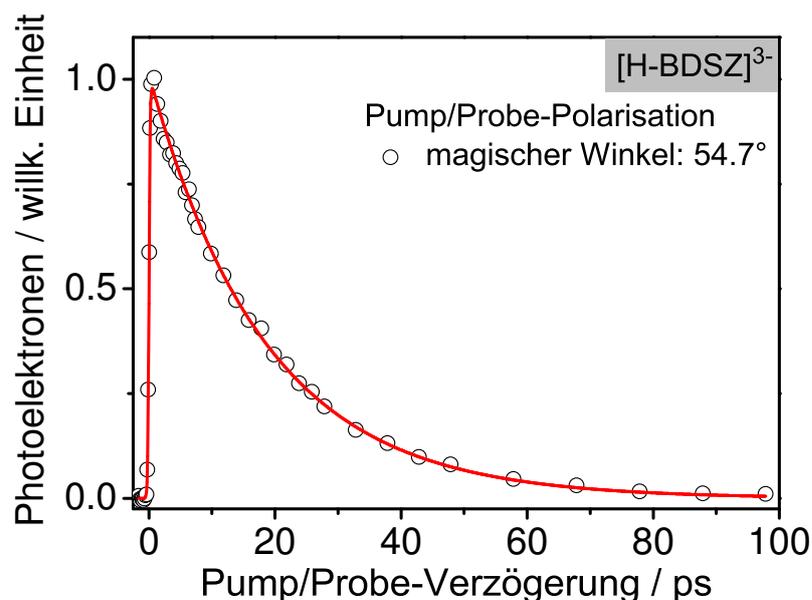


Abbildung 4.12.: Anpassung einer monoexponentiellen Abklingfunktion an das integrierte transiente Signal der 388/775 nm Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$. Pump/Probe-Polarisation: magischer Winkel (54.7°).

Misst man die Dynamik der Tunnelemission in einer relativen Polarisierung von Pump- und Probe-Strahl von 54.7° - dem sogenannten magischen Winkel - erhält man Ergebnisse, die unabhängig von jeglichen Orientierungseffekten der Moleküle sind (Abbildung 4.12). Tatsächlich lässt sich an die Datenpunkte des entsprechenden Pump/Probe-Experiments an $[\text{H-BDSZ}]^{3-}$ -Multianionen mit sehr guter Übereinstimmung eine monoexponentielle

Fitfunktion anpassen. Dabei liegt die ermittelte Zeitkonstante von 18 ps wie erwartet sehr nahe an der zuvor als τ_2 bezeichneten Konstante aus Tabelle 4.1.

4.2.3. Diskussion des Tunnelmechanismus - Offene Fragen

Mit den Methoden der stationären und zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie gelang es in Messungen an Bisdisulizol-Tri- und Tetraanionen, die Photophysik von elektronisch angeregten Multianionen zu studieren. Besondere Aufmerksamkeit galt dabei einem einzigartigen Relaxationsprozess der mehrfach geladenen Systeme: Tunnelemission von Elektronen aus angeregten elektronischen Zuständen. Durch gezielte Modifikation der dreifach geladenen Ionen in einer Reihe von [M-BDSZ]³⁻-Spezies konnte mit Unterstützung von quantenchemischen Rechnungen der Mechanismus des ESETD-Prozesses näher analysiert werden. Wichtige Beiträge zu dieser Thematik konnte in den letzten Jahren die Verlet-Gruppe mit Experimenten an Fluorescein-Dianionen^[28] und Dianionen des Laserfarbstoffs Pyrromethen 556^[29] beisteuern. Insbesondere wurde gezielt die Rolle der inneren Energie beim Tunnelprozess nach Photoanregung der Multianionen untersucht. Mittels Wellenlängen-durchstimmbarer Femtosekundenpulse konnte sowohl die Energetik als auch die Dynamik des ESETD-Vorgangs als Funktion der Anregungsenergie bestimmt werden.

Analog zu den eigenen Beobachtungen bei BDSZ-Multianionen wurde festgestellt, dass unabhängig von der Anregungsenergie das Tunnelsignal in den Photoelektronenspektren der Fluorescein- und Pyrromethen-Dianionen stets bei konstanter kinetischer Energie auftaucht. Des Weiteren erwies sich die Lebensdauer des angeregten Tunnelzustands als unabhängig von der Wellenlänge des Pump-Pulses. Fluorescein²⁻ emittiert Tunnelelektronen innerhalb einer kurzen Zeitskala von 1 ps, während für das Pyrromethen 556-Dianion, das hauptsächlich durch interne Konversion relaxiert, nur eine Abschätzung der Tunnellebensdauer von > 120 ps angegeben wird.

Aus ihren Experimenten schließen die Autoren auf ein Modell eines vollständig adiabatischen Tunnelprozesses, wie er in Abbildung 4.13 veranschaulicht ist.

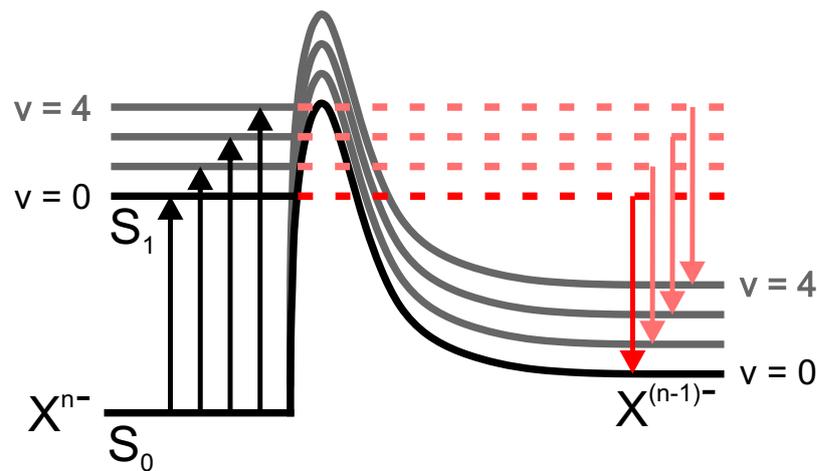


Abbildung 4.13.: Modell eines vollständig adiabatischen Tunnelprozesses, wie von Horke et al. vorgeschlagen^[28]

In diesem Schema enthalten sind im Wesentlichen drei Kernaussagen zum Mechanismus des ESETD-Prozesses, die auch mit Bezug auf die eigenen Ergebnisse an BDSZ-Multianionen diskutiert werden sollen:

1) Während der Tunnelemission von Elektronen muss die Schwingungsenergie erhalten bleiben, um die konstante kinetische Energie des Tunnelsignals zu erklären. Ein Tunnelprozess aus dem hoch schwingungsangeregten S_1 -Zustand der n -fach geladenen Spezies führt zu einem gleichermaßen schwingungsangeregten Endzustand im $(n-1)$ -fach geladenen Molekülion. Somit unterscheidet sich der Tunnelemissionsprozess grundlegend von der Elektronenablösung oberhalb der RCB. Übergangintensitäten bei der direkten Ionisation sind von Franck-Condon-Faktoren bestimmt, weshalb der Schwingungsanfangs- und endzustand stark voneinander abweichen können. Es handelt sich beim quasi instantan ablaufenden Photodetachment um einen senkrechten Übergang zwischen den Potentialhyperflächen der involvierten Spezies. ESETD entspricht in dem von Horke et al. gezeichneten Bild hingegen einem diagonalen Übergang unter vollständigem Erhalt der ursprünglichen Schwingungsanregung^[28].

2) Die Höhe der inneren Coulombbarriere muss als Funktion der Schwingungsenergie des Moleküls mitwachsen. Aus Sicht der erreichten Endzustände bleibt die äußere Barriere dadurch konstant. Wäre dies nicht der Fall, könnten Übergänge in schwingungsangeregte Endzustände oberhalb der Barrierenspitze existieren, die Photoelektronen beliebig kleiner kinetischer Energien freisetzen. Tatsächlich wird in den Photoelektronenspektren jedoch immer eine untere Grenze der auftretenden kinetischen Energien beobachtet, ab der das Spektrum durch die Coulombbarriere abgeschnitten ist.

3) Die Form der Coulombbarriere bleibt erhalten und ist unabhängig von der inneren Energie des Multianions in Schwingungsfreiheitsgraden, da die Wechselwirkung mit der RCB rein elektrostatischer Natur ist. Somit kann erklärt werden, dass die Lebensdauer des Tunnelzustands in Fluorescein²⁻ nicht von der Photonenenergie des Anregungspulses abhängt.

Werden elektronisch angeregte Endzustände erreicht, könnten allerdings Abweichungen in den Barrieren resultieren.

Diese Aussage steht in Kontrast zur eigenen Interpretation, dass die Tunnel-Lebensdauern der [M-BDSZ]³⁻-Spezies direkt mit der Schwingungsanregung im S₁-Zustand skalieren. Der scheinbar klare Widerspruch lässt sich auflösen, wenn man die Verteilung der inneren Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade des Multianions mit berücksichtigt. Um einen Einfluss auf die Dauer der Tunnelemission zu nehmen, müssen entsprechende Schwingungsmoden des Multianions besetzt werden, die in Folge struktureller Veränderungen die Form der Barriere in günstiger Art und Weise verzerren. Diese Moden sind aber nicht zwingend identisch mit den Franck-Condon-aktiven Moden, die bei der Photoanregung populiert werden. Somit könnte eine Schwingungsenergieumverteilung notwendig sein, um eine Auswirkung der inneren Energie auf die Tunnel-Lebensdauern zu sehen. Da der Tunnelprozess im Fluorescein-Dianion sehr schnell innerhalb 1 ps abläuft, liegt die Annahme nahe, dass IVR-Prozesse auf dieser Zeitskala noch nicht abgeschlossen sind. BDSZ-Multianionen verbleiben dagegen deutlich länger im angeregten Zustand, sodass Energieumverteilung vor dem Tunneln möglich ist.

Tatsächlich berichten Verlet et al. in ihrer Interpretation der Experimenten an Pyrromethen 556-Dianionen von einem Emissionsmechanismus, in dem IVR eine zentrale Rolle spielt^[114]. Der Tunnelzustand dieses Multianions ist mit $\tau > 120$ ps äußerst langlebig und steht dabei zudem in Konkurrenz mit innerer Konversion. Bei Messungen mit einem gepulsten ns-Laser wurde ein Mechanismus aufgedeckt, in dem ein Großteil der photoangeregten Multianionen nicht direkt aus dem S₁ tunnelemittiert, sondern strahlungslos in den Grundzustand zurückkehrt. Währenddessen wird die Energie mittels IVR statistisch auf die verschiedenen Schwingungsfreiheitsgrade verteilt. Daraufhin erfolgt innerhalb der Pulsdauer des Lasers eine erneute Absorption eines Photons - ein Kreislauf der sich mehrere Male wiederholen kann. Letztlich resultieren enorm „schwingungsheiße“ Multianionen, die bereits vor der S₀-S₁-Anregung mehrere Elektronenvolt an innerer Energie aufweisen. An diesem Punkt ist das Modell des adiabatischen Tunnelprozesses nicht länger gültig, denn die Autoren beobachten, dass Schwingungsmoden populiert werden, aus denen direktes Detachment oberhalb der Tunnelbarriere stattfindet. Die Barrierenhöhe skaliert nun also nicht mehr mit der inneren Energie der Multianionen mit, wie zuvor für

den Fall der Fluorescein-Dianionen angenommen.

Letztlich kann man unter Berücksichtigung der veröffentlichten Resultate der Verlet-Gruppe und der eigenen Ergebnisse zu folgendem Bild gelangen: Um den Einfluss der inneren Energie auf die Dauer der Tunnelemission zu verstehen, sollte man zwischen zwei Arten von Schwingungsmoden des Multianions differenzieren:

Zum einen existieren Schwingungen, die die Geometrie der Coulombbarriere entlang der Koordinate des Elektronentunnelns in günstiger Art und Weise verändern und somit die Tunnel-Lebensdauer verringern.

Zum anderen gibt es Schwingungsmoden, die als passiv betrachtet werden können, da sie keinen entscheidenden Einfluss auf die zu durchtunnelnde RCB ausüben.

Welche und wie viele Moden des Moleküls zu den aktiven Schwingungen gezählt werden können, ist dabei von der Struktur des betrachteten Multianions abhängig. Darüber hinaus ist nicht gesagt, dass die aktiven Moden identisch mit den Franck-Condon-aktiven Schwingungen sind. In diesem Fall muss erst eine Schwingungsenergieumverteilung über IVR ablaufen, bevor die innere Energie auch auf solche Moden verteilt wird, die die Tunnelbarriere beeinflussen. In diesem Rahmen lassen sich sowohl die beobachteten Tunnelphänomene von Fluorescein und Pyrromethen 556 als auch der BDSZ-Multianionen erklären.

In den kommenden Kapiteln soll der Mechanismus der Tunnelemission aus angeregten elektronischen Zuständen über photoelektronenspektroskopischen Messungen anderer Multianionen weiter untersucht werden. Dabei wird die Validität der bis hierhin aufgestellten Gesetzmäßigkeiten des ESETD-Prozesses überprüft und auch zusätzlichen, bisher unbeantworteten Fragestellungen nachgegangen:

Gibt es Tunnelemission auch aus anderen angeregten Zuständen als dem S_1 ? Denkbar wäre beispielsweise eine Emission aus höher liegenden Singulett-Zuständen unter Verletzung der Kasha-Regel^[115,116] oder ESETD aus langlebigen Triplett-Zuständen nach Intersystem Crossing (siehe Kapitel 6).

Was passiert nach Photoanregung der Multianionen von strukturell zu BDSZ ähnlichen organischen Farbstoffen, die aber in Lösung nur schwache Fluoreszenz zeigen (siehe Kapitel 5)?

5. Der Diazofarbstoff Evans Blau

Nachdem im vorangegangenen Kapitel 4 gezeigt wurde, wie die Photophysik von isolierten Multianionen über systematischen Austausch der koordinierten Gegenkationen erfolgreich "von außen" beeinflusst wird, soll nun der Effekt von Änderungen am Molekülgerüst selbst untersucht werden. Das hierzu ausgesuchte Evans Blau-Molekül weist grundlegende strukturelle Ähnlichkeiten zu BDSZ auf: Es besitzt eine prolate Form, die an beiden Enden von Sulfonsäuregruppen terminiert ist. Dadurch sind bis zu vierfach negativ geladene Multianionen generierbar, bei einer mit dem BDSZ-System vergleichbaren Ladungsverteilung. Über das gesamte organische Gerüst erstrecken sich konjugierte π -Systeme, wobei Evans Blau wie BDSZ aus zwei symmetrischen Molekülhälften aufgebaut ist.

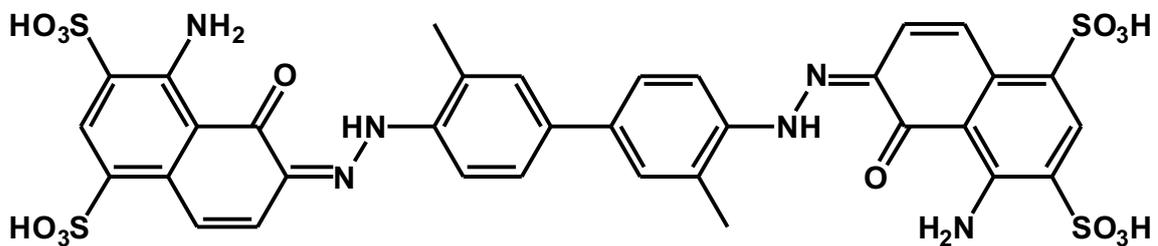


Abbildung 5.1.: Strukturformel von Evans Blau

Als bedeutendste Unterschiede zwischen den organischen Chromophoren in Bezug auf ihre Eigenschaften als isolierte Multianionen lassen sich zwei Faktoren identifizieren:

1) Der Abstand zwischen den entlang der langen Molekülachse gegenüberliegenden Sulfonatgruppen erhöht sich von BDSZ zu Evans Blau von ca. 15 Å auf 25 Å. Durch die damit einhergehende größere Entfernung zwischen den lokalisierten Überschussladungen im Multianion sind direkte Auswirkungen auf die Höhe der repulsiven Coulombbarriere zu erwarten. Eine Elektronenemission aus dem Molekülzentrum heraus, wie sie für BDSZ beobachtet wurde, wird im Fall von Evans Blau über eine deutlich niedrigere RCB ablaufen.

2) Evans Blau als Diazofarbstoff enthält zwei Azo-Gruppen mit benachbarter ortho-ständiger Hydroxy-Gruppe. In solchen ortho-Hydroxy-Azo-Verbindungen liegt ein Gleichgewicht zwischen der Enol-Azo-Form und der tautomeren Keto-Hydrason-Form vor, in

der das Molekül in Abb. 5.1 dargestellt wird. Die Photophysik von Verbindungen mit dieser funktionellen Einheit nach elektronischer Anregung wird häufig durch effiziente strahlungslose Rückkehr in den Grundzustand dominiert^[117,118]. Aus entsprechenden Relaxationsprozessen kann eine Vielfalt von strukturellen Änderungen resultieren, welche über die bekannte cis-trans-Isomerie von klassischen Azoverbindungen hinausgeht. Beobachtet wurde, wie nach elektronischer Anregung wellenlängenabhängig vier verschiedene Konformere aus einem einzigen Start-Azo-Isomer gebildet werden^[119,120]. Im Vergleich zu isolierten BDSZ-Multianionen, die fast ausschließlich durch Elektronentunnelemission relaxieren, sind im Fall von Evans Blau also konkurrierende nicht-emissive Relaxationskanäle zu erwarten.

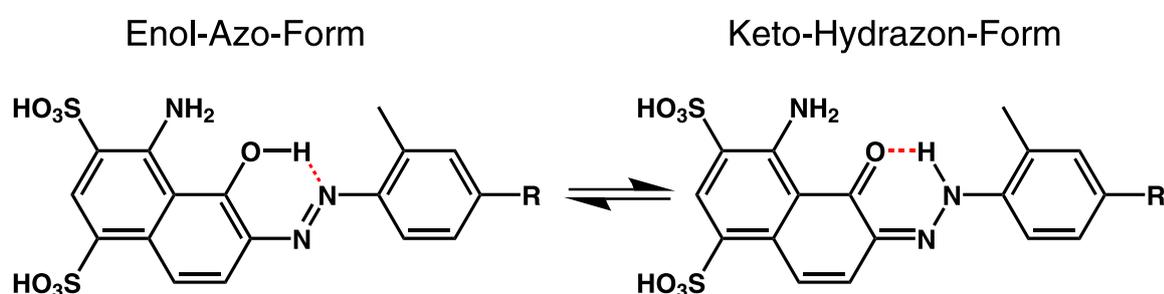


Abbildung 5.2.: Tautomere Formen von Evans Blau

Weite Anwendung findet Evans Blau, das nach dem amerikanischen Chemiker und Professor für Anatomie Herbert McLean Evans (1882 - 1971) benannt ist, als Fluoreszenzmarker in biologischen Systemen. Die hohe Affinität des Farbstoffs an Plasmaproteine wie Albumine zu binden^[121] findet Verwendung bei der Bestimmung des Blutplasmavolumens und ermöglicht in vivo Studien zur Intaktheit von Zellen^[122]. In den Neurowissenschaften werden Erkrankungen des zentralen Nervensystems wie z.B. multiple Sklerose oder Alzheimer in Zusammenhang mit der Durchlässigkeit der Blut-Hirn-Schranke untersucht^[123,124]. Liegt eine Beschädigung der Schranke vor, kann der Evans Blau-Albumin-Komplex in das Nervengewebe eindringen und über seine Absorption oder Fluoreszenz nachgewiesen werden.

Zur Charakterisierung der Photophysik von Evans Blau in Lösung wurden wie in Abbildung 5.3 gezeigt Absorptions-, Fluoreszenz-, sowie Fluoreszenz-Anregungsspektren in 1 mM H₂O/MeOH (1:4) gemessen. Man erhält für die tiefblaue Lösung ein Absorptionsmaximum im sichtbaren Bereich bei 614 nm inklusive einer Schulter bei ca. 580 nm neben weiteren Banden im UV-Bereich. In der Literatur wird das Auftreten der Schulter mit dem zeitgleichen Vorliegen beider tautomerer Formen erklärt, wobei das Hauptsignal

dem Hydrazon-Tautomer zugeordnet ist^[125]. Während für einige andere zum Teil strukturell eng verwandte ortho-Hydroxy-Azo-Farbstoffe das relative Vorliegen der Tautomere spektroskopisch (NMR, IR, Röntgenstrukturanalyse) untersucht wurde^[119,126-129], fehlen solche Messungen jedoch für das Evans Blau-Molekül. Die Gleichgewichtslage ist dabei stark abhängig von der Struktur des Moleküls selbst, wird aber auch von Umgebungseinflüssen wie Lösungsmittel, pH-Wert oder der Temperatur bestimmt. Zur Gruppe der fast ausschließlich in Hydrazon-Form vorliegenden Farbstoffe gehört Chicagoblau 6B, welches sich von Evans Blau nur durch das Ersetzen der beiden Methylgruppen an der zentralen Biphenyl-Einheit mit Methoxygruppen unterscheidet. Dies lässt zumindest einen dominanten Anteil der Keto-Hydrazon-Form im Fall von Evans Blau vermuten.

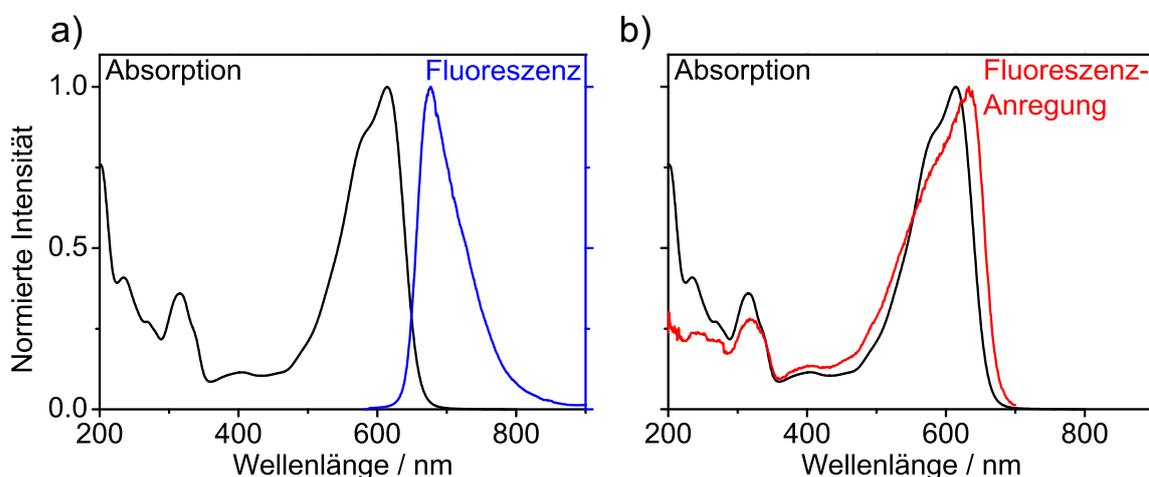


Abbildung 5.3.: Absorptionsspektrum und a) Fluoreszenzspektrum sowie b) Fluoreszenz-Anregungsspektrum von Evans Blau in Lösung (1 mM H₂O/MeOH (1:4)). Die Maxima aller Spektren sind auf 1 normiert.

Im Fluoreszenzspektrum ist lediglich eine einzelne Bande bei 676 nm zu beobachten, was als Indiz dafür angesehen wird, dass nur eine Spezies für die Lumineszenz verantwortlich ist. Experimente an anderen ortho-Hydroxy-Azo-Verbindungen mittels transienter Absorption und zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie weisen die beobachtete Fluoreszenz ausschließlich dem Hydrazon-Tautomer zu^[130,131].

Interessanterweise liegt das Maximum der Fluoreszenz-Anregung um 20 nm rotverschoben zum Absorptionsmaximum. Eine mögliche Erklärung liefert wiederum eine Studie zum strukturell und auch in der Photophysik sehr ähnlichen Chicagoblau 6B: Für die hier eingesetzten Konzentrationen im mM-Bereich liegt dieser Diazofarbstoff in H₂O hauptsächlich in multimeren Einheiten vor^[132], welche eine Bande in der niederenergetischen Absorptionsflanke des Monomer-Spektrums aufweisen. In der Literatur wird zudem neben

Fluoreszenzspektren, die mit der hier gezeigten Messung übereinstimmen^[122] von einem Fluoreszenzmaximum bei 640 nm in stark verdünnter Lösung ($c \sim \mu\text{M}$) berichtet^[125]. Die dabei gemessene Quantenausbeute der Fluoreszenz von 10^{-3} ist überraschend gering angesichts der Verwendung des Moleküls als Fluoreszenzmarker. Zeitaufgelöste Studien anderer ortho-Hydroxy-Azo-Farbstoffe zeigen allerdings, dass die Lebensdauern elektronisch angeregter Zustände im Komplex mit Proteinen oder Polymeren von einigen Pikosekunden in monomerer Form zu >100 ps deutlich anwachsen^[117,118]. Zusammenfassend ergeben die Informationen aus kondensierter Phase ein Bild, in dem photoangeregte Monomere schnell und strahlungslos in den elektronischen Grundzustand zurückkehren, während die strukturell weniger flexiblen gebundenen Spezies langsamer relaxieren und potentiell auch fluoreszieren. Die komplizierte Superposition verschiedener tautomerer, konformerer und multimerer Spezies erschwert die Spektroskopie von Evans Blau oder ortho-Hydroxy-Azo-Verbindungen in Lösung enorm und erlaubt oft kaum präzise Aussagen zu treffen. Gasphasen-Messungen an isolierten Ionen bekannter Zusammensetzung bieten hier wertvolle Möglichkeiten zur Untersuchung solcher Systeme. Im Folgenden wird mit stationärer und zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie, sowie mit hochauflösender Massenspektrometrie im Zusammenhang mit quantenchemischen Rechnungen die Struktur und Photophysik von mehrfach negativ geladenen Evans Blau-Multianionen studiert.

Zu Beginn der Studie von Evans Blau-Multianionen gibt ein mit der LTQ Orbitrap (siehe Kapitel 3.2) aufgenommenes hochaufgelöstes Massenspektrum (Abb. 5.4) einen Überblick über die in Gasphase isolierbaren ionischen Spezies. Standardmäßig wurde in allen Experimenten eine 1 mM Lösung in $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ im Verhältnis 1:4 zur Elektrospray-Ionisation verwendet. Evans Blau ist kommerziell erhältlich und wurde von Sigma Aldrich mit einer spezifizierten Reinheit von $\geq 75\%$ als Tetranatriumsalz erworben. Als einzig relevante Verunreinigung konnte eine Monoazo-Verbindung, die an einem der beiden zentralen Phenylringe mutmaßlich als Nebenprodukt der Synthese H-terminiert ist, mit einem Anteil von $< 5\%$ an der Gesamtionenzahl festgestellt werden. Die Hauptsignale entsprechen den bis zu vierfach geladenen Multianionen, je nach Ladungszustand mit Protonen und/oder Natrium-Kationen als Gegenionen. Tatsächlich werden auch die in Lösung vermuteten multimeren Einheiten beobachtet: Im Massenbereich von 457 m/z ist exemplarisch das Auftreten von $\text{Na}_4[\text{EB}]_2^{4-}$ vergrößert dargestellt. Da bei geradzahligen Stöchiometrien und Ladungen die Dimere exakt das selbe Verhältnis m/z wie die Monomere aufweisen, überlagern sich die beiden Massenspektren. Über die Isotopenverteilung ist jedoch eine klare Identifikation der Dimere möglich, da sich der Abstand zwischen den einzelnen Signalen umgekehrt proportional zur Ladung der Ionen verhält. Im Spektrum mit einem

roten Pfeil markiert sind die sichtbaren 2., 4. und 6. Isotopensignale des $\text{Na}_4[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimers. Weitere Multimere treten im Massenbereich von m/z : 450 - 700 auf, darunter dreifach negativ geladene Dimere mit fünf Gegenkationen und auch fünffach geladene Trimere mit entsprechend sieben Gegenionen.

Als geeignetster Kandidat für photoelektronenspektroskopische Experimente wurde nun das $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ -Trianion ausgewählt, welches offensichtlich den größten Anteil unter den ESI-gesprühten Ionen ausmacht. Zuvor soll jedoch mit massenspektrometrischen Methoden die offene Frage nach der vorliegenden tautomeren Form von Evans Blau adressiert werden.

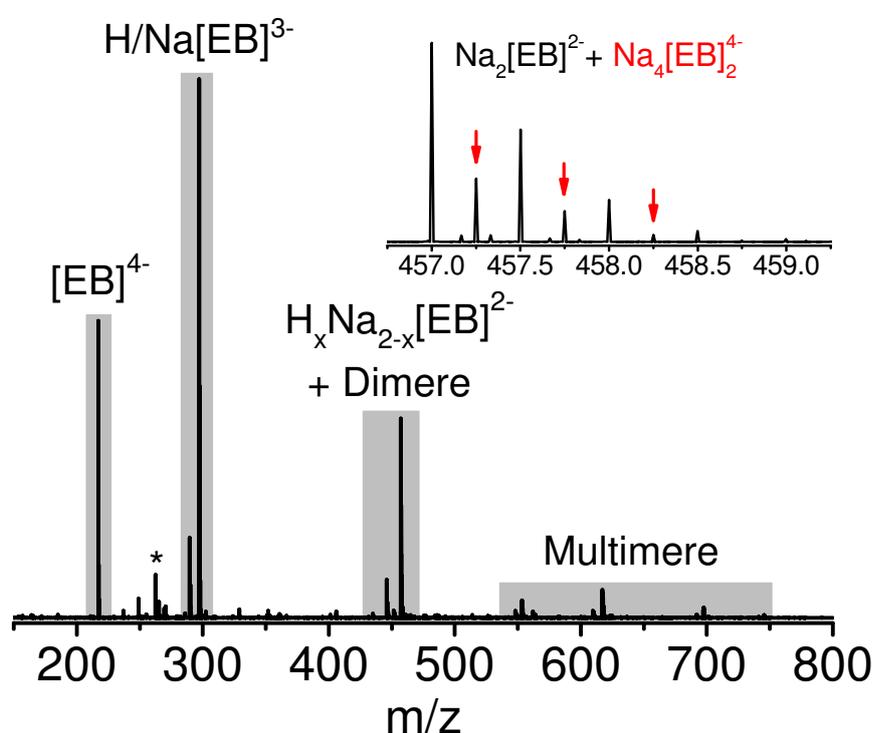


Abbildung 5.4.: LTQ Orbitrap-Massenspektrum von Evans Blau aus 1mM $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (1:4). Vergrößert dargestellt: Beobachtung von $\text{Na}_4[\text{EB}]_2^{4-}$ Dimeren. Reine Dimer-Signale im Bereich der sich überlagernden Monomer- und Dimer-Spezies sind mit einem roten Pfeil gekennzeichnet. Detaillierte Auflistung der detektierten Ionen siehe Anhang A.3.3. (*) markiert eine Monoazo-Verunreinigung.

5.1. Untersuchung des Evans Blau-Trianiens $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$

5.1.1. Massenspektrometrie von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$

Eine wichtige Methode, um Strukturaufklärung in der Gasphase zu betreiben, ist die Fragmentation der Analytionen durch kollisionsinduzierte Dissoziation (engl. CID - Collision Induced Dissociation). Durch Stöße mit einem Puffergas wird die innere Energie der Ionen erhöht, bis das schwingungsheiße Molekül an seiner schwächsten Bindung bricht und man die resultierenden Fragment-Ionen detektiert. Im verwendeten Orbitrap-Massenspektrometer erfolgt dabei, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, zunächst die Isolation des sogenannten Mutterions, welches anschließend beschleunigt und mit Helium zu Kollisionen gebracht wird.

Aus der Literatur bekannt ist, dass CID-Studien an Aryl- und Alkyl-Azo-Verbindungen in einem Bruch der N-C-Bindung an einer Seite der Azo-Gruppe mit spontan folgendem N_2 -Verlust resultieren, sodass zwei Fragmentradikale entstehen^[133,134]. Darüber hinaus ist in zwei Fällen auch die Fragmentation von ortho-Hydroxy-Azo-Verbindungen dokumentiert, die äquivalent zu den reinen Azo-Spezies unter N_2 -Abspaltung an der Azo-Bindung brechen^[135,136]. Das dominante Auftreten des Azo-Tautomers in Gasphase konnte somit ermittelt werden. Überträgt man den selben Ansatz nun auf das $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ -Trianion, so sind die in Abbildung 5.5 gezeigten Fragmentationsmuster plausibel. Verläuft der Fragmentationskanal für die Hydrazone-Form wie vorgeschlagen unter symmetrischem Bruch der N-N-Bindung ohne N_2 -Verlust, so sollte eine eindeutige Zuordnung der vorliegenden tautomeren Form für Evans Blau möglich sein.

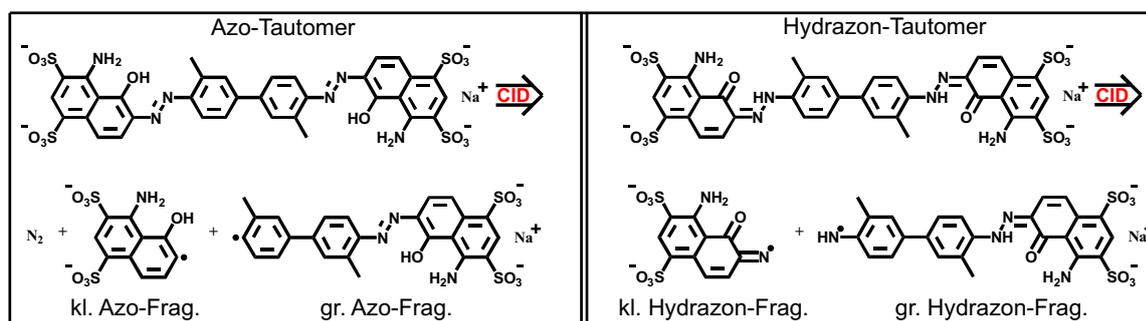


Abbildung 5.5.: Charakteristische CID-Fragmentationskanäle vom *links*: Enol-Azo-Tautomer *rechts*: Keto-Hydrazone-Tautomer des Evans Blau-Moleküls.

Die durchgeführten CID-Messungen (Abb. 5.6) zeigen in der Tat ausschließlich Fragmentationen unter Bildung der dem Hydrazon-Tautomer zuzuordnenden Fragmente.

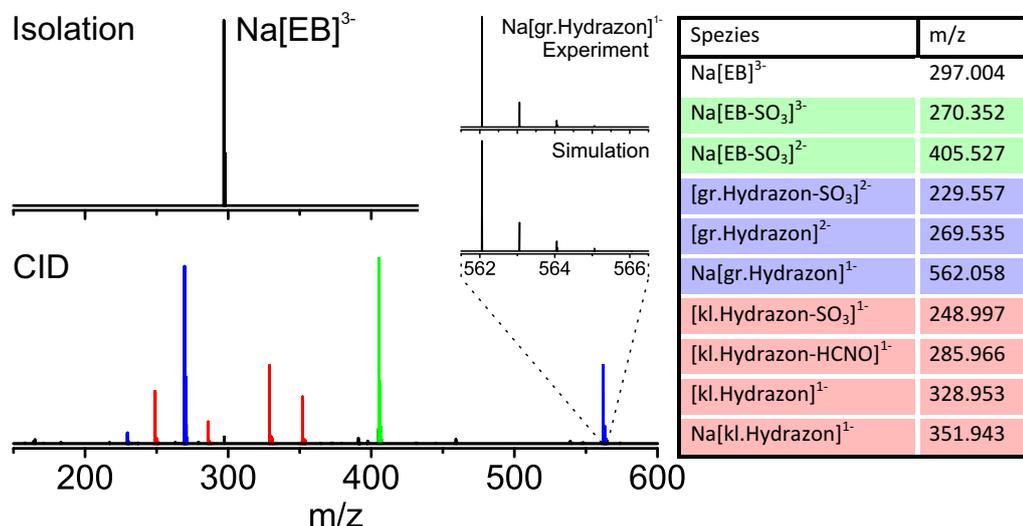


Abbildung 5.6.: Kollisionsinduzierter Zerfall von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$. Tabellarisch gelistet sind alle detektierten Fragmente mit einer Intensität von $\geq 3\%$ relativ zum Hauptfragment. Das $\text{Na}[\text{EB-SO}_3]^{3-}$ -Fragment wird vom $[\text{gr.Hydrazon}]^{2-}$ -Fragment überlagert.

Da der Bindungsbruch bezogen auf das gesamte Molekül nicht zentralsymmetrisch abläuft, entsteht zwangsläufig ein größeres (blau markiert, abgekürzt als gr.Hydrazon) und das komplementäre kleinere Fragment (rot markiert, abgekürzt als kl.Hydrazon). Zudem muss der Bruch zunächst zu einem zweifach geladenen und einem einfach geladenen Fragment, an dem das Na^+ -Kation verbleibt, führen. Eine Analyse der integralen Intensitäten ergibt, dass in $> 70\%$ der Fragmente das Na^+ -Kation am größeren Hydrazon-Bruchstück lokalisiert ist, was dem Signal bei m/z : 562.058 entspricht¹. Die N-N-Bindung auf der zweifach geladenen Seite des Mutterions ohne stabilisierendem Gegenkation ist folglich eindeutig schwächer. Für die kleinen Hydrazon-Fragmente sind also vornehmlich $[\text{kl.Hydrazon}]^{2-}$ -Dianionen ohne Na^+ zu erwarten. Auf den ersten Blick überraschend werden jedoch restlos einfach geladene Bruchstücke beobachtet. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass zwei negative Überschussladungen in den kleinen Hydrazon-Fragmenten wesentlich schlechter zu stabilisieren sein dürften als im Mutterion. Direkt nach ihrer Bildung fragmentieren diese fragilen Dianionen unter Elektronenverlust zu den drei detektierten Spezies von

¹Die integrierte Signalintensität von $\text{Na}[\text{gr.Hydrazon}]^{1-}$ ist tatsächlich größer als die Summe der anderen beiden Hydrazon-Fragmente bei m/z : 229.557 und m/z : 269.535. Zu beachten ist die größere Halbwertsbreite der Signale zu höheren m/z , sowie die Korrektur für die Nachweisintensitäten der Ionen auf Grund des unterschiedlichen Ladungszustands.

m/z: 248.997, 285.966 und 328.953 weiter. Summiert man nun die Intensitäten und vergleicht mit dem entsprechenden Natrium-Addukt $\text{Na}[\text{kl.Hydrazon}]^1-$, erhält man das zu den großen Hydrazon-Fragmenten komplementäre Resultat von > 70% Gegenion-freien Spezies.

Ein zum Auseinanderbrechen des Moleküls konkurrierender Zerfallskanal ist die Abspaltung einer neutralen oder geladenen SO_3 -Gruppe. Die in Abbildung 5.7 dargestellte Auftragung der integrierten Signalintensitäten gegen die eingesetzte Kollisionsenergie zeigt, dass beide Fragmentationskanäle nahezu gleiche Aktivierungsenergien aufweisen. Zur Auswertung wurde die Gesamtionenzahl auf 1 normiert. Bei hohen Kollisionsenergien ist somit die Summe aus großen Hydrazon-Fragmenten und SO_3 -Verlust-Fragmenten identisch mit der zu Beginn isolierten Anzahl Mutterionen. Auffällig ist, dass die Intensität der kleinen Hydrazon-Fragmente unter der der komplementären großen Bruchstücke liegt. Denkbar ist, dass ein Anteil der primär gebildeten instabilen $[\text{kl.Hydrazon}]^{2-}$ -Dianionen beim Zerfall während des Transports vom Kollisionsquadrupol in die Orbitrap verloren geht.

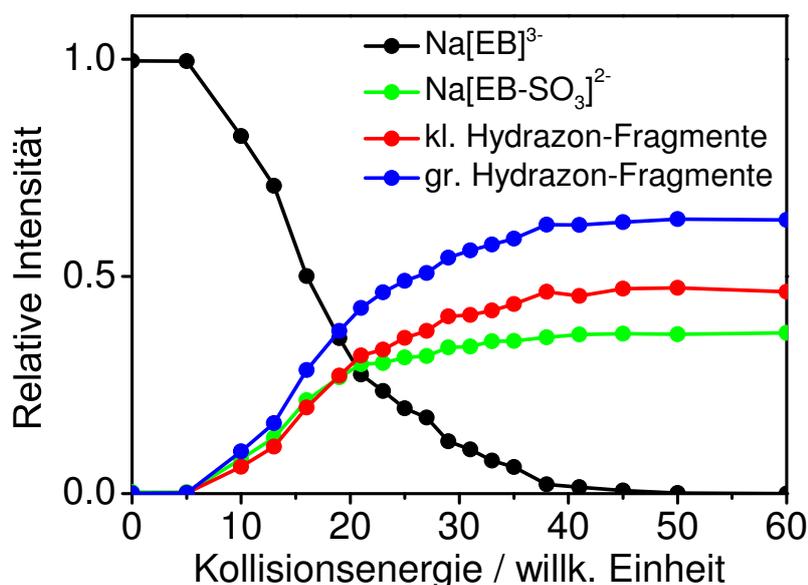


Abbildung 5.7.: CID-Fragmentationskurven von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$. Für die einzelnen Fragmentkanäle wurden die in Abb. 5.6 gelisteten Fragment-Ionen berücksichtigt.

Auch vom eindeutig identifizierten Keto-Hydrazon-Tautomer existieren jedoch weitere konformere Formen, welche sich durch Drehung um die N-C-Bindung an beiden Seiten der Hydrazon-Gruppe generieren lassen. Diese Spezies können massenspektrometrisch nicht unterschieden werden. Daher wurde ergänzend zur experimentellen Charakterisie-

rung mittels quantenchemischer Methoden nach der energetisch günstigsten Struktur von Evans Blau gesucht. Für die DFT-Rechnungen auf BP86/def-SV(P)-Niveau^[59,60,137] kam das Turbomole Programmpaket^[51] zum Einsatz. Die Berechnungen wurden an der an sämtlichen Sulfonatgruppen protonierten neutralen Form des Moleküls durchgeführt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit zeigt Abbildung 5.8 nur eine Hälfte der Geometrie-optimierten Strukturen.

In Übereinstimmung mit dem Experiment wird die Keto-Hydrazon-Form als günstigste Struktur vorhergesagt. Rechnungen mit dem Enol-Azo-Tautomer als Startstruktur resultierten stets in einem Protonentransfer hin zum Hydrazon (für eine Auflistung sämtlicher gerechneter Strukturen siehe Anhang A.3.1). Lediglich in Variante C, in der ein solcher Transfer aus Geometrie Gründen nicht möglich ist, blieb die Azo-Form bestehen.

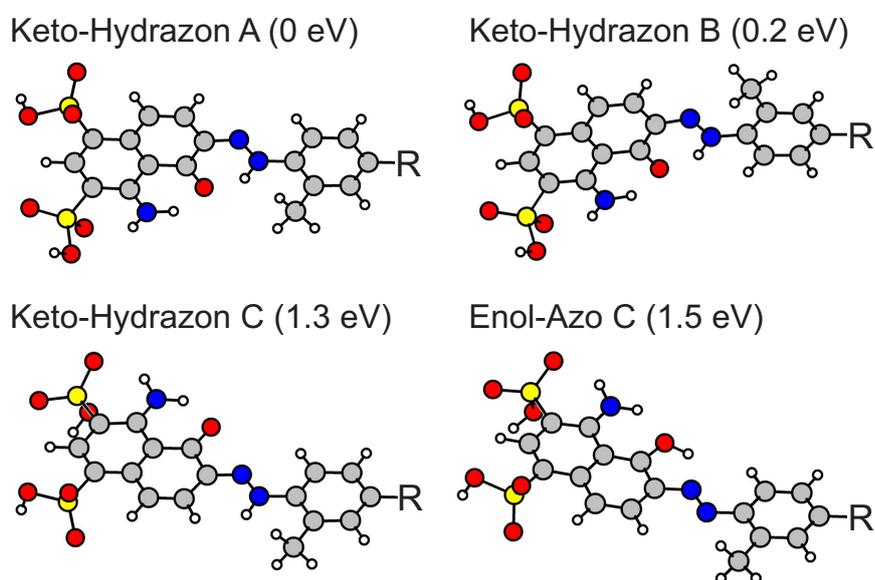


Abbildung 5.8.: DFT (BP86/def-SV(P))-optimierte Strukturen verschiedener Evans Blau-Konformere. Der Rest R ist identisch mit der gezeigten Molekülhälfte. Farbschema: weiß-H; grau-C; blau-N; rot-O; gelb-S.

Unter den untersuchten Konformeren A, B und C des Hydrazon-Tautomers werden dabei die Varianten A und B favorisiert, in denen die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke von der Hydrazon- zur Keto-Gruppe erfolgt. Auch bedingt durch die Ausbildung dieser Sechsring-Struktur ist die Geometrie beider Hälften des Moleküls in Übereinstimmung zu älteren theoretischen Arbeiten^[138,139] weitestgehend planar. Allerdings sind die Molekülhälften um einen berechneten Torsionswinkel von 31° in der mittigen Biphenyleinheit zueinander verdreht. Im Vergleich dazu liegt der mittels Elektronenbeugung in der Gasphase experimentell bestimmte Literaturwert für reines Biphenyl bei 44.4° ^[140].

Angesichts der ebenfalls ermittelten niedrigen Barriere von 6.5 kJ/mol für eine Rotation um die zentrale Bindung ist auch für Evans Blau stets vom Vorliegen beider rotamerer Formen auszugehen. Im Rahmen der hier durchgeführten quantenchemischen Rechnungen sind beide Strukturen quasi isoenergetisch (siehe Anhang A.3.1). Allen weiteren Berechnungen zu geladenen Evans Blau-Spezies und Dimeren (Kapitel 5.2.2) wurde die Keto-Hydrazon A Struktur zu Grund gelegt.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Evans Blau in der Gasphase ausschließlich in seiner tautomeren Hydrazon-Form vorliegt. Die einseitige Stabilisierung durch Na^+ im $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ führt zu zwei Molekülhälften mit nicht-identischer Ladungsdichte, was sich im kollisionsinduzierten Dissoziationsverhalten widerspiegelt. Nachfolgend sollen nun die elektronischen Eigenschaften des isolierten Multianions untersucht und mit den Beobachtungen für BDSZ-Multianionen verglichen werden.

5.1.2. Stationäre Photoelektronenspektroskopie von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$

Zur Messung von Photoelektronenspektren kamen wie schon bei den BDSZ-Multianionen die Fundamentale (775 nm), Frequenzverdoppelte (388 nm), sowie Frequenzverdreifachte (258 nm) des Ti:Saphir fs-Lasersystems zum Einsatz. Im Experiment bei einer Detachmentwellenlänge von 388 nm (3.2 eV) resultierte eine annähernd symmetrische Bande im Photoelektronenspektrum mit einem Maximum bei $E_{\text{kin}} = 2.1$ eV.

Überraschenderweise konnten auch mit der Fundamentalen in vergleichbarer Intensität Photoelektronen aus dem $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ -Trianion beobachtet werden. Elektronenablösung bei einer solch niedrigen Photonenenergie von 1.6 eV ist typischerweise nicht möglich, da entweder in neutralen oder einfach negativ geladenen Spezies die Bindungsenergien nicht überschritten werden oder aber bei Multianionen die repulsive Coulombbarriere den Elektronenverlust verhindert. Angesichts der Tatsache, dass das Photoelektronenspektrum bei 775 nm quasi identisch mit dem zuvor für die exakt doppelte Photonenenergie erhaltenen Spektrum bei 388 nm ist, muss von einem 2-Photonen-Übergang ausgegangen werden. Eine entsprechende Messung der Leistungsabhängigkeit des 775 nm Photoionisationsprozesses lässt sich hervorragend mit Funktion (5.1) beschreiben, die für einen 2-Photonen-Prozess hergeleitet wurde (siehe Anhang A.3.2).

$$I(E_{\text{Puls}}) = A(1 - (1 + B \cdot E_{\text{Puls}}) \cdot \exp\{-B \cdot E_{\text{Puls}}\}) \quad (5.1)$$

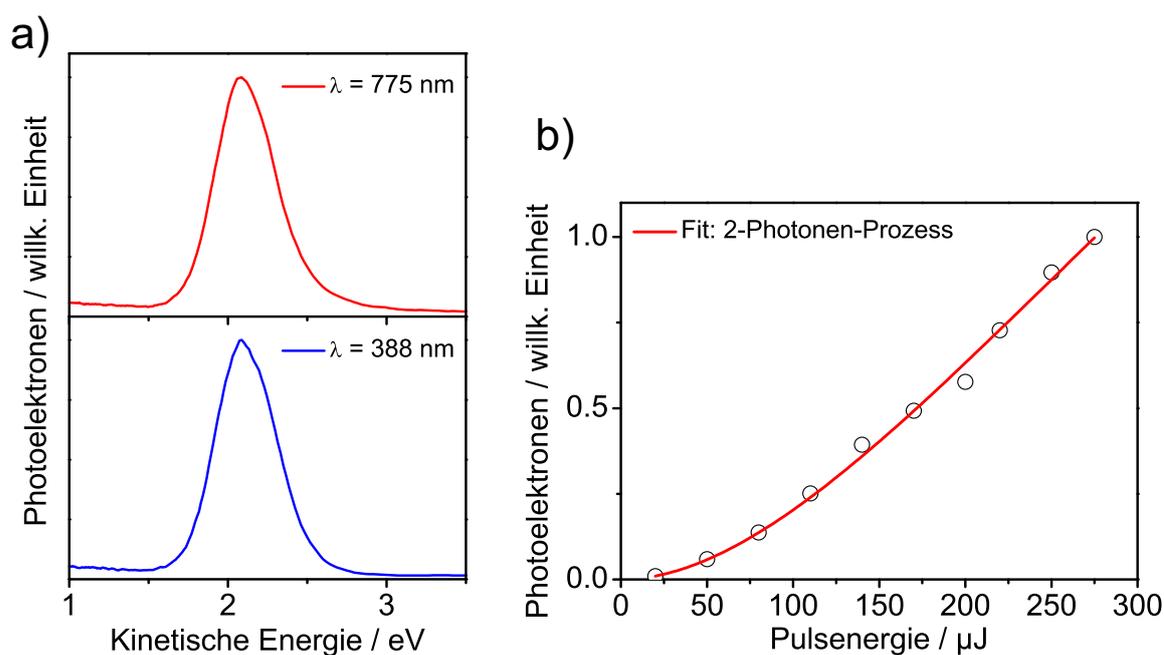


Abbildung 5.9.: a) Photoelektronenspektren von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ bei 775 nm und 388 nm aufgetragen gegen E_{kin} . b) Leistungsabhängigkeit des 775 nm Photoionisationsprozesses: Datenpunkte gemessen mit einem auf $\varnothing = 1 \text{ mm}$ fokussierten Laserstrahl; Fitfunktion für 2-Photonen-Prozess nach Gleichung 5.1.

Parameter A und B sind proportional zur Anzahl der spektroskopierten Ionen bzw. dem Wechselwirkungsquerschnitt, der für die Absorption des 1. und 2. Photons näherungsweise als gleich angenommen wird. Zur Messung der Leistungsabhängigkeit wurde der 775 nm Laserpuls auf einen Durchmesser von ca. 1 mm fokussiert, um einen breiteren Bereich an Intensitäten abdecken zu können. Das in Abbildung 5.9 a) gezeigte Spektrum entstand allerdings unter nicht-fokussierten „Standard-Bedingungen“ bei einer Laserintensität von 10^9 W/cm^2 für 388 nm und 775 nm. Es soll abschließend betont werden, dass unter denselben Bedingungen bei anderen Spezies, wie beispielsweise BDSZ-Multianionen, keinerlei Mehrphotonenprozesse beobachtet wurden.

Damit mögliche Tunnelprozesse identifiziert, sowie die RCB-Höhe und die adiabatische Bindungsenergie bestimmt werden können, sind Experimente bei weiteren, kürzeren Wellenlängen notwendig. Wie in Abbildung 5.10 in der schwarzen Kurve dargestellt, zeigt die Struktur des bei 258 nm (4.8 eV) gemessenen Photoelektronenspektrums von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ mindestens zwei Maxima. Trägt man das Spektrum nun gegen die zugehörige Bindungsenergie auf, kann man aus der abfallenden linken Flanke eine adiabatische Bindungsenergie von $0.6 \pm 0.1 \text{ eV}$ abschätzen. Anders als im Fall der BDSZ-Multianionen lassen sich die bei

verschiedenen Wellenlängen gemessenen Spektren von Evans Blau hier in akzeptabler Weise in Deckung bringen. Aus der ansteigenden Flanke des 388 nm Spektrums wird ein gleicher Wert für die ADE konstruiert, auch die Signalmaxima liegen mit $E_{\text{Bind}, 388 \text{ nm}} = 1.1 \text{ eV}$ und $E_{\text{Bind}, 258 \text{ nm}} = 1.2 \text{ eV}$ an ähnlichen Positionen. Beides spricht für eine klassische direkte Elektronenablösung, die der einsteinschen Gleichung $E_{\text{Bind}} = h\nu - E_{\text{kin}}$ folgt und gegen verzögerte Tunnelemission. Eine Abschätzung der Höhe der repulsiven Coulombbarriere erfolgt an jener Stelle, an der die Spektren zu niedrigen kinetischen Energien hin abgeschnitten sind und gibt einen Wert von $\text{RCB} = 1.7 \pm 0.1 \text{ eV}$.

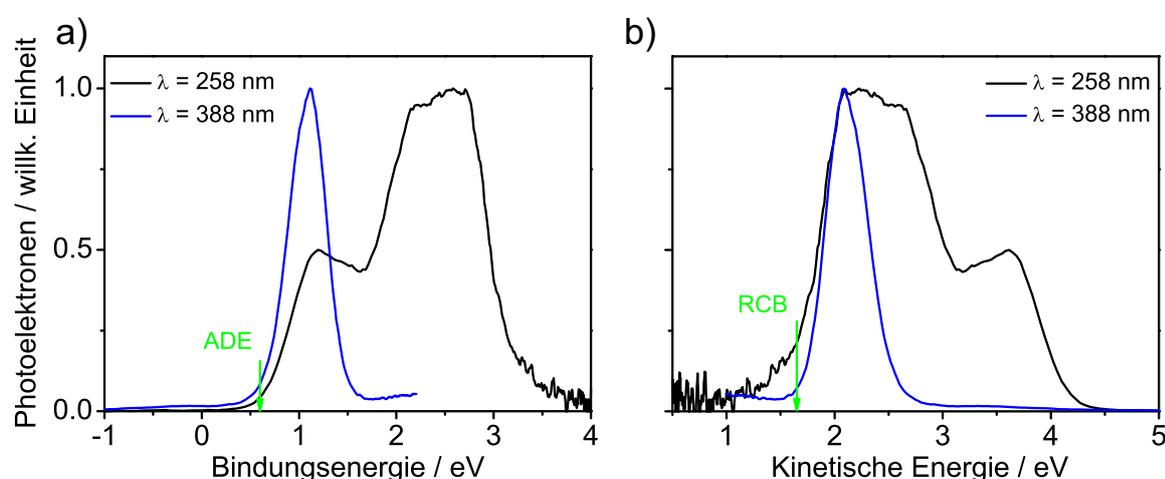


Abbildung 5.10.: Photoelektronenspektren von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ bei 258 nm und 388 nm aufgetragen gegen a) E_{Bind} sowie b) E_{kin} .

Schema 5.11 veranschaulicht die aus der stationären Photoelektronenspektroskopie gewonnenen Informationen zu $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ und zeigt zum Vergleich die Situation in $\text{M}[\text{BDSZ}]^{3-}$ -Trianionen. Während die Bindungsenergie des dritten Überschusselektrons in beiden Molekülen eng beieinander liegt, ist ein wesentlicher Unterschied in der Höhe der repulsiven Coulombbarriere festzustellen. Von 2.5 eV in BDSZ sinkt sie um etwa 30 % auf 1.7 eV im Evans Blau-Trianion, bedingt durch die gestiegene Länge des Moleküls. Damit verknüpft sind unmittelbare Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des Multianions. Führt die 388 nm Anregung bei BDSZ zur Population eines Zustands direkt unterhalb der RCB mit nachfolgender effizienter Tunnelemission, ist die Barrierenhöhe bei gleicher Anregungsenergie für Evans Blau bereits deutlich überschritten.

Auf Grund der Beobachtung direkter Elektronenablösung oberhalb der RCB bleibt unklar, ob überhaupt eine resonante elektronische Anregung des Evans Blau-Trianions stattfindet oder aber eine Kopplung an ungebundene Kontinuums-Zustände vorliegt. Dieser Frage soll

im nächsten Abschnitt mittels zeitaufgelöster Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie mit 388 nm und 775 nm Pulsen nachgegangen werden.

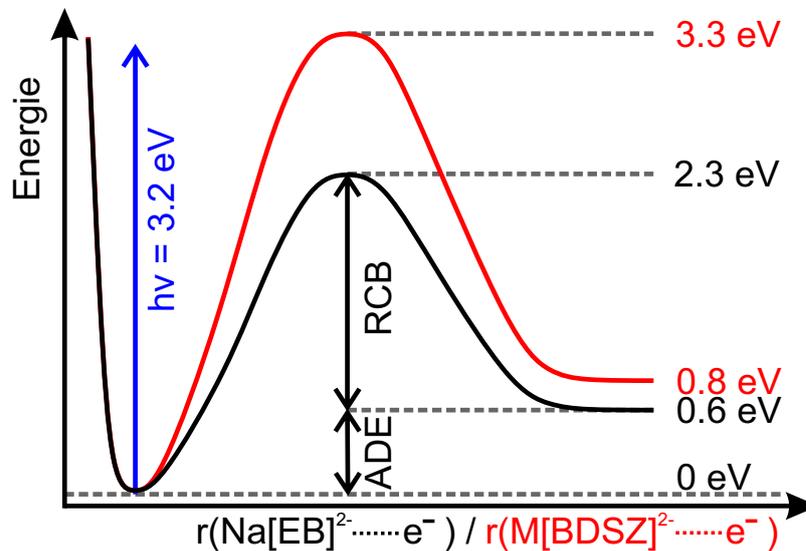


Abbildung 5.11.: Vergleichende Darstellung der Resultate aus stationärer Photoelektronenspektroskopie von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ und $\text{M}[\text{BDSZ}]^{3-}$.

5.1.3. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$

Tatsächlich resultierten aus 388/775 nm Pump/Probe-Experimenten auch für Evans Blau-Trianiomen transiente Photoelektronenbanden, die angeregten elektronischen Zuständen zuzuordnen sind. Vor einer Diskussion der zugehörigen Spektren soll jedoch auf einige Komplikationen bei der Durchführung und Interpretation der zeitaufgelösten Messungen hingewiesen werden. Die transienten Signale treten in einem Bereich von $E_{\text{kin}} = 2 - 4$ eV auf und überlappen somit mit den deutlich intensiveren 1-Farben-Signalen. Da beide eingesetzte Wellenlängen hierzu einen Beitrag leisten, müssen diese separat gemessen und von den Pump/Probe-Spektren zu einem Differenzspektrum subtrahiert werden, um die reinen zeitabhängigen Spektren zu isolieren (siehe Abb. 5.12). Zum einen geht damit eine Verdreifachung der Messzeit einher, zum anderen resultiert für die transienten Signale im Bereich der vormaligen Überlagerung ein stärkeres Rauschen. Aus diesem Grund sollen im Weiteren die nicht Jacobi-transformierten Differenzspektren analysiert werden, wie sie in Abbildung 5.13 dargestellt sind ².

Auffällig ist zunächst, dass sowohl durch 388 nm wie auch durch 775 nm Pulse eine

²Die Jacobi-Transformation würde das aus der Differenzbildung stammende Rauschen zu niedrigen kinetischen Energien stark überhöhen und die Darstellbarkeit der Messdaten beeinträchtigen.

elektronische Anregung des Moleküls erfolgt, die dann mit dem jeweils anderen Puls abgefragt werden kann. Beide Pulsfolgen, 388/775 nm sowie 775/388 nm, generieren also transiente Signale. Als Konvention wird die Verzögerung des 775 nm Pulses, der dann als Probe-Wellenlänge agiert, mit positiven Verzögerungszeiten angegeben.

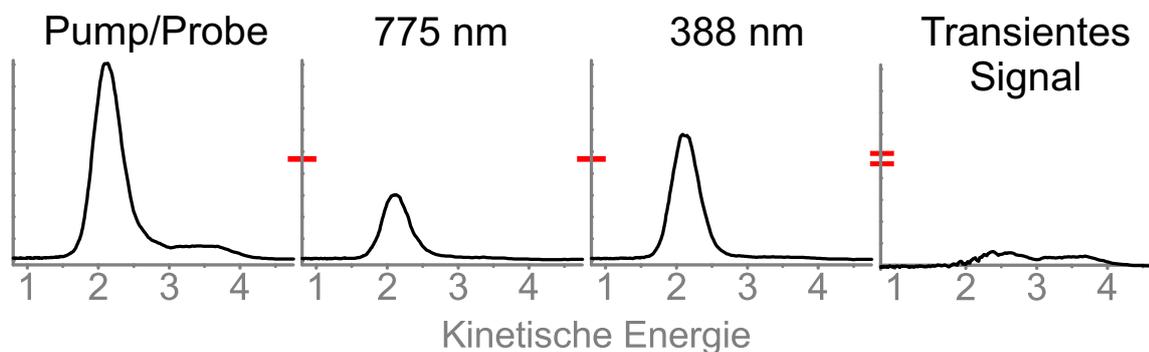


Abbildung 5.12.: Bildung der Differenzspektren zur Darstellung des transienten Signals.
 $E_{\text{Puls}}(388 \text{ nm}): 20 \mu\text{J}$; $E_{\text{Puls}}(775 \text{ nm}): 90 \mu\text{J}$

In den Spektren farbig gekennzeichnet sind vier charakteristische Signale, aus denen im Folgenden das in Abbildung 5.15 gezeigte Schema der ablaufenden Relaxationsprozesse hergeleitet wird. Der erste Schritt muss die Population eines angeregten Zustands mit der Laserpulsenergie von 3.2 eV (bzw. $2 \times 1.6 \text{ eV}$) sein. Auf Grund seiner Lage oberhalb der repulsiven Coulombbarriere wird direkte Elektronenemission beobachtet, wie im vorherigen Abschnitt berichtet. Allerdings treten keinerlei transiente 2-Farben-Signale auf, die diesem Zustand zuzuordnen wären. Solche Signale wären bei kinetischen Energien von 5 eV, wenn mit 388 nm geprobt wird, und bei ca. 3.7 eV für 775 nm Probe-Pulse zu erwarten gewesen. Alle auftretenden Banden können nur von einem energetisch tiefer liegenden Zustand resultieren. Offensichtlich kann trotz des repulsiven Charakters des primär angeregten Zustands ein ultraschneller Relaxationsprozess in Konkurrenz zum direkten Detachment erfolgen. Diese Erkenntnis deckt sich mit den in Kapitel 4 gemachten Beobachtungen zur Relaxation aus höher angeregten Zuständen in BDSZ-Multianionen. Zur Identifikation der energetischen Lage des verzögert populierte zweiten Zustands sollen zuerst die positiven Verzögerungszeiten betrachtet werden. Hier tritt ein einziges Signal bei $E_{\text{kin}} = 2.2 \text{ eV}$ auf, was fast identisch mit der kinetischen Energie der direkt aus dem höher liegenden Zustand abgelösten Elektronen ist. Es kann also mit einem Probe-Puls aus dem tiefer liegenden Niveau heraus eine erneute Anregung in den ungebundenen Zustand oberhalb der RCB erfolgen, was die Gesamtausbeute des Detachmentprozesses aus diesem Zustand steigert. Folglich muss der Abstand zwischen den beiden Zuständen

im Bereich der Energie eines 775 nm Photons und das gesuchte untere Niveau bei etwa 1.6 eV liegen. Mit dieser Zuordnung kann außerdem die ungewöhnlich hohe Intensität der 1-Farben-2-Photonen Photoionisation bei 775 nm erklärt werden. Die Absorption beider 775 nm Photonen verläuft nach dem Prinzip einer resonanzverstärkten 1+1 Multiphotonenabsorption (engl. REMPI - Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) über zwei reale elektronisch angeregte Zustände des Moleküls.

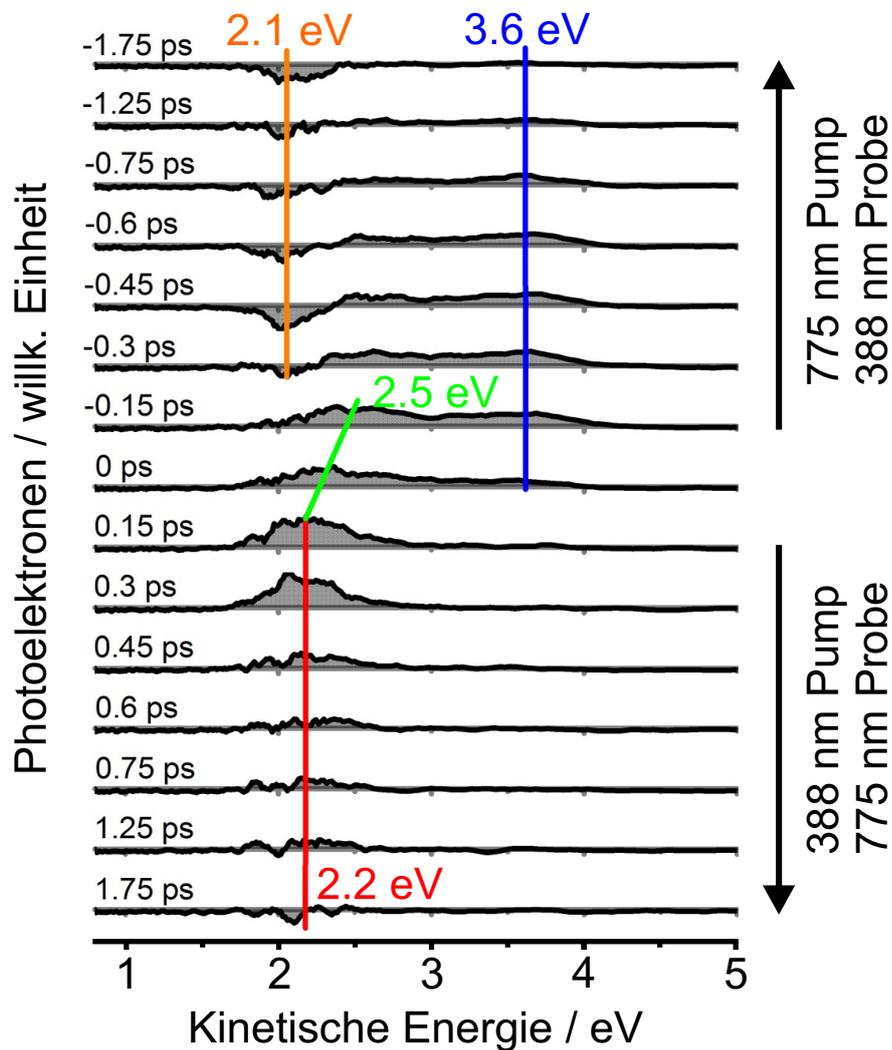


Abbildung 5.13.: Transiente 388/775 nm Pump/Probe-Differenzphotoelektronenspektren von $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ zu angegebenen Verzögerungszeiten. Positive Verzögerungszeiten zeigen an, dass der 775 nm Puls verzögert wird und als Probe-Puls agiert. $E_{\text{Puls}}(388 \text{ nm})$: $20 \mu\text{J}$; $E_{\text{Puls}}(775 \text{ nm})$: $90 \mu\text{J}$. Pump/Probe-Polarisation: parallel. Aus Gründen der Darstellbarkeit sind die abgebildeten Spektren nicht Jacobi-transformiert.

Betrachtet man nun Verzögerungszeiten nahe des zeitlichen Nullpunkts, beobachtet man eine Verschiebung des 775 nm Probe-Signals von zu Beginn ca. 2.5 eV zu den eben diskutierten 2.2 eV. Da die gesamte innere Energie der Multianionen während des primären Relaxationsprozesses erhalten bleiben muss, resultiert ein erhebliches Maß an Schwingungsanregung im tieferen Zustand. Bei der Probe-induzierten Rückkehr in das höher elektronisch angeregte Niveau äußert sich dies in emittierten Elektronen einer größeren kinetischen Energie von besagten 2.5 eV. Im Verlauf von etwa 300 fs findet anschließend eine intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie (IVR) statt, die spektral über die um ca. 0.3 eV sinkenden kinetischen Energie der Photoelektronen hin zu $E_{\text{kin}} = 2.2$ eV verfolgt werden kann.

Spektren, in denen die Frequenzverdoppelte des Ti:Sa-Lasers von 388 nm als Probe-Puls agiert, zeigen eine breite Bande an Photoelektronen mit einem Maximum bei 3.6 eV. Die Position dieses Signals passt energetisch sehr gut in das Bild einer Ionisation aus dem tieferen Zustand. Anders als in der 388/775 nm Pump/Probe-Abfolge wird hier jedoch keine Verschiebung des Signals bei kurzen Verzögerungszeiten beobachtet, das Detachment erfolgt also zu allen Zeitpunkten aus dem „schwingungskalten“ Zustand. „Schwingungsheiße“ Ionen, generiert durch Relaxation aus dem höheren elektronischen Zustand, bedingen im Fall des 775 nm Pump-Pulses die Population des höheren Niveaus in einem 2-Photonen-Prozess. Auch wenn dieser für $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ resonant abläuft, wird die Effizienz der 1-Photonen-Absorption deutlich überwiegen. Die abgefragte Besetzung des Niveaus bei 1.6 eV wird nun also zum Großteil direkt aus dem Grundzustand der Multianionen mit geringem Maß an Schwingungsanregung populierte.

Eine weitere Auffälligkeit in den 775/388 nm Pump/Probe-Spektren ist das Auftreten von negativen Intensitäten bei $E_{\text{kin}} = 2.1$ eV. Bei Bildung der Differenzspektren tritt also ein Bleichen des direkten Detachment-Signals auf. Zwei separate 1-Farben-Experimente bei 388 nm bzw. 775 nm setzen wie zu erwarten mehr direkt emittierte Elektronen frei, als es in einer Messung mit beiden Laserpulsen am gleichen Ionenpaket nacheinander möglich ist (sofern nicht wie zu positiven Verzögerungszeiten ein 2-Farben-Mechanismus existiert, der denselben Emissionsprozess „pumpt“).

Über die integrierten Intensitäten der transienten Signale des tieferen Energieniveaus kann dessen Lebensdauer bestimmt werden. Wie diskutiert ist die Besetzung des Zustands mit beiden Pump/Probe-Abfolgen verfolgbar. Durch die Anpassung einer monoexponentiellen Abklingfunktion an die entsprechenden Bereiche der Spektren erhält man zwei Lebensdauern von 580 ± 100 fs und 700 ± 100 fs, die innerhalb ihres Fehlers vergleichbar sind (Abb. 5.14).

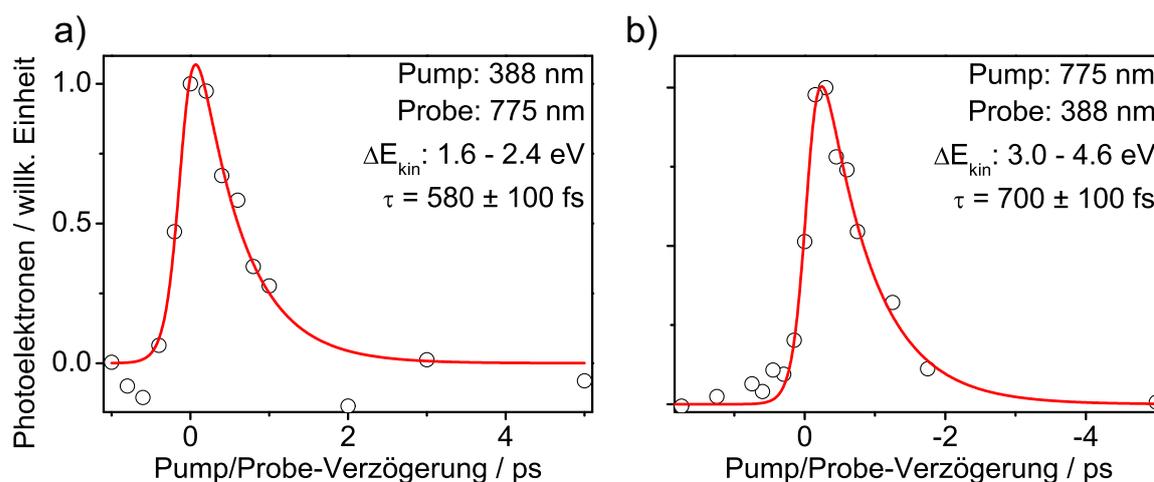


Abbildung 5.14.: Kinetische Auswertung der Transienten durch Anpassung einer monoexponentiellen Abklingfunktion an integrierte Bereiche ΔE_{kin} der Photoelektronenspektren: a) 388/775 nm Pump/Probe b) 775/388 nm Pump/Probe.

Im Verlaufe der photoelektronenspektroskopischen Untersuchung des $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ -Trianiens konnten Erkenntnisse über die Photophysik eines elektronisch angeregten mehrfach geladenen Anions erhalten werden, das sich von den zuvor spektroskopierten BDSZ-Multianionen in einigen wesentlichen Eigenschaften unterscheidet. Der mit 388 nm primär angeregte Zustand oberhalb der RCB ist, wie man auch anhand der Absorptionsspektren in Lösung Abb. 5.3 erkennen kann, nicht der niedrigste Singulett- sondern ein höher angeregter elektronischer Zustand. Trotz seines nicht-bindenden Charakters gibt es in Analogie zu den bei BDSZ-Multianionen gemachten Beobachtungen ultraschnelle Relaxationsprozesse in einen tiefer liegenden Zustand. Dessen Lage deutlich unterhalb der repulsiven Coulombbarriere verhindert einen möglichen Tunnelprozess, der zur Rückkehr in den elektronischen Grundzustand des Trianiens in $< 700 \text{ fs}$ konkurrenzfähig wäre. Auch die direkte resonante Anregung in diesen Zustand mit 775 nm ist möglich, obwohl in Lösung keine Absorptionsbande oberhalb 700 nm bekannt ist. Offenbar tritt in den mehrfach negativen geladenen Anionen eine Verschiebung der elektronisch angeregten Zustände relativ zum Grundzustand auf. Schon in den BDSZ-Multianionen zeigte sich, dass die ladungstragenden Gruppen über eine Charge-Transfer-Anregung unmittelbar im Anregungsprozess involviert sind. Im Fall der Evans Blau- und BDSZ-Multianionen kommt den Überschussladungen somit eine aktive Bedeutung in der Photophysik zu, die grundlegend von der für Phthalocyanin-^[27] oder Porphyrin-Multianionen^[43] beschriebenen "Zuschauerrolle" abweicht.

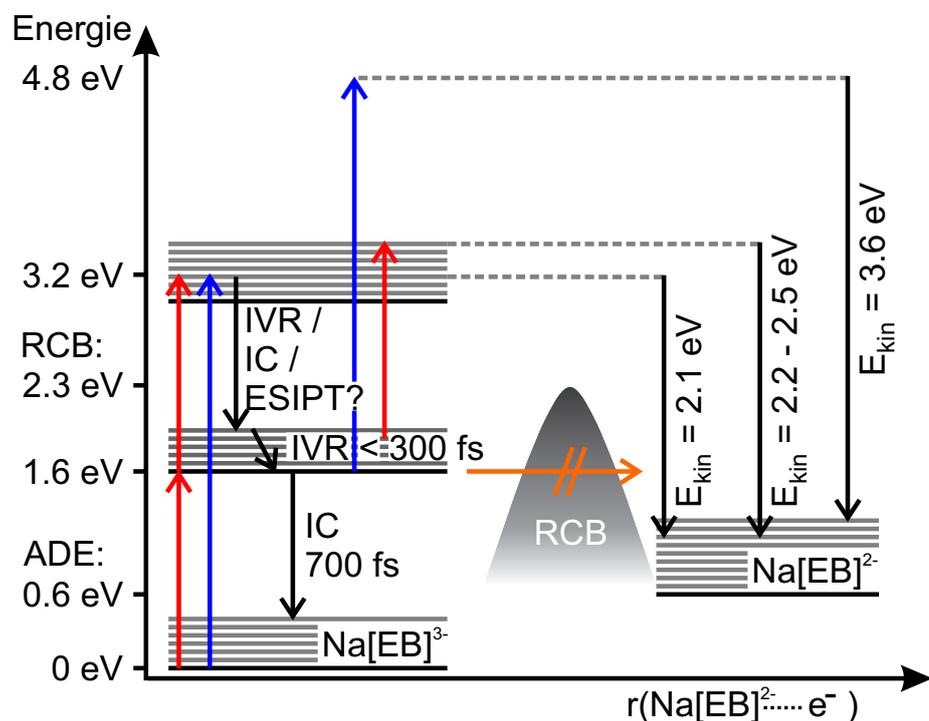


Abbildung 5.15.: Schematisches Energieniveaudiagramm und Relaxationsprozesse in photoangeregtem $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$. Eingezeichnet sind die Übergänge, die zu den in Abb. 5.13 beobachteten kinetischen Energien führen. Blaue Pfeile: 388 nm Puls; Rote Pfeile: 775 nm Puls.

Basierend auf Erkenntnissen aus der Literatur muss davon ausgegangen werden, dass strukturelle Umwandlungen eine wichtige Rolle in den Relaxationsprozessen des ortho-Hydroxy-Azo-Farbstoffs Evans Blau einnehmen. Zumeist wird für diese Verbindungsklasse ein intramolekularer Protonentransfer (engl. ESIPT - Excited State Intramolecular Proton Transfer) als Initialschritt in der Photodynamik postuliert^[118,141]. Die detaillierte Beschreibung der Photophysik einer ortho-Hydroxy-Azo-Verbindung liefert eine Untersuchung von Duarte et al. durch Matrixspektroskopie bei 15 K^[119] in Verbindung mit quantenchemischen CASPT2/CASSCF-Rechnungen von Cui et al.^[120,142]. Von Theorie-Seite her wird nach Photoanregung ein quasi barriereloser Übergang zwischen den Potentialhyperflächen von Azo- und Hydrason-Form berechnet. Für beide Tautomere existiert ein effizienter Relaxationspfad in den elektronischen Grundzustand über eine S_1/S_0 konische Überschneidung. Die resultierende Photoprodukt-Verteilung aus mehreren Konformeren deckt sich mit den experimentellen Beobachtungen der Matrix-Studie.

Als Indiz für eine solche strukturelle Veränderung der $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ -Trianionen kann der gemessene geringe Energieunterschied zwischen den direkt emittierten Elektronen von

$E_{\text{kin}} = 2.1$ eV und den mittels Probe-Puls ein zweites Mal in den emittierenden Zustand oberhalb der RCB gepumpten Elektronen von $E_{\text{kin}} = 2.2$ eV dienen. Von besonderem Interesse wäre es, hierzu die Photodynamik innerhalb der ersten 300 fs mit zeitlich kürzeren Pulsen zu untersuchen. Dabei sollte idealerweise die Probe-Wellenlänge derart gewählt werden, dass die Überlappung der transienten Signale mit den stationären Banden vermieden wird.

5.2. Untersuchung von Evans Blau-Dimeren

Das Auftreten multimerer Einheiten von Evans Blau Molekülen in der Gasphase und mutmaßlich auch in Lösung ist bei einem Blick auf strukturell eng verwandte Moleküle wenig überraschend. In seinem Aufbau weist Evans Blau alle grundsätzlichen Charakteristika einer Klasse von Farbstoffmolekülen auf, die zu den sogenannten lyotropen chromonischen Flüssigkristallen (engl. LCLC - Lyotropic Chromonic Liquid Crystal) gehören^[143,144]. Solche Substanzen besitzen im Grundgerüst ein ausgedehntes planares π -System oft länglich gestreckter Geometrie mit geladenen Gruppen in dessen Peripherie. Man erhält ein im Kern weitestgehend hydrophobes Molekül, das jedoch trotzdem in polaren Lösungsmitteln gut lösbar ist. Durch Aggregatbildung unter Maximierung der van der Waals-Wechselwirkung zwischen den delokalisierten π -Systemen der einzelnen Monomere kann eine energetisch günstige Anordnung erreicht werden. Zwischen den gestapelten Molekülen wird röntgenspektroskopisch ein Abstand von 3.4 Å gemessen, der äquivalent zum Schichtabstand in Graphit oder dem Abstand zwischen DNA-Basenpaaren ist^[144]. In Flüssigkristallphasen bildet sich darüber hinaus eine höhere Ordnung der bestehenden Molekülaggregate untereinander aus, woraus die typischen anisotropen optischen Eigenschaften solcher Systeme resultieren. Die aus organischen Farbstoffmolekülen aufgebauten LCLCs zeichnen sich zudem durch breite Absorptionsbanden im UV/VIS-Bereich bei einer hohen Sensitivität ihrer Eigenschaften auf ihre lokale Umgebung aus. Eine Vielfalt an diskutierten Anwendungen umfasst z.B. die Verwendung in 3D-Displays oder als Biosensoren^[143]. Beispiele für diese Klasse von Molekülen sind neben Azo-Farbstoffen (Benzopurpurin^[145]) auch ortho-Hydroxy-Azo-Farbstoffe (Gelborange S^[146], Direktblau 67^[147]) oder Porphyrinderivate.

Wie die Molekülstruktur mit der Fähigkeit eines Farbstoffs Flüssigkristalle zu bilden zusammenhängt ist weitestgehend ungeklärt. Eine entscheidende Rolle bei der Stabilität der Multimere spielt dabei die Elektrolytkonzentration in Lösung, wobei Salzzugabe eine stabilisierende Wirkung auf die Flüssigkristallphasen hat^[148]. In Folge der Stapelung der Monomere gelangen ebenfalls die endständigen negativ geladenen Gruppen der Moleküle in räumliche Nähe. Zur Bildung von Multimeren muss folglich der Energiegewinn durch Überlagerung der π -Systeme die Coulomb-Abstoßung zwischen den Molekülen übersteigen. Die elektrostatische Wechselwirkung mit positiv geladenen Gegenionen, deren Einfluss mittels Molekulardynamikstudien genauer untersucht wurde^[146], begünstigt somit die Aggregatbildung.

Wenngleich im Zusammenhang von Evans Blau nichts über die Bildung von Flüssigkristallen bekannt ist, eignen sich die massenspektrometrisch beobachteten Dimere, um

die interessante Konkurrenzsituation zwischen attraktiver Dispersions- und repulsiver Coulombwechselwirkung in der Gasphase zu studieren. Insbesondere um die Rolle der koordinierten Kationen nachzuvollziehen bieten Untersuchungen in einem Massenspektrometer einen idealen Zugang. Sämtliche bisher publizierte Gasphasen-Studien, in denen über Dispersionswechselwirkung gebundene Oligomere beschrieben wurden, handeln von ungeladenen Molekülen im Neutralstahl (z.B. Benzolderivate^[149,150] oder Nukleobasen^[151]). In Experimenten an mehrfach geladenen Tetrasulfonatophenyl-Porphyrin-Dimeren und -Trimeren konnten Schwarz et al. mit Hilfe von Ionenmobilitätsspektrometrie rein elektrostatisch gebundene oligomere Strukturen nachweisen^[43,55]. Dabei wurden auch hoch (bis sechsfach) geladene metastabile Dimere gefunden, deren Zerfall in die Monomere lediglich durch eine repulsive Coulombbarriere verhindert wird.

Die nachfolgenden Abschnitte widmen sich der Charakterisierung der in den Massenspektren (Abb. 5.4) nachgewiesenen multimeren Einheiten des Evans Blau Moleküls. Dabei sollen die Stabilität und Fragmentationsmuster einer Serie von vierfach geladenen Dimeren in Abhängigkeit der komplexierten Gegenkationen untersucht und mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen Strukturvorschläge gemacht werden.

5.2.1. Massenspektrometrie der Evans Blau-Dimere $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ ($x \leq 3$)

Einen Überblick über die analysierten dimeren Spezies gibt Abbildung 5.16. Es handelt sich um Komplexe des Typs $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ ($x \leq 3$), die aus jeweils zwei negativ geladenen Evans Blau-Ionen und insgesamt vier Kationen (H^+ , Na^+) aufgebaut sind. Unter Standard-Elektrospraybedingungen (1 mM $H_2O/MeOH$ (1:4)) werden unter Einsatz des Tetranatriumsalzes von Evans Blau vorwiegend Komplexe gebildet, die Natriumkationen enthalten. Die Position des $Na_4[EB]_2^{4-}$ -Dimers bei m/z : 457 überlappt dabei mit der monomeren $Na_2[EB]^{2-}$ -Spezies. Mit Hilfe simulierter Isotopenverteilungen kann der Anteil der Na_4 -Dimere auf etwa ein Drittel der Gesamtintensität bestimmt werden. In bedeutend niedrigerer Intensität tritt außerdem das mit 3 Na^+ und einem zusätzliche Proton zusammengesetzte $HNa_3[EB]_2^{4-}$ -Dimer bei m/z : 451.5 auf. Um weitere Dimere mit einem geringeren Natriumgehalt zu generieren, wurde die Analyselösung mit Essigsäure versetzt. Man erhält anschließend Signale von $H_2Na_2[EB]_2^{4-}$ sowie $H_3Na[EB]_2^{4-}$ bei m/z : 446 und m/z : 440.5 mit zwei bzw. drei protonierten Sulfonatgruppen. Bemerkenswerterweise werden unter keinen Bedingungen Dimere vorgefunden, die komplett ohne Natriumkationen aufgebaut sind. Im entsprechenden Bereich des Massenspektrums von m/z : 435 treten ausschließlich Signale des $H_2[EB]^{2-}$ -Monomers auf.

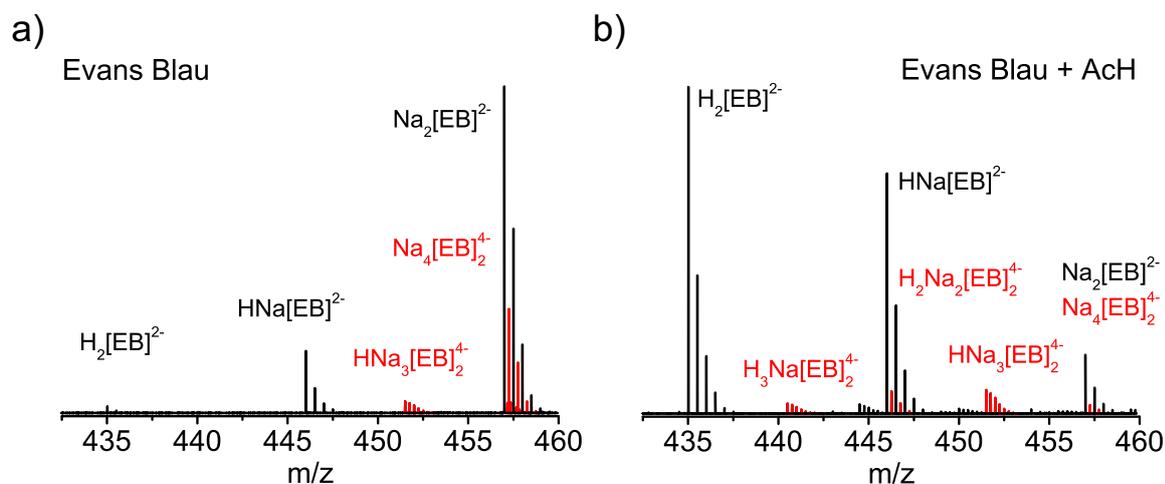


Abbildung 5.16.: LTQ Orbitrap-Massenspektren für den m/z -Bereich der Evans Blau-Dimere $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ ($x \leq 3$) aus a) 1 mM $H_2O/MeOH$ (1:4) und b) nach Ansäuern mit HAc.

Mit der gleichen Vorgehensweise wie zu Beginn der Kapitels im Fall des $Na[EB]^{3-}$ -Trianions wurden nun die vorhandenen Dimere jeweils einzeln isoliert und anschließend kollisionsinduziert fragmentiert. Abbildung 5.17 zeigt die resultierenden Fragmentationsmuster unter Kollisionsbedingungen, bei denen die Dimere nahezu komplett fragmentiert sind. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den vier untersuchten Zerfallsprozessen zu gewährleisten, erfolgte die Isolation des Mutterions stets unter derselben Isolationsbreite von m/z : 5 und CID bei gleichen Anregungszeiten von 30 ms. Farblich sind im Massenspektrum Dimer-Signale stets in schwarz gehalten, während Monomere rot markiert wurden. In den Fällen der Na_4 - und H_2Na_2 -Dimere wird bei der Isolation zwangsläufig die überlappende Monomerspezies mit isoliert. Das H_3Na -Dimer ist derart instabil, dass es bereits unter der geringen Energiezufuhr, welche zur Isolation nötig ist, fragmentiert. Daher existieren einige Fragmentensignale hier schon vor der eigentlichen Kollisionsaktivierung des Moleküls. Im Folgenden sollen die beobachteten Fragmentationskanäle der verschiedenen Evans Blau-Dimere beginnend mit der Na_4 -Spezies diskutiert werden:

$4Na^+$: Für $Na_4[EB]_2^{4-}$ gibt es keinen relevanten Fragmentationsprozess neben dem Zerfall in zwei $Na_2[EB]^{2-}$ -Monomere. Alle weiteren Signale im Fragmentenspektrum sind der Fragmentation der unvermeidbar parallel mit angeregten Na_2 -Monomere in Hydrazon-Fragmente zuzuordnen, wie sie bereits für $Na[EB]^{3-}$ gefunden wurden.

$1H^+$, $3Na^+$: Beginnend mit dem $HNa_3[EB]_2^{4-}$ -Dimer tritt ein zweiter, konkurrierender Fragmentationskanal auf: die Abspaltung von neutralem SO_3 unter Erhalt der dimeren Struktur. Aus dem Zerfall in die Monomere resultieren $HNa[EB]^{2-}$ sowie $Na_2[EB]^{2-}$. Letzte-

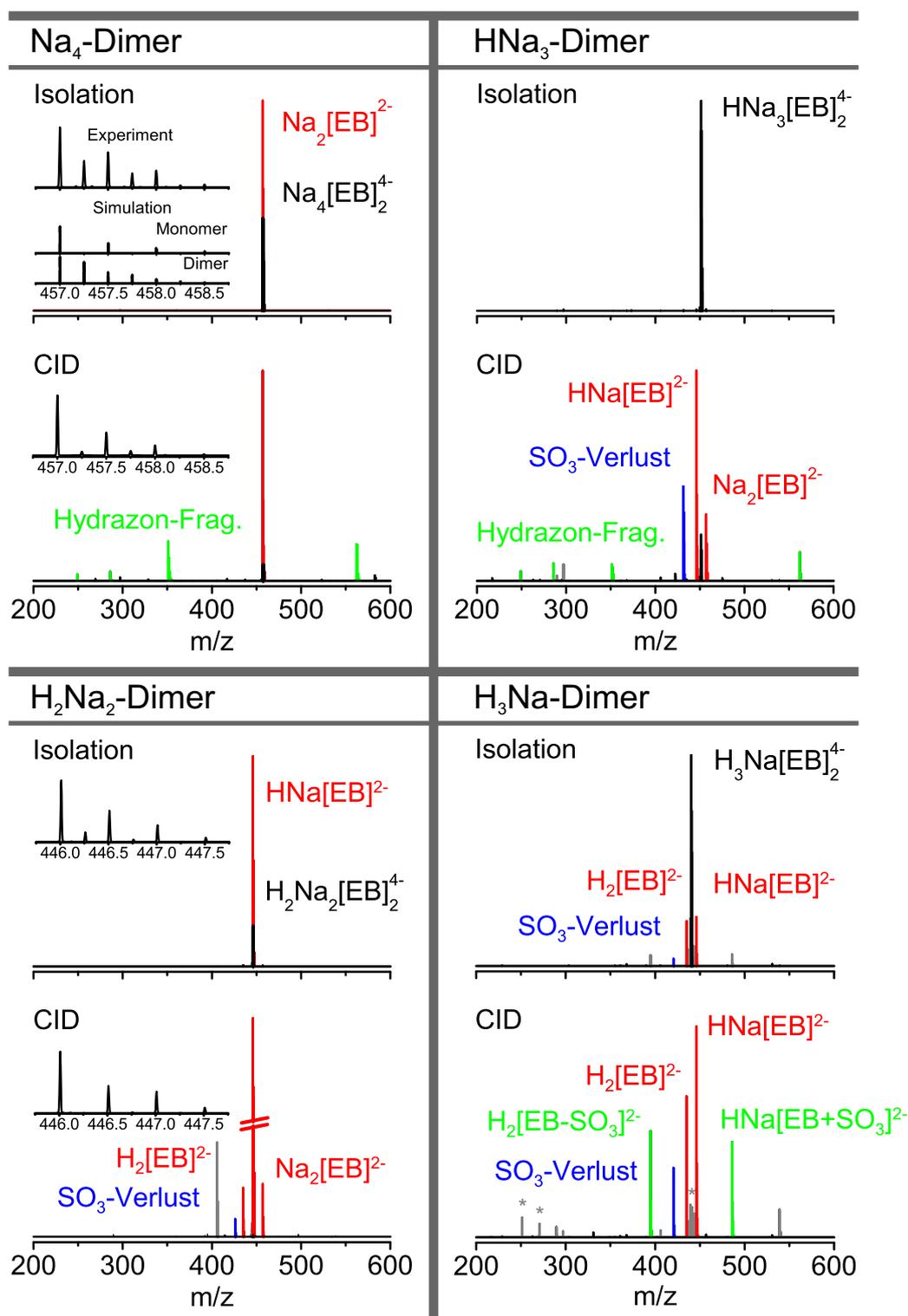


Abbildung 5.17.: Kollisionsinduzierter Zerfall der $\text{H}_x\text{Na}_{4-x}$ -Dimere ($x \leq 3$). Im Fall überlappender Monomer- und Dimer-Signale ist die Isotopenverteilung vergrößert dargestellt. Für das H_2Na_2 -Dimer ist das CID-Fragmentspektrum vergrößert. Farbschema: schwarz-Dimer; rot-Monomere; grau-weitere Fragmente (siehe Anhang A.3); (*) markiert nicht identifizierte Signale.

res fragmentiert weiter unter Bildung der Hydrazon-Bruchstücke. Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei nicht um eine unmittelbare Folgefragmentation handelt. Vielmehr liegen die monomeren Spezies mit einem Abstand von 5 m/z derart dicht am Dimersignal, dass sie innerhalb der Anregungszeit abermals zu Kollisionen mit dem Stoßgas Helium angeregt werden.

2H⁺, 2Na⁺: Es treten beim H₂Na₂[EB]₂⁴⁻-Dimer qualitativ die gleichen Zerfallsprozesse auf wie im vorherigen Fall. Für die Fragmentation in die Monomere ergeben sich nun jedoch zwei unterschiedliche Möglichkeiten die Kationen zu verteilen. Sowohl der Zerfall in zwei identische HNa[EB]²⁻-Einheiten wie auch der unsymmetrische Zerfall in je ein H₂[EB]²⁻- sowie ein Na₂[EB]²⁻-Monomer werden nachgewiesen. Das grau gefärbte relativ intensive Signal bei m/z: 406 ist ein SO₃-Verlust-Fragment des HNa[EB]²⁻-Monomers.

3H⁺, 1Na⁺: Neben den erwarteten Fragmentationskanälen in die Monomere bzw. unter SO₃-Verlust kann ein ausgesprochen ungewöhnlicher neuer Kanal beobachtet werden. Mit nicht zu vernachlässigender Intensität wird beim Auseinanderfallen des Dimers eine SO₃-Gruppe auf eines der beiden Monomere übertragen und verbleibt dort offensichtlich lange genug, um massenspektrometrisch nachgewiesen werden zu können (für den Vergleich mit simulierten Massenspektren siehe Anhang A.3.4).

Eine detaillierte Auflistung aller detektierten Fragmente befindet sich ebenfalls im Anhang.

Über die Integration aller auftretenden Fragmentkanäle in den Massenspektren der vier Dimere bei variierenden Kollisionsenergien kann direkt die Stabilität der unterschiedlichen Spezies miteinander verglichen werden. Mit Abstand die stabilste Struktur stellt dabei das 4 Natriumkationen enthaltende Na₄-Dimer dar. In Folge des Austauschs von Na⁺ gegen H⁺ verringert sich die Stabilität bis hin zum H₃Na-Dimer. Interessanterweise liegen die Zerfallskurven der HNa₃- und H₂Na₂-Dimere jedoch fast deckungsgleich. Eine Abweichung tritt zu höheren Kollisionsenergien auf, die mit dem Vorliegen zweier strukturell unterschiedlich aufgebauter Dimere der HNa₃-Spezies erklärt werden könnte. In Anbetracht dieser Resultate muss davon ausgegangen werden, dass den Gegenionen eine entscheidende Rolle im Aufbau der dimeren Einheiten zukommt und sich mit der Art der koordinierten Kationen potentiell auch die Geometrie der Komplexe verändert.

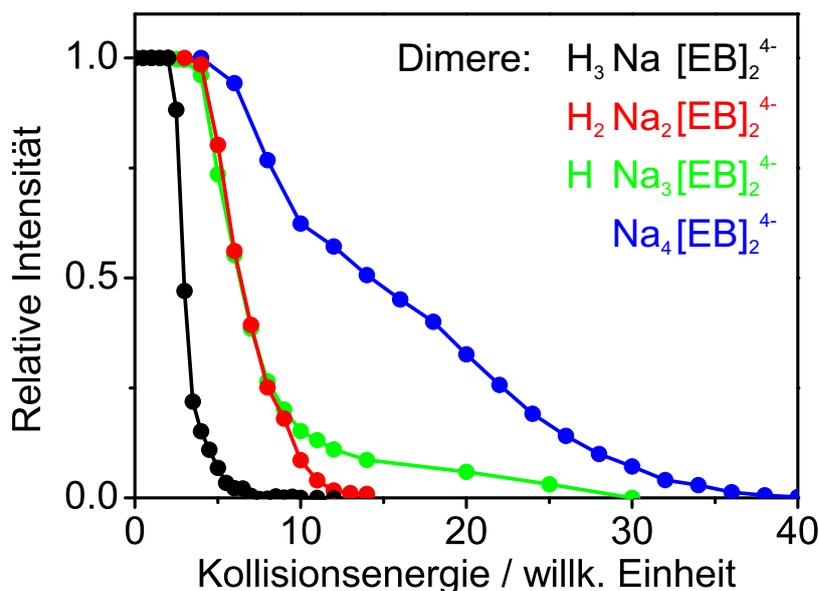


Abbildung 5.18.: CID-Fragmentationskurven der Evans Blau-Dimere. Die Zerfallskurven wurden unter identischen Isolationsbedingungen (Isolationsbreite: 5 m/z; Anregungsdauer: 30 ms) aufgenommen.

Unter starker Vereinfachung des Moleküls können drei grundlegende Typen von Strukturmotiven für die Evans Blau-Dimere in Betracht gezogen werden (Abb. 5.19). Allen Vorschlägen gemein ist die über elektrostatische Anziehung mit den Gegenionen vermittelte Verbrückung zweier Monomere zwischen geladenen Sulfonatgruppen. Variante A und C sind dabei an der kurzen bzw. langen Seite des Moleküls verknüpft und rein elektrostatisch gebunden. Im Gegensatz dazu ermöglicht die gestapelte Version B eine optimale Überlappung der aromatischen π -Systeme beider Monomere und somit ein Maximum an Dispersionswechselwirkung. Gleichzeitig geraten hier jedoch auch alle acht statt nur vier der geladenen Sulfonatgruppen in enge räumliche Nähe zueinander, wieder überbrückt durch die Gegenionen. Eine mögliche Existenz von Dimer B hängt also kritisch mit der Lösung der Frage zusammen, welcher Effekt in der eingangs dieses Abschnitts erwähnten Konkurrenz zwischen Coulomb-Abstoßung und van der Waals-Anziehung überwiegt. Mit Methoden der theoretischen Chemie soll diese Problemstellung im nächsten Abschnitt näher untersucht und Resultate aus semiempirischen PM7 mit Dichtefunktionaltheoriebasierten Rechnungen verglichen werden. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine Reihe von Möglichkeiten existiert, um beispielsweise die Kationen in den verschiedenen Dimerstrukturen zu verteilen. Wenn nicht anders angegeben, werden im weiteren Verlauf die energetisch günstigsten der berechneten Anordnungen vorgestellt.

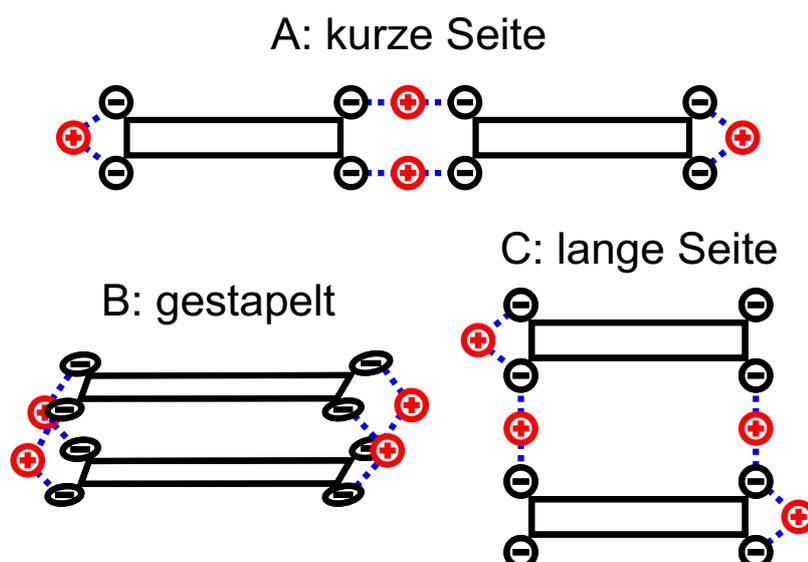


Abbildung 5.19.: Schematische Darstellung postulierter Strukturkandidaten für vierfach geladene Evans Blau-Dimere.

5.2.2. Quantenchemische Rechnungen zu Evans Blau-Dimeren

In den bisherigen Studien zu Porphyrin-Oligomeren von Schwarz et al. bewährten sich semiempirische PM7-Rechnungen als effiziente Methode, um Strukturkandidaten mit guter Übereinstimmung zu experimentell bestimmten Stoßquerschnitten zu finden^[43,55]. Es zeigten sich kaum Abweichungen zu den im Vergleich dazu aufwändiger mit Dichtefunktionaltheorie bestimmten Geometrien. DFT-Berechnungen erwiesen sich jedoch in der Vorhersage der energetisch günstigsten Strukturkandidaten unter den verschiedenen möglichen Dimergeometrien als genauer.

Über die Leistungsfähigkeit beider Methoden im Zusammenhang mit van der Waals-gebundenen Komplexen in mehrfach geladenen Systemen ist allerdings nichts bekannt. Eine besondere Herausforderung stellt dabei die korrekte Beschreibung der Dispersionswechselwirkung mit Mitteln der Dichtefunktionaltheorie dar^[152], auf die im Weiteren noch genauer eingegangen wird.

Zunächst sollen die Ergebnisse aus semiempirischen Rechnungen mit PM7 diskutiert werden. Unter Verwendung des MOPAC-Programmpakets^[50] wurden sowohl die einzelnen zweifach geladenen $H_xNa_{2-x}[EB]^{2-}$ -Monomere, als auch die daraus aufgebauten $H_xNa_{x-4}[EB]_2^{4-}$ -Dimere in ihrer Struktur optimiert. Die resultierenden Dimerenergien werden in der folgenden Betrachtung stets relativ zu den doppelten Monomerenergien angegeben. Positive Werte stehen dabei für Dimere, die energetische ungünstiger als die

getrennten monomeren Einheiten sind.

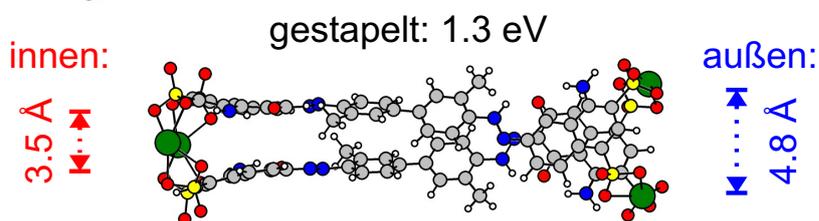
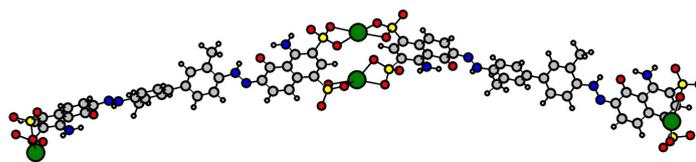
In den Strukturen der Monomere nehmen die Natrium-Kationen eine Position zwischen den benachbarten Sulfonatgruppen an beiden Molekülen ein (Abb. A.6), wie sie bereits für die $M[BDSZ]^{3-}$ -Trianionen berechnet wurde^[84]. In allen folgenden Rechnungen liegen die monomeren Einheiten darüber hinaus in der energetisch bevorzugten Hydrazon-Form vor.

PM7

2 x Na₂-Monomer: 0 eV



Na₄-Dimer: kurze Seite: 0.9 eV



lange Seite: 2.3 eV

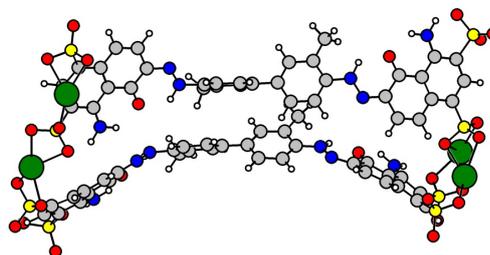


Abbildung 5.20.: PM7-optimierte Strukturen der $Na_4[EB]_2^{4-}$ -Dimere. Alle berechneten Energien sind als Differenz zur zweifachen Monomerenergie angegeben. Positive Werte entsprechen energetisch ungünstigeren Strukturen.

Abbildung 5.20 zeigt exemplarisch am Beispiel der Na₄-Dimere die optimierten Geometrien in drei unterschiedlich verknüpften Strukturtypen. Für entlang der kurzen Molekülseite

verbrückte Dimere stellte sich eine gestreckte Konformation mit zwei zentral platzierten Na^+ Kationen als energetisch günstigste Anordnung heraus. Dabei sind die mittig sitzenden Natrium-Gegenionen jeweils vierfach an Sulfonat-Sauerstoffatome koordiniert. Weitere gerechnete Geometrien unter Variation der Kationenposition sind im Anhang A.7 abgebildet.

In der gestapelten Struktur befinden sich sämtliche Natriumionen in einer vierfach koordinierten Umgebung von Sauerstoffatomen. Trotz des zentralen Torsionswinkels im Evans Blau Molekül liegen beide Molekülhälften planar übereinander. Dabei liegt der mittig gemessene Abstand zwischen den Molekülebenen bei einem Wert von 3.5 Å, was dispersionsgebundenen organischen Aromaten entspricht. Nach außen hin weitet sich diese Distanz auf Grund der negativ geladenen Gruppen und den dazwischenliegenden Na^+ -Kationen auf 4.8 Å.

Die dritte gezeigte Anordnung resultiert aus einer Startgeometrie, in der die Evans Blau Monomere entlang ihrer langen Molekülachse nebeneinander zu liegen kommen. Allerdings vollzieht sich im Verlauf der quantenchemischen Strukturoptimierung ein partieller Übergang zur gestapelten Struktur. Zwischen zwei stark gekrümmten Monomeren findet auf einer Seite eine Verknüpfung über ein einzelnes Gegenion statt, während der gegenüberliegende Part zweifach verbrückt vorliegt.

Überraschenderweise ergeben sich für alle in Betracht gezogenen Anordnungen Dimere, die energetisch weniger stabil als die separat vorliegenden monomeren Einheiten sind. Offensichtlich wird die **intramolekulare** Koordination der Kationen im Monomer gegenüber der **intermolekular** verbrückenden Variante im Dimer bevorzugt. In Folge dessen liegt die gestapelte Dimergeometrie mit vier „Natrium-Brücken“ energetisch noch oberhalb der an der kurzen Seite verknüpften. Prinzipiell können allerdings solche metastabilen Strukturen gebunden durch eine repulsive Coulombbarriere in der Gasphase existieren^[55].

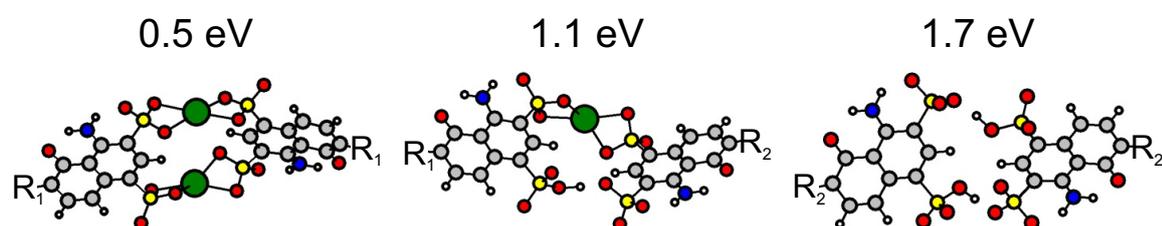


Abbildung 5.21.: PM7-berechnete mögliche „Überbrückungs-Konformere“ von $\text{H}_2\text{Na}_2[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimeren. Nicht gezeigte Natrium-Kationen sitzen an den Sulfonatgruppen der Reste R_2 .

Sieht man sich die restlichen $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere mit anderer Kationen-Kombination an, so gibt es mehrere Möglichkeiten der Verknüpfung zwischen den Monomeren. Wie Abbildung 5.21 es am Beispiel der $H_2Na_2[EB]_2^{4-}$ -Dimere zeigt, ist der Zusammenschluss von Monomeren über Na^+ -Ionen stets der Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken vorzuziehen. Pro gebildeter „Natrium-Brücke“ wird das Dimer gegenüber einer H-Brücke um ca. 0.6 eV stabiler. Für die gestapelte Variante gibt es in erster Näherung keine solche Verknüpfungs-Isomerie, da in jedem Fall alle vier Kationen an der Dimerbildung beteiligt werden.

Eine abschließende Auftragung der berechneten Energien aller $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere für die beiden günstigsten Strukturen (kurze Seite und gestapelt) lässt keinen einzigen energetisch in Relation zu den Monomeren vorteilhaften Komplex erkennen (Strukturen in Anhang A.8). Anteilig van der Waals-gebundene gestapelte Dimere werden darüber hinaus stets ungünstiger als die entsprechend rein elektrostatisch gebundene Anordnung vorhergesagt. Sobald Wasserstoffbrücken zur Verknüpfung nötig sind (gestapelt: ab $HNa_3[EB]_2^{4-}$; kurze Seite: ab $H_3Na[EB]_2^{4-}$) wird die Dimerbildung zudem systematisch unvorteilhafter³.

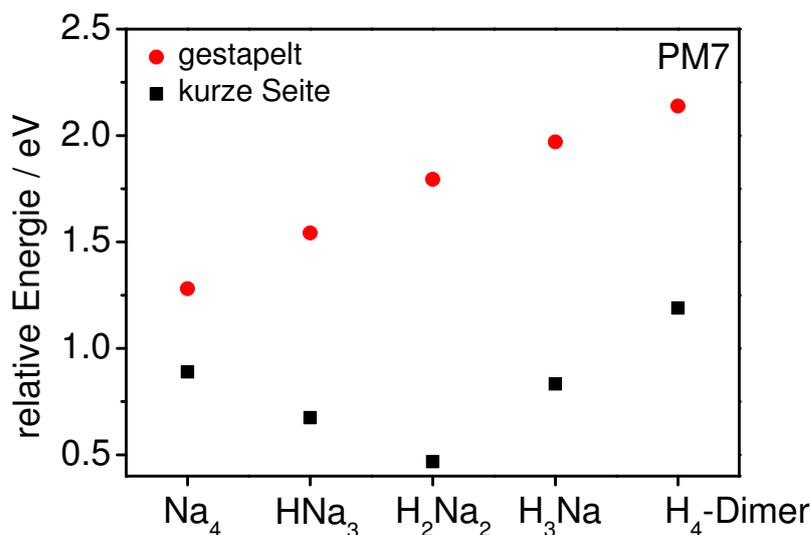


Abbildung 5.22.: Verlauf der PM7-berechneten Energien für die beiden günstigsten Strukturen der $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere.

Die semiempirischen Rechnungen können letztlich nicht erklären, wieso das Na_4 -Dimer im Massenspektrometrie-Experiment mit um einer Größenordnung höheren Intensität

³Es scheint noch einen weiteren gegenläufigen Effekt zu geben, der zur Ausbildung eines Minimums in der „kurze Seite“ Dimerenergie bei $H_2Na_2[EB]_2^{4-}$ führt. Vermutlich spielt hier eine geringere intramolekulare Stabilisierung der Monomere selbst bei Austausch von H^+ gegen Na^+ eine Rolle.

als die sonstigen $\text{H}_2\text{Na}_2[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimere beobachtet wird. Auch ein Strukturwechsel oder gleichzeitiges Vorliegen zweier Dimertypen lässt sich anhand dieser Berechnungen nicht nachvollziehen.

Über die tatsächlich vorliegende Dimeranordnung und deren energetische Lage relativ zu den Monomeren kann die CID-Studie an der LTQ Orbitrap allerdings nur begrenzt Aussagen treffen. Weitere Faktoren, wie die Höhe der zur Fragmentation zu überwindenden Coulombbarriere, beeinflussen maßgeblich die gemessenen Stabilitäten der Dimere.

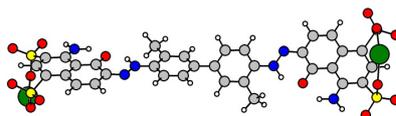
Um die offene Frage nach den Dimerstrukturen zu beantworten, wurde deshalb ein weiterer quantenchemischer Lösungsansatz über Dichtefunktionaltheorie gewählt. Alle DFT-Rechnungen liefen dabei unter dem TURBOMOLE-Programmpaket^[51] unter Verwendung des BP86-^[59,60], sowie des TPSS-^[61,62]Funktional und dem def-SV(P) Basissatz^[137] für die beteiligten Elemente (H, C, N, O, Na, S). Sämtliche $\text{H}_x\text{Na}_{2-x}[\text{EB}]^{2-}$ -Monomere und $\text{H}_x\text{Na}_{4-x}[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimere wurden startend von den zuvor semiempirisch mit PM7 gefundenen Strukturen mit beiden Funktionalen optimiert. Exemplarisch sind in Abbildung 5.23 die für Na_4 -Dimere mit dem BP86-Funktional erhaltenen Geometrien dargestellt.

Sowohl die Monomere als auch die an der kurzen Molekülseite rein elektrostatisch verknüpften Dimere sind nahezu identisch mit den semiempirisch errechneten Anordnungen. Große Abweichungen gibt es allerdings bei der gestapelten und entlang der langen Achse komplexierten Variante, in denen Wechselwirkung zwischen den jeweiligen π -Systemen erwartet werden. Bei einem äußeren Abstand von 5.8 Å liegt der mittige bei 9.7 Å, wodurch sich das Evans Blau-Dimer sichtbar wölbt. Das gleiche Bild zeigt sich in den Strukturen aller anderen $\text{H}_x\text{Na}_{4-x}[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimere und auch unter Verwendung des TPSS-Funktional (Anhang A.9, A.10, A.11). Alle an der kurzen Seite elektrostatisch gebundenen Dimere entsprechen den PM7-Geometrien, während die gestapelten Varianten eine konvexe Geometrie annehmen. Unter sukzessivem Austausch aller Na^+ -Gegenionen gegen Protonen reduziert sich dieser Effekt etwas, da die beiden Monomere zur Ausbildung der intermolekularen Wasserstoffbrücken zwangsläufig dichter zusammenrücken.

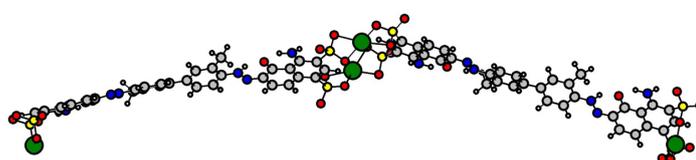
In den berechneten gestapelten Dimergeometrien tritt ein fundamentales Problem der Dichtefunktionaltheorie zu Tage: „Standard“-DFT-Funktionale wie BP86 oder TPSS sind nicht in der Lage Dispersionswechselwirkungen korrekt zu beschreiben und führen zu entscheidenden Fehlern in berechneten Bindungsenergien und falschen Strukturvorhersagen^[152]. Die resultierende gewölbte Geometrie ist ein Artefakt der DFT-Rechnung, die fälschlicherweise zwischen den weitestgehend ungeladenen Molekülzentren eine repulsive Wechselwirkung beschreibt.

DFT (BP86)

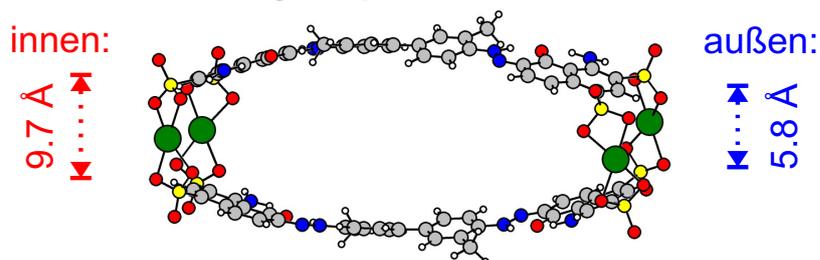
2 x Na₂-Monomer: 0 eV



Na₄-Dimer: kurze Seite: 0.4 eV



gestapelt: -0.1 eV



lange Seite: 1.8 eV

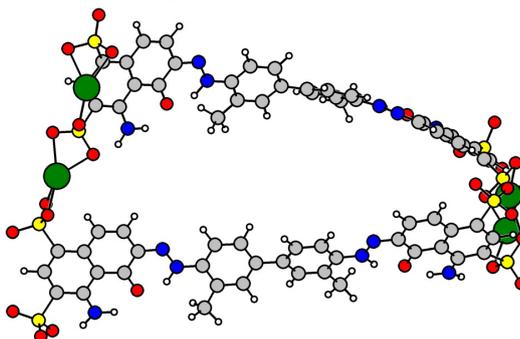


Abbildung 5.23.: DFT (BP86/def-SV(P))-optimierte Strukturen der Na₄[EB]₂⁴⁻-Dimere.

Betrachtet man zunächst Wellenfunktions-basierte Methoden, so kann mit einem einfachen Hartree-Fock-Ansatz, in dem auf ein Elektron lediglich das gemittelte Potential aller anderen wirkt, keine Korrelation zwischen den räumlichen Positionen der Elektronen und folglich auch keine Dispersionswechselwirkung erfasst werden. In reiner Hartree-Fock Theorie können van der Waals-gebundene Komplexe nicht existieren, die entsprechenden Potentialhyperflächen sind ausschließlich repulsiver Natur. Eine Lösung bieten hier Post-HF-Methoden wie zweiter Ordnung Møller-Plesset Störungstheorie (MP2) oder Coupled-Cluster Methoden, die aber sehr rechenzeitaufwändig sind.

Eine geringfügig andere Situation stellt sich bei Verwendung von Dichtefunktionalmethoden dar. Konventionelle DFT-Funktionale enthalten Austausch- und Korrelationsterme, können aber keine physikalisch begründete Beschreibung der Dispersionswechselwirkung liefern. Auf größere Entfernung ($> 5 \text{ \AA}$) wird stets eine repulsive Wechselwirkung vorhergesagt. Bei verschiedenen Funktionalen kommt es zwar zu Bindungs-ähnlichen Situationen für van der Waals-Komplexe, diese resultieren aber aus einer zufälligen Kompensation von Fehlern aus Austausch- und Korrelationstermen und entbehren jeglicher physikalischer Grundlage^[152].

Unter den verschiedenen Verfahren das Problem zu beheben, hat sich ein Ansatz von Grimme et al. als effektive Methode etabliert^[153]. Insbesondere in Studien an ungesättigten organischen und aromatischen Systemen wurden Wechselwirkungsenergien erhalten, die sehr nahe an den deutlich aufwändigeren Coupled-Cluster-Methoden liegen^[154].

Im Wesentlichen erfolgt einer Korrektur der mit gängigen DFT-Funktionalen ermittelten Energie um einen Dispersionsterm, der hauptsächlich aus paarweisen C_6r^{-6} -Potentialen abgeleitet wird. Formell berechnet sich die 2-Körper-Dispersionswechselwirkungsenergie $E_{Disp}^{(2)}$ nach dem sogenannten DFT-D3-Ansatz wie folgt:

$$\text{Korrigierte Energie : } E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} - E_{Disp}^{(2)}$$

$$E_{Disp}^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (5.2)$$

Es handelt sich dabei um eine teilweise empirische Korrektur, die auf den Polarisierbarkeiten der beteiligten Atome basiert. Im Einzelnen sind:

C_n^{AB} : gemittelter n-ter Ordnung Dispersionskoeffizient für Atompaar AB, berechnet aus der Polarisierbarkeit der Atome in den Elementhydriden

r_{AB} : Kern-Kern-Abstand zwischen den Atomen A und B

s_n : Funktional-abhängiger Skalierungsfaktor

$f_{d,n}(r_{A,B})$: Dämpfungsfunktion, die die Reichweite der Dispersionskorrektur bestimmt.

Die Beiträge aller Atome werden paarweise aufsummiert, während die zweite Summe typischerweise bei $n = 8$ abbricht, da Terme höherer Ordnung vernachlässigbar sind. Tatsächlich wurde die Methode von denselben Autoren bereits auf positiv geladene Moleküle angewandt, in denen die Konkurrenz zwischen Coulombabstoßung und anziehender Dispersionswechselwirkung im Mittelpunkt des Interesses stand^[155,156]. In einem Fall handelt es sich dabei um ein vierfach positiv geladenes Porphyrin-Dimer, allerdings unter Berücksichtigung aller vier Chlorid-Gegenionen in den Rechnungen^[156]. Resultierende Dispersionskorrekturen von über 1.5 eV überwinden in beiden betrachteten Systemen die Coulombrepulsion und führen zu guten Übereinstimmungen mit experimentellen Ergebnissen. Die korrekte Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung erweist sich als essentiell, um richtige Bindungssituationen in Komplexen mit möglichem van der Waals-Anteil vorherzusagen.

Damit stellt sich augenblicklich die Frage, welche Auswirkungen die DFT-D3-Korrektur auf die Geometrien und berechneten Energien der Evans Blau-Dimere haben wird. Insbesondere bei der gestapelten Anordnung zweier Monomere sollte erst die Berücksichtigung der Dispersion in den DFT-Rechnungen Ergebnisse liefern, die dann mit den Resultaten der semiempirischen PM7-Rechnungen verglichen werden können.

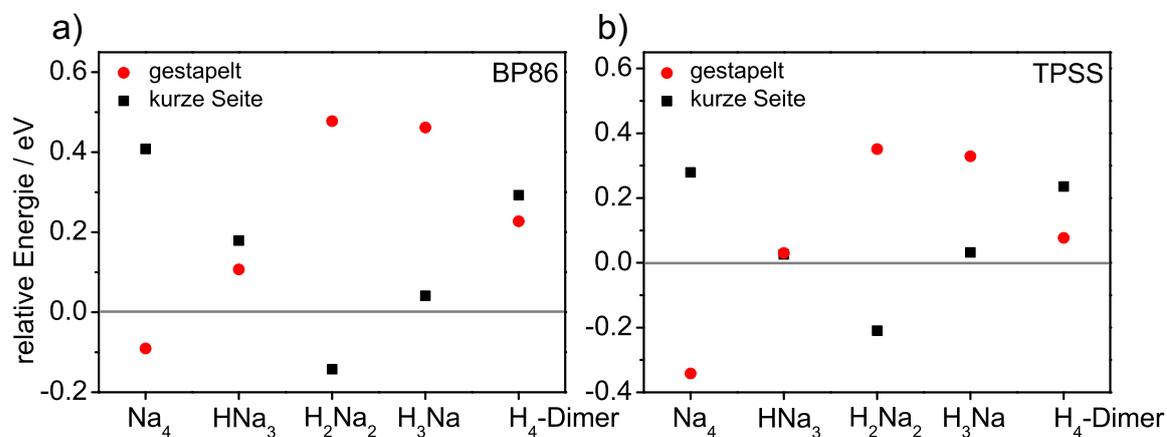


Abbildung 5.24.: Verlauf der BP86- und TPSS-berechneten Energien für die beiden günstigsten Strukturen der $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere.

In der Zusammenfassung der für die unkorrigierte BP86- und TPSS-Funktionale berechneten Dimerenergien (Abb.: 5.24) muss folglich auf eine Interpretation der gestapelten Konfiguration verzichtet werden. Für die quasi ausschließlich elektrostatisch gebundene „kurze Seite“-Geometrie ergibt sich ein mit den semiempirischen PM7-Rechnungen äquivalenter Verlauf. Allerdings werden die ermittelten Strukturen im Vergleich zu PM7

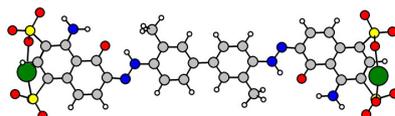
systematisch als günstiger vorhergesagt, mit dem H_2Na_2 -Dimer tritt sogar ein elektronisch stabiles Dimer auf.

Ein vollständiges Bild unter Einbeziehung aller Strukturkandidaten erfordert jedoch zwingend die Berücksichtigung der van der Waals-Wechselwirkung in den DFT-Rechnungen. Hierfür wurden alle Rechnungen mit dem BP86-Funktional und def-SV(P) Basissatz für die Monomere und Dimere unter Einsatz der DFT-D3-Dispersionskorrektur wiederholt. Wie zu erwarten hat die D3-Korrektur für die entlang der kurzen Molekülseite verbundenen Dimere keinen Einfluss, sodass sowohl die Geometrie als auch die berechnete Energie unverändert bleiben. Im Gegensatz dazu führt die Hinzunahme der Dispersionskomponente in der gestapelten Struktur zu einem dramatischen Energiegewinn. Das zuvor mit der semiempirischen PM7-Methode um 0.9 eV elektronisch instabile $\text{Na}_4[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimer wird nun um 1.7 eV günstiger als die getrennten Monomere vorhergesagt (Abb. 5.25). Dabei nehmen die beiden Monomere eine Anordnung ein, die der mit PM7 berechneten ähnelt. Zwischen den leicht parallel verschobenen Molekülebenen liegt ein Abstand von 3.5 Å vor, unter Maximierung der intermolekulare π - π -Wechselwirkung. Ein entsprechender Effekt zeigt sich auch in den anderen $\text{H}_x\text{Na}_{4-x}$ -Dimeren (Anhang A.12), wobei das Maß an Stabilisierung zum $\text{H}_4[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimer hin kontinuierlich zunimmt (Abb.: 5.26).

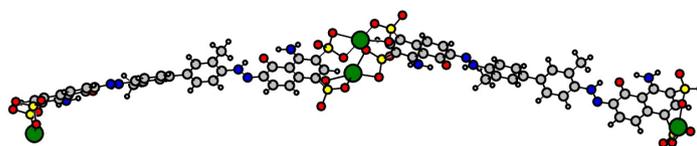
Generell bleibt festzustellen, dass die Verwendung des BP86-D3-Funktionals dispersionsgebundene Dimere in einer Größenordnung von mehreren Elektronenvolt gegenüber den rein elektrostatisch verknüpften Komplexen begünstigt. Der prognostizierte Trend, dass die Dimere mit abnehmender Na^+ -Gegenionenzahl stetig stabiler werden, steht jedoch in komplettem Gegensatz zu den massenspektrometrischen Messungen. Das nach D3-Korrektur stabilste H_4 -Dimer wird im Experiment in der Gasphase überhaupt nicht beobachtet.

DFT (BP86-D3)

2 x Na₂-Monomer: 0 eV



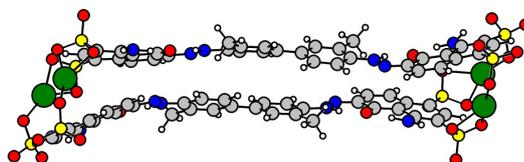
Na₄-Dimer: kurze Seite: 0.4 eV



gestapelt: -1.7 eV

innen:

3.5 Å



außen:

4.0 Å

lange Seite: -0.1 eV

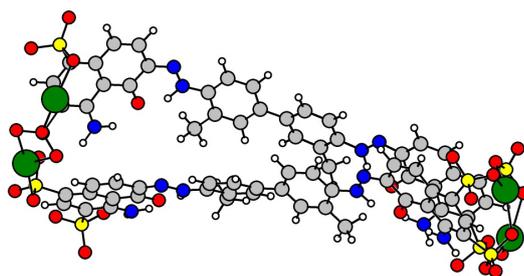


Abbildung 5.25.: DFT (BP86-D3/def-SV(P))-optimierte dispersionskorrigierte Strukturen der Na₄[EB]₂⁴⁻-Dimere.

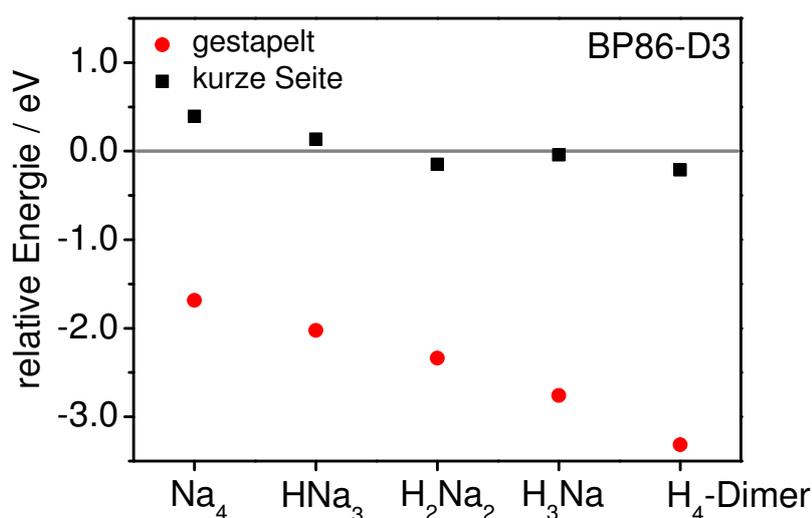


Abbildung 5.26.: Verlauf der BP86-D3-dispersionskorrigierten Energien für die beiden günstigsten Strukturen der $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimere.

Um eine finale Bewertung der durchgeführten quantenchemischen Rechnungen zu ermöglichen, wurden in Abbildung 5.27 die Resultate der semiempirischen und DFT-Methoden zu den beiden günstigsten Dimerstrukturen aufgetragen. Der qualitative Trend der Dimerenergien ist für die zweifach Natrium-überbrückte Anordnung bei allen Methoden gleich⁴. Insbesondere werden in dieser Geometrie nahezu alle Dimere als metastabil bezüglich ihres Zerfalls in die Monomere beschrieben. Aus energetischer Sicht wesentlich vorteilhafter stellt sich hingegen die Bildung von gestapelten Dimeren unter Kombination von elektrostatischer und van der Waals-Wechselwirkung dar - im Rahmen der dispersionskorrigierten DFT-Rechnungen. Hierbei scheint die eingesetzte D3-Korrektur jedoch systematisch den Energiegewinn durch Dispersion zu überschätzen. Die als am günstigsten vorhergesagte H₄-Spezies konnte experimentell überhaupt nicht nachgewiesen werden. Ein qualitativer Verlauf der gestapelten Dimerenergien wie im Fall von PM7 berechnet erscheint plausibler, da die Bildung von Natrium-verbrückten Dimeren eine effiziente Abschirmung der gegenüberliegenden negativ geladenen Sulfonatgruppen erlaubt. Unter BP86-D3 wird jedoch stattdessen der geringere Abstand zwischen den Monomeren bei Verknüpfung über die kürzeren Wasserstoffbrücken bevorzugt, was auf eine deutlichen Überschätzung des Dispersionsanteils zurückzuführen sein muss.

Letztlich stellt das hier beschriebene Problem eine interessante Aufgabenstellung für weitere theoretisch-chemischen Forschungen dar, um die Implementierung von Dispersi-

⁴Für das H₄[EB]₂⁴⁻-Dimer ergibt sich unter DFT-D3-Korrektur eine Abweichung von den restlichen Dimeren. Vermutlich kommen sich hier beide Moleküle bereits seitlich nahe genug, um zu einem gewissen Maß von der Dispersionskorrektur zu profitieren.

onskorrekturen in DFT-Rechnungen zu optimieren. Nur wenn in der Konkurrenzsituation von elektrostatischer Abstoßung und van der Waals-Anziehung beide Faktoren genau genug vorhergesagt werden können, ist eine korrekte Beschreibung der Evans Blau-Dimere möglich.

Abschließend soll angemerkt werden, dass in der vorliegenden Arbeit weder der Basissatz-Superpositionsfehler noch ein repulsiver Anteil aus 3-Körper-Dispersionswechselwirkung berücksichtigt wurde. In Folge dessen wird die gestapelte Dimeranordnung um schätzungsweise 10% zu günstig berechnet^[155,156], was im Rahmen der hier präsentierten Rechnungen jedoch vernachlässigbar ist.

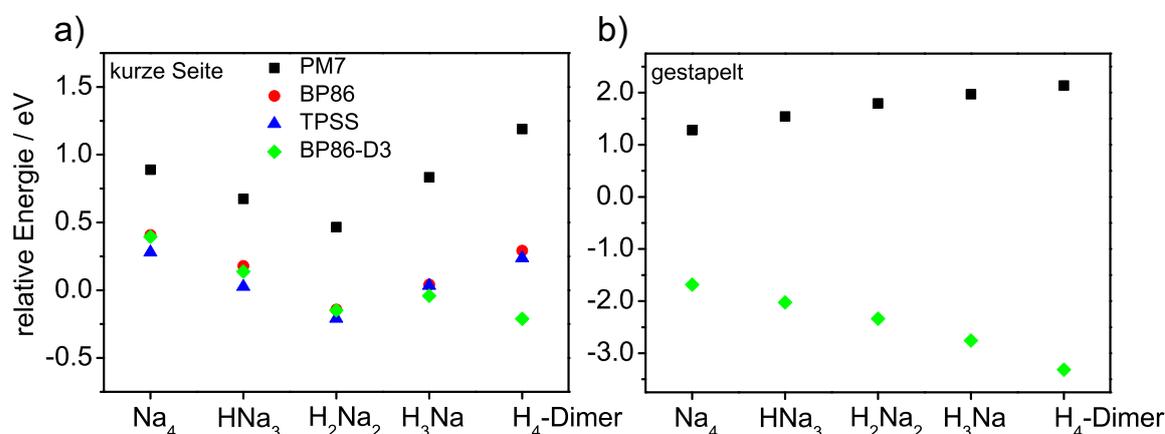


Abbildung 5.27.: Vergleich der mit verschiedenen quantenchemischen Methoden berechneten Energien für die a) kurze Seite b) gestapelte Dimerkonfiguration von $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimeren.

Ein essentieller experimenteller Beitrag wäre an dieser Stelle die Bestimmung der Stoßquerschnitte in Ionenmobilitätsuntersuchungen, die dann als Benchmark für weitere quantenchemische Studien dienen könnten. In ersten Experimenten^[157] resultierten Querschnitte, die eindeutig auf das Vorliegen der gestapelten, van der Waals-gebundenen $Na_4[EB]_2^{4-}$ -Dimere hinweisen (siehe Tabelle 5.1). Die theoretische Berechnung der Stoßquerschnitte erfolgte aus den PM7-optimierten Geometrien mit Hilfe der Projektionsnäherung^[158], während die Experimente an der in Referenz [16] beschriebenen Apparatur durchgeführt wurden. Im Rahmen der Projektionsnäherung ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem berechneten Querschnitt für das Na_2 -Monomer. Für das Dimer liegt der gemessene Wert wesentlich näher an der gestapelten Struktur, als an der gestreckten rein elektrostatisch gebundenen Geometrie. Dabei ist der berechnete Stoßquerschnitt um ca. 7% kleiner als der experimentell bestimmte Zahlenwert, da die Projektionsnäherung tendenziell zur Unterschätzung des Querschnitts neigt^[43,55].

5. Der Diazofarbstoff Evans Blau

	Theorie: Projektionsnäherung	Experiment
Na ₂ -Monomer	244 Å ²	244 Å ²
Na ₄ -Dimer „gestapelt“	330 Å ²	354 Å ²
Na ₄ -Dimer „kurze Seite“	455 Å ²	-

Tabelle 5.1.: Aus den PM7-Geometrien berechnete und experimentell bestimmte Stoßquerschnitte für das Na₂[EB]²⁻-Monomer und das Na₄[EB]₂⁴⁻-Dimer.

6. Der zweikernige Platin-Komplex PtPOP

Allen bisher bekannten Multianionen, die Elektronentunnelemission nach Photoanregung (ESETD) zeigen, weisen die Gemeinsamkeit auf, dass dieser Prozess aus dem jeweils tiefsten Singulett-Zustand des Moleküls abläuft^[28,29,40,84]. In Lösung fluoreszieren diese Substanzen, was bereits auf einen relativ langlebigen S_1 -Zustand schließen lässt. Im vorherigen Kapitel wurde am Beispiel von Evans Blau demonstriert, welchen Effekt kompetitive strahlungslose Relaxationsmechanismen auf die Gasphasenphotophysik des mehrfach geladenen Anions haben. So liegt im Fall von Evans Blau zwar ein durch die Coulombbarriere metastabil gebundener elektronisch angeregter Zustand vor, doch konnte keine Tunnelemission beobachtet werden. Nimmt man also Lumineszenz in Lösung als Indikator für ESETD-Kandidaten, kann man sich konsequenterweise die Frage stellen, welches Verhalten Systeme in Gasphase zeigen, die in Lösung nicht nur fluoreszieren, sondern auch aus einem Triplett-Zustand phosphoreszieren.

Der anorganische Tetrakis(μ -pyrophosphito)diplatin(II)-Komplex $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ (abgekürzt: PtPOP) ist bekannt für sehr effizientes Intersystem Crossing (ISC) in ein langlebiges (9.8 μs) Triplett-Niveau bei nahezu 100% Quantenausbeute^[159] und erscheint daher als ideale Testsubstanz. Es handelt sich bei der 1977 erstmalig beschriebenen Verbindung^[160] um einen zweikernigen Übergangsmetallkomplex, dessen Struktur in Abbildung 6.1 verdeutlicht wird. Beide Platinatome sind quadratisch planar von Phosphor-Donoratomen umgeben und weisen eine elektronische d^8 -Konfiguration auf. Vier Pyrophosphatliganden verbrücken die nominell zweifach positiv geladenen Zentralatome und tragen selbst bis zu zwei negative Ladungen. Statt der in Lösung vorliegenden vierfach negativ geladenen $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ -Komplex-Ionen werden in der Gasphase jedoch vornehmlich zweifach geladene Anionen beobachtet, für die an dieser Stelle die Nomenklatur $[\text{PtPOP}+\text{XY}]^{2-}$ eingeführt wird.

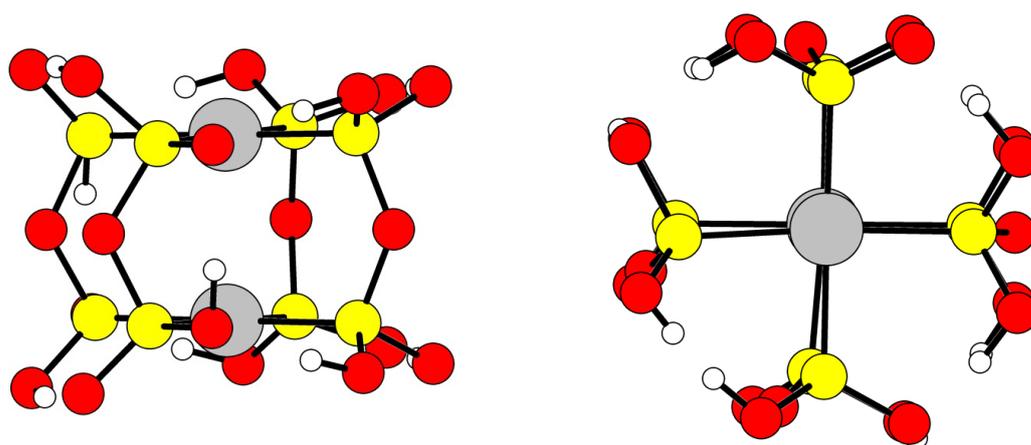


Abbildung 6.1.: Struktur des $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianions. Reproduziert aus den DFT-berechneten Strukturdaten von Referenz [161]. Farbschema: *weiß*-H; *rot*-O; *gelb*-P; *grau*-Pt.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass die ungewöhnlichen photophysikalischen^[31,159,162–167] und photochemischen^[168–175] Eigenschaften des PtPOP-Komplexes bereits eine Reihe von Untersuchungen in kondensierter Phase motiviert haben. In seinem langlebigen T_1 -Zustand verhält sich photoangeregtes $[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ wie ein freies Radikal und kann beispielsweise Wasserstoff oder Halogenatome von organischen Verbindungen oder Hauptgruppenhydriden abspalten^[168–170,174]. Spektroskopisch wurde die Bildung des Dihydrids $\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]^{4-}$ mit axial auf der Pt-Pt-Bindungsachse gebundenem Wasserstoff nachgewiesen^[175]. Photoangeregtes PtPOP ist außerdem in der Lage, DNA-Stränge zu spalten, wobei sowohl ein H-Atomtransfermechanismus als auch ein Elektronentransfer mit Oxidation einer Nukleobase beobachtet wurden^[171,172]. Die Vielfalt in der Photochemie der PtPOP-Komplexe zeigt sich zudem in der Eigenschaft, photoinduziert solvatisierte Elektronen freizusetzen und somit als starkes Reduktionsmittel zu wirken^[173].

Für die vorliegende Arbeit primär interessant sind allerdings die optischen Eigenschaften der Verbindung. So ist bekannt, dass der Komplex seine intensivste Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bei 370 nm aufweist, die einer Anregung in den tief liegendsten Singulett-Zustand entspricht^[164]. Interessanterweise geht mit dem im Wesentlichen metallzentrierten Übergang eine deutliche Verkürzung des Platin-Platin-Abstands im Molekül einher, die in einem einfachen Molekülorbitalmodell nachvollzogen werden kann. Konstruiert man die Besetzung der MO's nur auf Basis der Atomorbitale der beiden gegenüberliegenden d^8 -Platinatome, so ist das HOMO ein zweifach besetztes antibindendes $d(\sigma^*)$ -Orbital. Das aus den p_z -Atomorbitalen gebildete $p(\sigma)$ -LUMO hat hingegen bindenden Charakter, sodass sich unter Anregung des HOMO-LUMO-Übergangs die Pt-Pt-Bindungsordnung um 1 er-

höht. Experimentell bestimmt wurde eine Kontraktion der Bindungslänge um $0.25 \text{ \AA} - 0.3 \text{ \AA}$ mittels zeitaufgelöster Röntgenstreuung^[167] und Röntgenabsorptionsspektroskopie^[166]. Sowohl der ursprünglich angeregte Singulett- und vor allem der effizient populierte Triplett-Zustand lumineszieren bei Wellenlängen von 410 nm bzw. 520 nm ^[159,163,165].

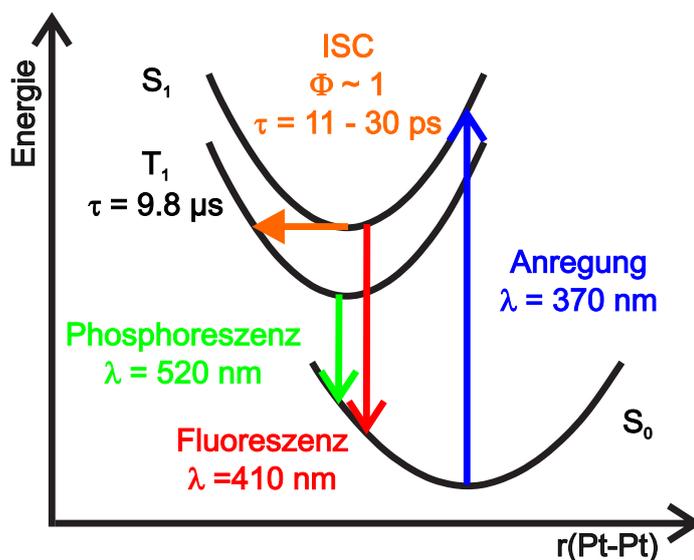


Abbildung 6.2.: Vereinfachtes Energieniveaudiagramm mit den wichtigsten photophysikalischen Kenndaten von PtPOP in Lösung. Literaturdaten entnommen aus: [31], [159], [163], [164], [165].

Die durch S_1 -Anregung induzierte Photodynamik wurde in Lösung mittels transientser Absorption und Fluoreszenz-Upconversion in Ultrakurzzeitspektroskopie untersucht^[31]. Interessanterweise stellte sich dabei die Intersystem Crossing-Zeit als stark lösungsmittelabhängig heraus und variierte in einem Bereich von 11 ps in Dimethylformamid bis 30 ps in Ethylenglycol. Dabei läuft der ISC-Prozess außerdem bemerkenswert langsam ab, angesichts der Tatsache, dass gleich zwei schwere Platinatome im Komplex enthalten sind. Im Vergleich dazu wurde kürzlich im „leichteren“ $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplex der Spinverbotene $\Delta S = 2$ -Übergang von einem ($^1\text{MLCT}$)- in den Quintett ^5T -Zustand in $< 50 \text{ fs}$ beobachtet^[176]. Die Autoren der Chergui-Gruppe kommen dabei zu der Ansicht, dass nicht der typische Schweratomeffekt die ISC-Rate von Übergangsmetallkomplexen bestimmt, sondern eine Reihe weiterer Faktoren die Dynamik beeinflusst^[32]. Letztlich muss ein Pfad im Zustandsraum des Moleküls gefunden werden, der zu einer günstigen Kopplung der Potentialhyperflächen beider beteiligter Zustände unterschiedlichen Spins führt. Dabei spielen strukturelle und elektronische Veränderungen nach Photoanregung eine Rolle, wobei diese im Beispiel des $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplexes nicht mehr voneinander separierbar

sind.

Im Fall des PtPOP-Moleküls ist bekannt, dass die Potentialkurven von S_1 und T_1 in der Geometrie zweier harmonischer Oszillatoren vertikal übereinander liegen^[31], weshalb es zu keiner Kreuzung zwischen beiden Niveaus kommt. So wird klar, weshalb der Komplex trotz hoher Spin-Bahn-Kopplungskonstanten eine derart kleine ISC-Rate aufweist. Welcher Relaxationsmechanismus letztlich die Spin-Umkehr ermöglicht, ist weitgehend ungeklärt. Gerade in Anbetracht der Tatsache, dass das Lösungsmittel einen großen Einfluss auf die ISC-Rate nimmt, scheint jedoch eine Gasphasen-Untersuchung des PtPOP-Moleküls äußerst vielversprechend.

Die im Folgenden präsentierten Experimente an PtPOP-Multianionen sollen demzufolge zwei grundsätzliche Fragestellungen beantworten:

1) Gibt es einen Tunnelprozess aus dem langlebigen Triplett-Zustand in PtPOP nach intersystem crossing aus dem S_1 ?

2) Wie ändert sich die offensichtlich umgebungsabhängige ISC-Rate bei völliger Abwesenheit jeglicher Lösungsmittelleffekte im Hochvakuum?

Dazu wird zunächst das zweifach protonierte $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianion mit stationärer und zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht, bevor in der zweiten Hälfte des Kapitels der Einfluss anderer koordinierter Gegenkationen (K, Ag) auf die Photodynamik des Moleküls in den Mittelpunkt rückt.

Neben den photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen an PtPOP-Komplexen wurden im Rahmen des 3MET-Sonderforschungsbereichs auch (zeitaufgelöste) Photofragmentations-Experimente von der Riehn-Gruppe in Kaiserslautern durchgeführt. Da beide Methoden zueinander komplementäre Informationen liefern, ermöglichte die Zusammenarbeit, zu einem genaueren Bild der Eigenschaften von PtPOP-Komplexen zu gelangen. Aus der Kooperation gingen bisher zwei Veröffentlichungen hervor: eine Studie zur kollisions- und lichtinduzierten Fragmentation einer Reihe von $[\text{PtPOP}+\text{XY}]^{2-}$ -Dianionen ($X, Y = \text{H, K, Ag}$)^[161], sowie eine Publikation zu den im ersten Teil des Kapitels vorgestellten Photoelektronenspektroskopie-Experimenten^[177].

Für einen Teil der Messungen konnte darüber hinaus während eines zweiwöchigen Forschungsaufenthalts an der Brown-University (Providence, USA) in der Wang-Gruppe das dortige „Velocity Map Imaging“-Experiment^[86] benutzt werden.

6.1. Untersuchung des $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianions

Zu Beginn soll in Kürze die Synthese des Kaliumsalzes $[\text{PtPOP}+4\text{K}]$ des PtPOP-Komplexes nach einem literaturbekanntem Verfahren^[178] beschrieben werden.



Kaliumtetrachloroplatinat(II) und Phosphonsäure von Sigma Aldrich bzw. Alfar Aesar konnten ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden. Die Edukte wurden bei einem 5-fachen Überschuss an H_3PO_3 in deionisiertem Wasser gelöst und im Ölbad bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 Stunden gekocht. Eine Abdeckung des Synthesekolbens mit einem Uhrglas und regelmäßige Wasserzugabe war notwendig, um das Eindampfen bis zur Trockene während der Synthese zu verhindern. Zur Ausfällung des Produkts wurde abschließend das Flüssigkeitsvolumen auf ein Minimum reduziert und Methanol zugegeben. Nach dem Abfiltrieren durch eine Fritte und mehrfachem Waschen mit Methanol und Diethylether wurde das Produkt über Nacht in einem Ofen auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Man erhält $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]$ als gelbes Pulver, dessen Zusammensetzung mittels hochauflösender Orbitrap-Massenspektrometrie überprüft wurde (siehe Abb. 6.3 und Anhang A.13).

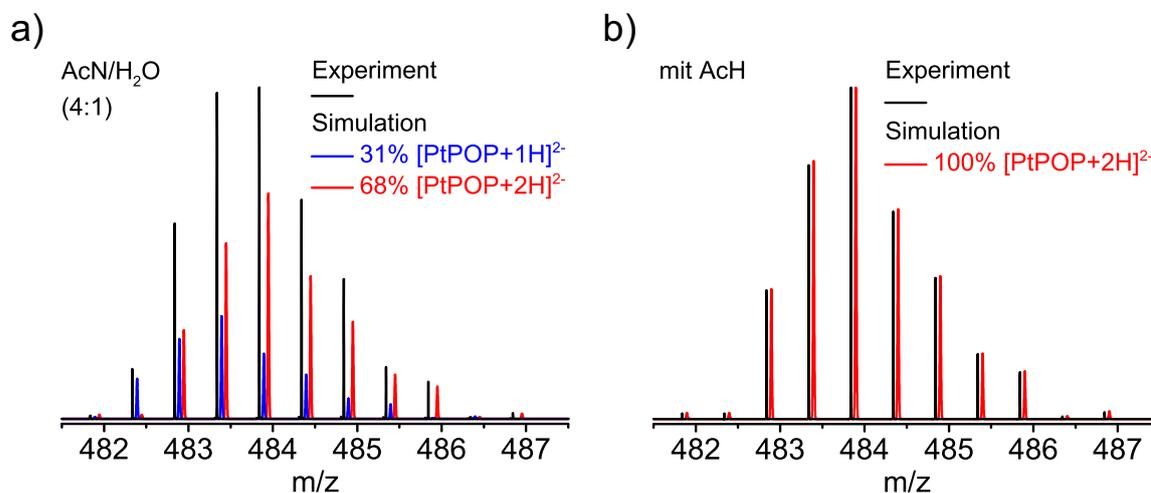


Abbildung 6.3.: LTQ Orbitrap-Massenspektrum von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ aus a) AcN/ H_2O (4:1) und b) unter Zugabe von Essigsäure.

Interessanterweise konnten nach Elektrosprayionisierung aus 1 mM Acetonitril(AcN)/ H_2O (4:1)-Lösung nicht nur reine Pt(II)-Pt(II) $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianionen nachgewiesen werden, sondern auch ein beträchtlicher Anteil an oxidierten gemischtvalenten Pt(II)-Pt(III) $[\text{PtPOP}+1\text{H}]^{2-}$ -Spezies. Solche oxidierten PtPOP-Komplexe sind aus kondensierter Phase

bereits bekannt^[179-181] und müssen aus einem durch die angelegte ESI-Sprühspannung initiierten elektrochemischen Prozess stammen. Nach leichtem Ansäuern der Mutterlösung mit Essigsäure (AcH) resultiert unter Standardsprühbedingungen dann ausschließlich der gewünschte d⁸-d⁸-Komplex.

6.1.1. Stationäre Photoelektronenspektroskopie von [PtPOP+2H]²⁻

Zur Aufnahme stationärer Photoelektronenspektren kamen mehrere unterschiedliche Photoelektronenspektroskopie-Aufbauten zum Einsatz, um Experimente bei einer Vielzahl von Anregungswellenlängen durchführen zu können. Dies sollte die eindeutige Identifikation möglicher Tunnelsignale aus angeregten elektronischen Zuständen (ESETD) erlauben, wofür die Abhängigkeit der gemessenen kinetischen Energie der Photoelektronen von der eingesetzten Photonenenergie untersucht werden musste. Die verwendeten Anlagen sind im Einzelnen:

1) der fs-Photoelektronenspektroskopie-Aufbau mit dem „magnetische Flasche“-Photoelektronenspektrometer (MB-PES I), sowie nach dem Umbau die „Velocity Map Imaging“-Version (VMI-PES I); *Messungen bei $\lambda = 258, 388, 775 \text{ nm}$ (Ti:Sa-Femtosekunden-Laser)*

2) ein weiterer magnetische Flasche-Aufbau im Arbeitskreis mit zusätzlich vorgeschalteter Driftzelle, die die Auftrennung von Konformerengemischen vor der Spektroskopie ermöglicht^[16] (MB-PES II); *Messungen bei $\lambda = 213, 266, 355 \text{ nm}$ (Nd:YAG-Laser)*

3) der Aufbau zur winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie der Wang-Gruppe in den USA^[86] (VMI-PES II); *Messungen bei $\lambda = 346.57 - 361.04 \text{ nm}$ (Farbstofflaser)*

Als Resultat der VMI-Experimente wird nachfolgend stets das nach Abel-Transformation und Integration erhaltene Photoelektronenspektrum anstelle der Rohbilder gezeigt, um es direkt mit den MB-PES-Daten vergleichen zu können.

Tatsächlich konnte über den gesamten abgedeckten spektralen Bereich von 346.57 nm bis 388 nm ein Signal bei konstanter kinetischer Energie von $E_{\text{kin}} = 0.97 \pm 0.05 \text{ eV}$ beobachtet werden, was die Anwesenheit eines Tunnelprozesses belegt. Spektren, die in den USA unter vorheriger Kühlung der Ionen in einer Paul-Falle auf 4.4 K aufgenommen wurden, sind schmaler, vor allem durch eine steilere Flanke auf der Seite der höheren kinetischen Energien. Aus kürzlich publizierten Photofragmentationsstudien^[161] ist gleichzeitig bekannt, dass das Gasphasenabsorptionsspektrum von [PtPOP+2H]²⁻ mit dem Lösungsabsorptionsspektrum nahezu identisch ist. Somit populieren alle hier genutzten Wellenlängen unmittelbar den S₁-angeregten Zustand des Dianions. Eine plausible Folgerung ist also

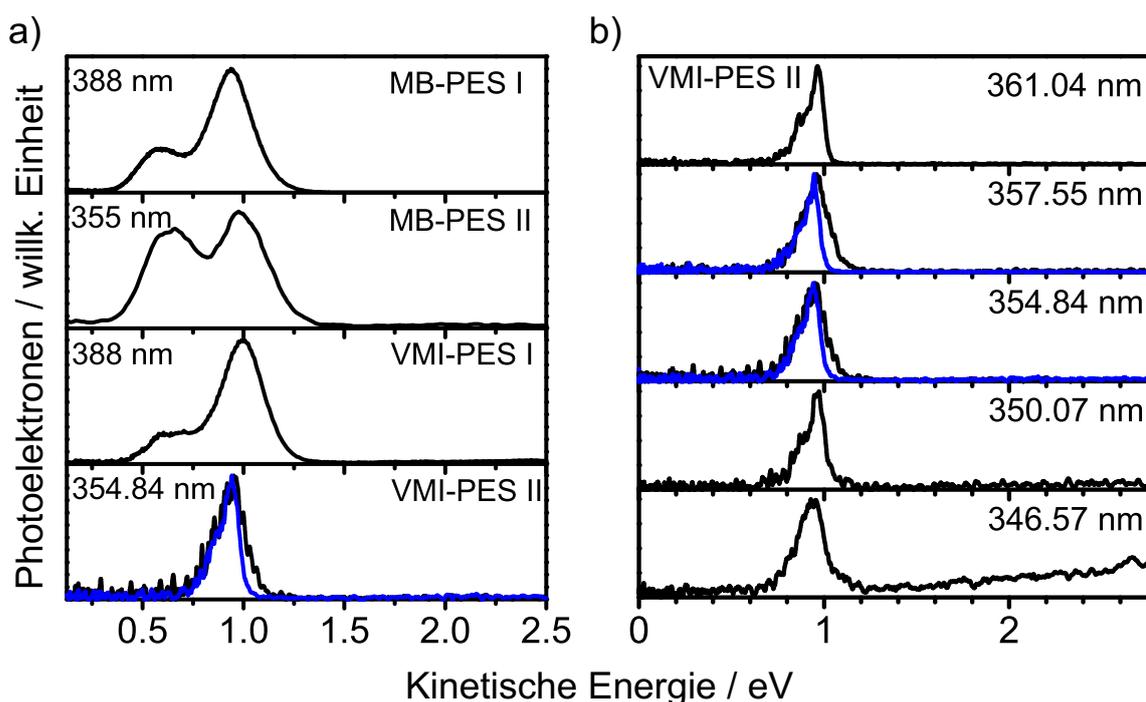


Abbildung 6.4.: Stationäre Photoelektronenspektren von $[PtPOP+2H]^{2-}$ unter Anregung in den S_1 -Zustand. Aufgenommen an verschiedenen Apparaturen wie gekennzeichnet. Blau: Messung mit VMI-PES II bei 4.4 K.

den beobachteten Tunnelprozess dem tiefsten Singulett-Zustand des Moleküls zuzuordnen (der Prozess wird als S_1 -ESETD abgekürzt). Weitere Unterstützung erfährt diese These auf Grund der Tatsache, dass in keinem Spektrum Signale von direkter Photoionisation gefunden werden¹, das S_1 -Niveau also unterhalb der Spitze der repulsiven Coulombbarriere liegt. Aus den eingesetzten Photonenenergien kann daraus eine untere Grenze für die innere RCB von ca. 3.5 eV abgeleitet werden. Experimente bei kürzeren Wellenlängen (258 nm an MB-PES I und 213 nm bzw. 266 nm an MB-PES II), in denen die Photonenenergie zur Überwindung der RCB ausreicht (Abb. 6.5), erlauben eine Abschätzung der adiabatischen Bindungsenergie zu $ADE = 2.2 \pm 0.15$ eV.

Bemerkenswert ist die Beobachtung einer zweiten Bande bei konstanter kinetischer Energie von $E_{\text{kin}} = 0.63 \pm 0.05$ eV. Das Signal taucht überraschenderweise an den verschiedenen experimentellen Aufbauten mit variierender relativer Intensität in den Spektren auf und fehlt in den winkelaufgelösten Messungen aus den USA gar vollständig. In Kenntnis der Photophysik des PtPOP-Komplexes aus kondensierter Phase drängt sich die Zuordnung dieses zweiten Tunnelsignals zum langlebigen T_1 -Zustand des Moleküls auf.

¹In den VMI-PES II-Experimenten tritt ab $\lambda = 350.07$ nm, aber vor allem bei $\lambda = 346.57$ nm ein strukturloser Untergrund auf, dessen Ursprung unklar ist.

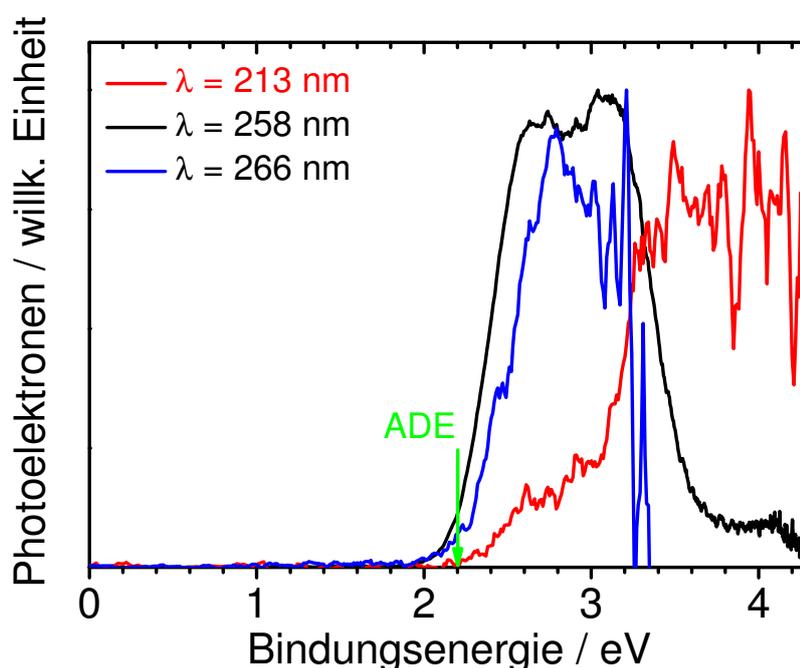


Abbildung 6.5.: Photoelektronenspektren von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ bei Wellenlängen < 266 nm zur Bestimmung der adiabatischen Detachmentenergie. Gemessen an: MB-PES I - 258 nm; MB-PES II - 213 nm, 266 nm.

Um die Ursache der abweichenden Signalintensitäten zu erforschen, wurden an der fs-PES-Anlage weitere Photoelektronenspektren unter systematischer Änderung der Laserstrahlposition im Detachmentgebiet aufgenommen. Abbildung 6.6 zeigt jeweils in einer schematischen Skizze den Wechselwirkungsbereich zwischen Laser und Ionenstrahl und daneben das resultierende Photoelektronenspektrum. Die Auftragung erfolgt hier gegen die Ionenflugzeit ohne Umrechnung und Jacobi-Transformation auf die kinetische Energie-Skala. In der unteren Kurve dargestellt ist die Situation einer nahezu optimierten Strahlenführung wie sie typischerweise im Standardexperiment bei Messung zeitaufgelöster Photoelektronenspektren eingesetzt wird. Zu den oberen Spektren hin wurde die Laserposition schrittweise relativ zum Ionenstrahl strahlaufwärts verschoben - die Wechselwirkung mit dem Laser findet also im Extremfall 1.5 mm vor dem Erreichen des Mittelpunkts im Spektrometer statt. Diejenige Bande, die zuvor bereits einem S_1 -Tunnelprozess zugewiesen werden konnte, verliert mit zunehmendem Strahlenversatz stark an Intensität und verschwindet schließlich vollständig. Im Gegensatz dazu tritt die zweite Bande in allen Spektren auf, allerdings bei einer schrittweisen Verschiebung der Ankunftszeiten der Photoelektronen. Photoelektronensignale aus Testmessungen mit anderen Molekülen, die ausschließlich direktes Photodetachment zeigen, verhalten sich analog der S_1 -Bande.

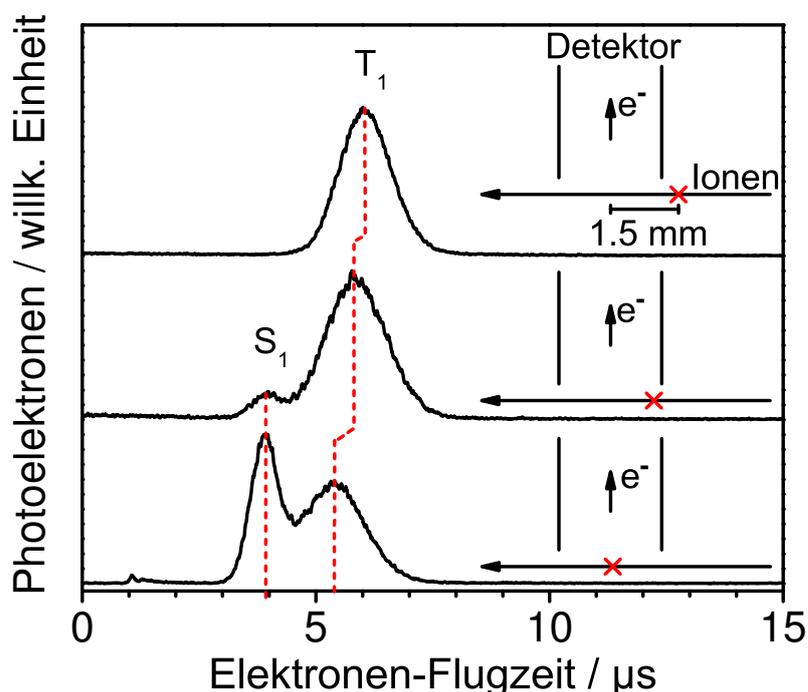


Abbildung 6.6.: 388 nm-Photoelektronenspektren von $[PtPOP+2H]^{2-}$ unter Variation der Laserposition im Wechselwirkungsgebiet der MB-PES I -Apparatur (markiert mit \times). Die unten gezeigte Position entspricht in etwa der Standardkonfiguration zur Aufnahme von Photoelektronenspektren. Gestrichelte rote Linien markieren die Bandenmaxima.

Zum Nachweis unmittelbar emittierter Photoelektronen, sollten sich die spektroskopierten Moleküle also dicht am Zentrum des Spektrometers befinden. Elektronen, die wie im oberen Spektrum trotz um 1.5 mm verschobener Strahlgeometrie detektiert werden können, müssen aus einem stark verzögerten Emissionsprozess stammen. Das photoangeregte Multianion kann dann die Distanz zum Akzeptanzbereich des Photoelektronenspektrometers zurücklegen und weiterhin Photoelektronen emittieren. Aus der beobachteten Verschiebung der zugehörigen Bande im Spektrum kann darüber hinaus in erster Näherung eine Abschätzung für die Lebensdauer des emittierenden Zustands erfolgen. Im Verlauf der 1.5 mm, die die Ionen zurücklegen müssen, wandert das Maximum des Photoelektronensignals um ca. 600 ns. Dies entspricht der Zeit, die ein Ionenpaket mit einer kinetischen Energie von ca. 30 eV benötigen würde, um den Mittelpunkt des Spektrometers zu erreichen - ein Wert, der sehr gut der erwarteten kinetischen Energie des im Experiment abgebremsten Ionenstrahls entspricht.

Letztlich kann man die Photoelektronenspektren wie folgt verstehen: Die aus S_1 -ESETD emittierten Photoelektronen werden in gleicher Weise nachgewiesen wie instantan frei-

gesetzte Elektronen. Aus dem mutmaßlich langlebigen T_1 -Zustand von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ stammende Photoelektronen werden hingegen auf einer ungewöhnlich langen Zeitskala von mehreren hundert Nanosekunden emittiert. Abhängig von der Geschwindigkeit des Ionenstrahls, des Akzeptanzbereichs des verwendeten Spektrometers und der Positionierung des Laserstrahls können somit unterschiedliche relative Intensitäten zwischen S_1 -ESETD und T_1 -ESETD resultieren (vgl. Abb. 6.4). Das vollständige Fehlen der T_1 -Tunnelsignale in den „Velocity Map Imaging“-Experimenten aus den USA lässt sich damit erklären, dass die dort verwendete Anlage derart stark verzögert emittierte Photoelektronen schlecht detektieren kann. In der Tat ist der experimentelle Aufbau der Wang-Gruppe darauf ausgelegt, direkt freigesetzte Elektronen aus einfach geladenen Anionen mit sehr hoher Energie-Auflösung ($< 0.53\%$) nachzuweisen. Entsprechend gibt es im Aufbau des Spektrometers größere Unterschiede zu den anderen drei eingesetzten Apparaturen, die detailliert in Referenz [86] ausgeführt sind.

Nach dieser erstmaligen Beobachtung zweier Tunnelprozesse aus dem S_1 - und aus dem T_1 -Zustand eines Multianions, ist der nächste Schritt die genaue Charakterisierung der Relaxationsprozesse nach S_1 -Photoanregung über zeitaufgelöste Spektroskopie.

6.1.2. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$

In der Aufnahme zeitaufgelöster Photoelektronenspektren von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianionen erfolgte zunächst die Anregung des S_1 -Zustands mit einem 388 nm Pump-Puls, während anschließend mit einem 775 nm Probe-Puls die transiente Besetzung der angeregten Zustände analysiert werden konnte. Beide Pulse wurden dabei auf einen Durchmesser von 1 mm fokussiert, woraus sich Intensitäten von $4 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ für den Pump- bzw. $1 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ für den Probe-Puls ergaben. Weiterhin standen bei allen Messungen die Polarisationsrichtungen von Anregungs- und Abfragepuls zueinander im magischen Winkel von 54.7° .

Abbildung 6.7 zeigt die erhaltenen Photoelektronenspektren als Funktion der Verzögerungszeit. Um die reinen zeitabhängigen Signale zu isolieren, werden, wie im Fall von Evans Blau (Kapitel 5.1.3), Differenzspektren betrachtet, in denen von den 388/775 nm Pump/Probe-Spektren die stationären 388 nm Spektren subtrahiert wurden. Während das Konturdiagramm einen Überblick über die Entwicklung der transienten Signale des kompletten untersuchten Zeitfensters verschafft, sind in Teil a) der Grafik ausgewählte Photoelektronenspektren zu charakteristischen Zeitpunkten abgebildet. Verkleinert dar-

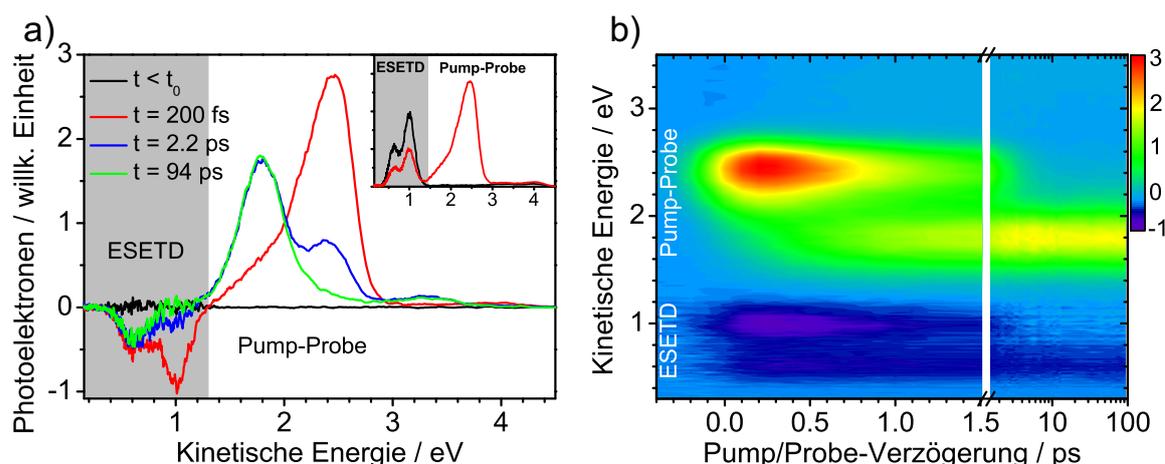


Abbildung 6.7.: Zeitaufgelöste 388/775 nm Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$: a) Differenzspektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten b) Konturdiagramm der gesamten untersuchten Zeitspanne und kinetischen Energien der Photoelektronen.

gestellt sind zudem die Rohdaten vor Differenzbildung für den Zeitpunkt $t = 200$ fs, an dem ein Maximum des transienten Signals auftritt. Man erkennt eine äußerst intensive Pump/Probe-Bande bei gleichzeitiger Abnahme der S_1 - und T_1 -Tunnelsignale, deren Bereich in den Spektren mit ESETD gekennzeichnet wird.

Bei einer genauen Analyse der zeitaufgelösten Spektren bleibt zuerst festzuhalten, dass keine transienten Signale resultieren, solange der 775 nm Probe-Puls zeitlich vor dem 388 nm Pump-Puls auf das Molekül trifft (schwarze Kurve $t < t_0$). Bei 775 nm können also keine angeregten Zustände des Multianions erreicht und besetzt werden. Fragt man nun die Population der angeregten Zustände unmittelbar nach 388 nm-Anregung ab, resultiert eine Pump/Probe-Bande mit einem Maximum bei 2.45 eV. Dieses ist dem resonant angeregten S_1 -Zustand von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ zuzuschreiben. Im Verlauf von ca. 2 ps baut das Signal deutlich ab zugunsten einer zweiten Pump/Probe-Bande bei 1.8 eV (blaue Kurve). Bis hin zu den längsten mit dem experimentellen Aufbau verfolgbaren Verzögerungszeiten von knapp unter 100 ps bleibt das 1.8 eV-Signal konstant bei gleicher Intensität, während der S_1 -Zustand längst depopuliert ist.

Abbildung 6.8 verdeutlicht die zeitliche und spektrale Entwicklung der Pump/Probe-Banden innerhalb der ersten zwei Pikosekunden nach Anregung des S_1 -Zustands. Auch anhand des Auftretens eines isosbestischen Punkts bei 2.0 eV wird klar, dass die Abnahme der S_1 -Population direkt die Besetzung des zweiten Zustands bei 1.8 eV bewirkt. Da zu keiner Zeit spektrale Verschiebungen der Banden zu beobachten sind, kann die Beteiligung von anderen Zwischenzuständen an der Dynamik des Komplexes ausgeschlossen werden.

Folglich muss das zweite beobachtete Signal aus der Probe-Ionisierung des T_1 -Triplet-Zustands von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ stammen. Darüber hinaus bedeutet dies auch, dass sich die Franck-Condon-Faktoren für die Ionisation zum Monoanion nicht ändern. Das photoangeregte Multianion ist also nicht zu effizienter Umverteilung seiner Schwingungsenergie mittels IVR in der Lage. Ebenfalls fällt auf, dass nach 2.2 ps ein Rest bei einer kinetischen Energie von 2.45 eV verbleibt, der nicht weiter den Triplet-Zustand populierte, sondern auf einem anderen Weg relaxieren muss.

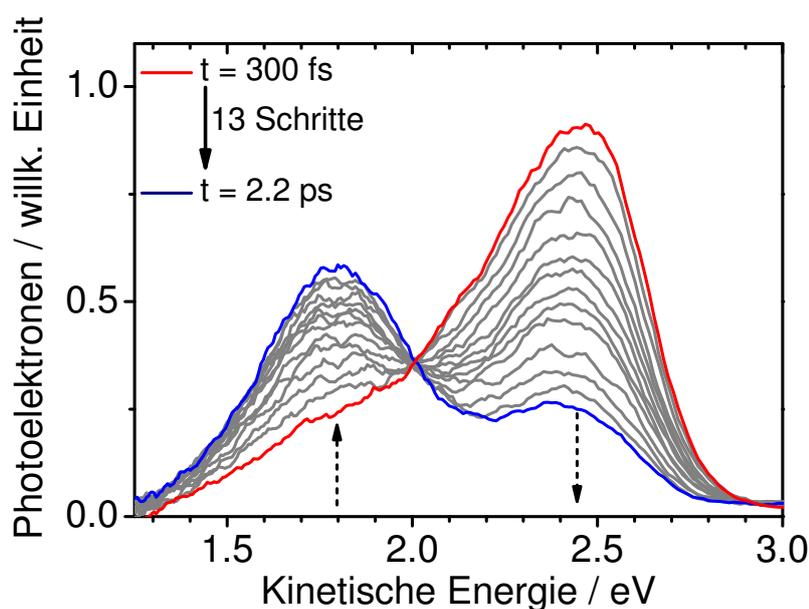


Abbildung 6.8.: Zeitliche Entwicklung der Photoelektronenspektren innerhalb der ersten 2.2 ps nach Photoanregung. Anregung: 388 nm; Abfrage: 775 nm; Schritte: $9 \times 100 \text{ fs} + 4 \times 250 \text{ fs}$.

Bisher unberücksichtigt blieb der ESETD-Bereich in den transienten Spektren. Zu allen Verzögerungszeiten treten hier negative Intensitäten in den Differenzspektren auf, was einem Ausbleichen der Tunnelsignale entspricht. Direkte Ionisation aus den angeregten Zuständen per Probe-Puls reduziert das „Reservoir“ an Tunnelelektronen und führt konsequenterweise zur Abnahme aller ESETD-Signale. Die Beobachtung des transienten Ausbleichens in Koinzidenz mit dem Auftreten der Pump/Probe-Banden gibt außerdem die Gewissheit, dass die abgefragten elektronisch angeregten Niveaus die gleichen sind, die auch die Tunnelemission hervorrufen.

Um qualitative Informationen zu den Lebensdauern der ablaufenden Prozesse zu gewinnen, ist eine kinetische Auswertung der zeitaufgelösten Daten notwendig. Im Fall

von BDSZ- oder Evans Blau-Multianionen wurden dafür stets ausgesuchte Bereiche der transienten Spektren integriert und anschließend exponentiell abfallende Anpassungen vorgenommen. Sind nun aber mehrere Zustände an den Relaxationsprozessen beteiligt, die zudem auch noch spektral überlappen, ist es von Vorteil den Ansatz einer sogenannten globalen Analyse zu verwenden. Prinzipiell kann man sich jedes Photoelektronenspektrum als Überlagerung von Einzelspektren aller involvierter elektronisch angeregter Zustände vorstellen. Zu jedem Zeitpunkt werden diese Einzelspektren in unterschiedlichem Maß zum Gesamtspektrum beitragen, da sie mit charakteristischen Zeitkonstanten an Intensität gewinnen bzw. verlieren. Auf Grund dieser voneinander abweichenden Zeitentwicklung sollten die Einzelspektren zu identifizieren und aus dem gesamten Datensatz zu extrahieren sein². Diese spektrale Entfaltung gelingt mit einer Anpassungsfunktion, die wie folgt aufgebaut ist:

$$f(E_{kin}, t) = \sum_i A_i(E_{kin}) \left(\exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) * irf(t, t_0, t_p) \right) \quad (6.1)$$

Dabei beschreibt i die Anzahl benötigter Zeitkonstanten, um die experimentell beobachtete Relaxationsdynamik des Messsystems vollständig charakterisieren zu können. Für jedes i existiert eine monoexponentielle Abklingfunktion mit der entsprechenden Zeitkonstante τ_i , gefaltet mit dem als gaußförmig angenommenen Anregungspuls (irf). Die Amplitude der Abklingfunktionen wird nun durch die Multiplikation mit Zustands-spezifischen Spektren $A_i(E_{kin})$ anstelle lediglich einzelner integrierter Energiebereiche bestimmt. Diese Spektren werden im Folgenden als „Decay Associated Difference Spectra“ - DADS - bezeichnet. Zur Anpassung des kompletten dreidimensionalen Datensatzes wurde das frei zugängliche Programm Glotaran^[182] eingesetzt. Es stellt sich heraus, dass drei Zeitkonstanten zur vollständigen Beschreibung der zeitlichen Entwicklung aller transienten Signale notwendig sind:

τ_1	680 ± 100 fs
τ_2	2.5 ± 0.5 ps
τ_3	∞ (> 100 ns)

²Prozesse wie IVR können eine zeitabhängige Änderung der Franck-Condon-Faktoren für die Ionisation aus den angeregten elektronischen Zuständen hervorrufen. Dadurch bliebe die Form der beteiligten Einzelspektren nicht erhalten, was die Interpretation erschweren würde. Im Fall der PtPOP-Komplexe konnte ein solcher Effekt jedoch nicht beobachtet werden (siehe Abb. 6.8)

Die hervorragende Beschreibung der Messdaten mit den angepassten Zeitkonstanten wird in Abbildung 6.9 a) veranschaulicht. Dargestellt sind integrierte Intensitäten im Bereich der S_1 - und T_1 -ESETD-Signale, sowie der S_1 - und T_1 -Pump/Probe-Banden mit den passenden Anpassungen aus der globalen Analyse. Teil b) der Grafik zeigt die zu den jeweiligen Lebensdauern gehörigen drei entfalteten Spektren. Positive Intensitäten bedeuten dabei eine Zunahme des Messsignals mit der entsprechenden Zeitkonstante, negative Intensitäten eine Abnahme. So lässt sich erkennen, dass das S_1 -Pump/Probe-Signal bei 2.45 eV mit gleich zwei Prozessen der Lebensdauer 680 fs und 2.5 ps abgebaut wird. Nur der erste davon trägt allerdings zum Aufbau der T_1 -Pump/Probe-Bande bei 1.8 eV bei, was aus dem negativen Signal in der schwarzen Kurve erkennbar ist. Folgerichtig kann diese Zeitkonstante $\tau_1 = 680$ fs dem Intersystem Crossing-Prozess zugeordnet werden, womit eine der eingangs gestellten Fragen beantwortet ist: ISC unter Gasphasenbedingungen läuft im zweifach geladenen PtPOP-Übergangsmetallkomplex um mehr als eine Größenordnung schneller ab als in Lösung.

Die dritte Zeitkonstante beschreibt die zeitliche Entwicklung der Pump/Probe-Bande bei 1.8 eV, also des T_1 -Triplet-Zustands. Da selbst zu den längsten im Experiment einstellbaren Verzögerungszeiten keine Abnahme der Intensität beobachtet wird, kann die Lebensdauer so nicht ermittelt werden. Allerdings lässt sich aus den Erkenntnissen der stationären Photoelektronenspektroskopie die Zeitkonstante in den Bereich von mehreren 100 ns abschätzen.

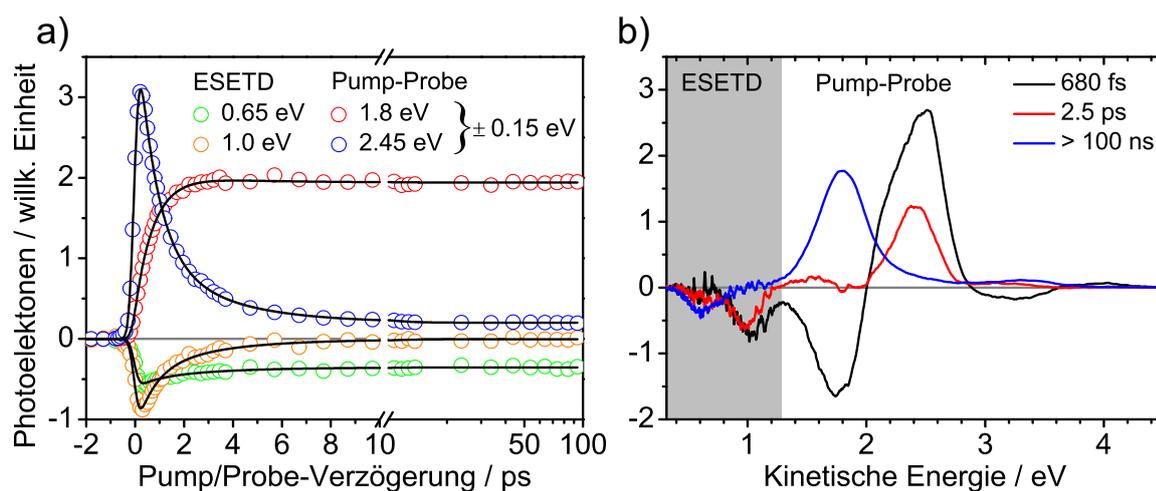


Abbildung 6.9.: Resultate der globalen Analyse der Transienten von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$:
a) Anpassung multiexponentieller Abklingfunktionen an integrierte Bereiche ΔE_{kin} der Photoelektronenspektren nach Gleichung (6.1) b) DADS zu den drei resultierenden Zeitkonstanten.

Ein Blick auf den ESETD-Bereich der entfalteten Spektren verdeutlicht, in welchem Zusammenhang die angepassten Lebensdauern zu den Tunnelprozessen stehen. So erfolgt der Abbau des S_1 -Tunnelsignals innerhalb der zwei Zeitkonstanen $\tau_1 = 680$ fs bzw. $\tau_2 = 2.5$ ps. Die langsamere der beiden Komponenten charakterisiert dabei einen Anteil von etwa einem Drittel³ der photoangeregten $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianionen, die nicht zu schnellem ISC in der Lage sind (keine Bande im T_1 -Pump/Probe-Bereich bei 1.8 eV). Stattdessen relaxieren diese Multianionen nur durch S_1 -Tunnelemission. Zuletzt erkennt man anhand der blauen Kurve die zu erwartende Verbindung zwischen dem T_1 -ESETD- und T_1 -Pump/Probe-Signal. Da das Tunneln der Elektronen aus dem Triplett-Zustand auf einer Zeitskala mehrerer hundert Nanosekunden erfolgt, wird die zugehörige ESETD-Bande im Photoelektronenspektrum auch auf ebendieser Zeitskala aufgebaut.

Angemerkt werden soll, dass zu höheren kinetischen Energien > 2.8 eV Beiträge von 3-Photonen-Prozessen auftreten. Dies entspricht einer Ionisation Pump-angeregter S_1 - und T_1 -Zustände über zwei Probe-Photonen. In der globalen Analyse der Datensätze wurden diese Bereiche der transienten Spektren jedoch mit angepasst, da sie genau die gleiche zeitliche Entwicklung zeigen wie die Probe-Ionisation mit nur einem Photon. Generell sind diese Multiphotoneneffekte ein Resultat der eingesetzten fokussierten Laserpulse, die jedoch zwingend nötig waren, um das transiente Ausbleichen der ESETD-Region im Spektrum detektieren zu können.

Schema 6.10 fasst die experimentell gewonnenen Erkenntnisse abschließend zusammen und hilft, ein mechanistisches Bild der im Multianion ablaufenden Relaxationsprozesse zu entwickeln.

Mittels Photoanregung bei 388 nm wird das $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianion resonant in das S_1 -Niveau überführt. Die Photofragmentationsstudie von Kruppa et al.^[161] zeigt, dass man bei dieser Wellenlänge stark rotverschoben zum Absorptionsmaximum anregt und folglich Multianionen nahe ihres Schwingungsgrundzustands im S_1 präpariert. Da der Zustand ca. 0.3 eV unterhalb der Spitze der repulsiven Coulombbarriere liegt, ist er metastabil gebunden und kann über einen ESETD-Prozess Elektronen emittieren. Über diesen Tunnelprozess, der im Wesentlichen auf einer Zeitskala von unter 2 ps abläuft, gelangt man zu „schwingungskalten“ Monoanionen, in guter Übereinstimmung mit der in direkter Photoionisation bestimmten adiabatischen Bindungsenergie. Das Maximum der direkten Elektronenablösung via Pump/Probe-Ionisation wird hingegen durch Franck-Condon-Faktoren bestimmt, weshalb schwingungsangeregte Monoanionen resultieren.

³Dieser Anteil ergibt sich aus dem Verhältnis der Intensitäten der S_1 -Tunnelbanden der roten und schwarzen Kurve bei 2.45 eV.

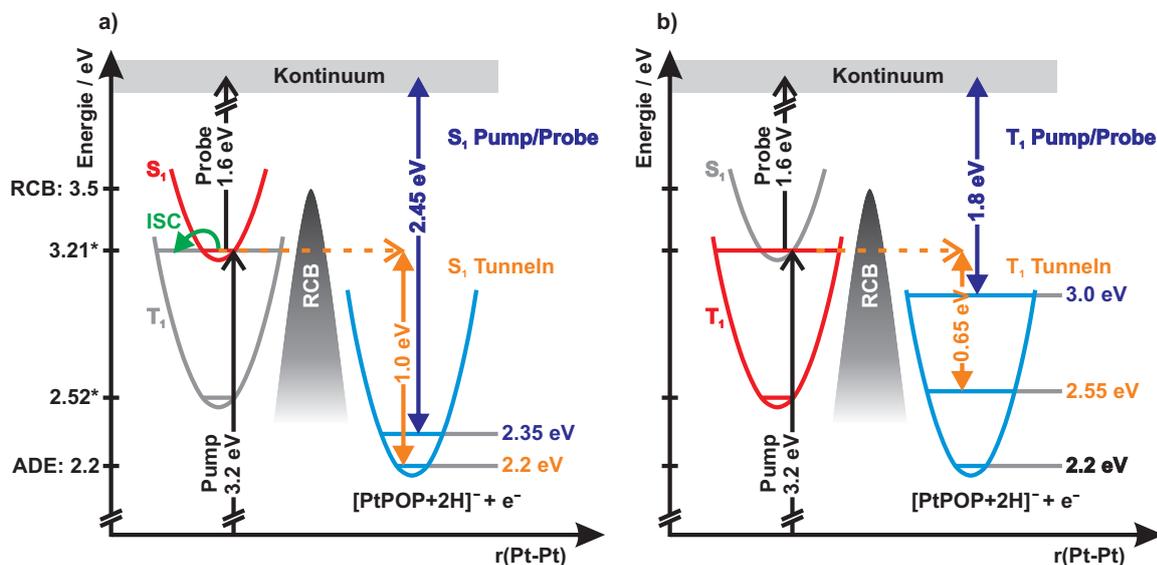


Abbildung 6.10.: Schematisches Energieniveaudiagramm und Relaxationsprozesse in $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ nach Photoanregung in den S_1 -Zustand. Zur Übersichtlichkeit zweigeteilt in Übergänge aus dem a) S_1 -Niveau und b) T_1 -Niveau. Mit * markierte Werte für die Schwingungsgrundzustandsenergien von S_1 und T_1 stammen aus Referenz [31].

Alternativ zur Elektronentunnelemission durchläuft ein gewisser Anteil photoangeregter PtPOP-Multianionen ultraschnelles ISC in den - in Lösung - um 0.7 eV tiefer liegenden T_1 -Zustand. Teil b) des Schemas veranschaulicht die mit dem Triplett-Niveau assoziierten Prozesse.

Das resultierende Triplett-Tunneln unterscheidet sich wesentlich von den bisher beobachteten ESETD-Kanälen. Zum einen ist dieser Zustand in erheblichem Maße schwingungsangeregt, da die S_1 - T_1 -Energiedifferenz auf Schwingungsfreiheitsgrade (vermutlich der axialen Pt-Pt-Schwingung) umverteilt werden muss. Zum anderen verläuft der Tunnelprozess auf einer um Größenordnungen längeren Zeitskala als in bisher bekannten ESETD-Systemen. Pump/Probe-Detachment und T_1 -Tunneln führen nun zu im Grundzustand „heißen“ Monoanionen. Allerdings scheint nicht die gesamte Schwingungsanregung des Dianions beim verzögerten Tunnelvorgang erhalten zu bleiben, was eine Abweichung vom adiabatischen Tunnelmodell von Verlet entspricht^[114].

Insgesamt ist auffällig, dass die Differenz zwischen den kinetischen Energien der Singulett- und Triplett-ESETD-Signale (0.35 eV) nicht identisch mit der Differenz zwischen den entsprechenden Pump/Probe-Banden (0.65 eV) ist. Wie bereits angedeutet, liegt die Begründung in der ungleichen Natur der Emissionsprozesse: Während direktes Pump/Probe-

Detachment als vertikaler Übergang von Franck-Condon-Faktoren bestimmt wird, entspricht Elektronentunneln durch die RCB eher einem diagonalen Übergang unter (zumindest teilweiser) Konservierung der Schwingungsenergie. Somit werden beide Kanäle auf unterschiedliche Weise von der inneren Energie des Multianions beeinflusst.

Im Diagramm nicht eingezeichnet sind prinzipiell denkbare Konkurrenzprozesse zu ESETD wie innere Konversion oder Lumineszenz. Auf Grund der bekannten ISC-Quantenausbeute von nahezu 100 % in Lösung kann allerdings davon ausgegangen werden, dass eine strahlungslose Rückkehr in den elektronischen Grundzustand aus dem S_1 -Niveau keine Rolle in der Photodynamik der PtPOP-Komplexe spielt. In Anbetracht der äußerst schnellen Depopulation des S_1 -Zustands in der Gasphase sollte auch Fluoreszenz vernachlässigbar sein. Nicht auszuschließen ist aber, dass die $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Dianionen aus ihrem langlebigen Triplett-Zustand phosphoreszieren, was in Experimenten an gespeicherten Ionen untersucht werden könnte^[183].

Zum Abschluss der photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen bleibt zu diskutieren, welche Bedeutung die Ergebnisse hinsichtlich des Verständnisses von ISC-Prozessen in Übergangsmetallkomplexen haben. Dabei ist vor allem der Vergleich mit den zeitaufgelösten Messungen in Lösung von van der Veen et al.^[31] interessant. In dieser Studie konnte als Initialschritt in der Photodynamik angeregter PtPOP-Komplexe ein schneller Transfer der Überschuss-Schwingungsenergie an Lösungsmittelmoleküle innerhalb der ersten 2 ps nachgewiesen werden. Berücksichtigt man zusätzlich die starke Lösungsmittelabhängigkeit der ISC-Rate (10 - 30 ps) wird klar, dass Umgebungseinflüsse eine entscheidende Rolle spielen. An diesen Punkten anknüpfend soll versucht werden die substanziiell schnellere Spinumkehr in der Gasphase zu erklären.

Offensichtlich fehlen unter isolierten Bedingungen jegliche Lösungsmittelmoleküle, die eine intermolekulare Abkühlung der photoangeregten PtPOP-Spezies ermöglichen könnten. Eine intramolekulare Umverteilung der Energie über IVR wird in der Literatur als äußerst ineffizient beschrieben^[31]. In Folge der Platin-zentrierten elektronischen Anregung sollte die Überschussenergie zum Großteil in Quanten der axialen Pt-Pt-Streckschwingung stecken. Diese Mode ist jedoch sehr niederfrequent (150 cm^{-1} ^[163,165]), sodass keine passenden Moden des Pyrophosphatgerüsts existieren, die zu einer effizienten Schwingungskopplung in der Lage wären. Als Konsequenz erhält man nach Photoanregung in der Gasphase eine Verteilung unterschiedlich schwingungsangeregter Komplexe, die anders als in Lösung auch eine gewisse Zeit bestehen bleibt. Postuliert man nun eine Abhängigkeit der ISC-Rate von der inneren Energie des Moleküls in Pt-Pt-Schwingungsquanten, könnte dies die deut-

lich schnellere Rate in Gasphase erklären. Darüber hinaus kann so auch die Beobachtung verstanden werden, nach der ein Teil der S_1 -Population ausschließlich durch ESETD von 2.5 ps relaxiert. Es könnte sich dabei um einen Teil der Multianionen mit niedrigerer oder ungünstiger verteilter innerer Energie handeln.

Um einen solchen Effekt detailliert zu studieren, wären zeitaufgelöste Messungen in der Gasphase bei variablen Anregungswellenlängen notwendig. Es muss an dieser Stelle auch erwähnt werden, dass in Lösung keinerlei Änderung an den ISC-Raten als Funktion der Anregungsenergie beobachtet wurde^[31].

Weiterhin sollte hinterfragt werden, welche Rolle das Ligandengerüsts in den Relaxationsprozessen des Komplexes spielt. In einem synthetisch-chemischen Ansatz zur weiteren Untersuchung der Photodynamik von PtPOP konnten Durrell et al.^[184] die Pyrophosphatliganden mit BF_2 -Einheiten überbrücken. Auf Grund dieses starreren Molekülgerüst wurden längere Lumineszenzlebensdauern und ISC-Raten festgestellt. Die Autoren kommen in Zusammenarbeit mit einer quantenchemischen Studie^[185] der klassischen und modifizierten PtPOP-Komplexe zu dem Schluss, dass Verzerrungen des Ligandengerüsts die ISC-Raten bestimmen könnten. In Folge von Ligandenschwingungen großer Amplitude würde sich die hohe Symmetrie des Komplexes reduzieren und eine Spin-Bahn-Kopplung zwischen Singulett- und Triplett-Zustand erlauben. In der Gasphase ist das Pyrophosphatgerüst frei von Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen, was solche transienten Geometrieverzerrungen energetisch leichter zugänglich macht.

In den zeitaufgelösten Experimenten in Lösung können zudem ungestörte Wellenpaket-Oszillationen der Platin-Platin-Streckschwingung in den angeregten Zuständen beobachtet werden, die sich in einer Modulation der transienten Intensitäten mit einer Periode von 224 fs äußern^[31]. Der Komplex verhält sich in erster Näherung wie ein harmonischer Oszillator zweier Übergangsmetallatome, in dem die Potentialhyperflächen von S_1 und T_1 von den Liganden weitestgehend unbeeinflusst bleiben. Im Gegensatz dazu sind Schwingungskohärenzen in den hier gezeigten Gasphasenmessungen nicht erkennbar. Molekulardynamik-Studien an einem ähnlich aufgebauten Di-Iridium-Komplex kommen zu dem Ergebnis, dass mitunter gewisse Lösungsmittelkonfigurationen solche Kohärenzen begünstigen und deren Lebensdauern verlängern können^[186]. Angesichts der für die vorliegende Arbeit einsetzbaren fs-Pulse mit einer Dauer von 360 fs sind die genannten Phänomene am Limit der Zeitauflösung und weitere Experimente mit kürzeren Laserpulsen wünschenswert.

Letztlich wird klar, dass die lokale Umgebung des PtPOP-Komplexes eine entscheidende Komponente in der Photodynamik des Systems ist, wenn man den ISC-Prozess verstehen

möchte. Im isolierten $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Multianion kommt dem Ligandengerüst als Träger der negativen Ladungen ohnehin eine wichtige Bedeutung zu. Wie in einem Käfig ist die zentrale Di-Platin-Einheit, auf der die betrachteten angeregten Zustände hauptsächlich lokalisiert sind, umgeben vom Pyrophosphatgerüst, das die repulsive Coulombbarriere aufbaut. Aus dieser Umgebungsabhängigkeit drängt sich die Frage auf, wie das System auf Modifikationen des Komplexes durch Spektroskopie von Spezies unter Austausch der Gegenkationen reagieren würde. Dem schon bei den BDSZ-Multianionen bewährten Ansatz folgend werden im nächsten Abschnitt Ergebnisse zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie an isolierten $[\text{PtPOP}+\text{XY}]^{2-}$ -Dianionen präsentiert (X, Y = H, K, Ag).

6.2. Untersuchung der $[\text{PtPOP}+\text{XY}]^{2-}$ -Dianionen (X, Y = H, K, Ag)

Addukte des PtPOP-Komplexes mit einer Reihe von Metallkationen oder Metallkomplexen sind bereits aus kondensierter Phase bekannt und spektroskopisch eingehend untersucht worden^[187-194]. Die Wechselwirkung mit den Metallkationen führt beispielsweise zu Verschiebungen in den UV/Vis-Absorptionsbanden in Folge von Charge-Transfer-Übergängen von der zentralen Pt₂-Einheit zu koordinierten Pb²⁺- oder Sn²⁺-Ionen^[191]. Gleichzeitig wird in beiden Fällen und auch in Gegenwart von Nickel(II)-Komplexen^[194] ein Quenchen der Phosphoreszenz beobachtet. Besonders interessant ist die Bildung von lumineszierenden Exciplexen mit Ag⁺, Tl⁺ oder Au(CN)₂⁻-Anionen^[187,190,192,193], was sich in einer Rotverschiebung der Emissionsbanden widerspiegelt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Interaktion mit den Kationen in direktem axialen Kontakt zur Pt-Pt-Einheit stattfindet. Mittels zeitaufgelöster Röntgenstreuungs-Experimente konnte diese Geometrie mit einem Thallium-Platin-Abstand von $d_{\text{Pt-Tl}} = 2.92 \text{ \AA}$ bzw. Silber-Platin-Abstand von $d_{\text{Pt-Ag}} = 2.47 \text{ \AA}$ bestätigt werden^[188,193]. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Metall-Platin-Bindung in einer photo-induzierten assoziativen Reaktion erst im angeregten Zustand des PtPOP-Komplexes gebildet wird.

Folglich stellte sich die Frage, welche Position die Kationen in den über Elektrospray-Ionisation generierbaren $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$ - und $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$ -Dianionen im elektronischen Grundzustand einnehmen würden. Kruppa et al. konnten mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen und anhand experimentell beobachteter Fragmentationskanäle der in der Gasphase isolierten Komplexe eine seitliche Koordination von Metallkationen als bevorzugt ermitteln^[161]. Die Bindungssituation ist von elektrostatischer Wechselwirkung mit drei Sauerstoff-Atomen des Pyrophosphatgerüsts bestimmt. Dabei beträgt der Abstand zu den beiden Platin-Atomen des Komplexes 4.7 \AA für K⁺, während Ag⁺ durch seinen kleineren Ionenradius etwas näher auf 4.3 \AA heranrückt. Abbildung 6.11 veranschaulicht die aus den DFT-berechneten Strukturparametern von Referenz [161] reproduzierten Komplexe. Die Photofragmentationsspektren der K⁺- bzw. Ag⁺-Addukte stimmen zudem wie schon im Fall des $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianions weitestgehend mit den Absorptionsspektren aus Lösungen überein. Es kann also davon ausgegangen werden, dass auch in den modifizierten Dianionen bei 388 nm-Einstrahlung resonant der S₁-Zustand der PtPOP-Multianionen populiert wird.

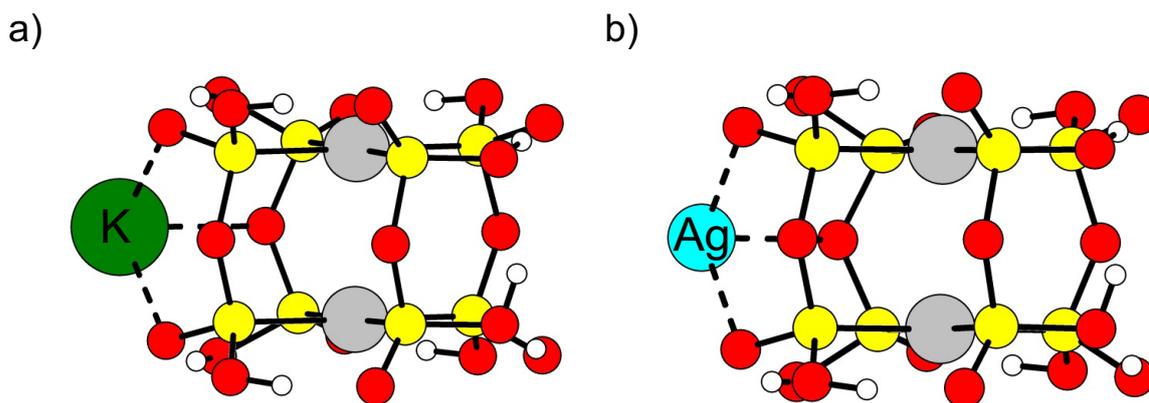


Abbildung 6.11.: Struktur des a) $[PtPOP+KH]^{2-}$ und b) $[PtPOP+AgH]^{2-}$ -Dianions. Reproduziert aus den DFT-berechneten Strukturdaten von Referenz [161]. Farbschema: weiß-H; rot-O; gelb-P; grau-Pt; grün-K; türkis-Ag.

Isolierte $[PtPOP+KH]^{2-}$ -Dianionen konnten direkt aus der Lösung des synthetisierten Kaliumsalzes von PtPOP (1 mM in Acetonitril/ H_2O 4:1) generiert werden. Interessanterweise traten hier keine elektrochemisch oxidierten Spezies auf, sodass auf die Zugabe von Essigsäure verzichtet wurde. Außerdem resultierte in für Experimente ausreichender Intensität auch eine $[PtPOP+2K]^{2-}$ -Spezies, unter Austausch zweier Protonen gegen K^+ -Kationen. Um $[PtPOP+AgH]^{2-}$ zu erhalten, musste der 1 mM PtPOP-Stammlösung ein Silbersalz ($AgNO_3$) in zweifachem Überschuss zugesetzt werden.

Zunächst sollen die stationären Photoelektronenspektren der drei Metall-Addukte ($[PtPOP+KH]^{2-}$, $[PtPOP+2K]^{2-}$ und $[PtPOP+AgH]^{2-}$) analysiert und mit dem des $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Multianions verglichen werden. Dazu sind in Abbildung 6.12 jeweils die Spektren der modifizierten Komplexe bei einer Anregungswellenlänge von 388 nm zusammen mit dem grau hinterlegten Photoelektronenspektrum der protonierten Variante zu sehen. In allen drei Fällen zeigt sich eine Bande maximaler Intensität, die in ihrer Symmetrie und Breite dem S_1 -Tunnelsignal des $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Spektrums ähnlich ist. Allerdings kann eine systematische Verschiebung des Maximums pro koordiniertem K^+ von 0.97 ± 0.05 eV ($[PtPOP+2H]^{2-}$) nach 1.15 ± 0.05 eV ($[PtPOP+HK]^{2-}$) und 1.35 ± 0.05 eV ($[PtPOP+2K]^{2-}$) beobachtet werden. Der Austausch eines Protons gegen ein Silberkation bewirkt hingegen keine Änderung in der Position des Signalmaximums.

Größere Unterschiede sind im Bereich der vormaligen T_1 -ESETD-Bande zu sehen. Während für das $[PtPOP+KH]^{2-}$ -Dianion eine klare Schulter bei 0.85 ± 0.05 eV auftritt, weist bei der $[PtPOP+2K]^{2-}$ -Spezies lediglich die flach abfallende linke Flanke des Photoelektronenspektrums auf ein schwaches Signal bei ca. 1 eV hin. Bei der Silberspezies schließlich zeigt

sich keinerlei Anzeichen für eine zweite Bande⁴. Zieht man Rückschlüsse aus den zuvor gewonnenen Erkenntnissen für das $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianion, kommt man zu folgenden Feststellungen: Sämtliche Addukte emittieren nach Anregung bei 388 nm Tunnelelektronen aus ihrem S_1 -Zustand. Eine starke Bande, die T_1 -ESETD zugeordnet werden kann, existiert nur für das $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$ -Dianion und in weitaus geringerer Intensität für die $[\text{PtPOP}+2\text{K}]^{2-}$ -Spezies. $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$ verliert keine Elektronen durch verzögerte Triplett-Tunnelemission.

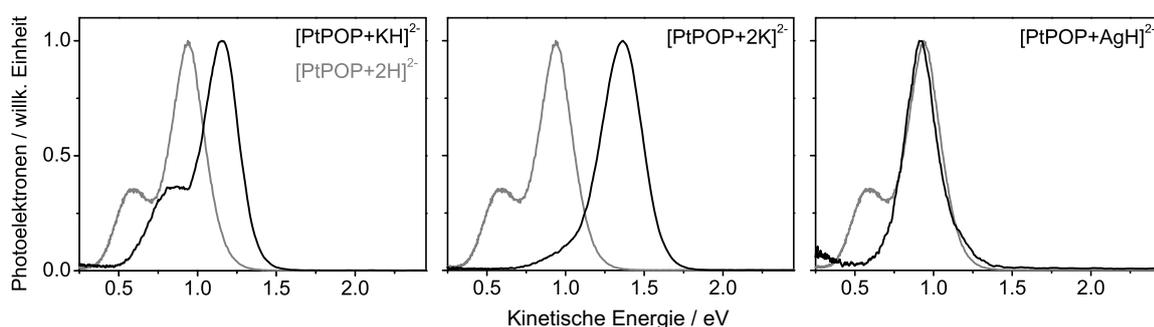


Abbildung 6.12.: Stationäre Photoelektronenspektren von $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$, $[\text{PtPOP}+2\text{K}]^{2-}$, $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$ unter 388 nm-Anregung in den S_1 -Zustand. Grau unterlegt ist zum Vergleich das entsprechende Spektrum für $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$.

Genauere Information über die charakteristischen Eigenschaften der betrachteten Multianionen kann wiederum über Photoelektronenspektren bei höherer Photonenenergie gewonnen werden. Die Anregungsenergie von 4.8 eV (258 nm) reicht aus, um direktes Photodetachment über die repulsive Coulombbarriere hinweg hervorzurufen. In den Spektren gekennzeichnet sind die Position zur Abschätzung der adiabatischen Detachmentenergie, sowie eine hypothetische RCB, wenn man davon ausgeht, dass den 388 nm-Spektren reine Tunnelemission zu Grunde liegt. Um den Wert der ADE zu bestimmen, muss noch von der kinetischen Energie-Auftragung in die Bindungsenergieskala umgerechnet werden. Für das bereits im vorherigen Kapitel ausführlich diskutierte $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianion ergibt sich das zu erwartende Bild. Die Signale der direkten Ionisierung im 258 nm-Spektrum sind deutlich vor dem Punkt abgeschnitten, an dem die Tunnelemission bei einer kinetischen Energie von ca. 1.3 eV beginnt. Schwächere Intensitäten im Bereich der ESETD-Banden deuten darauf hin, dass ein Teil der Population nach 258 nm-Anregung in den S_1 - bzw. T_1 -Zustand relaxiert und in Folge davon tunneln kann.

⁴Die erhöhte Intensität zu geringen kinetischen Energien < 0.3 eV liegt etwas über dem typischen Bereich des durch Jacobi-Transformation verstärkten Untergrunds. Eine Aussage darüber, ob hier tatsächlich sehr langsame Photoelektronen nachgewiesen werden, ist anhand des Spektrums nicht zweifelsfrei möglich.

Betrachtet man in den restlichen Diagrammen zunächst die adiabatischen Detachmentenergien, kann man die zuvor bei den 388 nm-Spektren beobachteten Verschiebungen der Tunnelsignale verstehen. Die adiabatische Bindungsenergie verringert sich pro koordiniertem K^+ von 2.2 ± 0.15 eV ($[PtPOP+2H]^{2-}$) zu 1.9 ± 0.15 eV ($[PtPOP+KH]^{2-}$) und 1.7 ± 0.15 eV ($[PtPOP+2K]^{2-}$). Um den gleichen Betrag, mit dem die Bindungsenergie abnimmt, nimmt die kinetische Energie der Tunnelsignale zu. Die für das $[PtPOP+AgH]^{2-}$ -Dianion ermittelte ADE von 2.1 ± 0.15 eV liegt sehr nahe am Wert des unmodifizierten Komplexes, weshalb die S_1 -Tunnelsignale im 388 nm-Spektrum beider Spezies quasi isoenergetisch sind.

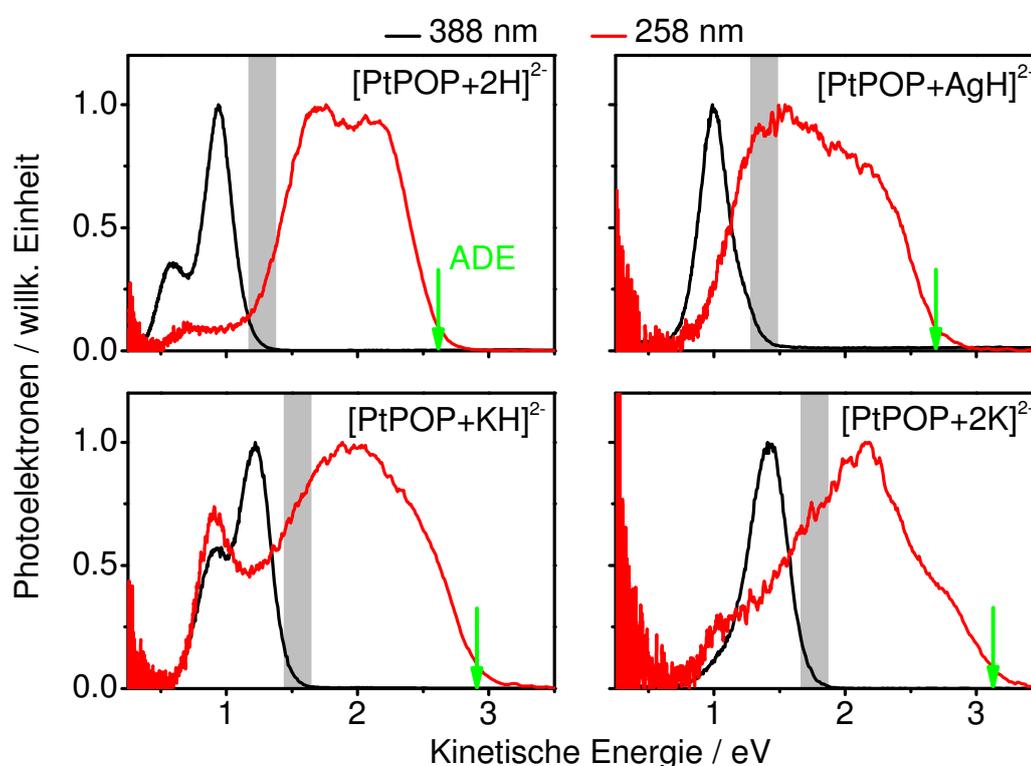


Abbildung 6.13.: Stationäre Photoelektronenspektren bei 388 nm und 258 nm von $[PtPOP+2H]^{2-}$, $[PtPOP+KH]^{2-}$, $[PtPOP+2K]^{2-}$ und $[PtPOP+AgH]^{2-}$. Grüner Pfeil: Abschätzung der adiabatischen Detachmentenergie (ADE); Grau markiert: gemäß den 388 nm-Spektren erwartete Position der RCB.

Schwieriger wird es, wenn man versucht Informationen über die Coulombbarrieren der Multianionen aus den Spektren zu ziehen. In allen drei Fällen erstrecken sich Banden des 258 nm-Spektrums bis weit in den Bereich hinein, der eigentlich durch die RCB abgeschnitten sein sollte. Prinzipiell muss berücksichtigt werden, dass nach 258 nm-Anregung primär nicht der Platin-lokalisierte S_1 -Zustand, sondern ein höher liegender 1LMMCT

(engl. Ligand-to-Metal-Metal Charge Transfer) Charge-Transfer-Übergang mit Ligandenbeteiligung angeregt wird^[164,167]. Eine Relaxation aus diesem Niveau bei PtPOP-Komplexen in Lösung soll jedoch mit hoher Effizienz den T_1 -Triplettzustand des Moleküls populieren. Anzeichen hierfür gibt es in der Gasphase im Photoelektronenspektrum der Kalium-Variante des Multianions. Es tritt im 258 nm-Spektrum ein intensives Signal bei 0.85 eV auf, was genau der Energie des T_1 -ESETD-Prozesses nach 388 nm-Anregung entspricht. Eine auf ähnliche Weise interpretierbare Schulter zeigt sich auch im Spektrum des Di-Kalium-Komplexes bei ca. 1 eV.

In beiden Kalium-Spektren beginnt der Einbruch der Hauptbande des direkten Detachments im Bereich der aus den 388 nm-Messungen abgeschätzten RCB. Man könnte die nach 258 nm-Anregung resultierenden Photoelektronensignale als Überlagerung von Tunnelemission (hauptsächlich T_1 -ESETD) auf der niederenergetischen Seite mit direkter Ionisation zu höheren Photoelektronenenergien verstehen.

Im Spektrum des $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$ -Dianions gibt es keine Triplett-Tunnelemission und der Rückgang des direkten Detachments erfolgt erst bei bereits großer Überschneidung mit dem 388 nm-Spektrum. Würde man basierend auf dieser Messung bei 258 nm eine Coulombbarriere bestimmen, wäre sie deutlich niedriger als beim $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Multianion, sodass sogar direkte Ionisierung bei Anregung des S_1 -Zustands eine Rolle spielen könnte. Grundsätzlich muss hinterfragt werden, wie ähnlich sich die Barrieren auf Grund des unterschiedlichen Charakters der S_1 - und $^1\text{LMMCT}$ -Anregung letztlich überhaupt sind. Es wäre wünschenswert, die Barrierehöhe mit einer Reihe von Wellenlängen zu testen, die direkt oberhalb des S_1 -Zustands zur Elektronenablösung führen.

Schon aus den stationären Photoelektronenspektren wird unter anderem durch die Abwesenheit von T_1 -ESETD bei der Silber-Spezies offensichtlich, dass sich die Relaxationsprozesse des Multianions durch die Bildung der Metall-Addukte teilweise stark verändert haben müssen. Im Folgenden werden Resultate aus zeitaufgelöster 388/775 nm Pump/Probe-Photoelektronenspektroskopie vorgestellt, die quantitative Aussagen zur Beeinflussung der Photodynamik durch die Metallkationen ermöglichen.

Betrachtet man zunächst das $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$ -Dianion unter vergleichbaren Bedingungen wie schon zuvor $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$, so erhält man die in Abbildung 6.14 dargestellten Differenzspektren bzw. das zugehörige Konturdiagramm. Wieder kann neben den Pump/Probe-Transienten ein Ausbleichen der ESETD-Signale beobachtet werden. Das Maximum der 2-Farben-Ionisation (rote Kurve) entspricht dem Entfernen von Elektronen aus dem angeregten S_1 -Zustand von $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$. Deutlich schneller als noch im Fall des $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianions erreicht das zum T_1 -Niveau des Multianions zugehörige Signal seine maximale

Intensität (blaue Kurve). Gleichzeitig ist zu diesem Zeitpunkt keine Population im Singulett-Zustand mehr nachweisbar, es gibt also keine zweite langsamere Abbaukomponente mehr. Interessanterweise ist nun für das Triplett-Signal eine Depopulation innerhalb der experimentellen Zeitskala sichtbar. Die zeitliche Entwicklung der Pump/Probe-Transienten spiegelt sich auch in gleicher Weise in der Populationsdynamik des ESETD-Ausbleichens wider.

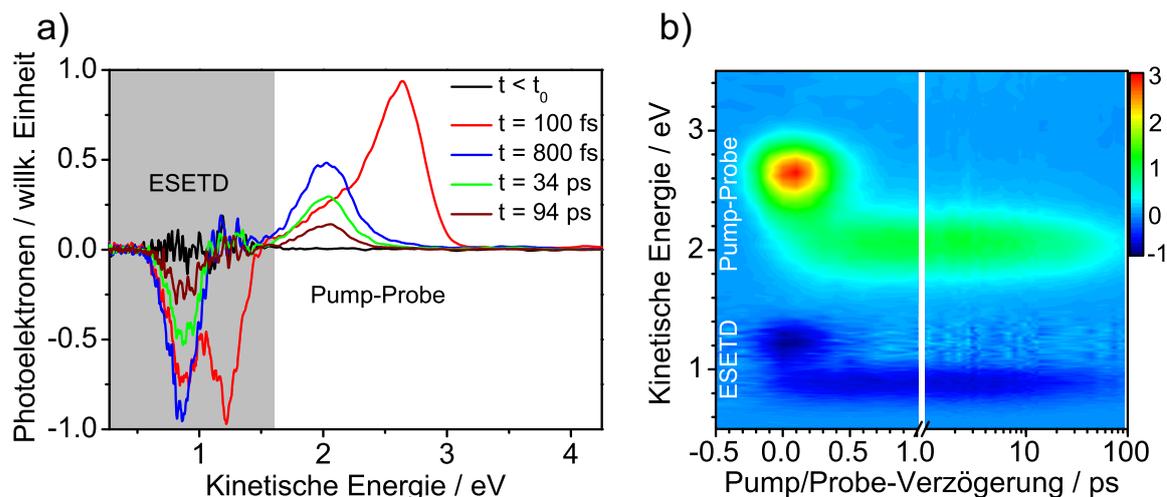


Abbildung 6.14.: Zeitaufgelöste 388/775 nm Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[PtPOP+KH]^{2-}$: a) Differenzspektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten b) Konturdiagramm der gesamten untersuchten Zeitspanne und kinetischen Energien der Photoelektronen.

Zur kinetischen Auswertung der transienten Signale wurde erneut eine globale Anpassung mit Hilfe des Glotaran-Programms^[182] vorgenommen. Bereits zwei Zeitkonstanten beschreiben die Dynamik des Systems vollständig und mit sehr guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten (Abb. 6.15 a)).

τ_1	< 300 fs
τ_2	60 ± 10 ps

Dadurch vereinfachen sich auch die entfaltenen Spektren im Vergleich zum $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Dianion. Die schwarze Kurve in Abbildung 6.15 b) ist dem angeregten Singulettzustand des $[PtPOP+KH]^{2-}$ -Multianions zuzuordnen. Simultan zum Abbau des S_1 -Pump/Probe-Signals bei 2.65 eV erfolgt der Aufbau der T_1 -Pump/Probe-Bande bei 2.0 eV. Mit der zugehörigen

Zeitkonstanten τ_1 läuft sowohl Intersystem Crossing in das Triplettniveau, als auch ESETD aus dem S_1 -Zustand ab. Da die ermittelte Lebensdauer in der Anpassung kleiner als die Halbwertsbreite der in Kreuzkorrelation bestimmten Laserpulsdauer von 360 fs ist, kann nur eine obere Grenze von 300 fs für beide Prozesse angegeben werden.

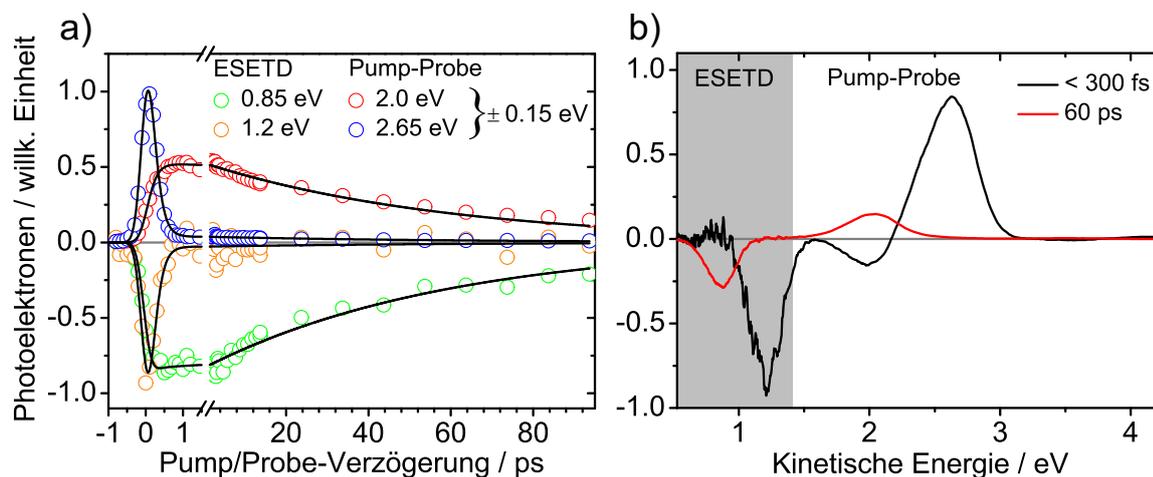


Abbildung 6.15.: Resultate der globalen Analyse der Transienten von $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$: a) Anpassung multiexponentieller Abklingfunktionen an integrierte Bereiche ΔE_{kin} der Photoelektronenspektren nach Gleichung (6.1) b) DADS zu den beiden resultierenden Zeitkonstanten.

Besonders interessant ist die Beobachtung, dass der langlebige Triplettzustand als Folge der Komplexierung mit K^+ nun innerhalb von 60 ± 10 ps durch T_1 -ESETD auf der experimentell verfolgbaren Zeitskala abgebaut wird. Der relativ große Fehler zu der angegebenen Zeitkonstanten resultiert aus der Tatsache, dass das Triplett-Signal im letzten messbaren Datenpunkt immer noch etwa ein Viertel seiner maximalen Intensität aufweist.

Unter nominellem Austausch eines weiteren Protons gegen ein K^+ -Gegenion gelangt man zum $[\text{PtPOP}+2\text{K}]^{2-}$ -Dianion bei einer Intensität des Ionenstrahls, die nur noch ca. 10 % der Intensität der $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Dianionen entspricht. Die detektierten 388/775 nm Pump/Probe-Banden sind daher äußerst schwach. In der ESETD-Region der Spektren ist lediglich ein Rauschen als Folge der Differenzbildung der deutlich intensiveren Tunnelbanden zu erkennen. Das Maximum des transienten Signals liegt bei 2.85 eV und sollte somit aus der Probe-Ionisation des S_1 -Zustands von $[\text{PtPOP}+2\text{K}]^{2-}$ hervorgehen. Bereits innerhalb weniger Hundert Femtosekunden lassen sich keine elektronisch angeregten Zustände mehr spektroskopisch nachweisen. Dabei ist keine zweite Bande, die dem Triplett-Niveau zugeordnet werden könnte, beobachtbar. Trägt man die über den gesamten Bereich von

2.0 - 3.3 eV integrierten Intensitäten gegen die Pump/Probe-Verzögerungszeit auf, erhält man durch Anpassung einer monoexponentiellen Abklingfunktion eine Zeitkonstante, die wiederum unterhalb der experimentellen Auflösungsgrenze (< 300 fs) liegt. Auf Grund der fehlenden T_1 -Bande muss davon ausgegangen werden, dass der S_1 -ESETD-Prozess nochmals schneller als im $[PtPOP+KH]^{2-}$ -Dianion abläuft, sodass ISC zeitlich kaum mehr konkurrenzfähig ist.

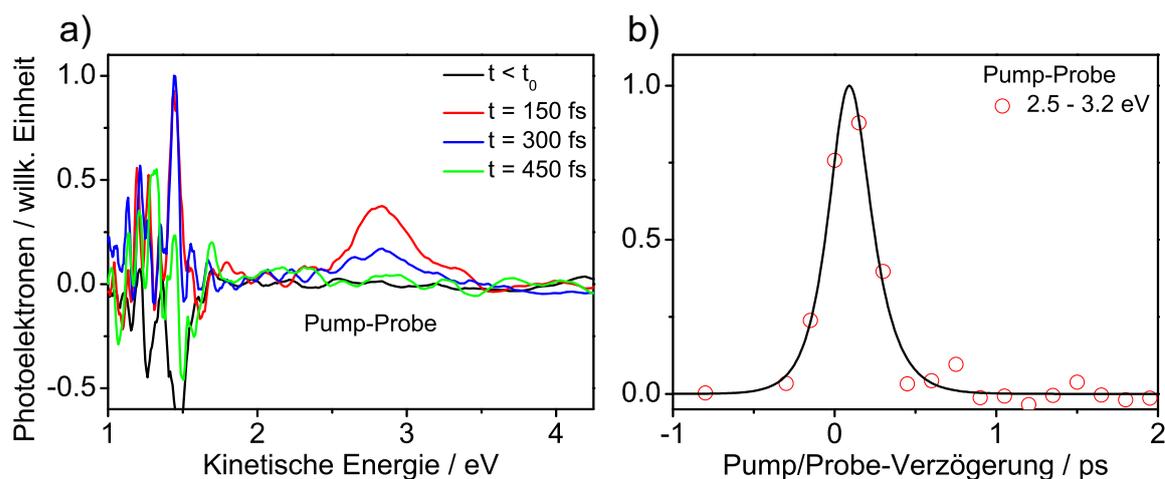


Abbildung 6.16.: a) Zeitaufgelöste 388/775 nm Pump/Probe-Differenzphotoelektronenspektren von $[PtPOP+2K]^{2-}$ b) Anpassung einer monoexponentiellen Abklingfunktion an integrierte Bereiche ΔE_{kin} der Photoelektronenspektren. Spektren nicht Jacobi-transformiert. Pump-Probe-Polarisation: parallel⁵.

Die dritte zeitaufgelöst spektroskopierte Spezies ist das Silber-Addukt des PtPOP-Komplexes. Abbildung 6.17 zeigt die Resultate der 388/775 nm Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie an diesem System in einzelnen Differenzspektren bzw. dem Konturdiagramm. Bei einer kinetischen Energie von 2.35 eV tritt die Bande der S_1 -Pump/Probe-Ionisation auf. Auf einer Zeitskala von etwas mehr als 500 fs verschwinden sämtliche Pump/Probe-Transienten, wobei sich zu keinem Punkt eine klare zweite Bande des Triplett-Zustands aufbaut. Allerdings beobachtet man eine signifikante Verformung des Signals hin zu niedrigeren kinetischen Energien, die den Beitrag eines weiteren angeregten elektronischen Niveaus signalisiert. Interessanterweise ist kein Ausbleichen im Bereich der ESETD-Banden bei ca. 1 eV zu erkennen.

⁵Unter Ausnutzung der Anisotropie des Photodetachmentprozesses (vgl. Abschnitt 4.2.2) konnten so hinreichende Intensitäten der Pump/Probe-Banden erhalten werden. Da die resultierende Zeitkonstante innerhalb der Pulsdauer liegt, hat der Effekt von Rotationskohärenzen keinen auflösbaren Einfluss.

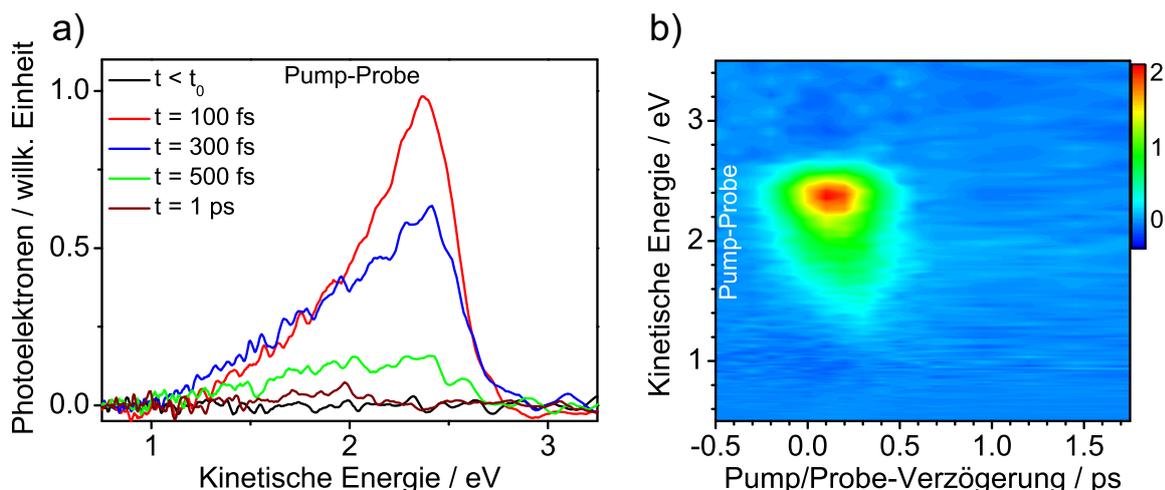


Abbildung 6.17.: Zeitaufgelöste 388/775 nm Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$: a) Differenzspektren zu ausgewählten Verzögerungszeiten b) Konturdiagramm der gesamten untersuchten Zeitspanne und kinetischen Energien der Photoelektronen.

Die kinetische Analyse erfolgte analog zu $[\text{PtPOP}+2\text{K}]^{2-}$ bedingt durch die relativ schwachen Photoelektronenintensitäten mittels Anpassung einer monoexponentiellen Abklingfunktion an integrierte Bereiche der Spektren. Dabei wurden die Integrationsgrenzen derart gewählt, dass in gewissem Maße zwischen der reinen Dynamik des S_1 -Zustands bei 2.35 eV und der zeitlichen Entwicklung der Schulter bei 1.7 eV unterschieden werden kann.

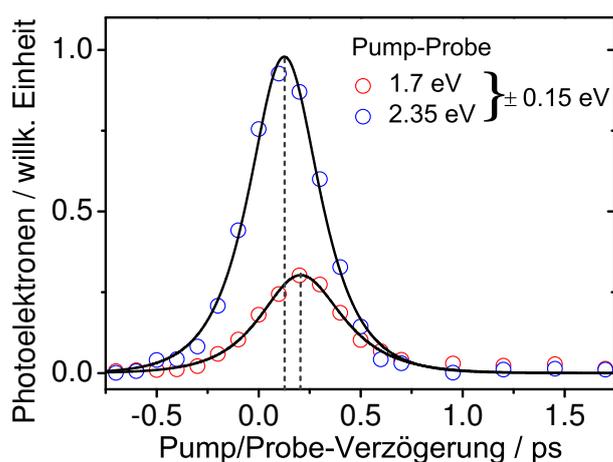


Abbildung 6.18.: Anpassung monoexponentieller Abklingfunktionen an integrierte Bereiche ΔE_{kin} der zeitaufgelösten Photoelektronenspektren von $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$.

Beide Male ergaben sich während der Anpassung Lebensdauern von unter 200 fs, für die abermals nur das obere Limit von < 300 fs angegeben werden sollte. Allerdings lässt sich eine Verschiebung in den angepassten zeitlichen Nullpunkten beider Kurven beobachten, die einen minimal verzögerten Aufbau der niederenergetischen Schulter widerspiegelt. Man muss jedoch berücksichtigen, dass auch dieser Effekt im Grenzbereich des Auflösbaren liegt und mit kürzeren Laserpulsen untersucht werden müsste.

Als Folge des fokussierten Laserstrahls konnten interessante Banden in den stationären 388 nm-Photoelektronenspektren bei kinetischen Energien oberhalb der Tunnelsignale festgestellt werden. Wie Abbildung 6.19 zeigt, handelt es sich dabei um den Bereich von $E_{kin} = 1.5 - 4.5$ eV, wobei besonders das Auftreten von Banden mit klarer Struktur ab 3.0 eV auffällig ist. Diese neuen Signale müssen einem 2-Photonen-Ionisationsprozess entspringen, was anhand ihrer hohen kinetischen Energie und der Tatsache, dass sie erst bei hohen Laserintensitäten auftreten, klar wird. Drei der Messungen erfolgten dabei mit dem fs-Laser bei 388 nm (MB-PES I), während ein viertes Spektrum aus einem Experiment mit den Pulsen eines Nd:YAG-Lasers (355 nm; Pulsdauer: ca. 9 ns) resultiert (MB-PES II). Untersucht wurden sowohl das $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Dianion, als auch die Metall-Addukte $[PtPOP+KH]^{2-}$ und $[PtPOP+AgH]^{2-}$.

Betrachtet man zunächst das unmodifizierte Multianion, so können zwei Maxima der Mehrphotonenionisation mit dem fs-Laser bei 3.25 eV sowie 4.0 eV identifiziert werden. Die Banden erinnern stark an die Pump/Probe-Transienten, in denen die Ionisation des Moleküls aus ihrem T_1 - und S_1 -Zustand mit dem 775 nm Probe-Puls initiiert wird. Die auftretende Verschiebung der Signale kann dadurch erklärt werden, dass nun die Ionisation mittels eines zweiten 388 nm-Photons erfolgt, was einer zusätzlichen Energie von 1.6 eV entspricht. Somit erlauben die 2-Photonen-Banden der stationären Photoelektronenspektren in gewissem Maße die Besetzung der angeregten Zustände zu testen.

Vergleicht man mit dem Spektrum derselben Spezies, das man unter Einsatz des ns-gepulsten Nd:YAG-Lasers erhält, kann lediglich ein klares Signal bei 3.55 eV erkannt werden. Diese kinetische Energie ergibt sich jedoch genau durch die direkte Ionisation des T_1 -Zustands von $[PtPOP+2H]^{2-}$ mit einem zweiten 355 nm-Photon. Grund für die Verschiebung um 0.3 eV relativ zum 388 nm-Spektrum ist also die einfache Differenz in der Photonenenergie der zur Ionisation benutzten Laserpulse: $388 \text{ nm} \hat{=} 3.2 \text{ eV}$ vs. $355 \text{ nm} \hat{=} 3.5 \text{ eV}$. Zwar geht in den gesamten 2-Photonen-Prozess die Laserenergie doppelt ein, doch wird offensichtlich die Überschussenergie nach resonanter S_1 -Anregung und anschließendem ISC in den T_1 -Zustand auf der Zeitskala eines Nanosekundenpulses im

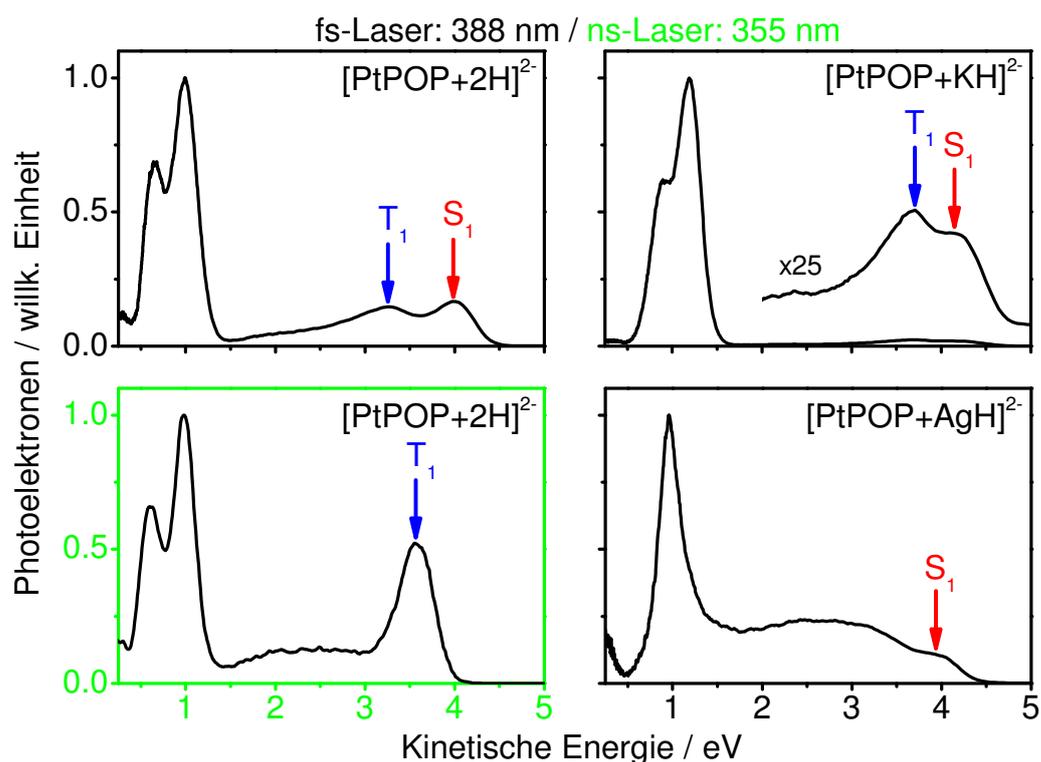


Abbildung 6.19.: Photoelektronenspektren von $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$, $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$, $[\text{PtPOP}+2\text{K}]^{2-}$ und $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$ zu hohen Laserintensitäten bei 388 nm (MB-PES I: fokussiert, $3 \times 10^{-10} \text{ W/cm}^2$, fs-Puls) und 355 nm (MB-PES II: ca. $1 \times 10^{-7} \text{ W/cm}^2$, ns-Puls)

Molekül umverteilt, bevor das zweite Photon zur Elektronenablösung führt. Der Grund, weshalb im ns-Experiment kein 2-Photonen-Detachment des S_1 beobachtet wird, liegt in der kurzen Lebensdauer des Zustands von ca. 2 ps, wie aus den zeitaufgelösten Messungen bekannt ist, begründet.

Stationäre 2-Photonen-Ionisation eignet sich somit, um eine gemittelte Besetzung der angeregten elektronischen Zustände abzubilden, wobei die Methode sensitiv auf den Zeitraum der Dynamik des Systems ist, der durch die Pulsdauer des Lasers bzw. die zeitliche Photonendichte definiert wird.

Die weiteren strukturlosen Signale zwischen 1.5 und 3.0 eV sind nicht einfach zuzuordnen, könnten aber Übergängen in angeregte Zustände des resultierenden Monoanions entsprechen.

Analysiert man auf gleiche Art und Weise das 388 nm-Spektrum von $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$, fällt zunächst auf, dass die relative Intensität des 2-Photonen-Detachments im Vergleich zu den ESETD-Banden hier wesentlich geringer ist. Dies könnte entweder durch ungünstigere Franck-Condon-Faktoren für die Ionisation aus den angeregten Niveaus begründet wer-

den, oder aber über effizientere Tunnelemission, da die Population nicht in einem extrem langlebigen Triplett-Zustand wie beim $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Dianion landet. Interessanterweise zeigt sich, dass das T_1 -Signal bei 3.7 eV nun intensiver als die korrespondierende S_1 -Bande auftritt. Man kann somit direkt aus den stationären Photoelektronenspektren erkennen, dass der Intersystem Crossing-Prozess schneller und/oder mit höherer Ausbeute in den Triplett-Zustand führt als noch beim $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Multianion.

Ein von den beiden vorangegangenen Fällen deutlich unterschiedliches Verhalten kann abschließend für den Silber-PtPOP-Komplex beobachtet werden. Es ist bei ca. 4.0 eV das Signal der 2-Photonen-Ionisation des angeregten Singulett-Zustands zu finden und bei niedrigeren kinetischen Energien eine sehr breite Bande über den gesamten Bereich von 1.5 bis 3.5 eV. Die relativen Intensitäten bezeugen, dass der S_1 -Zustand im Verhältnis zur Laserpulsdauer von 360 fs äußerst schnell abgebaut werden muss, allerdings ohne gleichzeitig zum nachweisbaren Aufbau des T_1 -Zustands zu führen. Offensichtlich spielt im $[PtPOP+AgH]^{2-}$ -Komplex ein bisher unbekannter Relaxationsmechanismus eine dominierende Rolle in der Depopulierung des S_1 .

Zur Aufklärung des verantwortlichen Prozesses, die allein mit (zeitaufgelöster) Photoelektronenspektroskopie nicht gelingt, können entscheidend die Photofragmentationsmessungen aus der Kooperation mit der Riehn-Gruppe in Kaiserslautern beitragen. Abbildung 6.20 veranschaulicht die in einer Paul-Falle von Kruppa et al.^[161] beobachteten Fragmentationskanäle der $[PtPOP+2H]^{2-}$ -, $[PtPOP+KH]^{2-}$ - und $[PtPOP+AgH]^{2-}$ -Dianionen nach Photoanregung mit einem Femtosekundenlaser in ihrem jeweiligen Absorptionsmaximum.

Die rein protonierte Spezies zerfällt hauptsächlich unter Elektronenverlust (83 %), was den in der Photoelektronenspektroskopie gefundenen ESETD-Prozessen aus S_1 und T_1 entspricht. Daneben fallen weitere Fragmente an, in denen das Pyrophosphatgerüst des Moleküls Veränderungen erfährt, z.B. durch Abspaltung von H_2O . Geht man nun zum Kalium-Komplex über, ändert sich das Bild im Wesentlichen nicht, allein der Kanal der Elektronentunnelemission gewinnt etwas an relativer Intensität (91 %). Dies sollte darauf zurückzuführen sein, dass der T_1 -Zustand jetzt schneller Elektronen emittieren kann und dadurch weniger unter einem Zerfall in die „sonstigen“ Fragmente relaxiert.

Auf den ersten Blick fällt ein bemerkenswerter Wandel der Fragmentationskanäle im Fall des Silber-Addukts auf. Nur noch ein minimaler Anteil von etwa 3 % der ursprünglich angeregten Multianionen emittiert Elektronen über einen Tunnelprozess. Stattdessen dominiert mit 67 % der Zerfallsprozesse ein Kanal, in dem der Ladungszustand des Dianions erhalten bleibt, jedoch ein neutrales Silberatom abgespalten wird. Durch die Anwesenheit des

6. Der zweikernige Platin-Komplex PtPOP

Ag^+ -Kations werden jegliche Tunnelprozesse effektiv gequench und die Photodynamik des Systems fundamental verändert.

$[\text{PtPOP} + 2\text{H}]^{2-}$	$\lambda = 370 \text{ nm}$	83 %	\rightarrow	$[\text{PtPOP} + 2\text{H}]^- + e^-$	Elektronenverlust
		17 %	\rightarrow	sonstige ($-\text{H}_2\text{O}, \dots$)	

$[\text{PtPOP} + \text{KH}]^{2-}$	$\lambda = 370 \text{ nm}$	91 %	\rightarrow	$[\text{PtPOP} + \text{KH}]^- + e^-$	Elektronenverlust
		9 %	\rightarrow	sonstige ($-\text{H}_2\text{O}, \dots$)	

$[\text{PtPOP} + \text{AgH}]^{2-}$	$\lambda = 375 \text{ nm}$	3 %	\rightarrow	$[\text{PtPOP} + \text{AgH}]^- + e^-$	Elektronenverlust
		67 %	\rightarrow	$[\text{PtPOP} + \text{H}]^{2-} + \text{Ag}$	Silberabspaltung
		30 %	\rightarrow	sonstige ($-\text{H}_2\text{O}, \dots$)	

Abbildung 6.20.: Photo-induzierte Fragmentationskanäle bei Anregung von $[\text{PtPOP} + 2\text{H}]^{2-}$, $[\text{PtPOP} + \text{KH}]^{2-}$ und $[\text{PtPOP} + \text{AgH}]^{2-}$ in den S_1 -Zustand nach Referenz [161].

Zu einem besseren Verständnis des unterschiedlichen Verhaltens der Kalium- und Silber-Komplexe können aus den experimentellen Beobachtungen motivierte quantenchemische Berechnungen beitragen. In den DFT-Rechnungen wurden jeweils die $[\text{PtPOP} + \text{MH}]^{2-}$ -Dianionen ($M = \text{Ag}, \text{K}$), sowie die möglichen Photoprodukte nach Tunnelemission ($[\text{PtPOP} + \text{MH}]^-$) bzw. nach M^0 -Abspaltung ($[\text{PtPOP} + \text{H}]^{2-} + M^0$) in ihrer Struktur optimiert. Aus den Differenzen der Grundzustandsenergien in den optimierten Geometrien erhält man zum einen den theoretischen Wert für die adiabatische Bindungsenergie und zum anderen den energetischen Abstand zwischen den beiden verschiedenen Fragmentationskanälen. Für die Berechnungen kam abermals das Turbomole-Programmpaket^[51] zum Einsatz unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[59,63,64] mit def-SV(P) Basisatz^[137] für alle Elemente.

Die in Abbildung 6.21 gezeigten schematischen Energieniveaudiagramme fassen die experimentellen und theoretischen Ergebnisse zusammen und liefern eine einfache Erklärung für die ablaufenden Photofragmentationsprozesse.

Unter Anregung bei 388 nm wird primär der S_1 -Zustand von $[\text{PtPOP} + \text{AgH}]^{2-}$ bzw. $[\text{PtPOP} + \text{KH}]^{2-}$ besetzt. Die repulsive Coulombbarriere unterbindet beide Male eine direkte Elektronenemission, weshalb S_1 -ESETD bzw. im Fall der Kalium-Spezies auch T_1 -ESETD ablaufen kann. Entscheidend für die Beobachtung des konkurrierenden Kanals der Me-

tallabspaltung ist die energetische Lage der Photofragmente relativ zu den angeregten Zuständen des PtPOP-Komplexes. Die entsprechenden Photoprodukte der Kalium-Spezies ($[\text{PtPOP}+\text{H}]^{2-} + \text{K}^0$) sind um 2.4 eV ungünstiger als der Endzustand des ESETD-Prozesses und liegen um 1 eV oberhalb der Anregungsenergie des Laserpulses.

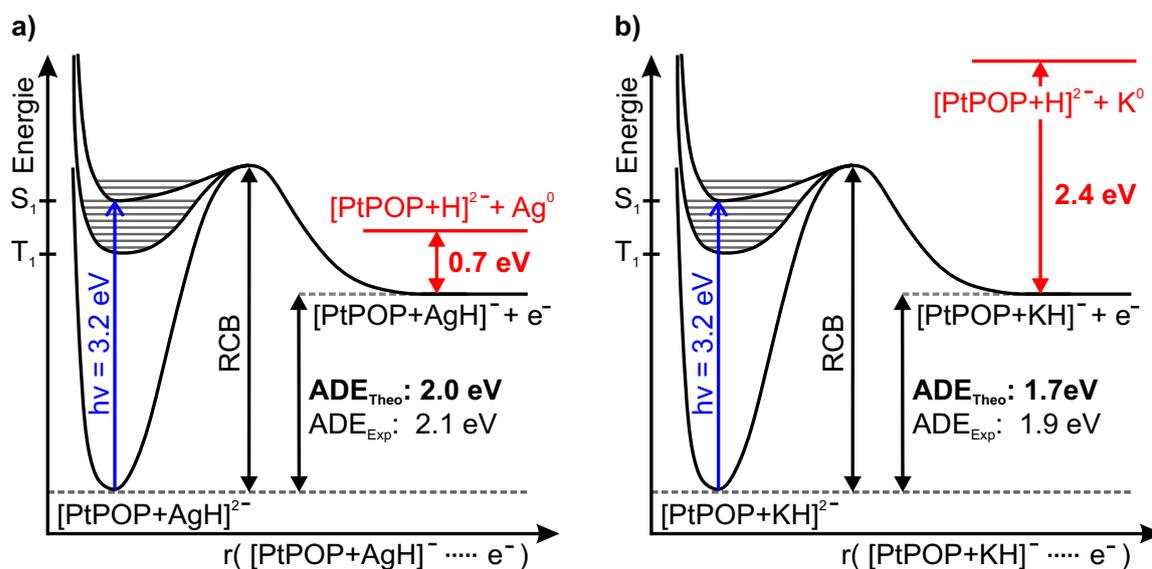


Abbildung 6.21.: Schematisches Energieniveaudiagramm und Relaxationsprozesse nach Anregung des S_1 -Zustands von a) $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$ und b) $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$. In fetter Schrift: DFT (B3LYP/def-SV(P))-berechnete Energiedifferenzen.

Den Berechnungen zufolge ist der Zerfall unter Abspaltung von neutralem Silber nur um 0.7 eV ungünstiger als die Bildung des Monoanions nach Tunnelemission. Hierdurch ist der Reaktionspfad aus energetischer Sicht zugänglich und liegt etwa 0.4 eV unter dem angeregten S_1 -Zustand von $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$. Angesichts der starken Dominanz des Ag^0 -Fragmentationskanals muss davon ausgegangen werden, dass die Elektronenübertragung auf das Ag^+ -Kation quasi barrierefrei oder zumindest mit erheblich niedrigerer Barriere als ESETD abläuft. Es handelt sich dabei nach den Erkenntnissen der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie um einen ultraschnellen Prozess, der innerhalb von 300 fs abgeschlossen ist. Um den genauen Mechanismus aufzuklären, reicht eine rein klassische Argumentation über elektrostatische Coulombbarrieren sicherlich nicht mehr aus. Stattdessen müsste die Dynamik des Wellenpakets nach S_1 -Anregung mit theoretischen Methoden und zeitlich kürzeren Laserpulsen weitergehend studiert werden.

Generell bleibt zu beachten, dass die eingezeichnete RCB ein stark vereinfachtes Modell der Realität widerspiegelt. Zum einen wird die Barriere zur Tunnelemission nicht isotrop sein, sondern gerade in Richtung der koordinierten Metallkationen vermutlich ein Minimum

aufweisen. Zum anderen ist nicht klar, wie sich die Barrieren der elektronisch angeregten S_1 - und T_1 -Zustände von der des Grundzustands unterscheiden. Da die Ladungsverteilung im PtPOP-Molekül in Folge des Pt-Pt-zentrierten Übergangs aber nicht beeinflusst wird, scheint es jedoch plausibel, die Coulombbarriere nach Photoanregung als in erster Näherung unverändert anzunehmen.

Zusammenfassend können in den durch Austausch der Gegenionen modifizierten PtPOP-Dianionen signifikante Änderungen in der Photophysik nach S_1 -Anregung nachgewiesen werden. In allen drei spektroskopierten Spezies ($[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$, $[\text{PtPOP}+2\text{K}]^{2-}$, $[\text{PtPOP}+\text{AgH}]^{2-}$) wird eine deutliche Beschleunigung der Tunnelprozesse aus S_1 und auch T_1 beobachtet, wobei der Effekt beim Übergang von einem K^+ zu 2K^+ weiter zunimmt. Als Ursache kann eine lokale Absenkung der repulsiven Coulombbarrieren durch die Präsenz der Kationen angenommen werden, deren detaillierte Untersuchung eine interessante Fragestellung für zusätzliche quantenchemischen Berechnungen darstellen könnte. Die zeitaufgelösten Messungen am $[\text{PtPOP}+\text{KH}]^{2-}$ -Dianion legen außerdem nahe, dass auch der konkurrierende Intersystem Crossing-Prozess schneller ablaufen muss. Da die mit dem angeregten S_1 -Zustand assoziierten Vorgänge in allen drei Komplexen auf Zeitskalen ablaufen, die innerhalb der zeitlichen Pulsbreite von 360 fs liegen, wären weiterführende Experimente mit kürzeren Laserpulsen wünschenswert. Besonders stark wirkt sich der Einfluss der koordinierten Kationen außerdem auf alle Prozesse aus, die mit dem Triplett-Zustand des Multianions in Verbindung stehen. So reduziert sich die im $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ längste bisher nachgewiesene Lebensdauer eines elektronisch angeregten multianionischen Tunnelzustands auf ca. 60 ps im Kalium-Komplex. Auf Grund der äußerst schwachen transienten Intensitäten konnte ein T_1 -ESETD-Beitrag in den zeitaufgelösten Messungen der Di-Kalium-Spezies nicht spektral nachgewiesen werden. Die stationären Spektren lassen jedoch einen geringen Beitrag an ultraschnellem T_1 -Tunneln vermuten. Eine bemerkenswert andere Photophysik zeigt sich in Anwesenheit von Ag^+ -Kationen. Zwar entspricht die günstigste Koordinationsstelle im Grundzustand des PtPOP-Komplexes einer rein elektrostatisch an Sauerstoffe des Pyrophosphatgerüsts gebundenen Situation, doch existiert nach Photoanregung ein effektiver Elektronentransferkanal auf das Kation, um neutrales Silber abzuspalten. Sämtliche Tunnelprozesse werden in Folge dessen weitestgehend gequench, sodass nur geringe Ausbeuten an Photoelektronen resultieren.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit habe ich das Verhalten mehrfach negativ geladener, isolierter Ionen nach Photoanregung im UV/Vis-Bereich mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht. Mit dem Ziel, das Verständnis der Photophysik von multianionischen Spezies in der Gasphase zu erweitern, wurde die prägende Rolle der repulsiven Coulombbarriere (RCB) in der Relaxationsdynamik solcher Moleküle charakterisiert. Insbesondere die einzigartige Fähigkeit von Multianionen nach resonanter elektronischer Anregung in einem verzögerten Prozess Tunnelelektronen freizusetzen (ESETD), stand dabei im Mittelpunkt des Interesses. Die Konkurrenzsituation zwischen „klassischen“ Relaxationskanälen und Tunnelemission wurde photoelektronenspektroskopisch in mehrfach negativ geladenen Ionen der aromatischen organischen UV-Absorber BDSZ und Evans Blau wie auch in Dianionen eines zweikernigen anorganischen Platin-Komplexes studiert. Des Weiteren wurden Fragen nach der Struktur und Stabilität dimerer Einheiten von Multianionen des Evans Blau-Diazofarbstoffs in einer Kombination von massenspektrometrischen und quantenchemischen Methoden adressiert. Neben den experimentellen und theoretischen Arbeiten lag der Fokus auf einer Weiterentwicklung der Ionenstrahlapparatur zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Durch den Umbau des „Magnetische Flasche“-Spektrometers zur „Velocity Map Imaging“-Variante konnte die Untersuchung freigesetzter Photoelektronen um die Dimension der Winkelauflösung erweitert werden.

Auf vorherigen Ergebnissen zeitaufgelöster Messungen an Multianionen des BDSZ-Moleküls^[30] aufbauend, konnten im ersten experimentellen Kapitel der Arbeit grundlegende Gesetzmäßigkeiten für den Tunnelvorgang aus elektronisch angeregten Zuständen von Multianionen abgeleitet werden. Als Indikator für Elektronentunnelprozesse erwiesen sich Photoelektronenbanden, die keine Abhängigkeit von der Wellenlänge des Anregungslasers zeigen und stets bei konstanter kinetischer Energie auftreten. Dabei erfolgt die Tunnelemission aus dem resonant photoangeregten S_1 -Zustand der BDSZ-Multianionen, welcher innerhalb der repulsiven Coulombbarriere metastabil gebunden ist. Auf Grund seiner Lage dicht unterhalb der Barrierenspitze kann der Zustand effizient über eine verzögerte Freisetzung von Photoelektronen durch die Barriere hindurch relaxieren. Die mit zeitaufgelöster

Photoelektronenspektroskopie bestimmte Lebensdauer des Tunnelzustands variiert für eine Reihe von dreifach negativ geladenen Alkalimetall-Addukten $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$) zwischen 5 und 50 ps^[30,84] und verhält sich interessanterweise antiproportional zum Radius des komplexierten Alkalimetallkations. Über eine Betrachtung des Einflusses von Schwingungsanregung und intramolekularen Energieumverteilungsprozessen auf die Tunnelbarriere gelang es, die experimentellen Beobachtungen im Modell eines adiabatischen Tunnelprozesses zu verstehen. Weiterführende Experimente zur Anisotropie des Photodetachmentquerschnitts zeigten, dass je nach Laserpolarisation der Beitrag einer schnellen Rotationsdephasierung in den ersten 1 - 2 ps nach Photoanregung der isolierten Multianionen berücksichtigt werden muss.

In einem nächsten Schritt sollten die in den BDSZ-Experimenten gewonnenen Erkenntnisse anhand des strukturell ähnlich aufgebauten organischen Diazofarbstoffs Evans Blau überprüft werden. Beide Moleküle weisen vier deprotonierbare Sulfonatgruppen an den Enden ihrer länglichen Molekülgeometrie auf, sodass sich vergleichbare Verteilungen der Überschussladungen in den entsprechenden Multianionen realisieren lassen.

Im Zuge einer massenspektrometrischen Studie des stoßinduzierten Fragmentationsverhaltens (CID) stellte sich heraus, dass der formale ortho-Hydroxy-Diazofarbstoff tatsächlich dominant in der tautomeren Keto-Enol-Form vorliegt. Als direkte Konsequenz des im Vergleich zu den $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ -Trianionen um ca. 10 Å vergrößerten Abstands zwischen den ladungstragenden Gruppen, wurde in der Photoelektronenspektroskopie des $\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$ -Trianions eine um 0.8 eV niedrigere Coulombbarriere gemessen. Folglich konnte unter Verwendung der gleichen Anregungswellenlänge von 388 nm im Fall von Evans Blau bereits eine direkte Elektronenablösung beobachtet werden. Allerdings war nach erfolgter resonanter Anregung auch die ultraschnelle Besetzung eines tiefer liegenden Zustands, der vermutlich dem S_1 -Niveau entspricht, nachzuweisen. Dieser befindet sich deutlich unterhalb der Spitze der repulsiven Coulombbarriere und wird durch effiziente strahlungslose Relaxationskanäle in 700 ± 100 fs depopuliert. Unter solchen Bedingungen ist ein ESETD-Prozess offensichtlich nicht konkurrenzfähig, sodass keine Tunnelelektronen detektiert wurden.

Im letzten Teil des Kapitels galt das Interesse einer Reihe von vierfach negativ geladenen dimeren Einheiten von Evans Blau-Multianionen. Massenspektrometrische und quantenchemische Methoden boten hier die Möglichkeit die Bindungssituation in den in ähnlicher Form auch aus Lösung bekannten Aggregaten auf mikroskopischer Ebene zu untersuchen. Damit es unter den π -Systemen der Monomere zu attraktiven Dispersionswechselwirkungen kommen kann, muss gleichzeitig die Coulombabstoßung zwischen den negativ geladenen Sulfonatgruppen in Kauf genommen und über komplexierte Gegenio-

nen abgeschirmt werden. In CID-Experimenten zeigte sich, dass mit steigendem Anteil an Natrium-Kationen in $H_xNa_{4-x}[EB]_2^{4-}$ -Dimeren die Stabilität der Aggregate deutlich zunimmt. Mittels semiempirischer PM7- und DFT-Rechnungen wurden plausible Strukturmodelle der Wasserstoff-verbrückten und/oder über Natrium-Kationen verknüpften Dimere ermittelt. Allerdings gelang es mit keiner der eingesetzten quantenchemischen Methoden die gemessenen Stabilitätsverläufe zufriedenstellend wiederzugeben, was auf Probleme in der korrekten Berechnung der Dispersionsanteile zurückgeführt wird.

Mit den Dianionen des anorganischen zweikernigen Platin-Komplexes PtPOP wurde abschließend ein gänzlich anderer Typ von Multianionen spektroskopiert. Eine zentrale Fragestellung war, wie sich die reichhaltige Photochemie- und physik der Komplexe, die in kondensierter Phase von einem langlebigen Triplett-Zustand geprägt ist, auf die Eigenschaften der isolierten $[PtPOP+2H]^{2-}$ -Dianionen in der Gasphase auswirken würde. In den Experimenten zeigte sich, dass auf Grund des multianionischen Charakters der Komplexe die Intersystem Crossing-Dynamik nach Photoanregung des S_1 -Niveaus studiert werden konnte, obwohl beide elektronischen Zustände, S_1 und T_1 , energetisch oberhalb der Elektronenbindungsenergie liegen. Sowohl der Singulett-, wie auch der Triplett-Zustand werden durch die Anwesenheit der repulsiven Coulombbarriere metastabil gebunden, sodass keine direkte Elektronenablösung möglich ist. Stattdessen konnte in den Photoelektronenspektren neben S_1 -Tunnelemission (in < 3 ps) erstmalig auch ESETD aus einem Triplett-Zustand auf einer außergewöhnlich langen Zeitskala von > 100 ns nachgewiesen werden. Für die aus kondensierter Phase als stark lösungsmittelabhängig bekannte Dauer des Intersystem Crossing ($10 - 30$ ps)^[31] wurde in der Gasphase ein weitaus kleinerer Wert von 680 ± 100 fs gefunden. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass es zum Verständnis von ultraschnellem ISC in Übergangsmetallkomplexen nicht ausreicht, das Problem auf einen reinen „Schweratomeffekt“ zu reduzieren, sondern eine Reihe weiterer Faktoren berücksichtigt werden muss. Besonders vielversprechend war es demnach in Analogie zu den $[M-BDSZ]^{3-}$ -Experimenten den Einfluss gezielter Modifizierungen auf die Photodynamik des Systems anhand von $[PtPOP+XY]^{2-}$ -Dianionen ($X, Y = H, K, Ag$) zu studieren. Tatsächlich konnte in Folge des Austauschs von Protonen gegen Kalium- oder Silber-Kationen eine Beschleunigung der Tunnelprozesse und auch des Intersystem Crossing gemessen werden. Im Fall des Silber-Addukts wurde in Zusammenarbeit mit der Riehn-Gruppe sogar ein gänzlich neuer Relaxationsmechanismus identifiziert^[161]: Der angeregte S_1 -Zustand relaxiert ultraschnell (< 300 fs) unter anschließender Abspaltung von Silberatomen. Elektronentunnelprozesse und die Population des Triplett-Zustands werden dabei nahezu vollständig gequencht. Zusätzlich durchgeführte DFT-Rechnungen belegen,

dass dieser einzigartige Relaxationspfad für den PtPOP-Silber-Komplex zugänglich ist, für das Kalium-Addukt jedoch nicht.

Während die vorgestellten Experimente zu einem genaueren Bild der Photodynamik von Multianionen und der Aufdeckung ungewöhnlicher Relaxationsprozesse geführt haben, lassen sich aus dem Gelernten unmittelbar Fragestellungen für eine Vielzahl weiterer Experimente ableiten. So zeichnen sich sämtliche bisher für ESETD-Tunnelemission bekannten Multianionen in der Lösung durch starke Lumineszenz aus^[27–29,84,177]. Unter isolierten Bedingungen in der Gasphase dominiert dann jedoch die Freisetzung von Tunnelelektronen über die Emission von Photonen. Mehrfach geladene Anionen wären somit ein spannendes System, um in einer Mikrosolvatationsstudie^[195] die Änderungen molekularer Eigenschaften beim Übergang von kondensierter Phase in die Gasphase nachzuvollziehen. Konkret könnten in zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie Lösungsmittel-Komplexe von Multianionen spektroskopiert und der Frage nachgegangen werden, welcher Grad an Stabilisierung notwendig ist, damit Photonenemission in Konkurrenz zur Tunnelelektronenemission ablaufen kann.

Ein interessanter Ansatz wäre außerdem gekoppelte Einheiten von Multianionen zu spektroskopieren, die zu Tunnelemission nach Photoanregung in der Lage sind. Energietransferprozesse könnten dann bei Anregung einer der ESETD-Einheiten über das Auftreten von charakteristischen ESETD-Banden der jeweils anderen ESETD-Einheit verfolgt werden. Erst kürzlich wurde ein Konzept vorgestellt, in dem DNA-Basen durch Komplexierung mit kleinen Multianionen „künstlich“ in eine mehrfach negativ geladene lokale Umgebung gebracht wurden^[196,197]. Aus der Beobachtung verzögert emittierter Tunnelelektronen mittels stationärer Photoelektronenspektroskopie konnte auf langlebige angeregte Zustände der spektroskopierten DNA-Basen geschlossen werden. Sofern sich das Prinzip auf weitere Systeme übertragen lässt, könnte eine ganze Klasse neuartiger Multianionen für die Spektroskopie in der Gasphase zugänglich gemacht werden.

Von besonderer Attraktivität ist auch die Untersuchung großer Biomoleküle wie z.B. Proteine, die unter Einsatz von Elektrospray-Ionisation oft als hoch negativ geladene Spezies isoliert werden können^[17–19]. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen charakteristischen Relaxationsprozesse von Multianionen bilden eine Grundlage, um die Photodynamik biologisch relevanter Prozesse in solch komplexen, mehrfach negativ geladenen Molekülen verstehen zu können.

Literatur

- [1] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2298.
- [2] A. Whitehead, R. Barrios, J. Simons, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2848.
- [3] M. K. Scheller, R. N. Compton, L. S. Cederbaum, *Science* **1995**, *270*, 1160.
- [4] A. I. Boldyrev, M. Gutowski, J. Simons, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 497.
- [5] S. Feuerbacher, L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11401.
- [6] R. C. Dougherty, *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 1896.
- [7] R. L. Hettich, R. N. Compton, R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1242.
- [8] J. B. Fenn, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871.
- [9] L.-S. Wang, C.-F. Ding, X.-B. Wang, S. E. Barlow, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 1957.
- [10] X.-B. Wang, C.-F. Ding, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3351.
- [11] L.-S. Wang, X.-B. Wang, *Nature* **1999**, *400*, 245.
- [12] 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* **2003**, *107*, 794.
- [13] P. Weis, O. Hampe, S. Gilb, M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 426.
- [14] C. S. Hoaglund, S. J. Valentine, C. R. Sporleder, J. P. Reilly, D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2236.
- [15] D. E. Clemmer, R. R. Hudgins, M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10141.
- [16] M. Vonderach, O. T. Ehrler, P. Weis, M. M. Kappes, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1108.
- [17] M. Vonderach, O. T. Ehrler, K. Matheis, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7830.
- [18] M. Vonderach, M.-O. Winghart, L. MacAleese, F. Chirot, R. Antoine, P. Dugourd, P. Weis, O. Hampe, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3007.
- [19] M. Vonderach, O. T. Ehrler, K. Matheis, T. Karpuschkin, E. Papalazarou, C. Brunet, R. Antoine, P. Weis, O. Hampe, M. M. Kappes, P. Dugourd, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15554.

- [20] A. H. Zewail, *Science* **1988**, *242*, 1645.
- [21] D. Polli, P. Altoè, O. Weingart, K. M. Spillane, C. Manzoni, D. Brida, G. Tomasello, G. Orlandi, P. Kukura, R. a. Mathies, M. Garavelli, G. Cerullo, *Nature* **2010**, *467*, 440.
- [22] J. E. Kim, M. J. Tauber, R. A. Mathies, *Biochemistry* **2001**, *40*, 13774.
- [23] I. Fischer, D. M. Villeneuve, M. J. J. Vrakking, A. Stolow, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 5566.
- [24] B. Jefferys Greenblatt, M. T. Zanni, D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *258*, 523.
- [25] O. T. Ehrler, Diss., Universität Karlsruhe (TH), **2006**.
- [26] O. T. Ehrler, J. P. Yang, C. Hättig, A.-N. Unterreiner, H. Hippler, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 074312.
- [27] O. T. Ehrler, J.-P. Yang, A. B. Sugiharto, A. N. Unterreiner, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 184301.
- [28] D. A. Horke, A. S. Chatterley, J. R. R. Verlet, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 83003.
- [29] D. A. Horke, A. S. Chatterley, J. R. R. Verlet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 834.
- [30] M.-O. Winghart, Diplomarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2012**.
- [31] R. M. van der Veen, A. Cannizzo, F. van Mourik, A. Vlcek, M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 305.
- [32] M. Chergui, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 801.
- [33] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132.
- [34] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104.
- [35] K. Matheis, Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2010**.
- [36] A. Sanov, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 341.
- [37] J. Cooper, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 942.
- [38] A. Dreuw, L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **2000**, *63*, 012501.
- [39] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4497.
- [40] P. D. Dau, H.-T. Liu, J.-P. Yang, M.-O. Winghart, T. J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner, P. Weis, Y.-R. Miao, C.-G. Ning, M. M. Kappes, L.-S. Wang, *Phys. Rev. A* **2012**, *85*, 064503.
- [41] L.-S. Wang, C.-F. Ding, X.-B. Wang, J. B. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2667.

- [42] O. T. Ehrler, J. M. Weber, F. Furche, M. M. Kappes, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 113006.
- [43] U. Schwarz, M. Vonderach, M. K. Armbruster, K. Fink, M. M. Kappes, P. Weis, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 369.
- [44] X.-P. Xing, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 083003.
- [45] X.-P. Xing, X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 945.
- [46] C.-G. Ning, P. D. Dau, L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 263001.
- [47] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [48] P. D. McQueen, S. Sagoo, H. Yao, R. A. Jockusch, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 9193.
- [49] J.-C. Diels, W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, 2. Aufl., Academic Press, **2006**.
- [50] J. J. P. Stewart, MOPAC2012; Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, 2012; available from <http://OpenMOPAC.net>.
- [51] TURBOMOLE V6.4 2012, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.
- [52] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., **1996**.
- [53] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, S129.
- [54] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 1.
- [55] U. Schwarz, M. Vonderach, M. Kappes, R. Kelting, K. Brendle, P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *339*, 24.
- [56] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, Springer Japan, **2014**.
- [57] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **Nov. 1964**, *136*, B864.
- [58] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [59] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [60] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [61] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [62] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- [63] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

- [64] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [65] J. Friedrich, S. Gilb, O. T. Ehrler, A. Behrendt, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 2635.
- [66] J. Fenn, M. Mann, C. Meng, S. Wong, C. Whitehouse, *Science (80-.)*. **1989**, 246, 64.
- [67] M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4671.
- [68] M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4451.
- [69] M. Dole, *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, 2240.
- [70] L. L. Mack, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 4977.
- [71] L. Rayleigh, *Philos. Mag. Ser. 5* **1882**, 14, 184.
- [72] P. Kebarle, U. H. Verkerk, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, 28, 898.
- [73] N. Felitsyn, M. Peschke, P. Kebarle, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 219, 39.
- [74] J. V. Iribarne, *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 2287.
- [75] M. Wilm, M. Mann, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1.
- [76] S. A. Shaffer, K. Q. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, 11, 1813.
- [77] W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, 26, 1150.
- [78] A. Sugiharto, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), **2006**.
- [79] S. Gilb, Diss., Universität Karlsruhe (TH), **2001**.
- [80] C. W. Stoermer, S. Gilb, J. Friedrich, D. Schooss, M. M. Kappes, *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, 69, 1661.
- [81] J. Ladislav Wiza, *Nucl. Instruments Methods* **1979**, 162, 587.
- [82] P. Kruit, F. H. Read, *J. Phys. E.* **1983**, 16, 313.
- [83] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2339.
- [84] M.-O. Winghart, J.-P. Yang, M. Kühn, A.-N. Unterreiner, T. J. a. Wolf, P. D. Dau, H.-T. Liu, D.-L. Huang, W. Klopper, L.-S. Wang, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 6726.
- [85] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, 68, 3477.
- [86] I. León, Z. Yang, H.-T. Liu, L.-S. Wang, *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, 85, 083106.
- [87] Simlon 8.1, Scientific Instrument Services Inc. 2011.

-
- [88] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.* **2002**, *73*, 2634.
- [89] G. A. Garcia, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 4989.
- [90] G. M. Roberts, J. L. Nixon, J. Lecointre, E. Wrede, J. R. R. Verlet, *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 053104.
- [91] B. Dick, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 570.
- [92] M. L. Weichman, J. B. Kim, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 104305.
- [93] C.-G. Ning, X.-G. Xiong, Y.-L. Wang, J. Li, L.-S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9323.
- [94] D. E. Spence, P. N. Kean, W. Sibbett, *Opt. Lett.* **1991**, *16*, 42.
- [95] D. Strickland, G. Mourou, *Opt. Commun.* **1985**, *56*, 219.
- [96] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, G. Mourou, *IEEE J. Quantum Electron.* **1988**, *24*, 398.
- [97] K. Tamura, E. P. Ippen, H. A. Haus, L. E. Nelson, *Opt. Lett.* **1993**, *18*, 1080.
- [98] G. Lenz, K. Tamura, H. a. Haus, E. P. Ippen, *Opt. Lett.* **1995**, *20*, 1289.
- [99] P. Bado, M. Bouvier, J. S. Coe, *Opt. Lett.* **1987**, *12*, 319.
- [100] A. Makarov, E. Denisov, A. Kholomeev, W. Balschun, O. Lange, K. Strupat, S. Horning, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 2113.
- [101] E. L. Zins, C. Pepe, D. Schröder, *J. Mass Spectrom.* **2010**, *45*, 1253.
- [102] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [103] M. R. Hamblin, Y.-Y. Huang, *Handbook of Photomedicine*, CRC Press, **2013**.
- [104] S. Feuerbacher, L. S. Cederbaum, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 11401.
- [105] J.-Y. Liu, W.-H. Fan, K.-L. Han, W.-Q. Deng, D.-L. Xu, N.-Q. Lou, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10857.
- [106] L.-l. Jiang, W.-l. Liu, Y.-f. Song, X. He, Y. Wang, C. Wang, H.-l. Wu, F. Yang, Y.-q. Yang, *Chem. Phys.* **2014**, *429*, 12.
- [107] D. A. Horke, A. S. Chatterley, J. N. Bull, J. R. R. Verlet, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 189.
- [108] P. M. Felker, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7844.
- [109] P. M. Felker, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2460.

- [110] D. M. Jameson, J. A. Ross, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2685.
- [111] J. S. Baskin, M. Chachisvilis, M. Gupta, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4158.
- [112] N. Borisevich, E. Khoroshilov, I. Kryukov, P. Kryukov, A. Sharkov, A. Blokhin, G. Tolstorozhev, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 225.
- [113] O. Schalk, A. N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 655.
- [114] D. A. Horke, A. S. Chatterley, J. R. R. Verlet, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 084302.
- [115] T. Schultz, J. Quenneville, B. Levine, A. Toniolo, T. J. Martinez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Shaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8098.
- [116] S. M. Chemaly, L. a. Jack, L. J. Yellowlees, P. L. S. Harper, B. Heeg, J. M. Pratt, *Dalt. Trans.* **2004**, 2125.
- [117] L. C. Abbott, S. N. Batchelor, L. Jansen, J. Oakes, J. R. L. Smith, J. N. Moore, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *218*, 11.
- [118] A. Douhal, M. Sanz, L. Tormo, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 18807.
- [119] L. Duarte, B. M. Giuliano, I. Reva, R. Fausto, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 10671.
- [120] G. Cui, P. J. Guan, W. H. Fang, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 4732.
- [121] R. Rawson, Diss., **1942**.
- [122] a. Saria, J. M. Lundberg, *J. Neurosci. Methods* **1983**, *8*, 41.
- [123] B. T. Hawkins, R. D. Egleton, *J. Neurosci. Methods* **2006**, *151*, 262.
- [124] B. T. Hawkins, T. P. Davis, *Pharmacol. Rev.* **2005**, *57*, 173.
- [125] S. J. Isak, E. M. Eyring, J. D. Spikes, P. a. Meekins, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2000**, *134*, 77.
- [126] L. C. Abbott, S. N. Batchelor, L. Jansen, J. Oakes, J. R. Lindsay Smith, J. N. Moore, J. R. Lindsay, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 815.
- [127] M. R. Almeida, R. Stephani, H. F. Dos Santos, L. F. C. de Oliveira, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 526.
- [128] G. R. Ferreira, H. C. Garcia, M. R. C. Couri, H. F. Dos Santos, L. F. C. Oliveira, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 642.
- [129] P. Gilli, V. Bertolasi, L. Pretto, A. Lyčka, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13554.

- [130] H. Joshi, F. S. Kamounah, C. Gooijer, G. Van Der Zwan, L. Antonov, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, *152*, 183.
- [131] R. Karpicz, V. Gulbinas, A. Stanishauskaite, A. Undzenas, *Chem. Phys.* **2001**, *269*, 357.
- [132] L. C. Abbott, S. N. Batchelor, J. Oakes, J. R. Lindsay Smith, J. N. Moore, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13726.
- [133] M. Rabaev, A.-M. Boulanger, D. M. P. Holland, D. A. Shaw, P. M. Mayer, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1518.
- [134] M. Rezaee, Y. Wang, X. Zhang, G. Liu, K. Bowen, A. M. Bayer, M. D. Best, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 114303.
- [135] D. Nedeltcheva, B. Damyanova, S. Popov, *J. Mol. Struct.* **2005**, *749*, 36.
- [136] J. D. Gilbert, C. M. Fisher, J. Bu, B. M. Prentice, J. G. Redwine, S. A. McLuckey, *J. Mass Spectrom.* **2015**, *50*, 418.
- [137] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [138] L. C. Abbott, S. N. Batchelor, J. Oakes, J. R. Lindsay Smith, J. N. Moore, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10208.
- [139] M. Skowronek, Roterman, L. Konieczny, B. Stopa, J. Rybarska, B. Piekarska, A. Górecki, M. Król, *Comput. Chem.* **2000**, *24*, 429.
- [140] A. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, S. Samdal, *J. Mol. Struct.* **1985**, *128*, 59.
- [141] M. Ziółek, M. Gil, J. A. Organero, A. Douhal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2107.
- [142] P.-J. Guan, G. L. Cui, Q. Fang, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 805.
- [143] J. Lydon, *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1663.
- [144] P. Collings, A. Dickinson, E. Smith, *Liq. Cryst.* **2010**, *37*, 701.
- [145] C. B. McKitterick, N. L. Erb-Satullo, N. D. LaRacuenta, A. J. Dickinson, P. J. Collings, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1888.
- [146] F. Chami, M. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7794.
- [147] C. Ruslim, D. Matsunaga, M. Hashimoto, T. Tamaki, K. Ichimura, *Langmuir* **2003**, *19*, 3686.
- [148] H. S. Park, S. W. Kang, L. Tortora, Y. Nastishin, D. Finotello, S. Kumar, O. D. Lavrentovich, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16307.

- [149] A. Kundu, S. Sen, G. N. Patwari, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 9090.
- [150] S. A. Reid, S. Nyambo, L. Muzangwa, B. Uhler, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 13556.
- [151] K. B. Bravaya, O. Kostko, M. Ahmed, A. I. Krylov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2292.
- [152] E. R. Johnson, I. D. Mackie, G. A. DiLabio, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 1127.
- [153] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [154] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, C. Mueck-Lichtenfeld, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 741.
- [155] S. Grimme, J. P. Djukic, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2619.
- [156] S. Ehrlich, J. Moellmann, S. Grimme, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 916.
- [157] K. Brendle, Persönliche Mitteilung.
- [158] G. von Helden, M. T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8182.
- [159] W. A. Fordyce, J. G. Brummer, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7061.
- [160] R. P. Sperline, M. K. Dickson, D. M. Roundhill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 62.
- [161] S. V. Kruppa, Y. Nosenko, M.-O. Winghart, S. P. Walg, M. M. Kappes, C. Riehn, *Int. J. Mass Spectrom.* **2016**, *395*, 7.
- [162] D. M. Roundhill, H. B. Gray, C. M. Che, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 55.
- [163] S. F. Rice, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4571.
- [164] A. E. Stiegman, S. F. Rice, H. B. Gray, V. M. Miskowski, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1112.
- [165] T. Ikeyama, S. Yamamoto, T. Azumi, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6899.
- [166] R. M. van der Veen, C. J. Milne, A. El Nahhas, F. A. Lima, V.-T. Pham, J. Best, J. A. Weinstein, C. N. Borca, R. Abela, C. Bressler, M. Chergui, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 2711.
- [167] M. Christensen, K. Haldrup, K. Bechgaard, R. Feidenhans'l, Q. Kong, M. Cammarata, M. L. Russo, M. Wulff, N. Harrit, M. M. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 502.
- [168] D. M. Roundhill, S. J. Atherton, Z. P. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6076.
- [169] D. M. Roundhill, S. J. Atherton, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4071.
- [170] A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 933.
- [171] W. A. Kalsbeck, N. Grover, H. H. Thorp, *Angew. Chemie* **1991**, *103*, 1525.

- [172] P. J. Carter, K. M. Breiner, H. H. Thorp, *Biochemistry* **1998**, *37*, 13736.
- [173] K. Cho, C. Che, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 313.
- [174] R. Sweeney, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 23.
- [175] E. L. Harvey, A. E. Stiegman, A. Vlcek, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5233.
- [176] G. Auböck, M. Chergui, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 629.
- [177] M.-O. Winghart, J.-P. Yang, M. Vonderach, A.-N. Unterreiner, D.-L. Huang, L.-S. Wang, S. Kruppa, C. Riehn, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 054305.
- [178] *Inorganic Syntheses, Bd. 21*, John Wiley & Sons, Inc., **1982**.
- [179] D. M. Roundhill, S. J. Atherton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6829.
- [180] S. A. Bryan, R. H. Schmehl, D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5408.
- [181] M. A. Bennett, S. K. Bhargava, A. M. Bond, V. Bansal, C. M. Forsyth, S.-X. Guo, S. H. Privér, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2593.
- [182] J. J. Snellenburg, S. Laptinok, R. Seger, K. M. Mullen, I. H. M. van Stokkum, *J. Stat. Soft.* **2012**, *49*, 1.
- [183] J.-F. Greisch, M. E. Harding, W. Klopper, M. M. Kappes, D. Schooss, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3787.
- [184] A. C. Durrell, G. E. Keller, Y.-C. Lam, J. Sykora, A. Vlcek, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14201.
- [185] S. Zalis, Y.-C. Lam, H. B. Gray, A. Vlcek, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3491.
- [186] A. O. Dohn, E. Ö. Jónsson, K. S. Kjær, T. B. van Driel, M. M. Nielsen, K. W. Jacobsen, N. E. Henriksen, K. B. Møller, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2414.
- [187] J. K. Nagle, B. A. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5931.
- [188] K. Haldrup, M. Christensen, M. Cammarata, Q. Kong, M. Wulff, S. O. Manager, K. Bechgaard, R. Feidenhans'l, N. Harrit, M. M. Nielsen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 4180.
- [189] Q. Kong, K. S. Kjaer, K. Haldrup, S. P. A. Sauer, T. B. Van Driel, M. Christensen, M. M. Nielsen, M. Wulff, *Chem. Phys.* **2012**, *393*, 117.
- [190] S. A. Clodfelter, T. M. Doede, B. A. Brennan, J. K. Nagle, D. P. Bender, W. A. Turner, P. M. LaPunzina, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11379.
- [191] D. P. Bender, J. K. Nagle, *Inorganica Chim. Acta* **1994**, *225*, 201.

- [192] C. N. Pettijohn, E. B. Jochowitz, B. Chuong, J. K. Nagle, A. Vogler, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 85.
- [193] M. Christensen, K. Haldrup, K. S. Kjaer, M. Cammarata, M. Wulff, K. Bechgaard, H. Weihe, N. H. Harrit, M. M. Nielsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6921.
- [194] I. Mackay, L.-Z. Cai, A. D. Kirk, A. McAuley, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3628.
- [195] X.-B. Wang, J. B. Nicholas, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10837.
- [196] A. Sen, G.-L. Hou, X.-B. Wang, C. E. H. Dessent, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 11626.
- [197] A. Sen, E. M. Matthews, G.-L. Hou, X.-B. Wang, C. E. H. Dessent, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 184307.
- [198] C. Walther, S. Becker, G. Dietrich, H.-J. Kluge, M. Lindinger, K. Luetzenkirchen, L. Schweikhard, J. Ziegler, *Z. Phys. D Atom. Mol. Cl.* **1996**, *38*, 51.

A. Anhang

A.1. Experimentelle Aufbauten

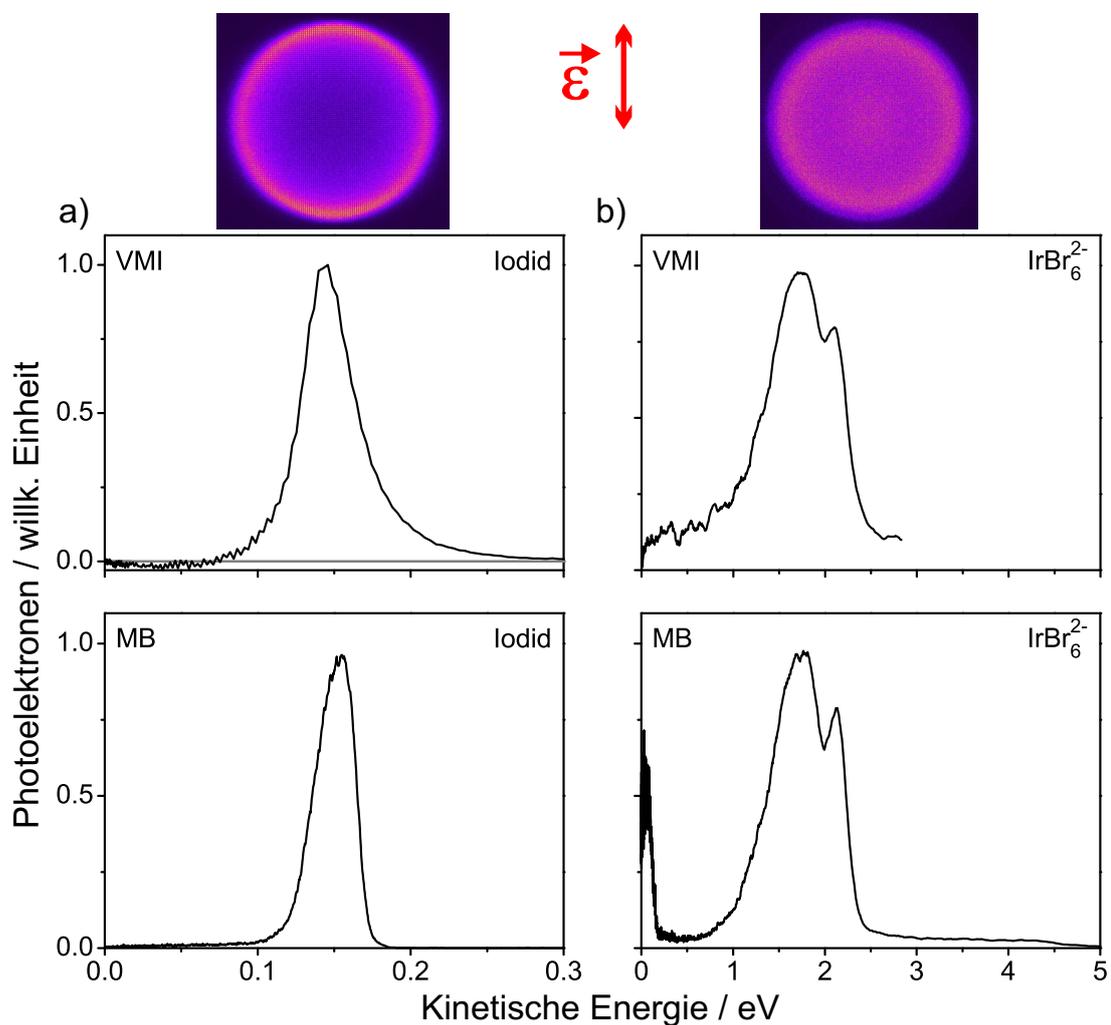


Abbildung A.1.: Symmetrisierte VMI-Photoelektronenspektren in Falschfarbendarstellung, mit „Polar Onion-Peeling“ ausgewertete kinetische Energiespektren und MB-Photoelektronenspektren von a) I⁻, sowie b) IrBr₆²⁻. ϵ : Laserpolarisation.

A.2. BDSZ

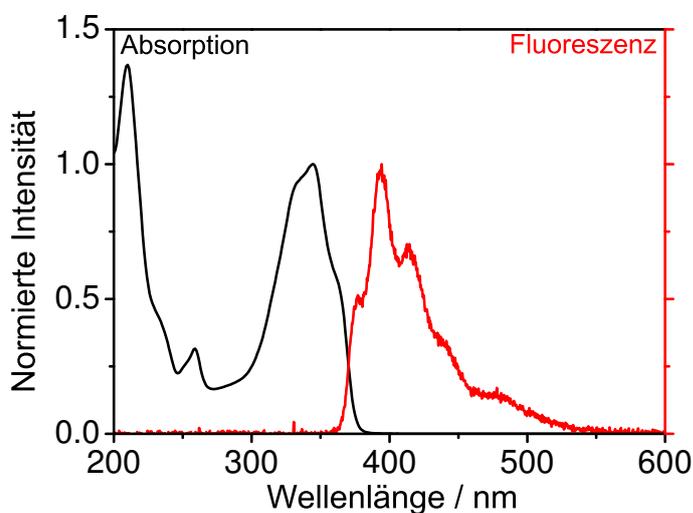


Abbildung A.2.: Absorptionsspektrum und Fluoreszenzspektrum des Dinatriumsalzes von BDSZ in Lösung (1 mM H₂O/MeOH (1:4) unter NaOH-Zugabe). Die Maxima der ersten Absorptionsbande und der Fluoreszenz sind auf 1 normiert.

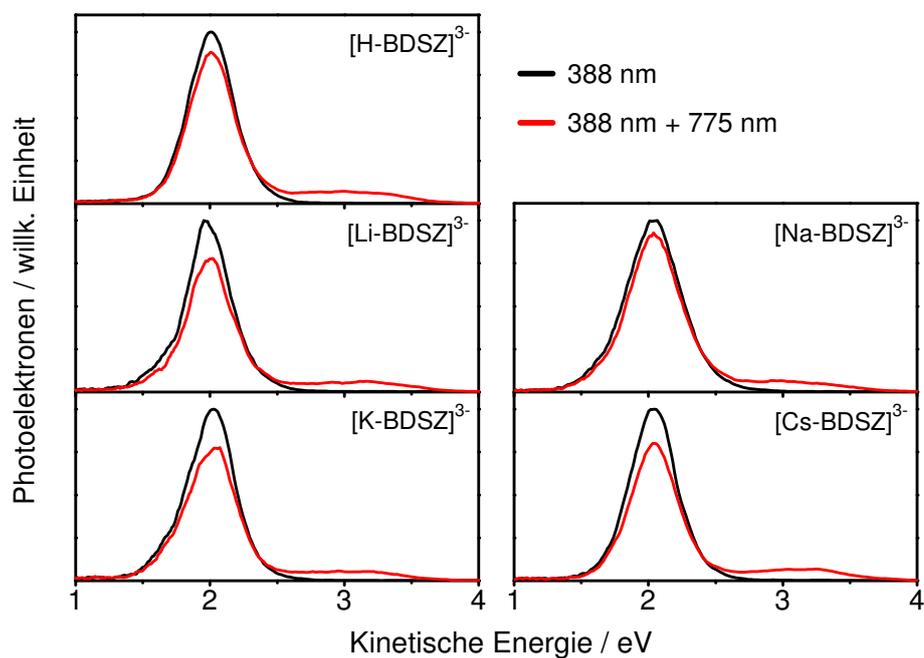


Abbildung A.3.: 388/775 nm Pump/Probe-Photoelektronenspektren von $[M\text{-BDSZ}]^{3-}$ -Trianionen ($M = \text{H, Li, Na, K, Cs}$). Gezeigt ist jeweils der Zeitpunkt mit maximalem transienten Signal (rote Kurve). Die Abnahme der Tunnelbande spiegelt das Ausbleichen des Tunnelzustands durch den Abfragepuls wider. Pump/Probe-Polarisation: parallel.

A.3. Evans Blau

A.3.1. DFT-berechnete Konformere von Evans Blau

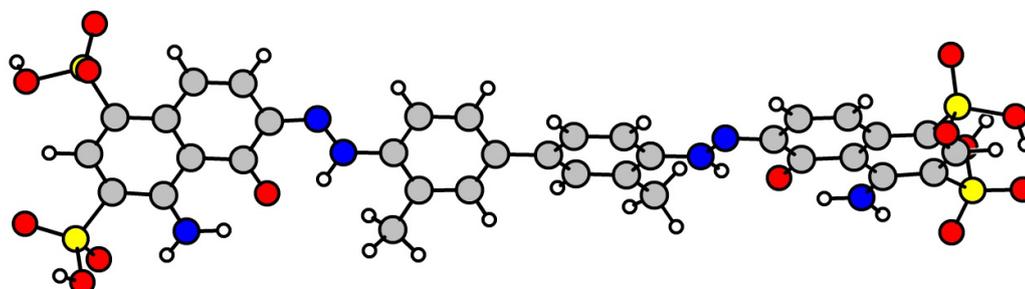


Abbildung A.4.: DFT (BP86/def-SV(P))-optimierte Struktur des A-A Konformers von Evans Blau.

<i>linke Hälfte-rechte Hälfte</i>	<i>Hydrazon-Form: Energie /eV</i>	<i>Azo-Form: Energie /eV</i>
A-A	0	Umwandlung zur Hydrazon-Form
A-A'	0.04	Umwandlung zur Hydrazon-Form
B-B	0.20	-
B-B'	0.20	Umwandlung zur Hydrazon-Form
A-B	0.09	-
A-B'	0.09	-
C-C'	1.34	1.48

Tabelle A.1.: Grundzustands-Energien DFT (BP86/def-SV(P))-optimierter Strukturen verschiedener Evans Blau-Konformere.

Die bei der Benennung der Konformer-Typen benutzte Nomenklatur entspricht der in Abbildung 5.8 verwendeten. Für die Ausrichtung beider Molekülhälften relativ zueinander gibt es zwei mögliche Konformationen. Dabei zeigt (') an, dass die zweite Molekülhälfte um 180° gedreht vorliegt, sodass sich die Methylgruppen der zentralen Biphenyl-Einheit auf gegenüberliegenden Seiten befinden. Die (X-X) und (X-X') Strukturen sind quasi isoenergetisch. Lediglich im Fall der A-A'-Geometrie führt die Strukturoptimierung zu einem um 0.04 eV ungünstigeren lokalen Minimum. Eindeutig festzustellen ist jedoch, dass der A-A Strukturtyp, wie ihn Abbildung A.4 zeigt, energetisch am günstigsten ist.

A.3.2. Herleitung: Leistungsabhängigkeit der Photoionisationsprozesse

Zur Beschreibung der Leistungsabhängigkeit von Banden in Photoelektronenspektren kann ein aus Photofragmentationsstudien^[198] bekannter Ansatz benutzt werden. Die Abnahme der Anzahl Ionen N_{GS} , die sich im elektronischen Grundzustand befinden, d.h. noch kein Photon absorbiert haben, wird durch folgende Ratengleichung gegeben:

$$\frac{dN_{GS}(t)}{dt} = -N_{GS}(t)\sigma\Phi \quad (\text{A.1})$$

Dabei beschreiben σ den Wechselwirkungsquerschnitt für die Absorption und Φ die Photonenflussdichte. Unter der Randbedingung, dass sich ursprünglich alle Ionen im elektronischen Grundzustand befinden, lässt sich Gleichung (A.1) lösen zu:

$$N_{GS}(t = 0) = N_{GS}^0 \quad (\text{A.2})$$

$$N_{GS}(t) = N_{GS}^0 \cdot \exp\{-\sigma\Phi t\} \quad (\text{A.3})$$

Demnach beträgt die Anzahl Ionen, die mindestens ein Photon absorbiert haben:

$$N_1(t) = N_{GS}^0 - N_{GS}(t) = N_{GS}^0(1 - \exp\{-\sigma\Phi t\}) \quad (\text{A.4})$$

Die Anzahl Ionen, die zwei Photonen absorbieren wird dann durch folgender Ratengleichung wiedergegeben:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = N_1(t)\sigma\Phi - N_2(t)\sigma\Phi = \{N_{GS}^0(1 - \exp\{-\sigma\Phi t\}) - N_2(t)\}\sigma\Phi \quad (\text{A.5})$$

Unter der Randbedingung, dass anfänglich keine Ionen in elektronisch angeregten Zuständen vorliegen, findet man die Lösung:

$$N_2(t) = N_{GS}^0(1 - (1 + \sigma\Phi t) \cdot \exp\{-\sigma\Phi t\}) \quad (\text{A.6})$$

Im Fall von Photoelektronenspektren mit Laserpulsen definierter zeitlicher Länge lässt sich das Produkt Φt umformen und mit der Pulsenergie E_{Puls} ausdrücken. Es resultiert die in Kapitel 5.1.2 verwendete Gleichung (5.1).

Die Herleitung erfolgt unter der Annahme, dass der Wechselwirkungsquerschnitt für die Absorption des 1. und 2. Photons identisch sind und geht von vollständigem Überlapp von Laserstrahl und Ionenpaket aus.

A.3.3. Massenspektrometrie von Evans Blau

<i>Spezies</i>	<i>m/z</i>
EB ⁴⁻	217.006
[kl.Hydrazon-Frag.-SO ₃] ¹⁻	248.997
Monoazo-Verunreinigung	262.533
H[EB] ³⁻	289.676
Na[EB] ³⁻	297.004
HNa[EB] ²⁻	446.009
Na ₂ [EB] ²⁻	457.000
Na ₄ [EB] ₂ ⁴⁻	457.000
Na ₇ [EB] ₃ ⁵⁻	552.997
Na ₅ [EB] ₂ ³⁻	616.996

Tabelle A.2.: Auflistung aller detektierten Spezies mit einer Intensität von $\geq 3\%$ relativ zum Hauptsignal Na[EB]³⁻ im LTQ Orbitrap-Massenspektrum von Evans Blau.

A.3.4. Massenspektrometrie und CID von Evans Blau-Dimeren

<i>Spezies</i>	<i>m/z</i>
[kl.Hydrazon-Frag.-SO ₃] ¹⁻	248.997
[kl. Hydrazon-Frag.-HCNO] ¹⁻	285.965
Na[kl.Hydrazon-Frag.] ¹⁻	351.942
Na ₂ [EB] ²⁻	457.002
Na ₄ [EB] ₂ ⁴⁻	457.002
Na[gr.Hydrazon-Frag.] ¹⁻	562.059

Tabelle A.3.: Auflistung aller detektierten Spezies in den CID-Spektren von Na₄[EB]₂⁴⁻.

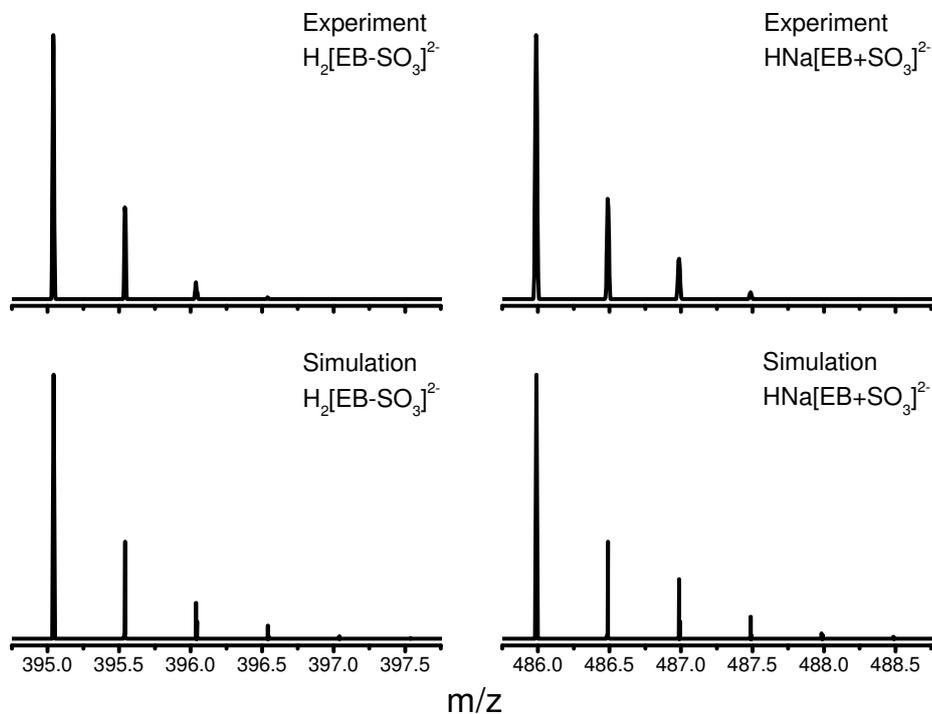
<i>Spezies</i>	<i>m/z</i>
[kl.Hydrazon-Frag.-SO ₃] ¹⁻	248.997
[kl. Hydrazon-Frag.-HCNO] ¹⁻	285.965
H[EB] ³⁻	289.676
Na[EB] ³⁻	297.003
Na[kl.Hydrazon-Frag.] ¹⁻	351.943
HNa ₃ [[EB] ₂ -SO ₃] ⁴⁻	431.514
HNa[EB] ²⁻	446.008
HNa ₃ [EB] ₂ ⁴⁻	451.504
Na ₂ [EB] ²⁻	456.999
Na[gr.Hydrazon-Frag.] ¹⁻	562.055

Tabelle A.4.: Auflistung aller detektierten Spezies in den CID-Spektren von HNa₃[EB]₂⁴⁻.

<i>Spezies</i>	<i>m/z</i>
HNa[EB-SO ₃] ²⁻	406.033
H ₂ Na ₂ [[EB] ₂ -SO ₃] ⁴⁻	426.022
H ₂ [EB] ²⁻	435.021
HNa[EB] ²⁻	446.011
H ₂ Na ₂ [EB] ₂ ⁴⁻	446.011
Na ₂ [EB] ²⁻	457.002

Tabelle A.5.: Auflistung aller detektierten Spezies in den CID-Spektren von H₂Na₂[EB]₂⁴⁻.

Spezies	m/z
unbekannt	251.012
unbekannt	270.530
$\text{H}[\text{EB}]^{3-}$	289.676
$\text{Na}[\text{EB}]^{3-}$	297.003
$\text{H}_2[\text{EB}-\text{SO}_3]^{2-}$	395.039
$\text{HNa}[\text{EB}-\text{SO}_3]^{2-}$	406.030
$\text{H}_3\text{Na}[[\text{EB}]_2-\text{SO}_3]^{4-}$	420.524
$\text{H}_2[\text{EB}]^{2-}$	435.017
$\text{H}_3\text{Na}[\text{EB}]_2^{4-}$	440.514
$\text{HNa}[\text{EB}]^{2-}$	446.008
$\text{HNa}[\text{EB}+\text{SO}_3]^{2-}$	485.985
[gr.Hydrazon-Frag.] ¹⁻	539.068

Tabelle A.6.: Auflistung aller detektierten Spezies in den CID-Spektren von $\text{H}_3\text{Na}[\text{EB}]_2^{4-}$.Abbildung A.5.: Experimentelle und simulierte Massenspektren zum SO_3 -Transferkanal beim Zerfall von $\text{H}_3\text{Na}[\text{EB}]_2^{4-}$.

A.3.5. Quantenchemische Rechnungen zu Evans Blau-Dimeren

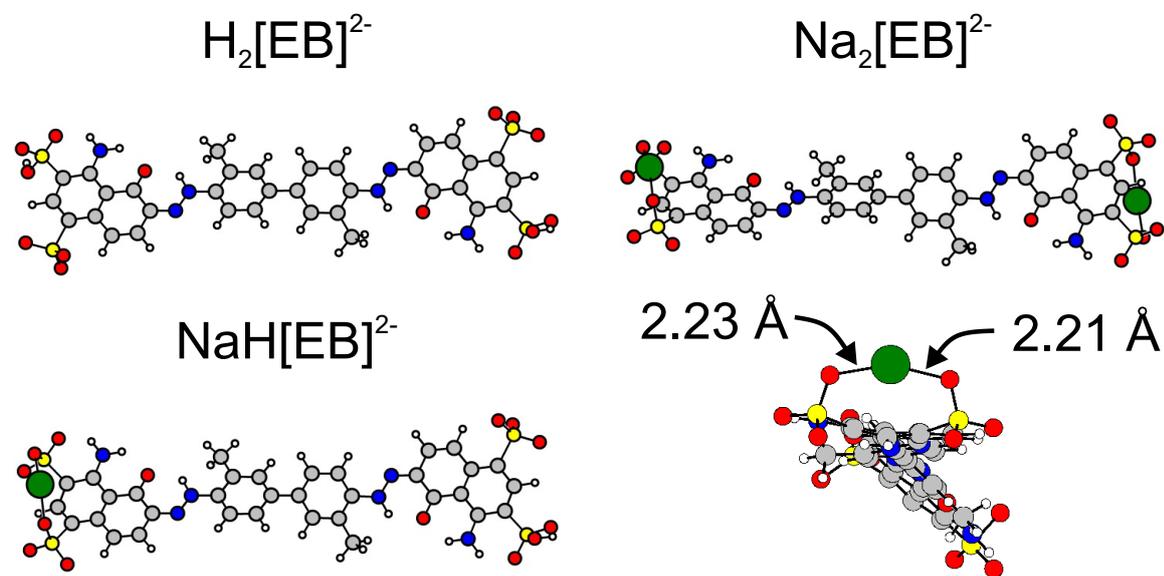
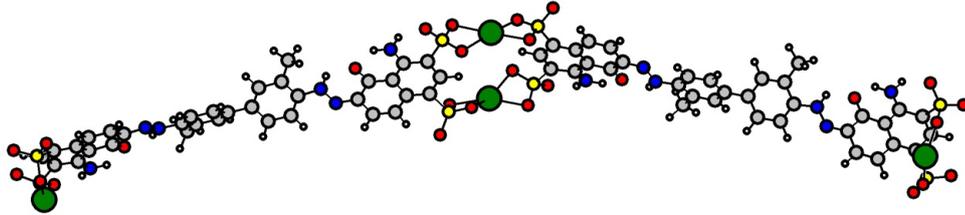


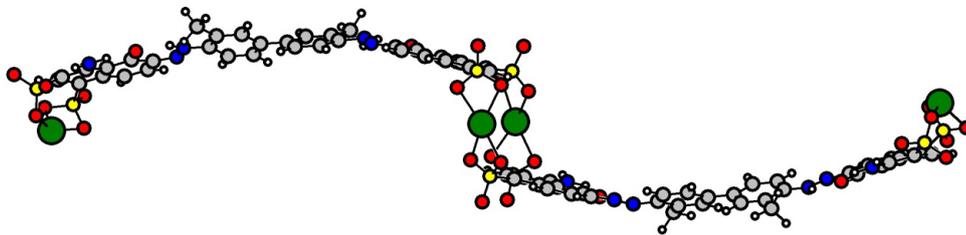
Abbildung A.6.: PM7-optimierte Strukturen der $\text{H}_x\text{Na}_{2-x}[\text{EB}]^{2-}$ -Monomere.

PM7 - „kurze Seite“

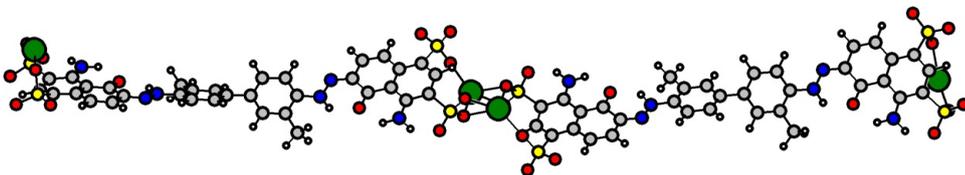
Variante A: 0.9 eV



B: 1.1 eV



C: 1.4 eV



D: 1.5 eV

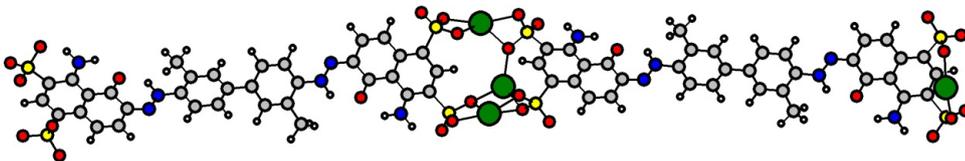
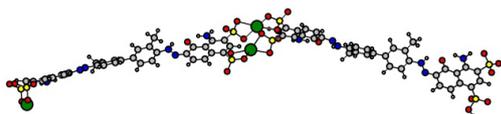


Abbildung A.7.: PM7-optimierte Geometrien verschiedener über die kurze Molekülseite verbrückter $\text{Na}_4[\text{EB}]_2^{4-}$ -Dimere resultieren aus unterschiedlichen Startstrukturen. Variante A: langgestreckt; B: vertikal übereinander; C: Position der Na-Kationen wie in den Monomeren; D: 3 Na-Kationen mittig.

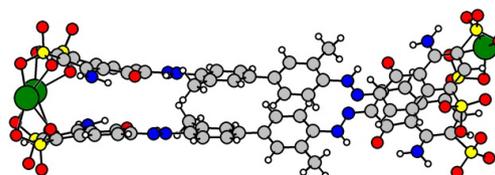
PM7

HNa₃-Dimere

0.7 eV

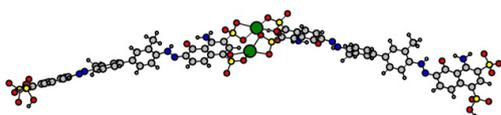


1.5 eV

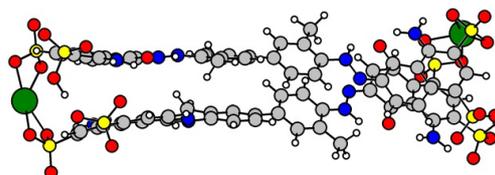


H₂Na₂-Dimere

0.5 eV

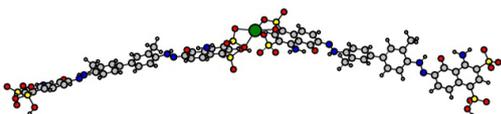


1.8 eV

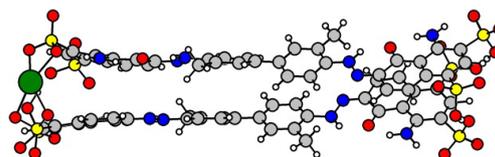


H₃Na-Dimere

0.8 eV

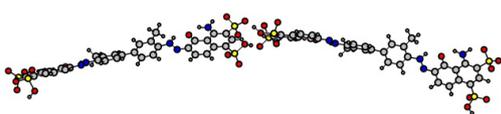


2.0 eV



H₄-Dimere

1.2 eV



2.1 eV

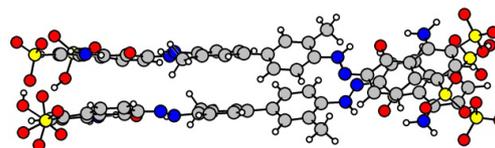
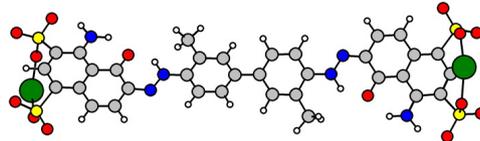
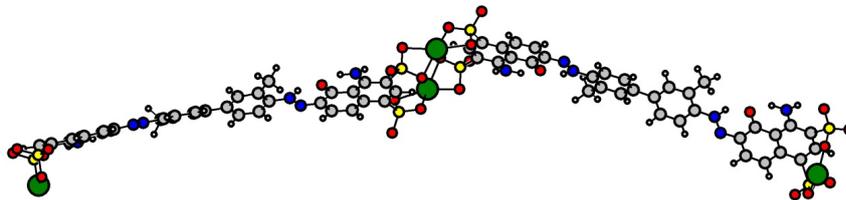


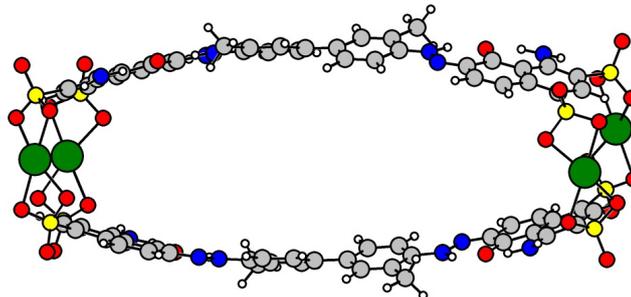
Abbildung A.8.: PM7-optimierte Strukturen der übrigen H_xNa_{4-x}[EB]₂⁴⁻-Dimere in den beiden günstigsten Geometrien (kurze Seite, gestapelt).

DFT (TPSS)2 x Na₂-Monomer: 0 eVNa₄-Dimer: kurze Seite: 0.3 eV

gestapelt: -0.3 eV

innen:

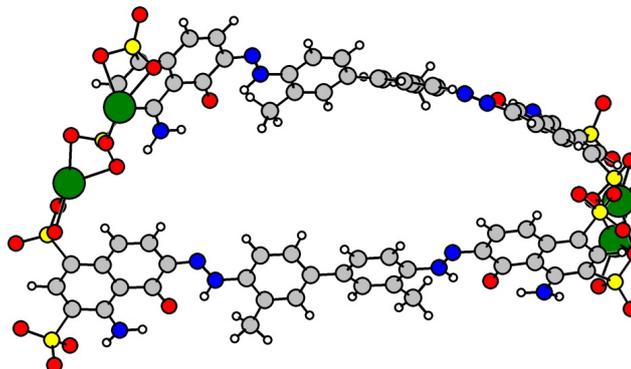
9.4 Å



außen:

5.8 Å

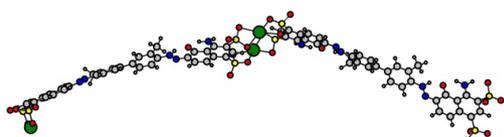
lange Seite: 1.6 eV

Abbildung A.9.: DFT (TPSS/def-SV(P))-optimierte Strukturen der Na₄[EB]₂⁴⁻-Dimere.

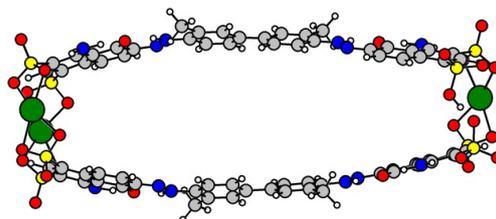
DFT (BP86)

HNa₃-Dimere

0.2 eV

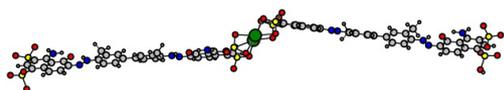


0.1 eV

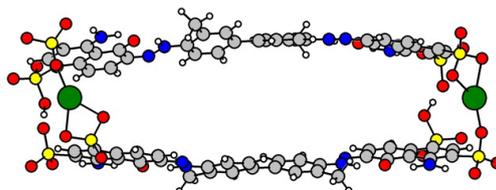


H₂Na₂-Dimere

-0.1 eV

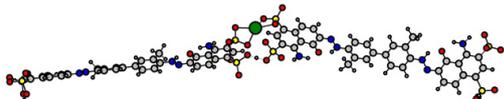


0.5 eV

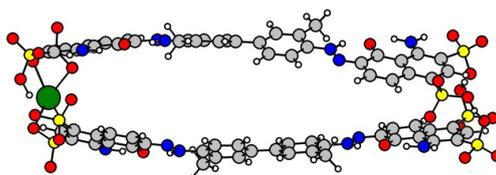


H₃Na-Dimere

0.04 eV

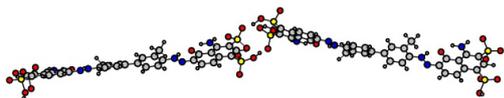


0.5 eV



H₄-Dimere

0.3 eV



0.2 eV

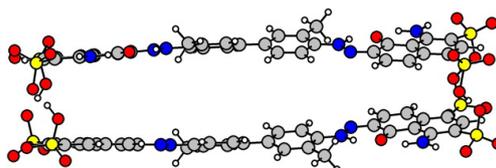
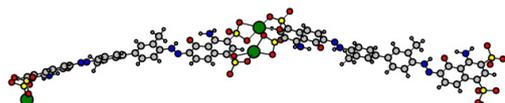


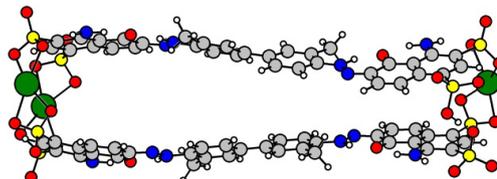
Abbildung A.10.: DFT (BP86/def-SV(P))-optimierte Strukturen der übrigen H_xNa_{4-x}[EB]₂⁴⁻-Dimere in den beiden günstigsten Geometrien (kurze Seite, gestapelt).

DFT (TPSS)HNa₃-Dimere

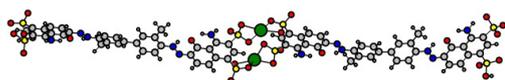
0.03 eV



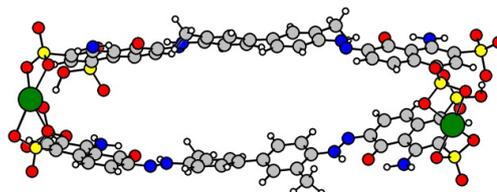
0.03 eV

H₂Na₂-Dimere

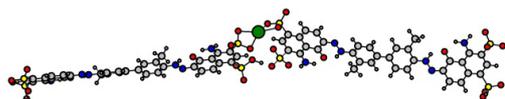
-0.2 eV



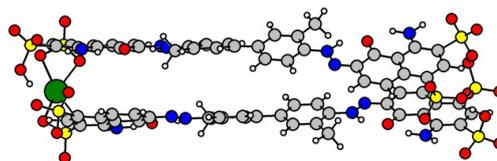
0.4 eV

H₃Na-Dimere

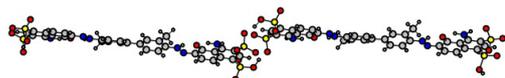
0.03 eV



0.3 eV

H₄-Dimere

0.2 eV



0.1 eV

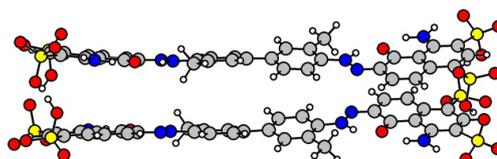
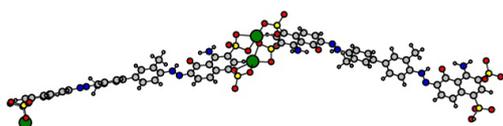


Abbildung A.11.: DFT (TPSS/def-SV(P))-optimierte Strukturen der übrigen H_xNa_{4-x}[EB]₂⁴⁻-Dimere in den beiden günstigsten Geometrien (kurze Seite, gestapelt).

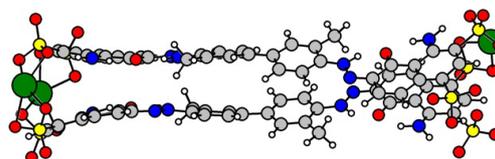
DFT (BP86-D3)

HNa₃-Dimere

0.1 eV

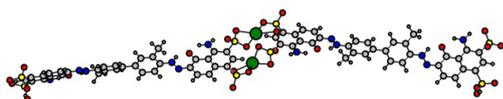


-2.0 eV

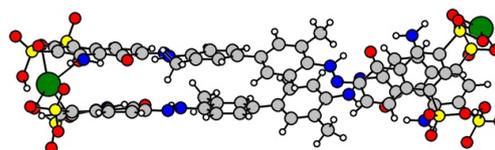


H₂Na₂-Dimere

-0.1 eV

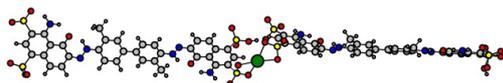


-2.3 eV

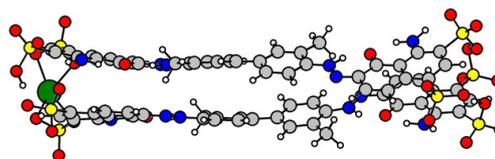


H₃Na-Dimere

-0.04 eV

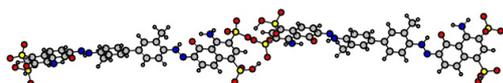


-2.8 eV



H₄-Dimere

-0.2 eV



-3.3 eV

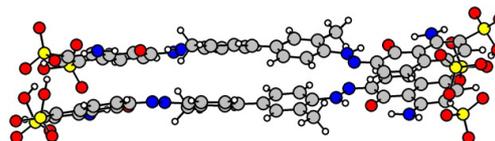


Abbildung A.12.: DFT (BP86-D3/def-SV(P))-optimierte dispersionskorrigierte Strukturen der übrigen H_xNa_{4-x}[EB]₂⁴⁻-Dimere in den beiden günstigsten Geometrien (kurze Seite, gestapelt).

A.4. PtPOP

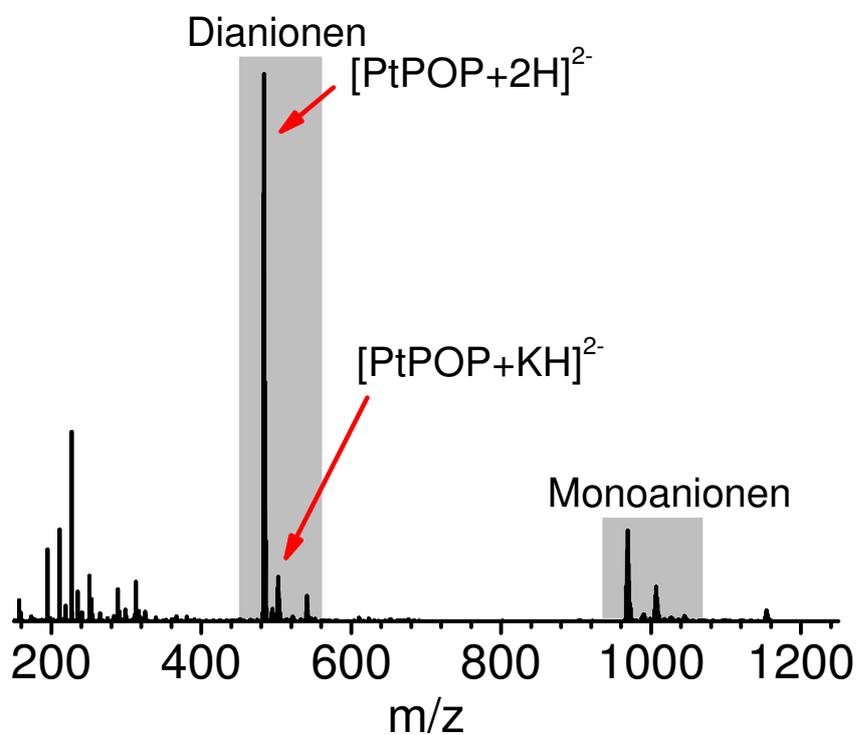


Abbildung A.13.: LTQ Orbitrap-Massenspektrum des erhaltenen gelben Produkts der $\text{K}_4[\text{Pt}_2(\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4]$ -Synthese, ESI-gesprüht aus AcN/ H_2O (4:1) unter Zugabe von AcH. Neben dem dominierenden $[\text{PtPOP}+2\text{H}]^{2-}$ -Signal treten weitere Mono- und Dianionen des PtPOP-Komplexes auf. Die Spezies bei $m/z < 400$ sind unbekannte Verunreinigungen.

Publikationsliste

1. P. D. Dau, H.-T. Liu, J.-P. Yang, M.-O. Winghart, T. J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner, P. Weis, Y.-R. Miao, C.-G. Ning, M. M. Kappes, L.-S. Wang, „Resonant tunneling through the repulsive Coulomb barrier of a quadruply charged molecular anion“, *Phys. Rev. A* **2012**, *85*, 064503.
2. M.-O. Winghart, J.-P. Yang, M. Kühn, A.-N. Unterreiner, T. J. A. Wolf, P. D. Dau, H.-T. Liu, D.-L. Huang, W. Klopper, L.-S. Wang, M. M. Kappes, „Electron tunneling from electronically excited states of isolated bisdisulizole-derived trianion chromophores following UV absorption“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 6726.
3. M. Vonderach, M.-O. Winghart, L. MacAleese, F. Chiro, R. Antoine, P. Dugourd, P. Weis, O. Hampe, M. M. Kappes, „Conformer-selective photoelectron spectroscopy of α -lactalbumin derived multianions in the gas phase“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 3007.
4. S. V. Kruppa, Y. Nosenko, M.-O. Winghart, S. P. Walg, M. M. Kappes, C. Riehn, „Fragmentation pathways of dianionic $[Pt_2(\mu-P_2O_5H_2)_4+X,Y]^{2-}$ ($X, Y = H, K, Ag$) species in an ion trap induced by collisions and UV photoexcitation“, *Int. J. Mass Spectrom.* **2016**, *395*, 7.
5. M.-O. Winghart, J.-P. Yang, M. Vonderach, A.-N. Unterreiner, D.-L. Huang, L.-S. Wang, S. Kruppa, C. Riehn, M. M. Kappes, „Time-resolved photoelectron spectroscopy of a dinuclear Pt(II) complex: Tunneling autodetachment from both singlet and triplet excited states of a molecular dianion“, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 054305.

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. M. M. Kappes danke ich für die Möglichkeit an einer spannenden Themenstellung arbeiten zu können, die regelmäßigen hilfreichen Diskussionen und das mir entgegengebrachte große Vertrauen während der Arbeit.
- Dr. Ji-Ping Yang für die Einführung in die Femtochemie, die gute Zusammenarbeit an der Anlage in den Sommermonaten und die vielen interessanten Gespräche, nicht nur über die Kurzzeitspektroskopie.
- Dr. Patrick Weis für seinen Rat und die tatkräftige Hilfe bei vielerlei theoretischen und experimentellen Problemen.
- Dr. Andreas-Neil Unterreiner und allen Kollegen der Femto-Gruppe für die hervorragende Kooperation im fs-Laserlabor und die Beantwortung aller möglicher auftretender Fragestellungen.
- Holger Halberstadt, Klaus Stree und Sebastian Kleinhans für die Hilfe bei technischen Schwierigkeiten sowie den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt um Herrn Waltz für die zuverlässige, schnelle Ausführung jeglicher Aufträge.
- Frau Wagner und Frau Wachter für die Erledigung vieler organisatorischer Dinge.
- Prof. Dr. L.-S. Wang and his group - especially Daoling Huang, Hongtao Liu and Phuong Diem Dau - for a great time and successful experiments in Providence, USA.
- Dr. Christoph Riehn und Sebastian Kruppa für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen des 3MET Sonderforschungsbereichs.
- Daniel Eggart, der seine Bachelorarbeit über Evans Blau-Multianionen angefertigt hat sowie Max Kehry und Patrick Lott, die beim Aufbau des VMI-Spektrometers mitgearbeitet haben.

-
- Allen derzeitigen und ehemaligen Kollegen des Arbeitskreises für die angenehme Gruppenatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie, die mir zu jeder Zeit ein großer Rückhalt waren und die mich in allen Bereichen von Studium und Promotion unterstützt haben.