

Lumineszenzspektroskopie von Lanthanoidkomplexen und Farbstoffmolekülen in einer Ionenfalle

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Eugen Waldt

aus

Jarowoje

KIT-Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

Korreferent: Prof. Dr. Rolf Schuster

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Fotolumineszenz-Spektroskopie	4
2.1	Allgemein	4
2.2	Spezialfall: Lumineszenz von Lanthanoiden	8
3	Experimentelle Grundlagen	13
3.1	Trapped Ion Laser Induced Fluorescence (TLIF).....	13
3.1.1	Nano-Elektrospray-Ionisation (ESI)	15
3.1.2	Quadrupol-Ionenfalle.....	16
3.1.2.1	Aufzeichnung von Massenspektren.....	19
3.1.3	Lasersystem.....	20
3.1.4	Einsammeloptik.....	20
3.1.4.1	Experimentelle Weiterentwicklung.....	22
3.1.5	Photonendetektoren.....	23
3.1.6	Ablauf der Lumineszenzmessungen.....	24
3.1.7	Ablauf der Lumineszenz Lebensdauer messungen	25
3.1.8	Leuchtkraftmessungen	26
3.2	SYNAPT.....	26
3.2.1	Aufbau und Funktionsweise	27
3.2.2	Travelling-wave ion mobility mass spectrometry (TWIMS).....	28
4	Experimentelle Weiterentwicklungen	33
4.1	Verbesserung der Auflösung der Massenselektion.....	33

4.1.1	Status vor dem Umbau: Massenselektion mithilfe von SWIFT.....	33
4.1.2	Vorgeschaltete Massenselektion durch Einbau eines Quadrupolmassenfilters.....	34
4.2	Erweiterung der Nachweisempfindlichkeit im NIR.....	38
4.3	Erweiterung der Zeitskala der Lebensdauermessungen in den ns-Bereich.....	40
5	Fluoreszenzspektroskopie von AlQ₃ in der Gasphase	43
5.1	Motivation.....	43
5.2	Ergebnisse	45
5.2.1	Massenspektren.....	45
5.2.2	Gasphasen Lumineszenzspektren von AlQ ₃ Verbindungen	46
5.2.3	Lumineszenz Lebensdauer von AlQ ₃ Verbindungen.....	48
5.3	Zusammenfassung und Diskussion	49
6	Lumineszenzspektroskopie am Pd(II)-Porphyrin	52
6.1	Motivation.....	52
6.2	Ergebnisse	53
6.2.1	Massenspektrum.....	53
6.2.2	Lumineszenzspektrum	54
6.2.3	Lumineszenz-Lebensdauer	55
6.3	Diskussion.....	56
7	Lumineszenzspektroskopie an TOTA⁺ in der Gasphase	58
7.1	Motivation.....	58
7.2	Ergebnisse	59
7.2.1	Massenspektrum.....	59
7.2.2	Einfluss der Temperatur	59
7.2.2.1.	Lumineszenz-Intensität	59

7.2.2.2. Lumineszenzspektren	60
7.2.2.3. Vergleich Experiment mit Theorie.....	63
7.2.2.4. Einfluss der Anregungswellenlänge.....	65
7.2.2.5. Lumineszenz-Lebensdauer	66
7.2.3 Sauerstoffeinfluss auf die Lumineszenz-Eigenschaften.....	69
7.3 Zusammenfassung und Diskussion	74
8 Molekularer UV zu NIR Downconverter.....	78
8.1 Einleitung	78
8.2 Optimierung des Liganden für den Quantum-Cutter	80
8.2.1 Ergebnisse	83
8.2.2 Zusammenfassung und Diskussion.....	85
8.3 Gasphasen-Lumineszenzmessungen an homonuklearen Ln ³⁺ -Komplexen	86
8.3.1 Lumineszenzmessungen an Tb ³⁺ -BTFA Komplexen	87
8.3.1.1. Massenspektren von Tb ³⁺ -BTFA-Komplexen:.....	87
8.3.1.2. Gasphasen-Lumineszenz von [Tb(BTFA) ₄ (TBA) ₂] ⁺	89
8.3.1.3. Strukturbestimmung von [Tb(BTFA) ₄ (TBA) ₂] ⁺ mithilfe IMS.....	92
8.3.2 Gasphasen-Lumineszenzspektren von mehrkernigen Tb ³⁺ -BTFA-Komplexen	95
8.3.3 Zusammenfassung und Diskussion.....	97
8.3.4 Lumineszenzmessungen an Sm ³⁺ , Pr ³⁺ , Dy ³⁺ Komplexen	98
8.3.4.1. Lumineszenzspektroskopie an Pr ³⁺	99
8.3.4.2. Lumineszenzspektroskopie an Sm ³⁺	101
8.3.4.3. Lumineszenzspektroskopie an Dy ³⁺	103
8.3.4.4. Zusammenfassung und Diskussion.....	106
8.3.5 Gasphasen Lumineszenzmessungen von Yb ³⁺ Komplexen.....	107

8.3.5.1. Diskussion.....	109
8.4 Gasphasen Lumineszenzmessungen an gemischten Ln ¹ (III)Ln ² (III)-Komplexen	112
8.4.1 Massenspektrum von Tb ³⁺ /Yb ³⁺ -BTFA Komplexen.....	113
8.4.2 Ionenmobilität von Tb ³⁺ /Yb ³⁺ und Tb ³⁺ /Lu ³⁺ BTFA Komplexen.....	114
8.4.3 Lumineszenzspektren von Tb ³⁺ /Yb ³⁺ und Tb ³⁺ /Lu ³⁺ BTFA Komplexen.....	115
8.4.4 Lebensdauer von Tb ³⁺ /Yb ³⁺ und Tb ³⁺ /Lu ³⁺ BTFA Komplexen	118
8.4.5 Leuchtkraft von Tb ³⁺ /Yb ³⁺ und Tb ³⁺ /Lu ³⁺ BTFA Komplexen	120
8.4.6 Zusammenfassung und Diskussion.....	123
9 Zusammenfassung und Ausblick.....	126
10 Anhang.....	129
10.1 Gasphasen-Lumineszenz vom Fulleren C ₆₀ ⁺	129
10.2 Transmissionskurve der Lichtleiter	130
10.3 Triplett-Auslöschung von [PdTMPyP] ⁴⁺	131

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
BTFA	1-Benzoyl-3,3,3-trifluoroacetone
CCD	Charge-coupled device
CCS	Collision cross-section
CID	Collision-induced dissociation (Kollisionsinduzierte Dissoziation)
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPSS	Diode Pumped Continuous Wave Solid State
ESI	Elektrospray-Ionisation
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
HPLN	9-hydroxyphenalen-1-one
IC	Internal conversion
IMS	Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie
ISC	Intersystem crossing
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
LMCT	Ligand to metal charge transfer
Ln(III)	Dreifach positiv geladenes Lanthanoid
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MeOH	Methanol

MLCT	Metal to ligand charge transfer
NIR	Nahinfrarot
PMT	Photomultiplier tube
QMS	Quadrupol-Massenfilter
RF	Radiofrequenz
S ₁	Erster angeregter Singulett Zustand
SWIFT	Stored waveform inverse fourier transform
T ₁	Erster angeregter Triplett Zustand
Ti:Sa	Titan:Saphir-Laser
TLIF	trapped ion laser induced fluorescence
TOF	Time-of-flight
TOTA ⁺	Trioxatriangulenium Kation
UV	Ultraviolett
VIS	Wellenlänge im sichtbaren Bereich

1 Einleitung

Die Lumineszenz-Spektroskopie ist eine sehr sensitive Methode, um die Eigenschaften von verschiedensten Stoffen zu untersuchen und wird dementsprechend, sowohl in der Wissenschaft, wie auch in der Industrie, seit vielen Jahrzehnten eingesetzt.¹

In Lösung kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem Farbstoff und den Lösemittelmolekülen, sonstigen gelösten Fremdionen, gelösten Gasen oder Quenchern. Weiterhin kann es dazu kommen, dass der untersuchte Farbstoff Aggregate ausbildet. Alle aufgezählten Wechselwirkungen können die Lumineszenz-Eigenschaften beeinflussen, überdecken oder sogar komplett auslöschen. Die große Sensitivität der Lumineszenz-Spektroskopie kann die Interpretation der Daten in Lösung oder auch im Festkörper durch die beschriebenen Wechselwirkungen häufig erschweren. Eine Möglichkeit die störenden Effekte der Umgebung zu eliminieren besteht darin, die Farbstoffe in die Gasphase zu überführen, so dass nur noch das freie, ungestörte Molekül vorliegt. Dadurch können die intrinsischen Lumineszenz-Eigenschaften des Moleküls untersucht werden, d.h. die beobachteten Effekte in den Lumineszenzmessungen können auf elektronische und strukturelle Eigenschaften des Farbstoffs zurückgeführt werden.

Mithilfe von Lumineszenzmessungen in der Gasphase konnte festgestellt werden, dass es in dem Farbstoff Rhodamin 6G Kation einen sehr langlebigen dunklen Triplet-Zustand von einigen Sekunden gibt, der mehrere Größenordnungen länger lebt als in kondensierter Phase.²⁻³ Die Arbeitsgruppe von B. Nielsen konnte mithilfe von Gasphasen Messungen die Ursache für die Blauverschiebung der Lumineszenz von Nilblau in unpolaren Lösemitteln auf Wechselwirkungen mit Gegenionen zurückführen.⁴ Lumineszenzmessungen an Eu^{3+} -Komplexen in einer Ionenfalle haben ergeben, dass durch den Austausch des Alkali Gegenions das Emissionsmaximum systematisch verschoben wird.⁵

In dieser Arbeit wird die Lumineszenz-Spektroskopie mit einer zweiten sehr sensitiven Methode, und zwar der Massenspektrometrie gekoppelt. Diese Technik hat den Vorteil, dass es zusätzlich zur wechselwirkungsfreien Umgebungen möglich ist, die Zusammensetzung der untersuchten Moleküle zu kontrollieren und die gewünschte Verbindung nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) zu selektieren. Nach der Synthese liegt häufig kein reines Produkt vor, wobei die Aufreinigung einer gewünschten Verbindung nicht möglich ist oder die Verbindung nicht stabil ist. Mithilfe der Massenspektrometrie ist es jedoch auch möglich Verbindungen zu untersuchen, die in Lösung bzw. Festkörper nicht zugänglich sind. Des Weiteren erlaubt diese Methode einen direkten Vergleich der experimentellen Daten mit ab

initio Rechnungen ohne die Notwendigkeit die Wechselwirkung mit der Umgebung zu berücksichtigen.

Es gab bereits verschiedene Ansätze, um Lumineszenzmessungen in der Gasphase durchzuführen. Dabei wurden die Ionen unter anderem in einer linearen⁶ bzw. einer dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle⁷⁻⁹, oder in einer Penning-Falle¹⁰ auf ihre Lumineszenz-Eigenschaften untersucht. In dieser Arbeit werden die Farbstoffe ebenfalls in einer Quadrupol-Ionenfalle untersucht. Im Vergleich zu den oben genannten Experimenten, können die Ionen auf 83 K gekühlt werden, wodurch ein besseres Signal-zu-Rauschen Verhältnis erzielt werden kann. Die hier verwendete Technik wurde in der Gruppe von Joel Parks¹¹ entwickelt und nach diesem Vorbild von Mattias Kordel¹² am Karlsruher Institut für Technologie aufgebaut.

Das primäre Ziel dieser Arbeit war es, durch Lumineszenzmessungen von verschiedenen Farbstoffmolekülen in der Gasphase das Verständnis der optischen Eigenschaften der Luminophore zu verbessern. Weiterhin sollten im Rahmen des Sonderforschungsbereichs „3MET“ verschiedene Lanthanoid- und Übergangsmetall-Komplexe auf kooperative Effekte untersucht werden. Unter kooperativen Effekten versteht man Effekte, die im isolierten Metallzentrum nicht auftreten und erst bei kurzen Abständen durch die Wechselwirkung von zwei oder drei Metallzentren zustande kommen.¹³ Dabei ist es auch wichtig, dass im Dimer bzw. Trimer die Effekte größer sind als die Summe der einzelnen Beiträge der Monomere.¹³⁻¹⁴ Die möglichen Effekte können sich auf unterschiedliche Art und Weise äußern und werden dementsprechend in die drei Kategorien funktionale, entropische und enthalpische Kooperative Effekte eingeteilt. Ein Beispiel für einen enthalpischen Effekt wäre die Reduktion der Aktivierungsenergie bei einer Reaktion.¹³ In dieser Arbeit sollen Komplexe auf funktionale Kooperativität untersucht werden. Das bedeutet, dass die Komplexe erst durch die gegenseitige Wechselwirkung Eigenschaften besitzen, wie z.B. die Emission von Licht in einem bestimmten Wellenlängenbereich. So ist es z.B. möglich, dass ein Komplex bestehend aus dem Lanthanoid Tb^{3+} , das für gewöhnlich nur im sichtbaren Bereich luminesziert in Kombination mit zwei Yb^{3+} im Nahinfrarot emittiert.¹⁵

Diese Dissertation ist wie folgt gegliedert:

Nach einer Einführung in die Grundlagen der Lumineszenz und der verwendeten Methoden, werden in Kapitel 4 die experimentellen Weiterentwicklungen beschrieben, die im Zeitraum dieser Arbeit zur Steigerung der Empfindlichkeit des Experiments durchgeführt wurden. In Kapitel 5 werden die größenabhängigen Lumineszenz-Eigenschaften des OLED aktiven Materials AIQ₃ beschrieben. Das 6. Kapitel widmet sich einem Palladium-Porphyrin. Dabei

wurde der Einfluss des Schwermetalls auf die Lumineszenz-Dynamik und auf die Lumineszenz-Spektren untersucht. Schließlich wurden im 7. Kapitel die temperaturabhängigen Lumineszenz-Eigenschaften des Carbeniumions Trioxatriangulenium behandelt und mögliche Relaxationsmechanismen aus den angeregten Zuständen diskutiert. Im letzten Kapitel werden die Anregungs- und Energietransfer-Prozesse in Lanthanoid-Komplexen untersucht, mit dem Ziel eine möglichst effiziente Anregung der Lanthanoide zu erreichen. Daran anschließend wurden die Energietransferprozesse zwischen den verschiedenen Lanthanoiden untersucht.

2 Grundlagen der Fotolumineszenz-Spektroskopie

2.1 Allgemein

Unter Lumineszenz versteht man die Emission von Photonen aus einem elektronisch angeregten Zustand. Es gibt unterschiedliche Arten der Lumineszenz, die je nach Art und Weise der Anregung in verschiedene Bereiche unterteilt wird. Es gibt zahlreiche Methoden Lumineszenz zu induzieren, wie z.B. die Elektrolumineszenz oder Chemilumineszenz, wobei elektrische Felder beziehungsweise chemische Reaktionen für die Anregung verantwortlich sind.¹⁶ In dieser Arbeit wurden die lumineszierenden Energieniveaus durch Absorption von Photonen populiert. Es gibt mehrere verschiedene Prozesse, die nach der Anregung ablaufen können. Für gewöhnlich werden diese Prozesse zur Vereinfachung in einem Jablonski-Diagramm dargestellt (siehe Abbildung 1).¹⁷

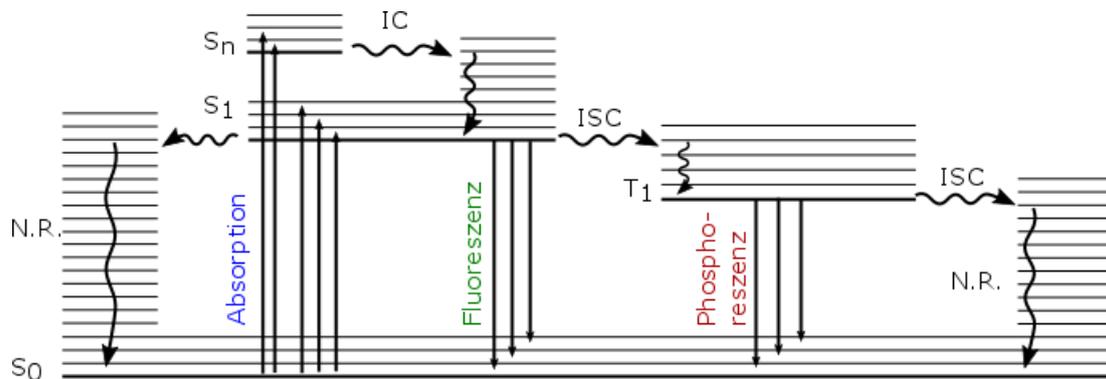


Abbildung 1: Jablonski-Diagramm nach¹⁶. Schematische Darstellung der möglichen Prozesse nach elektronischer Anregung durch Absorption eines Photons. Es sind die beteiligten elektronischen Zustände mit ihren jeweiligen Schwingungsniveaus abgebildet. Es gibt die strahlenden Prozesse: Fluoreszenz und Phosphoreszenz und strahlungslose Prozesse: IC, ISC und Schwingungsrelaxation.

Ein Großteil der Moleküle liegt im Grundzustand als Singulett vor. Aufgrund der Auswahlregeln sind elektronische Dipolübergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlichen Multiplizitäten, wie z.B. $S_0 \rightarrow T_1$ verboten. Erlaubt, und damit besonders intensiv, sind Übergänge, bei denen die Multiplizität erhalten bleibt, wie z.B. $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_n$ oder auch $T_1 \rightarrow T_2$.¹⁶ Bei der Anregung finden Übergänge in die Schwingungsniveaus des elektronisch angeregten Zustands statt, wobei die Intensität der Übergänge von den Franck-

Condon Faktoren abhängt¹. Findet eine Absorption in höher angeregte elektronische Zustände S_2, \dots, S_n statt, relaxiert das System durch interne Konversion (IC; engl. internal conversion) schnell in den niedrigsten angeregten Zustand S_1 mit anschließender Schwingungsrelaxation. Aus diesem Grund erfolgt die Fluoreszenz, bis auf wenige Ausnahmen¹, immer aus dem Schwingungsgrundzustand des S_1 und ist als Kasha's Regel bekannt.¹⁸ Aus dem S_1 kann das Molekül ohne Emission von Photonen durch IC in den Grundzustand zurückkehren. Die Wahrscheinlichkeit für Fluoreszenz bzw. für intersystem crossing (ISC) aus dem S_1 ist größer als für höher angeregte Zustände, weil die Energiedifferenz zwischen S_0 und S_1 größer ist, als für S_2 zu S_1 und die IC aus diesem Grund langsamer abläuft.¹⁶ Bei der Fluoreszenz kehrt das Molekül unter Erhaltung der Multiplizität durch Emission eines Photons in den Grundzustand zurück. Bei ISC handelt es sich um einen spinverbotenen Übergang bei dem sich die Multiplizität, wie z.B. bei einem Übergang vom Schwingungsgrundzustand des S_1 zu einem angeregten Schwingungszustand T_1 , ändert. In Lösung relaxiert das Molekül anschließend durch Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand des T_1 . Der spinverbotene ISC Prozess wird durch die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht und kann durchaus sehr schnell ablaufen, wobei Werte für k_{ISC} von 10^{-13} s berichtet wurden.¹⁹ ISC wird durch Elemente mit hoher Ordnungszahl, aufgrund ihrer größeren Spin-Bahn-Kopplungs Konstante, begünstigt („heavy atom effect“).¹⁶ Singulett Zustände liegen bei ansonsten gleicher Elektronenkonfiguration, wegen der Spinpaarungsenergie, höher in der Energie, als die zugehörigen angeregten Triplett-Zustände. Befindet sich ein Molekül in einem angeregten Triplett-Zustand, gibt es drei mögliche Deaktivierungsprozesse: Das Molekül kann erneut strahlungslos oder unter Emission von Licht durch ISC in den Grundzustand zurückkehren. Letzteres wird als Phosphoreszenz bezeichnet und ist im Allgemeinen für alle spinverbotenen Emissionen charakteristisch. Die dritte Möglichkeit ist eine Rückkehr aus dem T_1 in den S_1 und anschließender Relaxation durch Emission eines Photons. Dieser Prozess ist als Verzögerte Fluoreszenz bekannt (engl. delayed fluorescence) und ist nur dann möglich, wenn die Energiedifferenz zwischen Triplett und Singulett so klein ist, dass die thermische Energie ausreicht, um diese Differenz zu überschreiten. Der Name delayed fluorescence kommt durch die typischerweise langen Lebensdauern zustande, die deutlich länger sind als die Lebensdauer der normalen Fluoreszenz. Im Gegensatz zur Phosphoreszenz stimmen die Lumineszenzspektren der verzögerten Fluoreszenz mit dem normalen Fluoreszenzspektrum überein.

Eine wichtige Methode die Lumineszenzeigenschaften eines Moleküls zu charakterisieren, ist die Bestimmung der Lebensdauer der angeregten Zustände. Dabei läuft jeder Prozess auf einer charakteristischen Zeitskala ab. Die Lebensdauer der Fluoreszenz ist wegen des erlaubten Übergangs kurz und befindet sich typischerweise auf einer Zeitskala von einigen

Picosekunden bis zu einigen hundert Nanosekunden. Bei der Phosphoreszenz ändert sich die Spinmultiplizität, aus diesem Grund kann die Lebensdauer deutlich langlebiger als die Fluoreszenz sein, wobei die Lebensdauer eines Triplett-Zustands wenige Mikrosekunden bis zu einigen Sekunden betragen kann.

Die Lebensdauer eines Zustands beschreibt die mittlere Zeit, die das Molekül im angeregten Zustand verbleibt, bevor es in den Grundzustand zurückkehrt.¹

$$\tau_s = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S} \quad (2.1)$$

Dabei entspricht τ_s bei einem monoexponentiellen Zerfall der Fluoreszenzlebensdauer, bei dem 63 % (1/e) der Moleküle aus dem S_1 in den Grundzustand zurückgekehrt sind. Die Lebensdauer hängt von der strahlenden Geschwindigkeitskonstante k_r^S und von allen strahlungslosen Geschwindigkeitskonstanten, die zu k_{nr}^S zusammengefasst sind, ab. Dabei ist $k_{nr}^S = k_{isc}^S + k_{ic}^S + \dots$ die Summe aus den Geschwindigkeitskonstanten der ISC in den Triplett und der IC in den Grundzustand. Alle weiteren Prozesse, die zur strahlungslosen Deaktivierung beitragen, werden ebenfalls in k_{nr}^S zusammengefasst.

Die Quantenausbeute ist als weitere wichtige Größe der Photolumineszenz-Spektroskopie direkt mit der Lebensdauer verknüpft über

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} \cdot \quad (2.2)$$

Dabei ist Φ_F die Quantenausbeute der Fluoreszenz und beschreibt, wie groß der Anteil der Moleküle ist, die durch Fluoreszenz in den Grundzustand zurückkehren. Anders ausgedrückt beschreibt die Quantenausbeute das Verhältnis an emittierten zu absorbierten Photonen.¹ Die Quantenausbeute für die Phosphoreszenz ist ähnlich definiert wie Φ_F , hängt aber noch von der Effizienz der ISC ab (Φ_{ISC}):

$$\Phi_P = \frac{k_r^T}{k_r^T + k_{nr}^T} \Phi_{ISC}, \quad (2.3)$$

$$\Phi_{ISC} = \frac{k_{ISC}}{k_r^S + k_{nr}^S} \cdot \quad (2.4)$$

Es kann häufig beobachtet werden, dass das Fluoreszenzspektrum sich wie ein Spiegelbild zur ersten Absorptionsbande verhält. Dieses Verhalten tritt dann auf, wenn sich die Struktur des angeregten Zustands nur gering vom Grundzustand unterscheidet und damit die Energiedifferenzen zwischen den Schwingungsniveaus nahezu identisch sind. Das

Spiegelbildverhalten kommt dadurch zustande, dass die Absorption bei Raumtemperatur aus dem Schwingungsgrundzustand des S_0 erfolgt und die Fluoreszenzübergänge aufgrund der Regel von Kasha aus dem Schwingungsgrundzustand des S_1 stattfinden. Die Übergangswahrscheinlichkeit für die Emission ist wie die Übergangswahrscheinlichkeit für die Absorption durch die Franck-Condon Faktoren gegeben. Unter der Annahme der Regel von Kasha findet eine Schwingungsprogression in den Grundzustand statt, so dass die Schwingungsstruktur der Absorption in den Fluoreszenzspektren in gespiegelter Form wieder vorhanden ist. Da die Übergänge in die angeregten Schwingungsniveaus des S_0 erfolgen, ist das Fluoreszenzspektrum im Vergleich zur Absorption immer rotverschoben (siehe auch Abbildung 1). Die Rotverschiebung zwischen Absorption und Emission wird nach dem Entdecker auch Stokes-Verschiebung genannt. Die Größe der Stokes-Verschiebung nimmt zu, wenn z.B. die Struktur des angeregten Zustands große Unterschiede zum Grundzustand aufzeigt, oder wenn die Absorption und Emission nicht am gleichen Zentrum lokalisiert sind, wie es in Ln(III)-Komplexen der Fall sein kann (siehe Abschnitt 0). Wenn ein Molekül neben der Fluoreszenz auch Phosphoreszenz zeigt, so ist die Emission der Phosphoreszenz im Vergleich zur Fluoreszenz aufgrund der typischerweise tiefer liegenden Triplett-Zustände noch weiter ins Rote verschoben.¹

Selbst wenn ein Molekül prinzipiell Lumineszenz zeigen würde, so ist es dennoch möglich, dass keine Emission detektiert werden kann. Fluoreszenz und Phosphoreszenz können nämlich in Gegenwart bestimmter Stoffe (engl. Quencher) abgeschwächt oder komplett ausgelöscht werden (engl. Quenching). Es gibt eine große Zahl an Molekülen, die die Lumineszenz auslöschen können, wie z.B. Halogene, Nitroxide oder der bekannteste Quencher molekularer Sauerstoff.^{1, 20} Sauerstoff ist dafür bekannt sehr effizient Triplett-Zustände auszulöschen.² Das Quenching der Lumineszenz kann dabei durch Reaktion von angeregten Zuständen, Strukturumwandlung, stoßinduziertes Quenching (dynamisches Quenchen) oder durch Komplexbildung (statisches Quenchen) erfolgen. Bei der dynamischen Lumineszenzauslöschung muss es während der Lebensdauer des Fluorophors zu einem Stoß mit dem Quencher kommen, wobei das Fluorophor die Energie an den Quencher überträgt und ohne Emission in den Grundzustand zurückkehrt. Bei der statischen Lumineszenzauslöschung wird durch den Stoß zwischen Fluorophor und Quencher ein nicht lumineszierender Komplex gebildet.¹ Eine quantitative Beschreibung der Fluoreszenzauslöschung ist durch die Stern-Volmer Gleichung möglich¹:

$$F_0/F = 1 + k_q\tau_0[Q] = 1 + K_D[Q] \quad (2.5)$$

Dabei entsprechen F_0 und F der Lumineszenz-Intensität in Abwesenheit bzw. in Gegenwart eines Quenchers; k_q ist die Geschwindigkeitskonstante der Auslöschung; τ_0 ist die Lebensdauer des Fluorophors ohne Quencher; $[Q]$ entspricht der Konzentration des Quenchers und K_D ist die Stern-Volmer Quenching-Konstante. Zur Bestimmung der Stern-Volmer Konstante wird die Lumineszenz-Intensität des Fluorophors bei unterschiedlichen Konzentrationen des Quenchers gemessen und gegeneinander aufgetragen. In den meisten Fällen gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen F_0/F und $[Q]$, wobei aus der Steigung die Stern-Volmer Konstante K_D erhalten werden kann. Sowohl in der dynamischen wie auch in der statischen Lumineszenzauslöschung gibt es einen linearen Verlauf des Stern-Volmer Plots, weil in beiden Fällen die Lumineszenz-Intensität proportional zur Konzentration des Quenchers abnimmt. In der dynamischen Lumineszenzauslöschung wird die Lumineszenz-Intensität durch die Verkürzung der Lebensdauer herabgesetzt, während bei der statischen Lumineszenzauslöschung ein Teil der Moleküle durch Komplexbildung nicht mehr luminesziert. Bei Letzterem gibt es keine Änderung in der Lebensdauer der Moleküle und die Fluorophore relaxieren unabhängig von der Konzentration $[Q]$ mit der gleichen Zeitkonstante. Beide Mechanismen können folglich durch Lebensdauerermessungen unterschieden werden.¹

$$F_0/F = \tau_0/\tau \quad (2.7)$$

2.2 Spezialfall: Lumineszenz von Lanthanoiden

Die Lumineszenzeigenschaften der Ln(III) unterscheiden sich von den üblichen Luminophoren wie z.B. organischen Farbstoffen, Clustern oder Übergangsmetallkomplexen durch die charakteristischen 4f-4f Übergänge. Bei diesen Übergängen wird nur die Elektronendichte innerhalb eines Atomorbitals umverteilt, wobei sich die Parität nicht ändert. Bei elektrischen Dipolübergängen sind solche Übergänge prinzipiell verboten (Laporte Verbot) und aus diesem Grund sind die Absorptionsquerschnitte von Ln(III) sehr klein.²¹ Magnetische Dipolübergänge sind erlaubt, jedoch sind die Intensitäten dieser Übergänge ebenfalls sehr schwach. Obwohl die Übergänge verboten sind, zeigen alle Lanthanoide Lumineszenz. Das liegt daran, dass 5d Zustände mit entgegengesetzter Parität durch das Ligandenfeld zu den 4f Zuständen beigemischt werden und die Übergänge somit schwach erlaubt sind (induzierte elektrische Dipolübergänge).²² Durch vibronische Kopplung kann das Übergangsverbot ebenfalls teilweise aufgehoben werden. Aufgrund der verbotenen Übergänge sind die Lebensdauern der 4f-4f Übergängen in Ln(III) Komplexen sehr lang und reichen typischerweise von Mikrosekunden (Yb^{3+}) bis zu mehreren Millisekunden (Eu^{3+} , Tb^{3+} ,

2. Grundlagen der Fotolumineszenz-Spektroskopie

Gd³⁺).²³ Die wichtigsten Mechanismen nachdem die 4f Übergänge ablaufen können, sind induzierte elektrische Dipolübergänge (ED) oder magnetische Dipolübergänge. Für diese Übergänge gelten folgende Auswahlregeln:²¹

Tabelle 1: Auswahlregeln für f-f Übergänge in Ln(III)-Verbindungen.

Übergang	Parität	ΔS	ΔL	ΔJ
ED	Ungerade	0	≤ 6	≤ 6 (2,4,6 für J oder J' = 0)
MD	Gerade	0	0	$0, \pm 1$

Eine weitere besondere Eigenschaft der Emission von Ln(III) sind die scharfen Emissionsbanden, die von der Breite vergleichbar sind mit Übergängen in isolierten Atomen. Die schmalen Emissionsbanden werden damit begründet, dass bei den Übergängen nur eine Umverteilung der Elektronendichte in den 4f Orbitalen stattfindet. Diese Orbitale sind besonders stark von den äußeren 5s²5p⁶ Orbitalen abgeschirmt und tragen kaum zu den Bindungen zwischen Metall und Ligand bei. Es gibt deshalb nur eine geringe Kopplung der Lanthanoide zu den Schwingungsmoden und die Kernabstände in den Verbindungen ändern sich nach der Anregung kaum.²¹

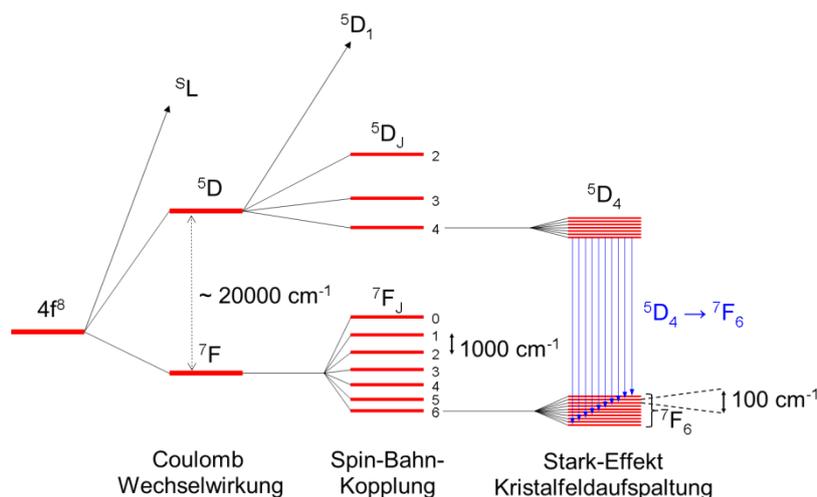


Abbildung 2: Energieschema von Tb(III) mit der Elektronenkonfiguration [Xe] 4f⁸ 5d⁰ nach M. Werts²². Unterschiedliche Wechselwirkungen haben unterschiedlich große Beiträge zur Aufspaltung der elektronischen Konfigurationen (rot). 5D₄ ist der Zustand aus dem Lumineszenz für Tb(III) beobachtet wird. Dabei finden Übergänge aus 5D₄ in alle 7F_J Niveaus statt (J = 0 - 6). Hier wurde übersichtshalber nur der Übergang in die Stark Niveaus des Grundzustands 7F₆ dargestellt (blau).

Tb(III) hat die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^8$ und es gibt 3003 Kombinationsmöglichkeiten die 8 f-Elektronen in den 4f Orbitalen zu verteilen.²¹ Die Lage der einzelnen Konfigurationen wird durch folgende Wechselwirkungen bestimmt (siehe Abbildung 2). Die Coulomb Wechselwirkung zwischen den Elektronen trägt mit 10^4 cm^{-1} den größten Beitrag zur Aufspaltung der Energieniveaus bei. Diese Zustände sind durch die Spin-Bahn-Kopplung in weitere Unterniveaus J aufgespalten, wobei die Energiedifferenz ca. 1000 cm^{-1} beträgt. Der kleinste Beitrag (Aufspaltung $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) kommt schließlich durch die Wechselwirkung der 4f Elektronen mit der chemischen Umgebung zustande (Stark Effekt). Die J Niveaus werden aufgrund des Stark Effekts in weitere Mikrozustände aufgespalten, wobei die Anzahl der Stark Niveaus von der Symmetrie des Moleküls abhängt. Die einzelnen Konfigurationen werden durch die Quantenzahlen S, L, J und m_J ausgedrückt und im Termsymbol $^{2S+1}L_{2J+1}$ zusammengefasst. Während der elektronische Grundzustand 7F_6 von Tb(III) noch mit der Hund'schen Regel bestimmt werden kann, ist die Lage der angeregten Zustände nicht mehr ohne weiteres zu bestimmen.

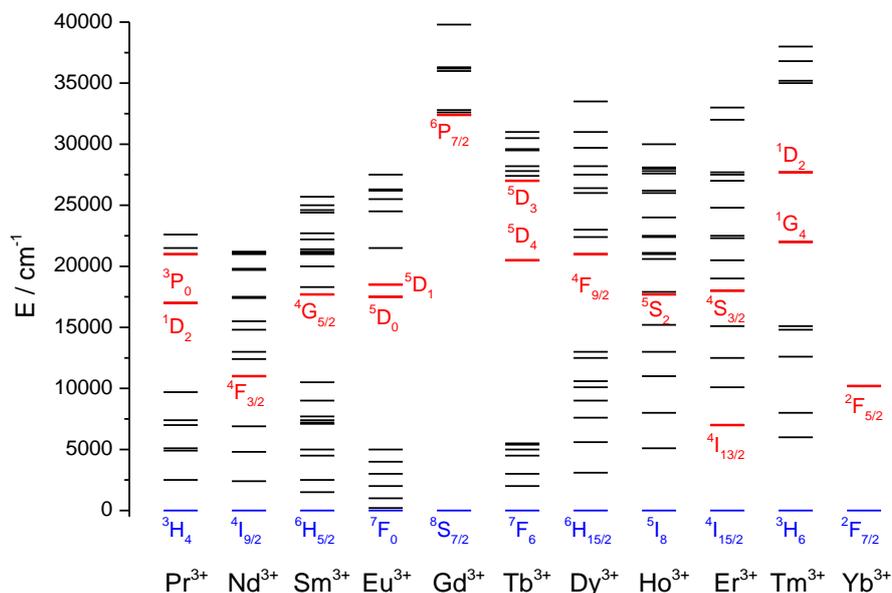


Abbildung 3: Dieke-Diagramm der elektronischen 4f Konfigurationen von Ln^{3+} . Lumineszierende Zustände sind in Rot und die Grundzustände der Ln^{3+} in Blau gekennzeichnet. In Anlehnung an²⁴.

Wie bereits beschrieben sind die Absorptionsquerschnitte von $\text{Ln}(\text{III})$ sehr gering ($\epsilon < 1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und es sind für eine Anregung sehr hohe Laserleistungen, die präzise auf einen der

elektronischen Übergänge abgestimmt sind, nötig. Eine Möglichkeit diesen Nachteil zu umgehen besteht darin, den sogenannten Antenneneffekt zu nutzen. Dabei wird das gewünschte Ln(III) von einem Liganden koordiniert, der einen hohen Absorptionsquerschnitt besitzt. Die Absorptionsquerschnitte von organischen Liganden können einen Faktor 10^4 bis 10^5 größer sein als die der Ln(III) und besitzen deutlich breitere Absorptionsbanden.²² Nach der Anregung in den S_1 des Liganden findet durch den „heavy atom effect“, induziert durch Ln(III), ein effizientes ISC in den T_1 des Liganden statt. Der Triplett Zustand besitzt in der Regel eine lange Lebensdauer und ermöglicht somit einen effizienten Energietransfer in die angeregten Zustände der Ln(III). Anschließend findet eine Relaxation in einen langlebigen lumineszierenden Zustand statt, von dem die Emission dann ausgeht. Damit die Energie vom Liganden zum Ln(III) übertragen werden kann, muss die Triplett Energie höher liegen, als der leuchtende Zustand des Ln(III).²¹ Es konnte gezeigt werden, dass die Quantenausbeute von Tb(III) Komplexen zunimmt, wenn der Triplett-Zustand des Liganden $1000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ über dem 5D_4 Niveau des Tb(III) lokalisiert ist.²⁵⁻²⁶ Der Anstieg der Quanteneffizienz wird damit erklärt, dass ein Energie-Rücktransfer zum Liganden stattfindet, wenn die Energiedifferenz zwischen 5D_4 und T_1 kleiner als 1850 cm^{-1} ist.^{25, 27} In der Literatur wird ebenfalls der Energietransfer aus angeregten Singulett des Liganden zum Ln(III) diskutiert. Allerdings findet dieser Energietransfer nur dann statt, wenn er schneller ist als ISC in den Triplett des Liganden.²⁸ Weitere Möglichkeiten Energie auf das Ln(III) zu übertragen, sind ligand-to-metal charge transfer (LMCT) Zustände oder mithilfe von Charge Transfer Übergängen in Übergangsmetallkomplexen.²¹

Als Mechanismus für den Energietransfer aus dem Triplett des Liganden auf das Lanthanoid wird der Dexter²⁹ und der Förster-Energietransfer³⁰ diskutiert. Beim Dexter Mechanismus findet der Energietransfer zum Ln(III) durch einen Doppелеlektronenaustausch statt. Dabei wird ein Elektron aus dem Triplett des Liganden in den angeregten Zustand des Ln(III) übertragen. Im Gegenzug wird ein Elektron aus dem Grundzustand des Lanthanoids in den S_0 des Liganden transferiert, so dass der Ligand sich wieder im Grundzustand befindet. Dieser Prozess benötigt einen direkten Überlapp der Wellenfunktionen und ist dementsprechend nur für kurze Abstände zwischen Ligand und Ln(III) effizient (Abstandsabhängigkeit $\sim e^{-\beta d}$).

Im Gegensatz zum Dexter Mechanismus kann der Energietransfer nach dem Förster Mechanismus bei deutlich größeren Donor/Akzeptor Abständen stattfinden (Abstandsabhängigkeit $\sim 1/d^6$). Bei diesem Prozess wird die Energie vom Liganden auf das Lanthanoid durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen übertragen. Für einen möglichst effizienten Energieübertrag sollte der spektrale Überlapp zwischen der Emission des Donors und Absorption des Akzeptors möglichst groß sein.

In welche Akzeptor Zustände des Ln(III) die Energie übertragen werden kann, wird durch folgende Auswahlregeln bestimmt:³¹

Dexter Mechanismus: $\Delta J = 0, \pm 1$ ($\neq J = J' = 0$)

Förster Mechanismus: $\Delta J = \pm 2, \pm 4, \pm 6$

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Trapped Ion Laser Induced Fluorescence (TLIF)

Der Aufbau des Experiments, der in dieser Arbeit verwendet wurde, ist bereits ausführlich in der Dissertationschrift von M. Kordel beschrieben worden und kann dort nachgelesen werden.¹² In diesem Abschnitt werden nur die Grundzüge der Apparatur und die Änderungen am Experiment, die während dieser Arbeit durchgeführt wurden, erläutert. Die Abbildung 4 zeigt einen schematischen Überblick über das TLIF Experiment. In diesem Experiment werden die Lumineszenzeigenschaften von geladenen Molekülen (Kationen/Anionen), Clustern oder Metallkomplexen in der Gasphase untersucht.

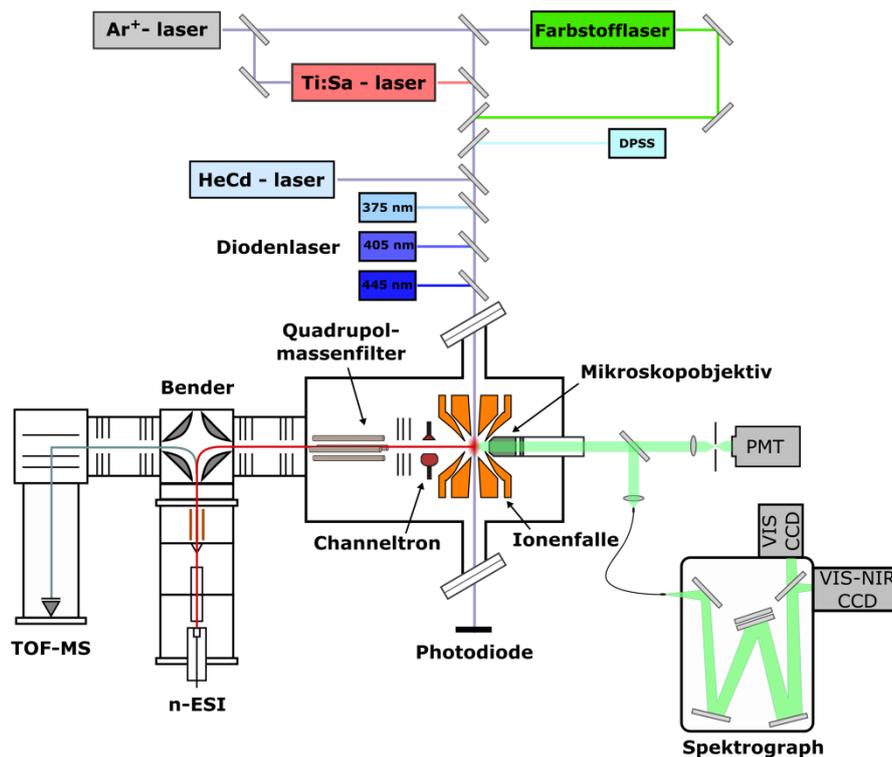


Abbildung 4: Schematische Übersicht TLIF. Entnommen und modifiziert aus.¹²

In der Lösung präformierte Ionen werden durch Anlegen einer Hochspannung an einer Glaskapillare mittels nano-Elektrospray-Ionisation erzeugt und anschließend durch eine geheizte Kapillare in die Vakuumanlage überführt. Die Ionen werden durch eine

Kombination aus Einzellinsen und xy-Ablenkern in den Hexapol fokussiert. Liegt ein Potential an den Endkappen des Hexapols an, dient der Hexapol der Akkumulation von Ionen. Bei geerdetem Endkappenpotential wird der Hexapol zur effizienten Ionenführung verwendet. Hinter dem Hexapol werden die Ionen am Quadrupolumlenker entweder in ein Flugzeitmassenspektrometer oder in Richtung der Quadrupolionenfalle umgelenkt. Neutrale Moleküle oder Moleküle mit entgegengesetztem Ladungszustand werden nicht umgelenkt und gelangen somit auch nicht in die Ionenfalle. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass nur der gewünschte Ladungszustand in der Falle gespeichert ist. Das TOF wird für eine schnelle Optimierung der Quellenparameter verwendet. Für alle LIF Messungen wurden die Ionen in der Ionenfalle mit einem Radiofrequenz-Wechselfeld eingefangen und durch Stöße mit He thermalisiert ($T = 83 - 298 \text{ K}$). Die Massenselektion in dieser Arbeit wurde zu einem großen Teil in der Falle mit der SWIFT-Methode (stored waveform inverse fourier transform) durchgeführt.³² Während dieser Arbeit wurde ein Quadrupolmassenfilter in das Experiment zwischen dem Quadrupolumlenker und Ionenfalle integriert, so dass die Massenselektion nun vor dem Einfangen der Ionen in der Paulfalle erfolgt. Für die LIF Messungen werden die Ionen durch einen Laser in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Um einen möglichst großen Bereich des UV und sichtbaren Spektrums abzudecken und eine große Bandbreite an Molekülen mit unterschiedlichen Absorptionsbanden zu untersuchen, stehen verschiedene Lasersystem zur Verfügung (siehe Abbildung 4 und Absatz 3.1.3). Der Laserstrahl wird mit einer Linse ($f = 500 \text{ mm}$) durch ein Brewster-Fenster in das Fallenzentrum fokussiert und verlässt die Apparatur auf der anderen Seite durch ein weiteres Brewster-Fenster. Zum Einkoppeln des Lasers in die Paulfalle sind zwei Bohrungen in die Ringelektrode eingebracht. Nach der Anregung werden die emittierten Photonen von einem Mikroskop-Objektiv durch eine Öffnung in der Endkappe der Paulfalle eingesammelt und als paralleler Lichtstrahl zu den Detektoren geleitet. Die Lumineszenz kann entweder integral mit einem Photomultiplier oder durch einen Spektrographen spektral dispergiert mit einer CCD Kamera detektiert werden. Mithilfe des PMT wird überprüft, mit welcher Intensität das Molekül von Interesse in der Gasphase luminesziert. In Kombination mit gepulsten Lasern und dem PMT werden Lebensdauermessungen von elektronisch angeregten Zuständen durchgeführt (siehe auch Abschnitt 3.1.6). In diesem Experiment stehen zwei PMTs, die in unterschiedlichen Bereichen sensitiv sind, zur Verfügung. Ein PMT ist für den UV und VIS Bereich optimiert, während der zweite PMT nur im NIR sensitiv ist. Für spektral dispergierte Lumineszenzspektren wird das emittierte Licht auf einen Lichtleiterbündel fokussiert und durch ein optisches Gitter in einem Spektrographen dispergiert auf eine CCD Kamera geleitet. Es stehen ebenfalls zwei unterschiedliche CCD Kameras zur Verfügung, die jeweils für den sichtbaren, beziehungsweise für den NIR-Bereich, optimiert sind. Typischerweise wird ein Lumineszenzspektrum mit einer Integrationszeit von 30 – 60 s an einem Ionenpaket

von ca. 1×10^5 - 1×10^6 Ionen aufgezeichnet. Um sicherzustellen, dass das gewünschte Ion untersucht wurde, und um eine mögliche Fragmentation auszuschließen, wird am Ende jedes Experiments ein Massenspektrum der untersuchten Ionen mithilfe der Kombination aus Dynode und Channeltron aufgezeichnet.

3.1.1 Nano-Elektrospray-Ionisation (ESI)

Die Elektrospray-Ionisation ist eine sanfte Methode Ionen zu generieren, wodurch es möglich ist ein große Bandbreite an unterschiedlichen Analyten ohne Fragmentation zu ionisieren und als Kationen oder Anionen in die Gasphase zu überführen.³³ In dieser Arbeit wurde ausschließlich die von Mann et al. entwickelte nano-ESI Methode verwendet.³⁴ Der Vorteil dieser Ionisationsmethode im Vergleich zur konventionellen ESI liegt darin, dass der Analyt in einer geringen Konzentration 10^{-6} – 10^{-4} mol/L in einem leicht flüchtigen Lösemittel vorliegt und sehr kleine Flussraten von wenigen nL/min^1 für ein stabiles Ionensignal ausreichen.³⁴⁻³⁵ Dadurch reichen für die Lumineszenzmessungen in der Gasphase bereits die geringsten Substanzmengen aus. Eine 1 mm dünne Borosilicatnadel mit einer $\sim 5 \mu\text{m}$ großen Öffnung³⁶ wird mit der Analytlösung befüllt und eine Hochspannung von $\pm 5 \text{ kV}$ zwischen der Nadel und der Transferkapillare angelegt.

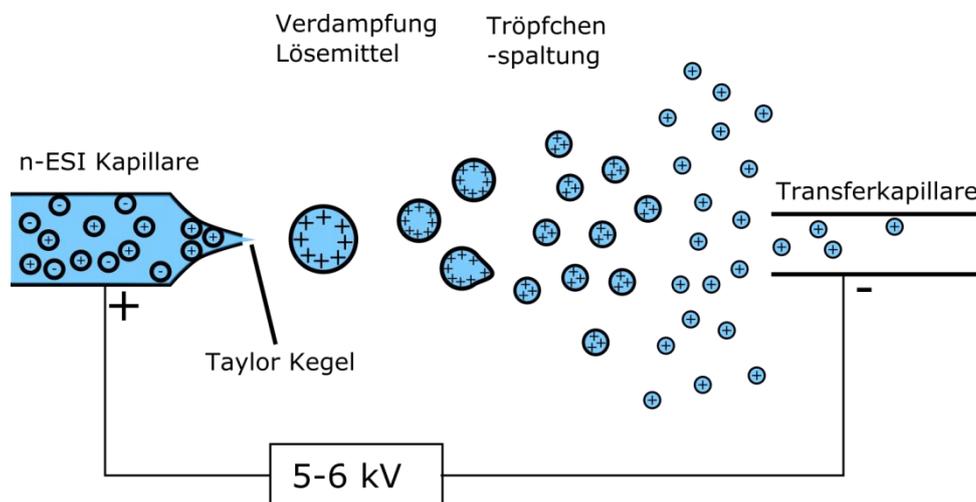


Abbildung 5: Schema des n-ESI Prozesses nach ³⁵.

Aufgrund des starken elektrischen Feldes bildet sich ein Taylor-Konus an der Spitze der Nadel aus. Wird die Oberflächenspannung durch das elektrische Feld überwunden, bildet sich ein Flüssigkeitsstrahl zur Transferkapillare aus. Aufgrund der hohen Ladungsdichte im

Strahl kommt es zur Tröpfchenbildung, die wiederum geladen sind. Die geladenen Tröpfchen stoßen sich aufgrund von Coulomb-Wechselwirkung gegenseitig ab und es entsteht der sogenannte Spray. Die zunächst noch großen Tröpfchen schrumpfen durch verdampfen von Lösemittel, bis die Coulomb-Abstoßung die Oberflächenspannung übersteigt. Dieser Grenzwert ist durch das Rayleigh-Limit Q_R gegeben.³⁷

$$Q_R = \sqrt{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma d^3} \quad (3.1)$$

Dabei entspricht σ der Oberflächenspannung des Tröpfchens, ϵ_0 der Dielektrizitätskonstante des Vakuums, und d ist der Teilchendurchmesser. Anschließend werden kleinere hochgeladene Tröpfchen abgespalten, wobei sich dieser Prozess so oft wiederholt, bis am Ende nur noch die freien Ionen in der Gasphase vorliegen.³⁵ Das Verdampfen des Lösemittels wird durch eine geheizte Transferkapillare unterstützt, wobei die Temperatur je nach verwendetem Lösemittel zwischen 50 und 220 °C variiert werden kann.

3.1.2 Quadrupol-Ionenfalle

Das Zentrum des Experiments ist die Quadrupol-Ionenfalle, auch Paulfalle genannt. Es wurde von Wolfgang Paul entdeckt, das geladene Teilchen mithilfe von Wechselfeldern räumlich über einen längeren Zeitraum gespeichert werden können.³⁸ Wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, besteht die Paulfalle aus drei hyperbolisch geformten Elektroden. Die im Zentrum sitzende Ringelektrode, mit dem Innenradius r_0 , ist von zwei Endkappen im Abstand z_0 umgeben und durch Isolatoren separiert.

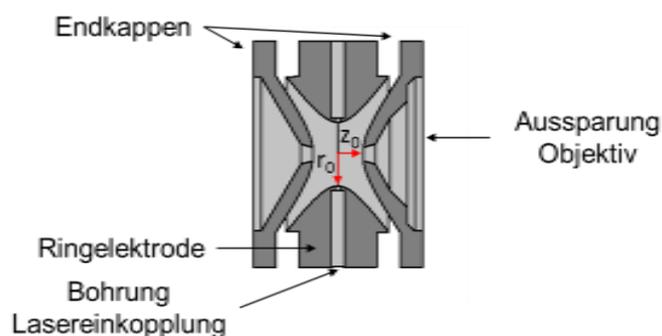


Abbildung 6: Schematische Darstellung der verwendeten Quadrupol-Ionenfalle im Halbschnitt.

Wird nun ein elektrisches Feld an die Elektroden angelegt, ist das Potential $\phi(r, z)$ im inneren der Ionenfalle für $r_0^2 = 2 z_0^2$:³⁹

$$\phi(r, z) = \frac{\phi_0^R - \phi_0^E}{2r_0^2} (r^2 - 2z^2) + \frac{1}{2} (\phi_0^R + \phi_0^E). \quad (3.2)$$

Typischerweise werden die Endkappen auf Erdpotential gelegt und an die Ringelektrode wird eine Gleichspannung U und eine Wechselspannung V mit der Kreisfrequenz Ω angelegt. Daraus folgt für das Potential:

$$\phi(r, z, t) = \frac{U - V \cos(\Omega t)}{2r_0^2} (r^2 - 2z^2) + \frac{U - V \cos(\Omega t)}{2}. \quad (3.3)$$

Die verwendete Frequenz $\Omega/2\pi$ ist in diesem Experiment auf 300 bzw. 600 kHz festgelegt. Die Wechselspannung V wird je nach m/z variiert, während die Gleichspannung auf 0 V gesetzt wird.

Die Bewegung eines Ions im elektrischen Feld ist gegeben durch die Bewegungsgleichung:³⁹

$$\frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{eEz}{m} \quad \text{mit } u = r, z \quad (3.4)$$

Dabei entspricht e der Elementarladung, E ist die Elektrische Feldstärke und z die Ladung des Ions. Wendet man die Bewegungsgleichung auf die Paulfalle an, erhält man für die Bewegung der Ionen in der Falle eine radiale r und eine axiale z Komponente:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = - \frac{ez[U - V \cos(\Omega t)]r}{m(r_0^2 + 2z_0^2)} \quad (3.5)$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = - \frac{2ez[U - V \cos(\Omega t)]z}{m(r_0^2 + 2z_0^2)} \quad (3.6)$$

Diese Bewegungsgleichungen lassen sich mithilfe der Mathieu'schen Differentialgleichungen lösen:

$$\frac{d^2 u}{d\zeta^2} + [a_u - 2q_u \cos(2\zeta)]u = 0 \quad (3.7)$$

wobei $\zeta = \Omega t/2$ und die Stabilitätsparameter a_u und q_u eingeführt wurden:

$$a_z = -2a_r = - \frac{16ezU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (3.8)$$

3. Experimentelle Grundlagen

$$q_z = -2q_r = \frac{8ezV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (3.9)$$

Die Stabilitätsparameter bestimmen, ob ein Ion auf einer stabilen Bahn in der Paulfalle gespeichert werden kann. Diese Parameter hängen von der Masse ab und sind proportional zu z/m , U und V . Die Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichungen ergeben die Ionentrajektorien:

$$U(\zeta) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta_u)\zeta + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta_u)\zeta \quad (3.10)$$

A und B sind Integrationskonstanten und C_{2n} die Amplitude von $U(\zeta)$. Die Stabilitätsparameter β_u kann iterativ berechnet werden oder für $a_u \ll q_u \ll 1$ genähert werden zu:³⁹

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{2} \quad (3.11)$$

Aus β_u können die Kreisfrequenz der Ionenbewegung $\omega_{\zeta,n}$ berechnet werden:

$$\omega_{\zeta,n} = \left(n + \frac{\beta_u}{2}\right)\Omega \quad (3.12)$$

Das Speichern eines Ions mit bestimmten m/z ist nur dann möglich, wenn die die RF- und DC-Spannung so gewählt wurde, dass die Parameter a_z , q_z innerhalb der Grenzwerte $0 < \beta_{r,z} < 1$ liegen (siehe Abbildung 7). Typischerweise wurde nur eine RF-Spannung an die Ringelektrode angelegt und der Gleichspannungsanteil U wurde auf null gesetzt. Daraus folgt, dass $a_z = 0$ und die Arbeitspunkte der Ionen sich auf der q_z -Achse befinden. Stabile Flugbahnen werden für $0 < q_z < 0.908$ erreicht.

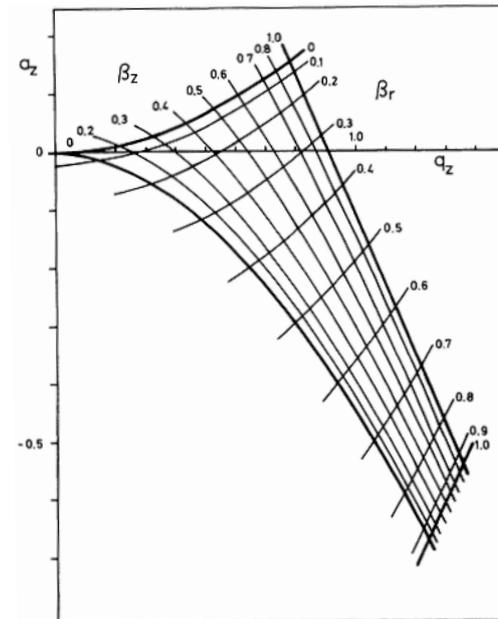


Abbildung 7: Stabilitätsdiagramm für die Paulfalle. Abgebildet ist der erste Bereich in dem radiale und axiale Stabilitätsbereiche überlappen. Grafik übernommen mit freundlicher Erlaubnis aus ⁴⁰.

3.1.2.1. Aufzeichnung von Massenspektren

Der q_z -Wert ist $\propto 1/m$, damit haben Ionen mit geringerer Masse bei gegebener RF-Spannung einen höheren q_z -Wert und befinden sich weiter rechts im Stabilitätsdiagramm, als schwerere Ionen. Um ein Massenspektrum der gespeicherten Ionen zu erhalten, wird die RF-Spannung linear erhöht. Dabei bewegen sich die Ionen im Stabilitätsdiagramm entlang der q_z -Achse nach rechts, bis sie bei einem q_z -Wert von 0.908 instabile Bahnen einnehmen und (für $m_1 < m_2 < m_3$) in der Reihenfolge m_1, m_2, m_3 die Paulfalle entlang der z -Achse verlassen.⁴¹ Die Ionen treffen außerhalb der Falle auf eine Dynode/Channeltron Kombination und das Signal wird als Funktion der RF-Spannung aufgezeichnet. Der Signal-Spannungsverlauf wird dann über folgenden Zusammenhang in ein Massenspektrum umgerechnet:

$$\left(\frac{m}{z}\right)_n = \frac{4eV_n}{(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2 q_{eject}} \quad (3.13)$$

Dabei entspricht $q_{eject} = 0.908$ dem Wert, bei dem die Ionen den Stabilitätsbereich verlassen.

3.1.3 Lasersystem

Das Lasersystem dieses Experiments wurde im Vergleich zur Arbeit von M. Kordel¹² um verschiedene Laser erweitert (siehe Abbildung 4). Zur Anregung im UV-Bereich gibt es den HeCd-Laser (Modell IK3552R-G, Kimmon Koha) mit einer Wellenlänge von 325 nm und 55 mW Leistung im Dauerstrichbetrieb, sowie einen DPSS Laser (Modell FQCW 266-10, CryLas GmbH) mit einer Wellenlänge von 266 nm und einer Nennleistung von 10 mW im Dauerstrichbetrieb. Des Weiteren gibt es einen Argon-Ionenlaser (Modell 2080-15S, Spectra Physics), der hohe Laserleistungen im UV (351, 363.8 nm), sowie im sichtbaren Bereich (514.5, 488, 476.5, 458 nm) im Dauerstrichbetrieb, emittieren kann. Der Ar⁺-Laser wird zum Pumpen des Farbstofflasers, sowie des Titan-Saphir-Lasers verwendet. Der Farbstofflaser (Modell 375B, Spectra Physics) kann in Abhängigkeit des gewählten Laserfarbstoffs in einem Bereich von 450 – 800 nm kontinuierlich durchgestimmt werden. Der Ti:Sa-Laser (Modell 3900S, Spectra Physics) wird ebenfalls mit dem Ar⁺-Laser gepumpt und die Emission kann zwischen 650 – 1050 nm kontinuierlich durchgestimmt werden. Das Experiment wurde ebenfalls um vier Diodenlaser (iBeam smart 375, 405, 445, 488 nm) von der Firma Toptica erweitert. Die Diodenlaser können mithilfe der Software vom Dauerstrichbetrieb auf einen gepulsten Modus umgestellt werden. Die Anstiegs- und Fallzeit der Pulse ist mit $t < 1$ ns angegeben und die Modulationsfrequenz kann zwischen 15 Hz und 10 MHz frei variiert, und somit die Pulsbreite in Abhängigkeit von der Lebensdauer des untersuchten Systems auf den notwendigen Wert eingestellt werden (siehe Abschnitt 3.1.6). Alle Laser sind auf einem Lasertisch montiert und die Laserstrahlung wird mithilfe von Laserspiegeln Richtung Falle geleitet und durch eine Linse ins Fallenzentrum fokussiert. Der Laserstrahl wird durch einen computergesteuerten Shutter geblockt bzw. freigegeben. Hinter dem Fallenausgang wird mit einem Powermeter die Laserleistung gemessen.

3.1.4 Einsammeloptik

Die Ionen werden im Zentrum der Falle durch den eingekoppelten Laserstrahl elektronisch angeregt. Die gespeicherten Ionen können zusätzlich zu ihrer, durch das Wechselfeld der Ionenfalle induzierter Bewegung, frei um ihre Hauptachsen rotieren. In Verbindung mit der, im Vergleich zur Rotation, langen Lebensdauern der Lumineszenz, emittieren die angeregten Ionen isotrop in alle Raumrichtungen.¹ Die Emission wird durch eine 3 mm große Öffnung in der Endkappenelektrode im 90° Winkel zur Anregung von einem Mikroskop Objektiv (EC Plan-Neofluar 5x/0.15, Zeiss) eingesammelt. Das Objektiv ist am Ende eines Tauchrohrs befestigt, das in x,y und z-Richtung verschoben werden kann. Das ist nötig, um einerseits die Einsammeleffizienz durch optimalen Überlapp zwischen dem angeregten Ionenvolumen und

dem Fokuspunkt des Objektivs zu erzielen und gleichzeitig das Streulicht des Laserstrahls zu minimieren. Aufgrund konstruktiver Einschränkungen und der geringen numerischen Apertur des Objektivs von 0.15 können nur ca. 0.5 % der emittierten Photonen vom Objektiv eingesammelt werden. Das eingesammelte Licht wird Richtung Detektor geleitet und passiert einen Langpass-Kantenfilter (Thorlabs) nachdem es von einer Linse ($f = 100 \text{ mm}$) auf den Detektor fokussiert wurde. Um das Streulicht zu minimieren wird der Langpassfilter jeweils so gewählt, dass die Anregungswellenlänge vom Filter geblockt und die Lumineszenz transmittiert wird. Es sind Langpassfilter mit unterschiedlichen Transmissionsbereichen vorhanden und werden entsprechend der Anregungswellenlänge des Lasers ausgetauscht. Zur integralen Messung wird das Fluoreszenzlicht durch eine 1 mm große Blende auf einen PMT fokussiert. Für spektral dispergierte Lumineszenzspektren wird Licht auf einen Lichtleichter (UV-Quarz, Modell LLB531, L.O.T.-Oriol) fokussiert.

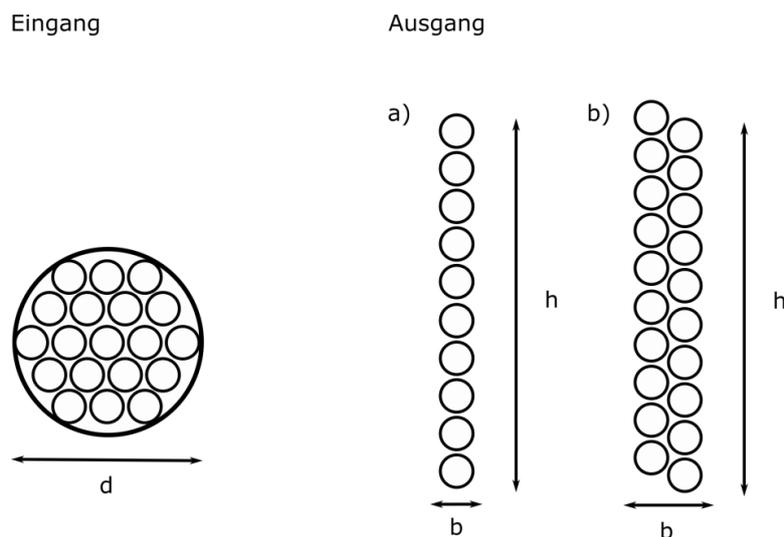


Abbildung 8: Rund-auf-Zeile Lichtleiter. Abgebildet sind zwei Lichtleiter Versionen, die aus $100 \mu\text{m}$ Quarzglas Einzelfasern bestehen, die zu einem kreisförmigen Bündel zusammengesetzt sind. Version a) Der Eingang ist aus 25 Einzelfasern zusammengesetzt und hat einen Durchmesser von $d = 0.64 \text{ mm}$. Der Ausgang besteht aus einem Einzelspalt mit der Breite $b = 125 \mu\text{m}$ und der Höhe $h = 3,13 \text{ mm}$. Version b) Der Eingang besteht aus 50 Einzelfasern mit einem Durchmesser von $d = 0.9 \text{ mm}$. Der Ausgang ist zu einem Spalt aus zwei dicht gepackten Reihen von Einzelfasern mit einer Breite $b = 230 \mu\text{m}$ und einer Höhe $h = 3.19 \text{ mm}$ angeordnet.

Die Lumineszenz der Ionenwolke wird um den Faktor 5 vergrößert auf den Eingang des Lichtleiters abgebildet. Der Eingang besteht aus mehreren einzelnen Glasfasern mit einem Durchmesser $b = 100 \mu\text{m}$, die in einem Kreis mit dem Durchmesser $d = 0.6 \text{ mm}$ angeordnet sind (siehe Abbildung 8). Am Ausgang wird der Lichtleiter zu einem Einzelspalt mit der Höhe

$h = 3.13$ mm aufgefächert und in den Spektrographen eingekoppelt. Der Spektrograph (Triax190, Jobin Yvon), der zum größten Teil in dieser Arbeit verwendet wurde ist mit 3 verschiedenen Dispersionsgittern ausgestattet: 150 l/mm, 300 l/mm und 1200 l/mm. Um Signalverluste zu vermeiden ist die Höhe des Spalts so gewählt, dass der CCD Detektor ($h = 3.2$ mm) möglichst komplett beleuchtet wird und die Höhe des Detektors nicht überschritten wird.

3.1.4.1. Experimentelle Weiterentwicklung

Aufgrund des Vergrößerungsfaktors der Einsammeloptik von $M = 5$ kann, aufgrund ihres Durchmessers von ca. 1 mm, nicht die gesamte angeregte Ionenwolke komplett auf den Lichtleiter abgebildet werden.¹² Eine Möglichkeit das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis dieses Experiments zu verbessern, besteht darin, den Durchmesser des Lichtleitereingangs zu vergrößern. Die einzige Möglichkeit den Durchmesser zu vergrößern, ohne das Licht durch eine zu große Spalthöhe wieder zu verlieren, besteht darin den Spalt aus zwei dicht gepackten Reihen zu fertigen. In Abbildung 8 sind schematisch die zwei neuen Versionen der Lichtleiter (Quarzglas, Light Guide Optics GmbH) abgebildet.

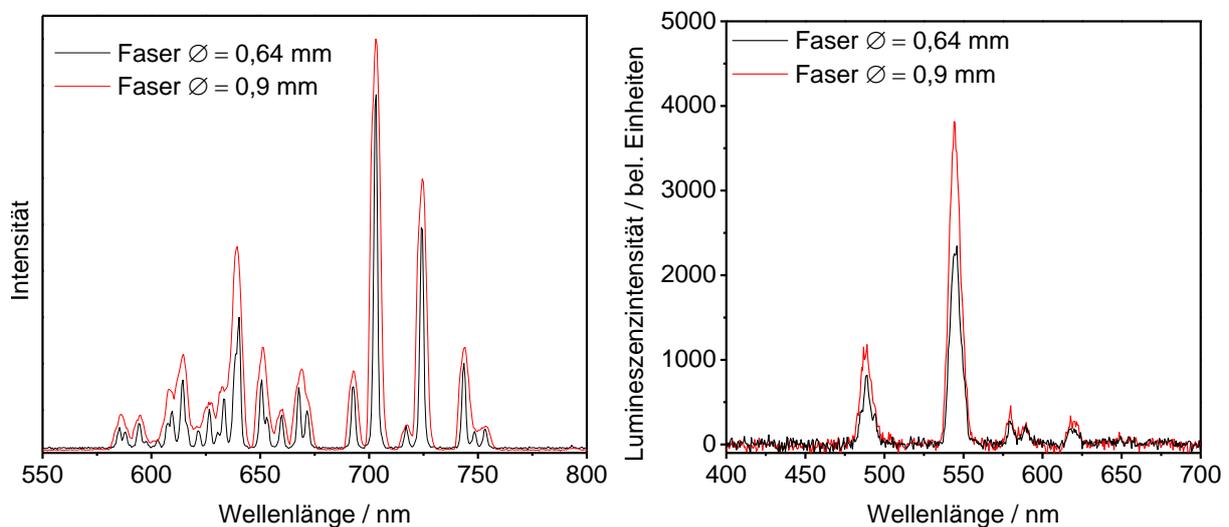


Abbildung 9: Links - Spektrales Auflösungsvermögen des Systems anhand einer Neonkalibrierlampe in Abhängigkeit der verwendeten Lichtleiter. Es ist gut zu erkennen, dass die Neon-Peaks durch die $\varnothing = 0.9$ mm Lichtleiter (in rot) im Vergleich zur $\varnothing = 0.64$ mm Lichtleiter (in schwarz) deutlich verbreitert sind. Rechts – Vergleich Einsammeleffizienz der verschiedenen Lichtleitern anhand des Lumineszenzspektrums von $[Tb(BTFA)_4(TBA)_2]^+$. Die Spektren wurden unter identischen Bedingungen aufgezeichnet.

In dem neuen Lichtleiter konnte die Eingangsfläche von 0.32 mm² auf 0.64 mm² verdoppelt und das Signal-zu-Rauschen Verhältnis um 73% gesteigert werden (siehe Abbildung 9 rechts). Allerdings müssen aufgrund des breiteren Spalts Abstriche in der spektralen Auflösung gemacht werden, wie in Abbildung 9 zu erkennen ist. Für schwach lumineszierende Moleküle wurde der Lichtleiter mit dem $\varnothing = 0.9$ mm gewählt. Um höher aufgelöste Lumineszenzspektren zu erhalten, wurde, wenn die Lumineszenz-Intensität hoch genug war, der Lichtleiter mit dem $\varnothing = 0.6$ mm verwendet. Die weiteren Vorteile der neuen Lichtleiter bestehen darin, dass die numerische Apertur nun 0.22 beträgt und somit der Akzeptanzwinkel größer ist. Des Weiteren besitzen die neuen Fasern bessere Transmissionseigenschaften im NIR (siehe Anhang A), was notwendig ist für das Downconverting Projekt.

3.1.5 Photonendetektoren

In diesem Experiment gibt es für die Lumineszenzmessungen zwei verschiedene Detektionsmöglichkeiten: die PMTs und die CCD-Kameras. Es stehen zwei verschiedene PMTs zur Verfügung. Zum einen gibt es den PMT (Modell H7421-40, Hamamatsu), der im Bereich zwischen 300 – 780 nm empfindlich ist und eine Quanteneffizienz von 40 % besitzt. Der zweite Photomultiplier (H10330A-25, Hamamatsu) ist im Nahinfrarotbereich 950 – 1200 nm sensitiv. Allerdings beträgt die Quanteneffizienz dieses PMT nur 2 %. Der NIR-Photomultiplier wurde im Rahmen dieser Arbeit in das Experiment für die Messungen der NIR-Emission von Yb³⁺ integriert. Beide PMT erzeugen als Ausgangssignal kurze TTL-Pulse, die anschließend für die Lebensdauermessungen von einer Vielkanalzähler-Karte ausgelesen werden können. Für spektral dispergierte Lumineszenzmessungen im sichtbaren Bereich wurde die EMCCD Kamera (Newton EMCCD A-DU-970N-BV, Andor) verwendet. Diese Kamera ist im Bereich um 500 nm optimiert und besitzt im Maximum eine Quanteneffizienz von 95%, jedoch fällt die Quanteneffizienz im NIR ab und beträgt um 980 nm im gekühlten Zustand nur noch ca. 8 %. Aus diesem Grund wurde eine für den NIR-Bereich optimierte CCD-Kamera (iDus DU416A-LDC-DD, Andor) angeschafft und in das Experiment implementiert. Die maximale Quanteneffizienz dieser Kamera entspricht 95 % um 800 nm und besitzt auch im NIR Bereich um 980 nm eine relativ hohe Nachweiseffizienz von ~ 20 %.

3.1.6 Ablauf der Lumineszenzmessungen

Nachdem die Ionen mithilfe der ESI generiert und ins Vakuum überführt wurden, besitzen sie eine kinetische Energie von ca. 15 eV. Durch öffnen eines He-Ventils steigt der Druck in der Hauptkammer ($p \sim 10^{-5}$ mbar). Die Ionen werden durch He-Stöße abgebremst und mithilfe der RF-Spannung in der Ionenfalle gespeichert. Die RF-Spannung wird für einen optimalen Einfang der Ionen jeweils so gewählt, dass der q_z -Wert zwischen 0.3 – 0.4 liegt. Anschließend wird das gewünschte m/z mithilfe der SWIFT Methode in der Falle selektiert. Die Sequenz, Ionen in die Falle laden, Massenselektion mit SWIFT und Abpumpen, wird mehrfach wiederholt, bis die Ionendichte in der Falle für die Lumineszenzmessung hoch genug ist. Nach der Massenselektion wird das zweite He-Ventil geöffnet, wobei der Druck in der Hauptkammer typischerweise auf $p \sim 10^{-2}$ mbar ansteigt. Gleichzeitig wird die RF-Spannung langsam erhöht, so dass ein q_z -Wert von 0.95 - 1.05 erreicht wird. Die Ionen besitzen bei so hohen q_z -Werten eigentlich eine instabile Bahn und verlassen die Paulfalle. Die Ionen konnten nur dann bei einem so hohen q_z -Wert ohne Verluste in der Falle gespeichert werden, wenn ein hoher He-Druck in der Falle vorlag. Aufgrund des hohen Drucks in der Falle gibt es eine Verschiebung des Stabilitätsbereichs zu höheren q_z -Werten.⁴²⁻⁴³ Mit steigendem q_z -Wert wird bei gleicher Ionenanzahl die Ionenwolke kompakter und die Ionendichte nimmt zu.^{11, 44} Dadurch gibt es einen größeren Überlapp zwischen Laser und Ionenwolke und die Anzahl der Photonen die den Detektor erreichen nimmt zu. Anschließend wird der Laserstrahl durch Öffnen des Shutters freigegeben und die Lumineszenzmessung beginnt. Die Laserleistung und die Beleuchtungszeit (30 – 120 s) werden dabei so gewählt, dass es zu keiner Fragmentation der Ionen kommt. Nach der Lumineszenzmessung wird der Laser wieder geblockt, die Hauptkammer auf einen Druck von 10^{-7} mbar abgepumpt und die RF-Spannung auf einen q_z -Wert von 0.4 erniedrigt. Danach werden die Ionen im Channeltron und Dynode durch lineare Erhöhung der RF-Spannung nachgewiesen. Ein Zyklus wird immer mit der Aufzeichnung eines Massenspektrums beendet, um eine mögliche Fragmentation auszuschließen, und um sicherzustellen, dass die gewünschte Spezies auch tatsächlich vorliegt. Um das Hintergrundspektrum zu erhalten folgt anschließend eine Referenzmessung unter gleichen Bedingungen ohne Ionen. Dieser Zyklus wird mehrfach wiederholt, bis das Signal-zu-Rauschen Verhältnis für eine Interpretation ausreichend hoch ist. Die exakte Anzahl der Zyklen hängt von der Leuchtkraft, Stabilität und Ionenintensität des untersuchten Moleküls ab (typischerweise liegt der Wert bei 60 Zyklen).

3.1.7 Ablauf der Lumineszenz Lebensdauermessungen

Der Ablauf für die Lebensdauermessung erfolgt bis auf die Anregung der Ionen analog zu der in Abschnitt 3.1.6 beschriebenen Messung. Um die Lebensdauer des angeregten Zustands zu erhalten, werden gepulste Laser eingesetzt. Nachdem der Laserpuls die Ionen elektronisch angeregt hat, trifft er auf eine schnelle Fotodiode, die außerhalb der Hauptkammer direkt hinter dem Brewsterfenster platziert ist. Die Fotodiode erzeugt daraufhin einen Spannungspuls, der als Startpunkt ($t = 0$) vom Vielkanalzähler (p7888, Fast Comtec) registriert wird. Die Breite der Pulse kann variiert werden und wird in Abhängigkeit des untersuchten Systems so gewählt, dass am Ende des Pulses ein Gleichgewicht zwischen Anregungsrate und Rückkehrrate in den Grundzustand erreicht ist (siehe Abbildung 10). Dadurch wird sichergestellt, dass eine konstante Konzentration des lumineszierenden Zustands erreicht wird. Das Lumineszenzlicht wird zum PMT geleitet, der die Photonen in TTL-Pulse umwandelt. Das PMT-Signal wird anschließend ebenfalls vom Vielkanalzähler zeitaufgelöst registriert. Die maximale Zeitauflösung des Vielkanalzählers beträgt 2 ns mit einer max. Zählrate von 1 GHz. Das Zeitfenster kann mit einer 32 bit Auflösung zwischen 32 ns und 68.7 s ohne Totzeit zwischen den Bins eingestellt werden.

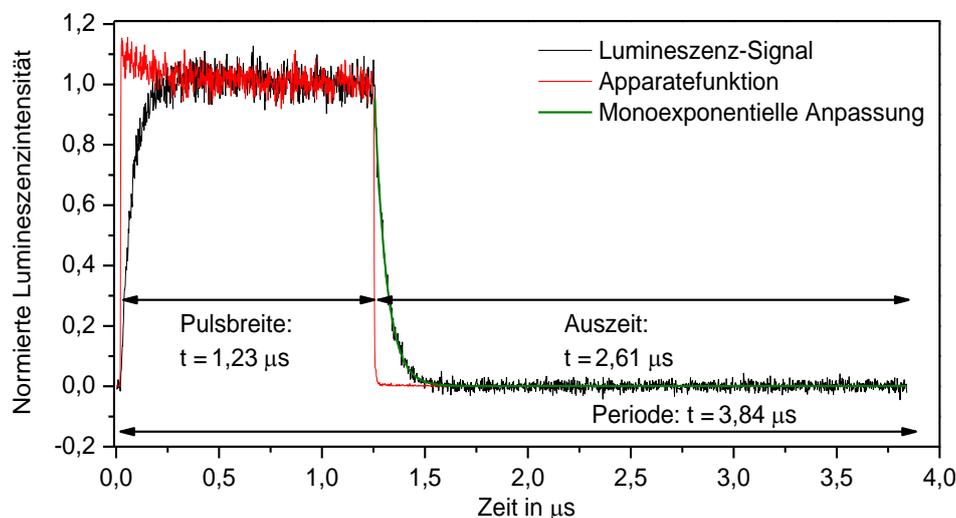


Abbildung 10: Lumineszenz Lebensdauermessung an $(\text{AlQ}_3\text{Na})^+$. Schwarz: Zeitlicher Verlauf der Lumineszenz-Intensität. Der langsame Anstieg und Abfall kommt durch die Lebensdauer des Fluorophors zustande. Rot: Apparatefunktion, zeitlicher Verlauf des Laserstreulichts gemessen ohne Langpasskantenfilter. Die Schulter an der Anstiegskante kommt durch ein Überschwingen des Lasers bei der Pulserzeugung zustande. Grün: Monoexponentielle Anpassung an den Zerfalls des angeregten Zustands.

Durch die Anpassung der abfallenden Flanke am Ende des Laserpulses kann die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes erhalten werden. Die Breite und die Auszeit T der Laserpulse wurde so gewählt, dass eine vollständige Rückkehr der Ionen in den Grundzustand sichergestellt ist ($T > 10 \tau$). Die Belichtungszeit an einem Ionenpaket beträgt ebenfalls 30 - 120 s und die Anzahl der Zyklen beträgt typischerweise zwischen 30 und 100. Anschließend wird unter gleichen Bedingungen der Hintergrund aufgezeichnet und von der Lebensdauerermessung subtrahiert. Im letzten Schritt wird unter gleichen Bedingungen die Apparatefunktion des Experiments aufgezeichnet. Dafür wird der Langpass Kantenfilter entfernt und das Streulicht der Laserpulse mit dem PMT detektiert. Die Apparatefunktion liefert den Start und Stopppunkt einer Messung, sowie die Reaktionszeit des Systems auf die Laserpulse. Die Apparatefunktion enthält die Verbreiterung der Lebensdauerermessung durch die endliche Anstiegs- und Abklingzeit des Laserpulses, Fotodiode, PMT und Zählerkarte. Für Messungen mit kurzer Lebensdauer ($\tau < 100$ ns) wird die Apparatefunktion durch Faltung in der Lebensdaueranpassung berücksichtigt und korrigiert.

3.1.8 Leuchtkraftmessungen

In der Gasphase ist es aufgrund der unbekanntenen Absorptionsquerschnitte der Farbstoffe nicht möglich deren Quantenausbeute zu bestimmen. Um dennoch Lumineszenz-Intensitäten zu vergleichen, wurde die relative Leuchtkraft der verschiedenen Verbindungen gemessen und in den folgenden Kapiteln diskutiert. Dazu wurden die Verbindungen unter vergleichbaren Bedingungen (Ionenzahl, Laserleistung¹, q_z -Wert, Temperatur, Belichtungszeit) untersucht und die Anzahl der Photonen, die emittiert werden, über eine bestimmte Zeit, aufsummiert.

3.2 SYNAPT

Zur Charakterisierung der Proben wurden hochauflösende Massenspektren mit den kommerziell erhältlichen Massenspektrometern SYNAPT G2S HDMS (Waters) oder MicroTOF-Q (Bruker Daltonics) aufgezeichnet. Die Zuordnung der einzelnen Spezies erfolgt über das m/z und über den Vergleich der experimentellen und berechneten Isotopenverteilung.

¹ Es wurde die Laserleistung so hoch wie möglich gewählt jedoch wurde immer darauf geachtet, dass keine Fragmentation stattfindet.

3.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Das SYNAPT ist mit zwei verschiedenen Ionenquellen ausgestattet. Zum einen können Ionen mittels Elektrospray-Ionisation oder zum anderen mit einer Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation Ionenquelle (MALDI) erzeugt werden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die ESI-Quelle verwendet.

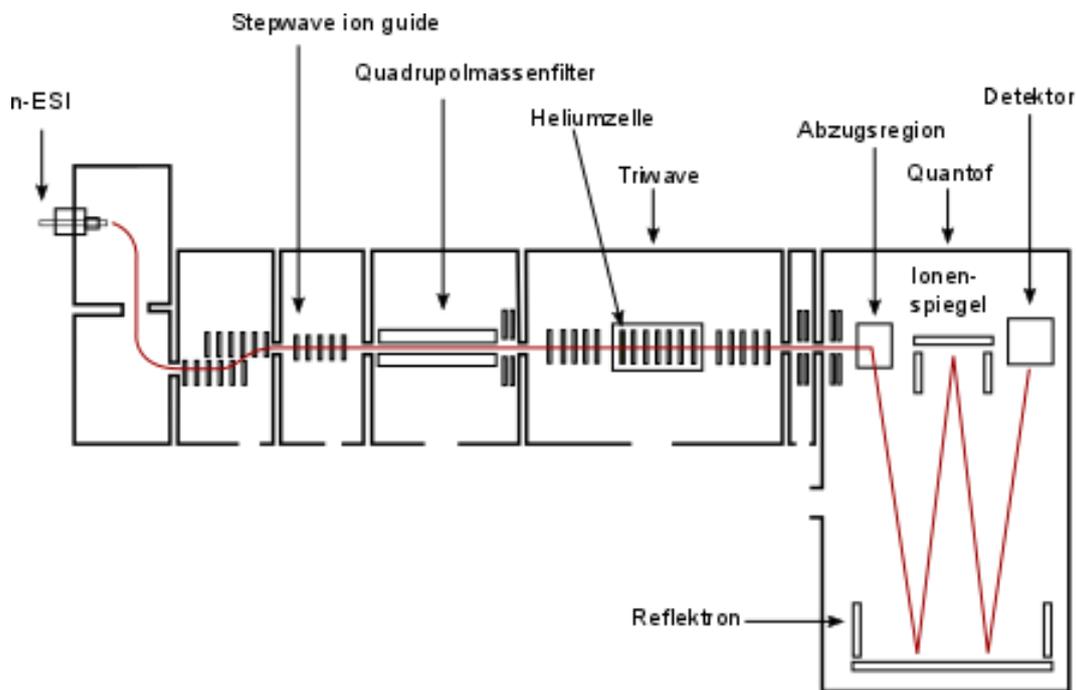


Abbildung 11: Schematische Übersicht des SYNAPT G2S HDMS. Zeichnung adaptiert nach dem SYNAPT Handbuch.⁴⁵

Die unter Atmosphärendruck erzeugten Ionen werden durch eine Blende ins Vakuum überführt und mithilfe der Ionenoptik zum Stepwave Ion Guide geleitet. In der Stepwave werden ungeladene von den geladenen Molekülen separiert. Der Ionenstrahl passiert anschließend einen Quadrupolmassenfilter, wo die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis separiert werden können. Die massenselektierten Ionen werden in die Triwave Region geleitet und können in der linearen Ringfalle mittels CID fragmentiert werden. Vor der Driftzelle befindet sich eine mit Helium gefüllte Zelle. Aufgrund der kleineren Masse von He im Vergleich zu Stickstoff können die Ionen bei geringer Fragmentation thermalisiert und effizient in die Driftzelle geleitet werden. In der Driftzelle kann die Ionenmobilität der Verbindungen in Stickstoff bestimmt werden, wobei die Mobilität vom Ladungszustand, Masse und Stoßquerschnitt der Ionen abhängt. Hinter der IMS-Zelle gibt es eine weitere

Ringfalle in der es erneut möglich ist CID an den massen- und querschnittselektierten Ionen durchzuführen. Die Detektion erfolgt mithilfe eines Flugzeitmassenspektrometers mit zweistufigem Reflektron, so dass hochauflösende Massenspektren (typische Auflösung 45000) akquiriert werden können. Es gibt zwei Detektionsmodi: Sensitivity und High-resolution Mode. Im Sensitivity Mode werden die Ionen direkt vom Reflektron zum Detektor beschleunigt, während im High-Resolution Mode die Ionen vom Ionenspiegel ein zweites Mal das Reflektron durchqueren.

3.2.2 Travelling-wave ion mobility mass spectrometry (TWIMS)

Bei der Ionenmobilität werden die Ionen durch ein inertes Gas (meistens He) mithilfe eines statischen elektrischen Feldes durch eine Driftzelle gezogen. Die Ionen führen dabei mehrere Stöße mit dem Gas durch und werden dadurch abgebremst, gleichzeitig werden sie durch das elektrische Feld erneut beschleunigt. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein und die Zeit, die die Ionen benötigen, um die Driftzelle zu durchqueren, hängt dabei von ihrer Größe, m/z und Molekülstruktur ab (siehe Abbildung 12). Die Ionenmobilität K ist gegeben durch:⁴⁶

$$K = \frac{3q}{16N} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T}} \frac{1}{\Omega} \quad (3.14)$$

Dabei ist q die Ladung des Ions, k_B die Boltzmann Konstante, T die Temperatur und N die Teilchendichte des Stoßgases, μ die reduzierte Masse zwischen Stoßgas und Ion und Ω ist der Stoßquerschnitt des Ions.

Im Gegensatz zur konventionellen IMS, die mit He als Driftgas durchgeführt wird, findet die Ionenmobilitätsmessung am SYNAPT in einer Stickstoffatmosphäre statt ($p \sim 2.8$ mbar). Die Ionen werden durch das Zentrum von mehreren in Reihe geschalteten Ringelektroden geleitet. An den Elektroden liegen eine DC und eine um 180° phasenverschobene RF-Spannung an.⁴⁷⁻⁴⁸ Die Spannung U breitet sich wellenförmig mit der Geschwindigkeit v durch die Driftzelle aus und befördert dabei die Ionen, in Abhängigkeit von ihrem K -Wert, in die Richtung des Detektors. Die Höhe des Potentials U sowie die Geschwindigkeit v können variiert werden und bestimmen die Driftzeit der Ionen durch die Driftzelle.⁴⁹

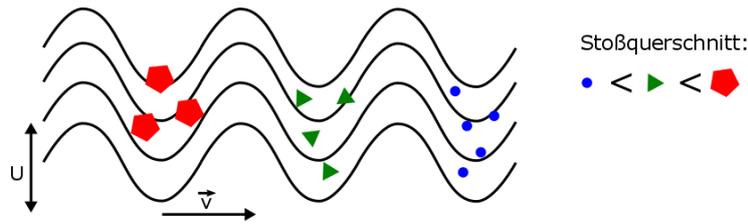


Abbildung 12: Schema der Travelling-wave ion mobility Spektrometrie. Ionen mit größerem Stoßquerschnitt gehen mehr Stöße mit den Gasteilchen ein und rutschen über die Welle U , während Teilchen mit kleinerem Stoßquerschnitt mit der Wellengeschwindigkeit v mithalten können und somit früher am Detektor ankommen.

Für die Travelling-wave ion mobility Spektrometrie skaliert die Driftzeit nicht linear mit der Mobilität der Ionen. Aus diesem Grund können die K -Werte nur empirisch durch Kalibration mit einem Standard mit bekanntem Stoßquerschnitt erhalten werden.⁴⁹

Vor den Stoßquerschnittmessungen von Proben mit unbekanntem Stoßquerschnitt wurde unter gleichen Bedingungen (gleicher Druck und gleiche Spannungen der Ionenoptik) eine Kalibration des Geräts durchgeführt, wie von Sharon et al. beschrieben.⁵⁰ In dieser Arbeit wurde allerdings anstatt Cytochrome C Polyalanin als Referenz verwendet. Die Stoßquerschnitte für $[\text{Ala}_n + \text{H}]^+$ in Helium wurden von Henderson et al. entnommen.⁵¹

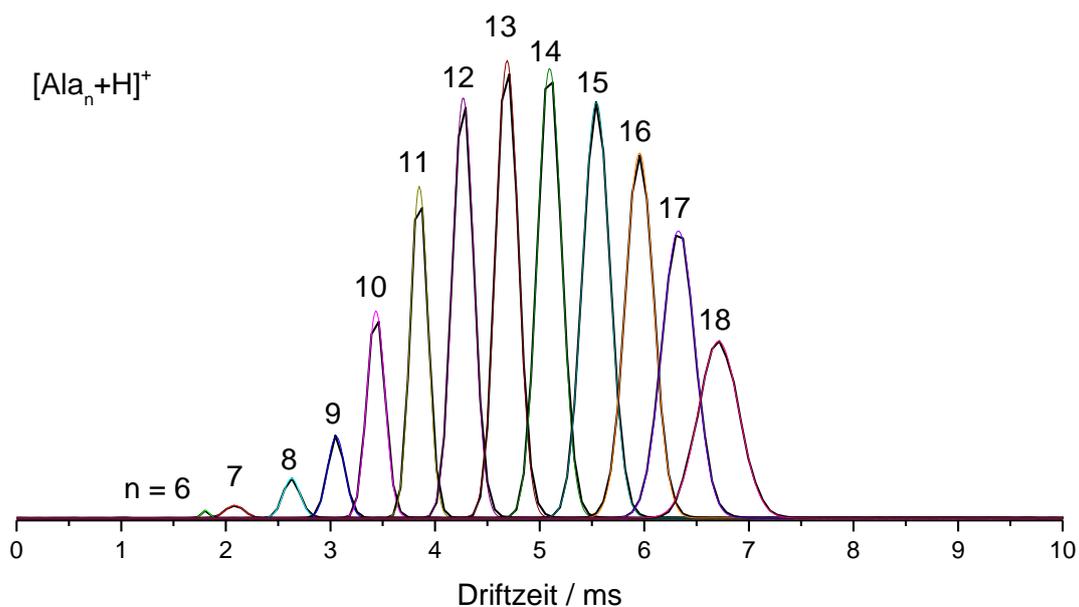


Abbildung 13: Ankunftszeitverteilungen von Polyalanin $[\text{Ala}_n + \text{H}]^+$ mit $n = 6 - 18$ zur Kalibration des TWIMS. Gesprüht mit n -ESI aus einer $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ Lösung am SYNAPT. Die Potentialhöhe U ist 30 V und die Wellengeschwindigkeit v ist 220 m/s.

In Abbildung 13 sind die Driftzeiten des Polyanilins zur Kalibrierung geplottet und durch jeweils eine Gaußfunktion angepasst. Die extrahierte Driftzeit t_D wird anschließend mit dem instrumentellen Parameter c korrigiert²:

$$t'_D = t_D - \frac{c \sqrt{\frac{m}{z}}}{1000} \quad (3.15)$$

Dabei entspricht t'_D der korrigierten Driftzeit und m/z dem Masse-zu-Ladungsverhältnis des untersuchten Ions. Die tabellierten Stoßquerschnitte Ω des Polyanilins wurden in Helium gemessen und werden für Messungen im Stickstoff korrigiert durch:

$$\Omega_C = \frac{\Omega}{z \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{M_G}}} \quad (3.16)$$

Hier ist Ω_C der korrigierte Stoßquerschnitt, z die Ladung und m die Masse des Ions, das zur Kalibrierung verwendet wird. M_G entspricht der Molmasse des Stoßgases (N_2). Anschließend wird der natürliche Logarithmus der korrigierten Driftzeit t'_D gegen Ω_C aufgetragen und durch folgenden linearen Zusammenhang angepasst:

$$\ln(\Omega_C) = X \ln(t'_D) + A \quad (3.17)$$

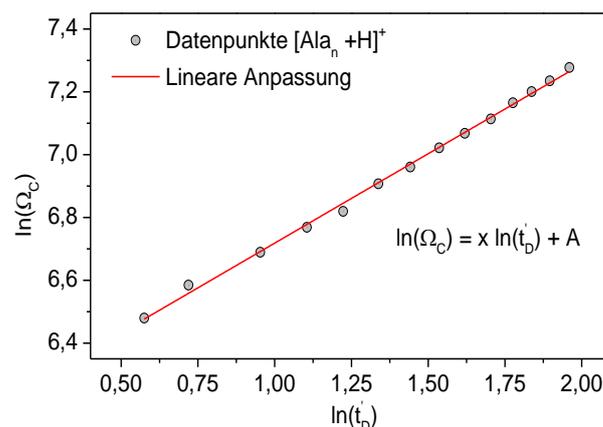


Abbildung 14: Korrigierter Stoßquerschnitt aufgetragen gegen die korrigierte Driftzeit von Polyanilin (graue Punkte) mit linearer Anpassung (rot).

² Für das verwendete Gerät beträgt der Wert für $c = 1.41$.

Die Parameter X und A werden aus dem Fit extrahiert. Mit diesen Parametern ist es möglich den Stoßquerschnitt des Analyten zu berechnen:

$$\Omega_{\text{Analyt}} = e^{A_z t_d'^x} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{M_G}} \quad (3.18)$$

Bei den erhaltenen Stoßquerschnitten handelt es sich um Helium konvertierte Stoßquerschnitte.⁵⁰

Um eine Aussage über die Molekülstruktur der untersuchten Verbindungen treffen zu können, werden die experimentellen Daten mit theoretischen Modellstrukturen verglichen. Die Modellstrukturen werden mit den Programmpaketen Turbomole⁵² oder Mopac⁵³ erzeugt. Die Stoßquerschnitte für die Strukturkandidaten werden anschließend mit dem Programmpaket MOBCAL⁵⁴ berechnet. In diesem Programmpaket sind drei verschiedene Methoden den Stoßquerschnitt zu berechnen, implementiert. Bei diesen Methoden werden unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Ionen und dem Stoßpartner berücksichtigt.

Projektionsnäherung (PA)⁵⁵: Hierbei wird der Schattenwurf eines Moleküls in einer zufälligen Orientierung auf eine Ebene projiziert und gleichzeitig werden mehrere zufällige Positionen für He in dieser Ebene erzeugt und daraufhin überprüft, ob es zu einer Kollision kommt. Diese Prozedur wird für mehrere unterschiedliche Orientierungen des Moleküls durchgeführt und der CCS dann anschließend über alle Orientierungen gemittelt. Bei der Projektionsnäherung werden Stöße zwischen harten Kugeln, die durch ihre van-der-Waals-Radien beschrieben werden, angenommen. Anziehende Wechselwirkungen zwischen dem Gas und Stoßpartner werden in der Projektionsnäherung vernachlässigt. Ebenso wird eine mögliche Mehrfachstreuung nicht berücksichtigt, wodurch der Stoßquerschnitt systematisch unterschätzt wird.

Exact hard sphere scattering (EHSS)⁵⁴: Bei der EHSS werden die Atome ebenfalls durch harte Kugeln genähert und es werden auch bei dieser Methode keine weitreichenden Wechselwirkungen berücksichtigt. Der Unterschied zur PA besteht darin, dass bei der EHSS der Streuwinkel berücksichtigt wird, und damit auch die Mehrfachstreuung von den Gasteilchen an konkaven Oberflächen des Moleküls.

Trajectory method (TM)⁵⁶: Die Trajektorien-Methode berücksichtigt die attraktiven van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen dem Ion und dem Gasteilchen durch ein Lennard-Jones-

3. Experimentelle Grundlagen

Potential. Das Stoßgas wird durch die Ionen polarisiert, wodurch es zu attraktiven Wechselwirkungen zwischen Gasteilchen und Ionen kommt. Polarisationswechselwirkungen werden ebenfalls berücksichtigt. Die Einsatzmöglichkeit dieser Methode ist jedoch eingeschränkt, weil jedes Elementpaar spezifische LJ-Parameter besitzt und diese für nur wenige Elemente bekannt sind.

Die Werte für die empirischen Parameter für die PA und EHSS wurden der Arbeit von Siu et al.⁵⁷ und für die TM der Arbeit von Campuzano et al.⁵⁸ entnommen.

4 Experimentelle Weiterentwicklungen

4.1 Verbesserung der Auflösung der Massenselektion

4.1.1 Status vor dem Umbau: Massenselektion mithilfe von SWIFT

Die Massenselektion erfolgte zum größten Teil dieser Arbeit mithilfe der SWIFT-Methode³² in der Paulfalle. SWIFT unterliegt hinsichtlich der erreichbaren Massenauflösung bei der Separation gewissen Limitierungen, die eine vorgeschaltete Massenselektion erforderlich gemacht hatten.

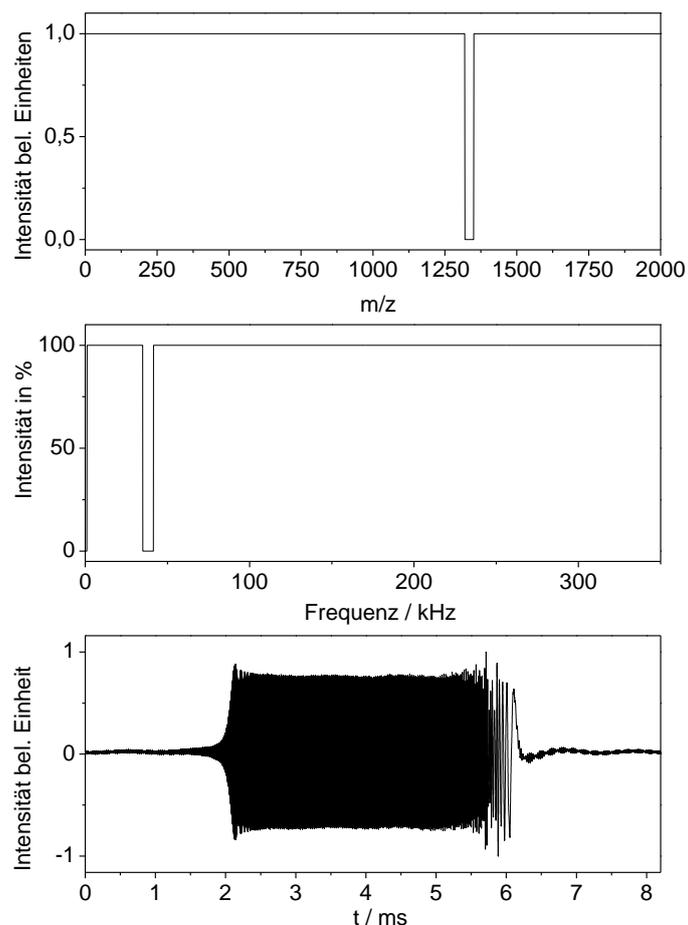


Abbildung 15: Massenselektion bei 1320 amu mithilfe von SWIFT. *Oben* – unerwünschte Massen haben die Intensität 1. *Mitte* – zur Entfernung der unerwünschten Massen werden die Frequenzen mit der Intensität = 100% eingestrahlt. *Unten* – in die Zeitdomäne fouriertransformiertes SWIFT-Signal.

Jedes Ion bewegt sich in z-Richtung näherungsweise mit einer Frequenz $\omega_{z,0}$ auf Lissajoustrajektorien in der Falle. Die Frequenz $\omega_{z,0}$ der Ionenbewegung ist umgekehrt proportional mit dem m/z verknüpft. Die Frequenzen werden mithilfe der inversen Fourier-Transformation in die Zeitdomäne in die Funktion $F(t)$ umgerechnet. Zur Massenselektion können unerwünschte Ionen durch Anlegen eines bipolaren Wechselfeldes über die Endkappen, das der Funktion $F(t)$ entspricht, entfernt werden (siehe Abbildung 15). Bei der Massenselektion mit SWIFT kommt es ebenfalls zum Ionenverlust von den Ionen die eigentlich isoliert werden sollen. Die Gründe für den Ionenverlust sind zum einen die gegenseitige Coulomb-Wechselwirkung der Ionen, dadurch kommt es zu einer Abweichung von der idealen Bewegungsfrequenz. Dadurch kann das Isolationsfenster nicht beliebig schmal gewählt werden und es muss mindestens eine Breite von 7 kHz eingehalten werden. Weiterhin wird die Massenauflösung des SWIFTs durch die endliche Zahl an Datenpunkten bei der Fouriertransformation eingeschränkt. Für Lumineszenzmessungen ist es von Vorteil, wenn eine möglichst hohe Ionenzahl während der Messung vorliegt. Um Ionenverlust durch Massenselektion zu vermeiden, beträgt die Massendifferenz Δm , mit der die Ionen durch SWIFT in der Falle voneinander separiert werden können, ungefähr 30 amu. Wird die Massenselektion außerhalb der Paulfalle durchgeführt, können diese Verluste vermieden werden und die Ionendichte, die für die Lumineszenzmessung zur Verfügung steht, kann auf diese Weise gesteigert werden.

4.1.2 Vorgeschaltete Massenselektion durch Einbau eines Quadrupolmassenfilters (QMS)

Um die Massenselektion außerhalb der Falle durchzuführen, wurde ein kommerziell erhältlicher QMS (9.5 mm, 440 kHz, Extrel) in das Experiment integriert. Die Auflösung des QMS ist mit $m/\Delta m = 1000$ (FWHM) und der massenselektive Bereich mit 20 – 16000 amu vom Hersteller angegeben. Der QMS besteht aus vier hyperbolisch geformten Stäben, die im Abstand $2 r_0$ quadratisch angeordnet sind. Der Massenfilter basiert auf dem gleichen Prinzip wie die Paulfalle. Es wird ebenfalls eine Gleichspannung (DC) und eine Radiofrequenzspannung (RF) $\phi_0 = U + V \cos(\Omega t)$ an die Elektroden angelegt und es bildet sich ein Quadrupolfeld im Zentrum des Massenfilters.⁵⁹ Im Gegensatz zur Paulfalle findet im QMS nur eine 2-dimensionale Speicherung der Ionen statt. Die Bewegungsgleichungen der Ionen können erneut durch die Mathieu'schen Differentialgleichungen gelöst werden:

$$\frac{d^2z}{dt^2} m = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{2e}{mr_0^2} [U + V \cos(\Omega t)] y \quad (4.2)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{2e}{mr_0^2} [U + V \cos(\Omega t)] x \quad (4.3)$$

Aus der Gleichung 4.1 folgt, dass die Ionen sich mit konstanter Geschwindigkeit in z-Richtung durch den QMS bewegen. Die Lösungen der Gleichungen 4.2 und 4.3 beschreiben die Stabilität der Flugbahnen in x- und y-Richtungen. Die Lösungen der Differentialgleichungen beinhalten erneut die Stabilitätsparameter a_u und q_u (mit $u = x, y$).

$$a_x = -a_y = \frac{8ezU}{mr_0^2\Omega^2} \quad (4.4)$$

$$q_x = -q_y = -\frac{4ezV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (4.5)$$

In Abbildung 16 ist der erste Stabilitätsbereich des QMS abgebildet. Es werden nur dann stabile Flugbahnen erreicht, wenn die Parameter a_u und q_u im xy-stabilen Bereich liegen. Bei allen Arbeitspunkten außerhalb dieses Bereichs nehmen die Ionen Energie aus dem elektrischen Feld auf und kollidieren mit den Elektroden des QMS. Die Auflösung des QMS kann durch den Quotienten $a_u/q_u = 2U/V = \text{Konst.}$ gesteuert werden und entspricht der Arbeitsgeraden im Stabilitätsdiagramm. Es können nur die Ionen den QMS passieren, deren Arbeitspunkte oberhalb der roten Geraden, innerhalb des stabilen Bereichs des Stabilitätsdiagramms liegen. Durch Erhöhung der Steigung der Arbeitsgeraden, wird der Transmissionsbereich (blau schraffiert) kleiner, wodurch ein kleinerer Massenbereich vom QMS transmittiert wird. Wenn keine Gleichspannung an die Elektroden angelegt wird, ist $a_u = 0$ und alle Ionen, deren q_u -Wert kleiner als 0.905 ist, können den QMS passieren. In diesem Modus dient der QMS als Hochpassfilter.

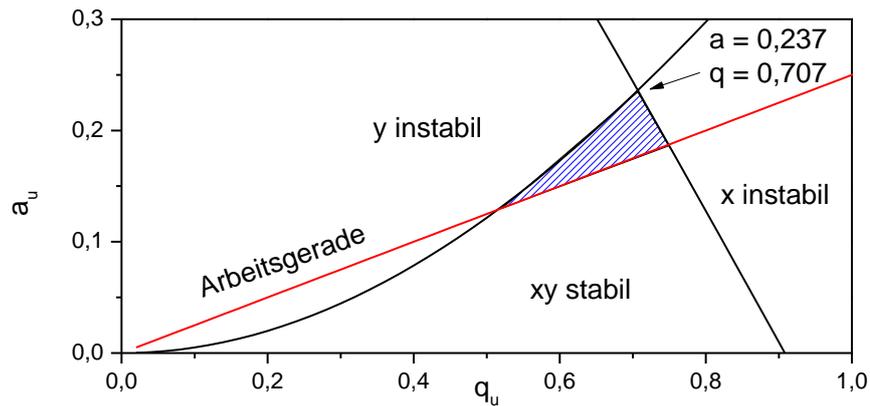


Abbildung 16: Erster Stabilitätsbereich des Quadrupolmassenfilters mit Arbeitsgerade (rot) nach ⁵⁹. Ionen werden durch den QMS transmittiert, wenn ihre Arbeitspunkte innerhalb des blau schraffierten Bereichs liegen.

Der QMS wurde zwischen dem Quadrupol-Umlenker und Paulfalle in die Hauptkammer integriert (siehe Abbildung 17). Für eine optimale Transmission der Ionen in die Paulfalle wurde der QMS kollinear mit der Paulfalle über zwei Halterungen auf dem Dreistabsystem aufgehängt. Am Ausgang des QMS wurde eine zusätzliche Einzellinse installiert, um den Ionenstrahl nach der Massenselektion erneut zu kollimieren.

Zum Betrieb des QMS wird, aufgrund der hohen RF-Spannungen von bis zu 8 kV, ein Hochvakuum mit einem max. Druck von 5.5×10^{-5} mbar benötigt. Beim Übersteigen dieses Grenzwertes können Überschläge zwischen den Elektroden, und damit einhergehend, eine Beschädigung der Elektronik oder der Elektroden auftreten. Während der Druck in der Hauptkammer zum Einfangen der Ionen in der Paulfalle auf 1×10^{-5} mbar beschränkt bleibt, muss der Druck während der Lumineszenzmessung auf 1×10^{-2} mbar erhöht werden. Zum Schutz des QMS wurde eine Sicherheitsabschaltung in das Experiment integriert. Ein Weitbereichsvakuummeter (Messbereich: $1000 - 5 \times 10^{-10}$ mbar) über dem QMS steuert dabei die Sicherheitsabschaltung. Die Spannungsversorgung des QMS wird, wenn der Druck den Wert von 1.5×10^{-5} mbar übersteigt, sofort abgeschaltet.

Zur Steuerung des QMS werden drei analoge Steuerspannungen benötigt: Mass-Command (0 bis +10 V), Delta-M und Delta-Res (jeweils -5 bis +5 V). Dabei entspricht Mass-Command dem gewünschten m/z das isoliert werden soll (20 - 16000 amu), während mit den Parametern Delta-m (-10 bis +10), sowie Delta-Res (-100 bis +100 %), die Auflösung des Transmissionsfensters bestimmt wird. Delta-m steuert die Auflösung des QMS im niedrigen Massenbereich durch Verschiebung des Schnittpunkts der Arbeitsgeraden mit der a_u -Achse. Delta-Res steuert die Auflösung des QMS im hohen Massenbereich durch Änderung der Steigung der Arbeitsgeraden. Die Steuerung des QMS erfolgt mithilfe einer

selbstentwickelten Software (geschrieben in Labview 2012). Mithilfe der Software wird ein Digital-Analog-Wandler angesteuert, der anschließend die benötigten analogen Spannungen mit einer Auflösung von 16-Bit an die Spannungsversorgung des QMS ausgibt. Der QMS kann im „RF-Only“-Modus verwendet werden, das bedeutet, dass keine DC-Spannung an den Elektroden anliegt. In diesem Modus findet keine Massenisolierung statt und alle Ionen mit einem m/z , die größer als der eingestellte Massenbereich (MC) sind, werden transmittiert. Im Standardbetrieb liegen beide Spannungen an den Elektroden an und der QMS dient als Massenfilter. Mithilfe der Software kann zwischen beiden Modi gewechselt werden.

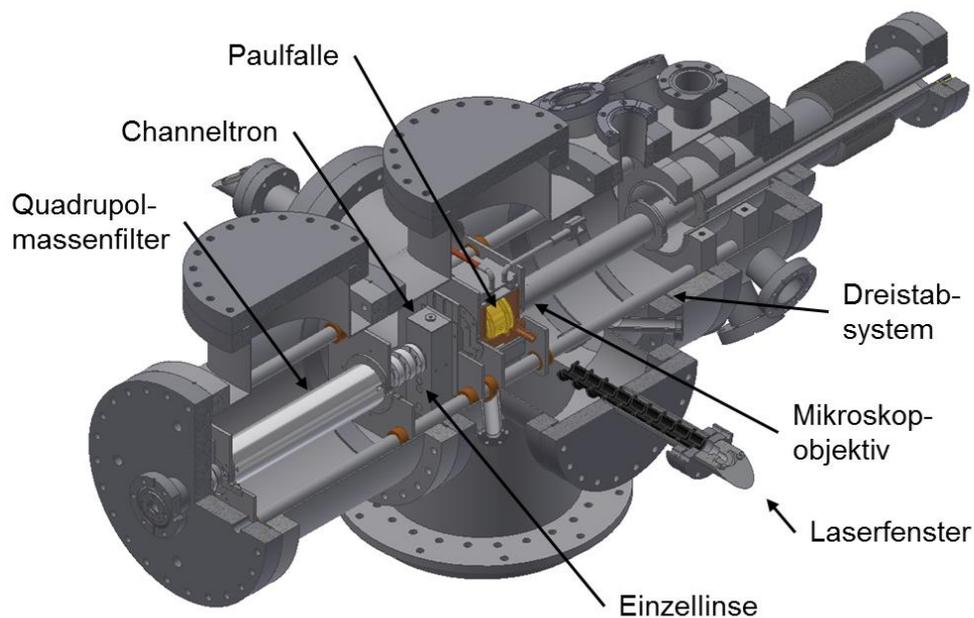


Abbildung 17: 3D-Modell der Hauptkammer nach der Integration des QMS in das Experiment (Aufgeschnitten).

Nach dem Umbau der Apparatur ist es nun möglich kleine Differenzen in m/z voneinander zu trennen und spektroskopisch zu untersuchen. Die geringste Massendifferenz, die in dieser Arbeit voneinander separiert und anschließend spektroskopiert werden konnte, entspricht 14 amu, wobei die zu trennenden Ionen eine Masse von 2000 bzw. 2014 amu hatten. Das Auflösungsvermögen des QMS erlaubt es im Prinzip im Massenbereich von 2000 amu eine Massendifferenz (Δm) von 2 amu zu separieren. Jedoch nimmt der Ionenstrom bei einer so hohen Auflösung stark ab. Die maximale Auflösung, die für eine Lumineszenzmessung verwendet werden kann, hängt dabei vom Massenbereich, Ionenintensität und Leuchtkraft

4. Experimentelle Weiterentwicklungen

der Fluorophore ab. Für Fluorophore mit geringem Ionenstrom wird ein breiteres Transmissionsfenster gewählt, um zu lange Ladezeiten zu vermeiden. Für das Downconversion Projekt in Kapitel 8 sollen gemischte Lanthanoid-Komplexe voneinander separiert und untersucht werden. Bei der Synthese von gemischten Lanthanoid-Komplexen kommt es immer zu einer statistischen Verteilung der unterschiedlichen Lanthanoiden in den Produkten. Betrachtet man ein Dimer aus Gd^{3+} und Yb^{3+} , entstehen Komplexe mit den Kombinationen Gd_2 , $GdYb$ und Yb_2 , die es dann zu trennen gilt. Wie in Abbildung 18 anhand von $[Yb_2PLN_5]^+$ (1323 amu) und $[YbGdPLN_5]^+$ (1307 amu) zu erkennen ist, ist jetzt möglich eine Massendifferenz von $\Delta m = 16$ amu voneinander zu separieren. Diese Messung war vor dem Einbau des QMS, aufgrund der geringeren Auflösung von SWIFT, nicht möglich.

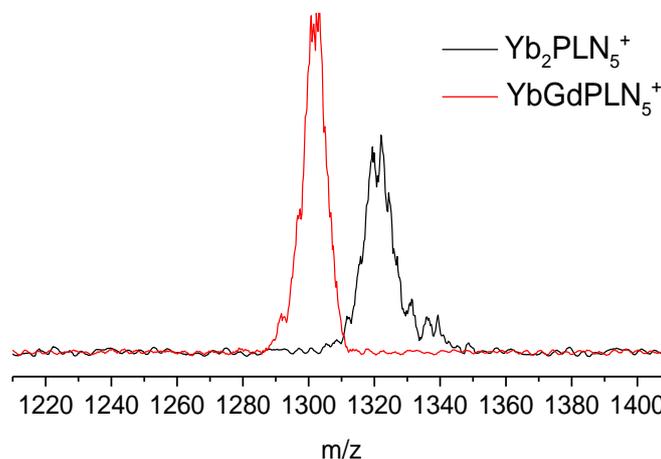


Abbildung 18: Massenspektren aufgezeichnet mit der Paulfalle von $[Ln_2PLN_5]^+$ ($Ln = Gd^{3+}$, Yb^{3+}) Komplexen nach Massenselektion im QMS (Mass-Command = 1307 amu bzw. 1320 amu, Delta-m = -1, Delta-Res = -100 %).

4.2 Erweiterung der Nachweisempfindlichkeit im NIR

In dieser Arbeit sollen Moleküle untersucht werden, die ein UV-Photon absorbieren und im NIR-Bereich zwei Photonen emittieren. Der NIR-Bereich ist, aufgrund der typischerweise geringen Nachweisschwindigkeit in der Lumineszenzspektroskopie, noch immer eine Herausforderung. Zusätzlich war die Nachweisempfindlichkeit dieses Experiments auf den sichtbaren Bereich optimiert. Die Effizienzkurve des Experiments wurde mithilfe eines kalibrierten Schwarzkörperstrahlers (L.O.T. Oriol) aufgezeichnet und die Effizienz E wurde berechnet über: $E = I_{\text{Experiment}} / I_{\text{Referenz}}$. Dabei ist $I_{\text{Experiment}}$ der gemessene Intensitätsverlauf und

I_{Referenz} der Intensitätsverlauf der Referenz. Wie in Abbildung 19 zu erkennen ist, ist das Experiment besonders effizient zwischen 400 und 700 nm, während die Empfindlichkeit im NIR sehr schnell abnimmt. So ist die Nachweiseffizienz bei 976 nm (entspricht der Yb(III) Emission) um den Faktor 26 geringer als um 500 nm, wo die Quanteneffizienz der CCD-Kamera 95 % beträgt.

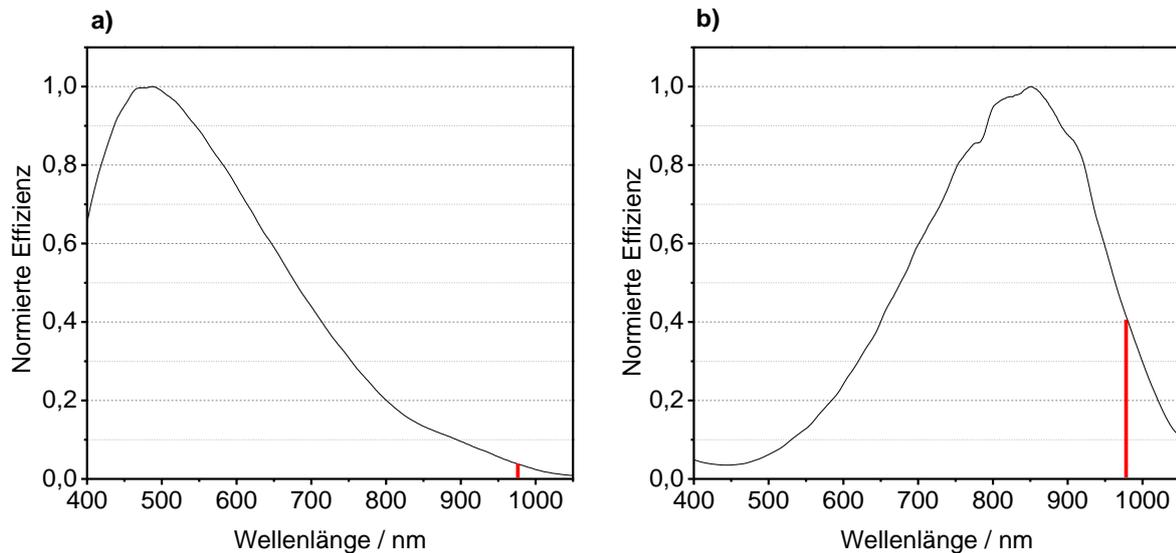


Abbildung 19: Effizienzkurve von **a)** der EM-CCD Kamera in Kombination mit dem Triax 190 Spektrographen (150 l/mm / 500 nm) und **b)** der CCD Kamera Idus 416 in Kombination mit dem Shamrock 193i Spektrographen (150 l/mm / 800 nm). Die Effizienz wurde auf den jeweiligen Bereich mit der höchsten Quanteneffizienz der CCD-Kamera normiert. Die Quanteneffizienz beträgt im Bereich mit der maximalen Effizienz im ungekühlten Zustand jeweils 95 %.

Aus diesem Grund war es nötig die Nachweisempfindlichkeit des TLIF-Experiments im NIR zu erhöhen. Im ersten Schritt wurde, wie in Abschnitt 3.1.4.1 beschrieben, die aktive Fläche des Lichtleiters vergrößert und Fasern mit optimaler Transmission im NIR verwendet. Zusätzlich wurde ein neuer kompakter Spektrograph mit zwei Beugungsgittern, die im NIR-Bereich geblazed sind, verwendet (150 l/mm / 800 nm; 830 l/mm / 820 nm). Die Beugungsgitter sind auf einem austauschbaren Turm angebracht. Zur Aufzeichnung von Lumineszenzspektren im NIR-Bereich wurde eine im NIR-Bereich optimierte CCD-Kamera (Idus 416) in das Experiment integriert. Die maximale Quanteneffizienz dieser CCD-Kamera beträgt 95 % und hat im Wellenlängenbereich um 800 nm die maximale Detektionseffizienz. In Abbildung 19 b) ist die Nachweiseffizienz der NIR-CCD in Kombination mit dem 800 nm geblazeten Beugungsgitter dargestellt. In dieser Konfiguration beträgt die relative

Nachweiseffizienz bei 976 nm nun ca. 40 %. Somit konnte die NIR-Empfindlichkeit dieses Experiments um den Faktor 10 gesteigert werden.

4.3 Erweiterung der Zeitskala der Lebensdauermessungen in den ns-Bereich

Bisher konnten an der TLIF keine Lebensdauern bestimmt werden, wenn die Lebensdauer vom untersuchten System unterhalb der μs -Zeitskala lag. Dadurch war es bisher nicht möglich die Lebensdauer der Fluoreszenz von Fluorophoren zu bestimmen. Der Grund für die Limitierung war die langsame Anstiegs- und Abklingzeit der Fotodiode, die den Startpunkt der Messung angibt. Dadurch wurde die Lebensdauer des Fluorophors durch die Apparatefunktion überdeckt. Um die zugängliche Zeitskala der Lebensdauermessung in den ns-Bereich zu erweitern, wurde von K. Stree eine neue Kombination aus schneller Fotodiode und Fotoreceiver entwickelt.⁶⁰ Wie in Abbildung 20 anhand der Apparatefunktion zu erkennen ist, besitzt die neue Fotodiode eine sehr schnelle Reaktionszeit (~ 20 ns) und kann den „Rechteckpulsen“ der Diodenlaser mit einer geringen Verzögerung folgen. Die Apparatefunktion kann durch einen gaußverbreiteten Rechteckpuls beschrieben werden. Der Rechteckpuls wird durch folgende Funktion beschrieben:

$$\text{rect}(t) = \begin{cases} 0, & t < t_{\text{start}} \\ 1, & t > t_{\text{start}}; t < t_{\text{stop}} \\ 0, & t > t_{\text{stop}} \end{cases} \quad (4.6)$$

Die Rechteckfunktion wird anschließend durch Faltung mit einer Gaußfunktion G verbreitert und an die experimentellen Daten angepasst:

$$G(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.7)$$

Aus der Anpassung der gaußverbreiterten Rechteckfunktion an die die Apparatefunktion, kann die Verbreiterung von $\sigma = 4.7$ ns extrahiert werden.

Zur Bestimmung der Lebensdauer τ eines Systems wird anschließend der gesamte Bereich der Lebensdauerermessung angepasst (siehe Abbildung 20 links). In der Anpassung wird die verbreiterte Rechteckfunktion mit folgender Funktion gefaltet:

$$f(t) = \begin{cases} 1 - \exp\left(\frac{t-t_{start}}{\tau}\right), & t > t_{start}; t < t_{stop} \\ \exp\left(\frac{t-t_{stop}}{\tau}\right), & t > t_{stop} \end{cases} \quad (4.8)$$

Dabei beschreibt der erste Term die ansteigende Flanke und der zweite Term beschreibt die abklingende Flanke der Lebensdauerermessung. Als Testsystem wurde das Rhodamin 6G Kation aufgrund der hohen Leuchtkraft und der kurzen Lebensdauer gewählt.⁶¹ Für die Fluoreszenz-Lebensdauerermessung von Rhodamin 6G wurde 1 Vol. % Sauerstoff in die Falle geleitet, um den nichtleuchtenden Triplet-Zustand von Rhodamin 6G zu quenchen.³

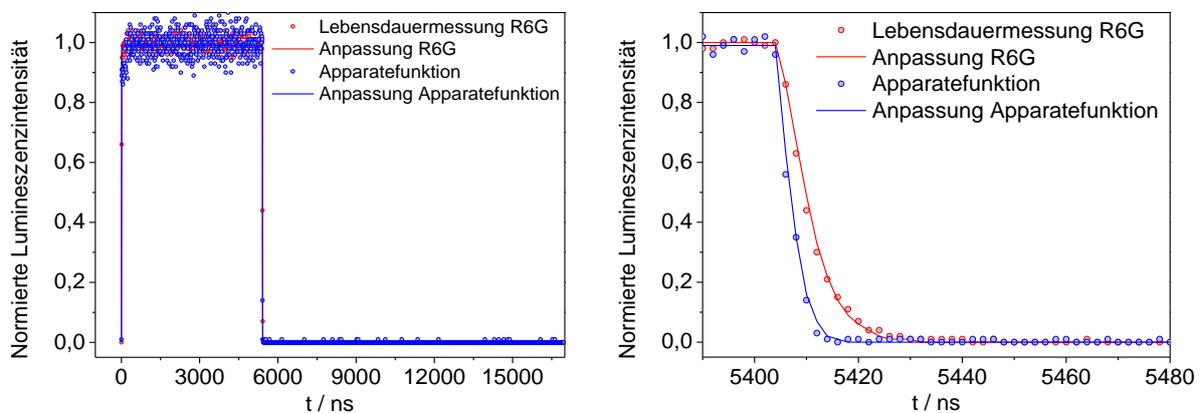


Abbildung 20: Abgebildet ist die Apparatefunktion des Experiments (blaue Datenpunkte) und die Lumineszenz Lebensdauer von Rhodamin 6G (rote Datenpunkte) bei 110 K nach Anregung mit 445 nm / 1274 W/cm². *Links* – gesamter Bereich der Lebensdauerermessung. Die Pulsbreite beträgt 5.397 μ s bei einer Periode von 18 μ s. *Rechts* – vergrößerte Ansicht der Abklingkurve.

Eine Fluoreszenzlebensdauerermessung von Rhodamin 6G bei 110 K ist in Abbildung 20 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die Abklingkurve nicht von der Apparatefunktion überdeckt wird. Durch Entfaltung der experimentellen Verbreiterung in der Rhodamin 6G Messung kann die Abklingkurve durch einen monoexponentiellen Zerfall beschrieben

4. Experimentelle Weiterentwicklungen

werden. Es konnte eine Lebensdauer 4.4 ± 0.1 ns durch Anpassung von Gleichung 4.8 mithilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus an die experimentellen Daten extrahiert werden. Damit sind die Werte aus dieser Messung ähnlich zu den Gasphasen-Messungen bei Raumtemperatur von Jockusch et al., die eine Lebensdauer für Rhodamin 6G von 5.87 ns erhalten haben.⁶¹ In Lösung liegen die Fluoreszenzlebensdauern zwischen 3.8 und 5.3 ns.⁶²⁻⁶⁴ Diese relativ große Abweichung der hier gezeigten Messungen zur Arbeit von Jockusch et al. kommt dadurch zustande, dass die Lebensdauer von Rhodamin 6G sehr kurz ist, und damit sehr nah an die maximale Zeitauflösung (2 ns) der Zählerkarte herankommt.

Nach dieser experimentellen Entwicklung ist es nun möglich die Fluoreszenzlebensdauer von Fluorophoren zu bestimmen, wobei die zugängliche Zeitskala auf ~ 10 ns erweitert werden konnte. Damit können jetzt an der TLIF Lebensdauern von angeregten Zuständen zwischen $10^{-9} - 10^2$ s bestimmt werden.

5 Fluoreszenzspektroskopie von AlQ₃ in der Gasphase

5.1 Motivation

Al³⁺ bildet mit der Base des 8-Hydroxychinolin Liganden einen Komplex aus, indem das Aluminium-Kation von drei deprotonierten Hydroxychinolin Liganden über die freien Elektronenpaare des Stickstoffs, sowie des Sauerstoffs koordiniert wird. Der gebildete Komplex zeigt Fotolumineszenz, wie auch Elektrolumineszenz, wobei das resultierende Lumineszenzspektrum bei Raumtemperatur von AlQ₃-Filmen unabhängig von der Art der Anregung grüne Emission zwischen 500 - 540 nm zeigt.⁶⁵⁻⁶⁶ Es wurde berichtet, dass die Quanteneffizienz dieses Komplexes in dünnen Filmen bis zu 32 % betragen kann.⁶⁷ Aufgrund dieser Eigenschaften erfährt AlQ₃ ein großes Interesse und wird als Emitter in OLEDs eingesetzt.⁶⁸ Der gebildete AlQ₃-Komplex ist chiral und es können zwei unterschiedliche Isomere ausgebildet werden, nämlich das meridionale (mer) mit einer C₁-Symmetrie bzw. das faciale (fac) mit einer C₃-Symmetrie (siehe Abbildung 21). Beide Isomere unterscheiden sich in ihren optischen Eigenschaften. Im Gegensatz zum mer-Isomer, dessen Emission mit 510 nm im grünen Bereich liegt, zeigt das fac-Isomer Lumineszenz im blauen Bereich mit einem Emissionsmaximum von ~ 470 nm.⁶⁹

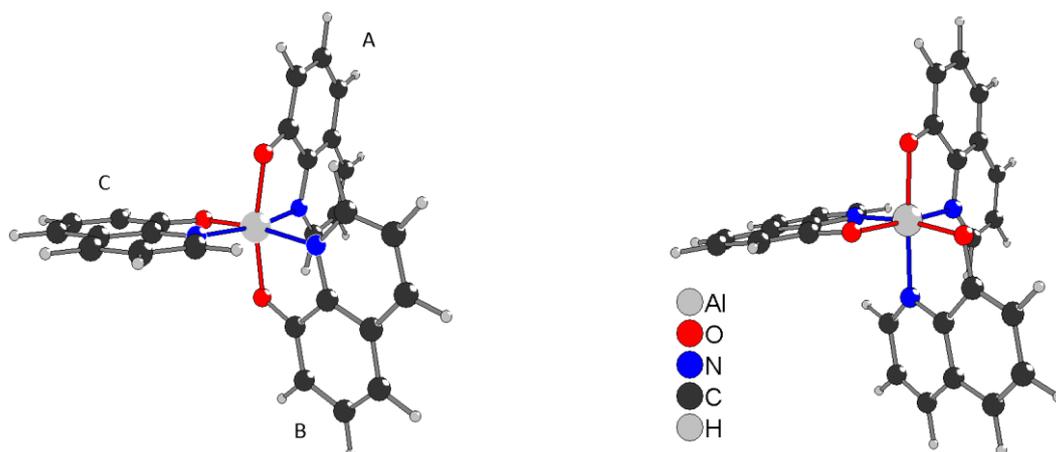


Abbildung 21: Links – mer-AlQ₃ Isomer, die Sauerstoff- und Stickstoffatome befinden sich jeweils in einem quasi-oktaedrischen Komplex einer Ebene und stehen orthogonal zueinander. Rechts – fac-AlQ₃ Isomer die Sauerstoff- und Stickstoffatome befinden sich in den Facetten des Oktaeders.

Die Lumineszenz-Eigenschaften von AIQ₃ wurden in Lösung, amorphen Filmen, in den unterschiedlichen kristallinen Phasen, sowie durch Sublimation in der Gasphase untersucht.^{66, 70} Im Festkörper wurde festgestellt, dass die Isomere in den unterschiedlichen Phasen α, β (mer-Isomer) und γ, δ (fac-Isomer) kristallisieren, wobei die α, β -Phasen im grünen lumineszieren und nur die γ, δ -Phase im Blauen emittiert. Das Emissionsmaximum ist in der β -Phase im Vergleich zu α -Phase um 10 nm rotverschoben. Das wird damit erklärt, dass die intermolekularen Abstände zwischen zwei AIQ₃-Molekülen in der β -Phase kürzer sind als in der α -Phase und die dispersiven, sowie $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zunehmen.⁶⁶ Im Allgemeinen wird für AIQ₃ beobachtet, dass die Form und Breite des Lumineszenzspektrums nahezu unabhängig von der Phase oder Temperatur ist und nur das Maximum der Emission eine signifikante Änderung zeigt.^{66, 70} Das mer-Isomer ist das Hauptprodukt bei der Synthese von AIQ₃ und ist laut DFT-Rechnungen 0.3 eV thermodynamisch stabiler als das fac-Isomer.⁷¹⁻⁷² Eine Möglichkeit das fac-Isomer zu isolieren besteht darin, das AIQ₃-Pulver unter einer Stickstoffatmosphäre auf 390°C zu erhitzen.^{66, 73}

Um die vorteilhaften Eigenschaften, wie die hohe Quanteneffizienz, sowie die hohe Elektrolumineszenz-Ausbeute von AIQ₃ für die OLEDs weiter zu verbessern, ist es nötig die intrinsischen optischen Eigenschaften der Verbindung zu verstehen. In der OLED Produktion werden dünne Filme durch Sublimation von AIQ₃-Pulver und anschließender Abscheidung auf einer Oberfläche erzeugt. Es ist nicht geklärt, ob während der Sublimation eine Interkonversion des mer-Isomers in das fac-Isomer erfolgt und in den Filmen eine Mischung aus beiden vorliegt. Dieser Isomerisierungsvorgang, wobei sich das mer-Isomer beim Erhitzen auf 115 C einer AIQ₃-Lösung in das fac-Isomer umwandelt, konnte mithilfe der NMR-Spektroskopie beobachtet werden.⁷⁴ Mithilfe der Messungen am TLIF-Experiment kann untersucht werden, in welcher Form AIQ₃ in der Gasphase vorliegt.

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Massenspektren

Alle Messungen wurden an kommerziell erhältlichem AlQ_3 (Sigma-Aldrich) ohne weitere Aufreinigung durchgeführt. Zur Aufzeichnung der Massenspektren wurde eine $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} mol/L Stammlösung von AlQ_3 in ACN angesetzt und am MicroTOF-Q untersucht. In Abbildung 22 ist das resultierende Massenspektrum dargestellt. Im Massenspektrum taucht nicht nur das zu erwartende Monomer mit Na^+ Addukt ($x = 1$) bei 482 amu auf, stattdessen ist das Dimer ($x = 2$) bei 941 amu mit der allgemeinen Stöchiometrie $[(\text{AlQ}_3)_x\text{Na}]^+$ der dominante Peak. In deutlich geringerer Intensität kommen auch unterkoordinierte Aluminium-Komplexe mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Al}_x\text{Q}_{3x-1}]^+$ vor ($x = 0$ und 1) vor. Dieses Aufbauprinzip setzt sich auch bei den größeren Oligomeren fort. Der größte einfach geladene Komplex der im Massenspektrum beobachtet werden kann, ist das Hexamer $[(\text{AlQ}_3)_6\text{Na}]^+$ ($x = 6$). Es ist interessant zu beobachten, dass keine größeren unterkoordinierten Komplexe als $[\text{Al}_2\text{Q}_5]^+$ 774 amu im Massenspektrum beobachtet werden können.

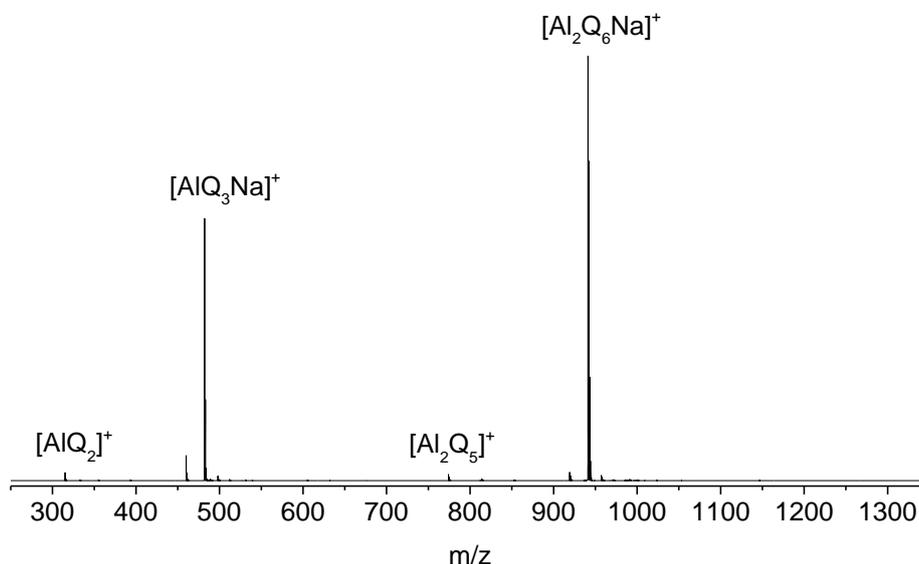


Abbildung 22: n-ESI Massenspektrum im Kationenmodus einer 10^{-3} mol/L Lösung von AlQ_3 gesprüht aus ACN (MicroTOF-Q). Ausschnitt aus dem Massenbereich 250 – 1350 amu. (Gemessen mit für den niedrigen Massenbereich optimierten Ionenoptik-Parametern).

Wie in Abbildung 23 zu erkennen ist, tauchen bei höheren m/z die ersten zweifach positiv geladenen Verbindungen auf, wie z.B. das $[\text{Al}_9\text{Q}_{27}\text{Na}]^{2+}$ mit dem $m/z = 2090$ amu. Bei noch höheren m/z gibt es in geringen Intensitäten auch dreifach positiv geladene AlQ₃ Verbindungen wie z.B. das $[\text{Al}_{17}\text{Q}_{51}\text{Na}]^{3+}$.

Abschließend kann festgehalten werden, dass es eine große Tendenz für AlQ₃ gibt Oligomere zu bilden. Experimentell war das Trimer $[\text{Al}_3\text{Q}_9\text{Na}]^+$ mit $m/z = 1400$ amu die größte Spezies von der ein Lumineszenzspektrum erhalten werden konnte. Alle größeren Oligomere zerfallen bereits bei geringer Laserleistung unter Bestrahlung durch Fotofragmentation, so dass kein Lumineszenzspektrum aufgezeichnet werden konnte.

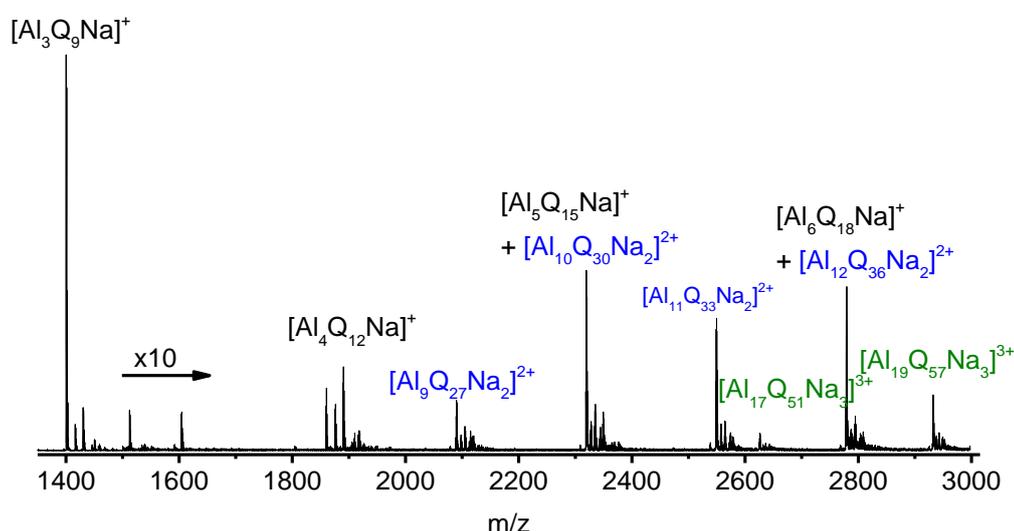


Abbildung 23: n-ESI Massenspektrum im Kationenmodus einer 10^{-3} mol/L Lösung von AlQ₃ gesprüht aus ACN (MicroTOF-Q). Ausschnitt aus dem Massenbereich 1350 – 3000 amu. (Gemessen mit für den hohen Massenbereich optimierten Ionenoptik-Parametern).

5.2.2 Gasphasen Lumineszenzspektren von AlQ₃ Verbindungen

In den Abbildungen 24, 25 und 26 sind die Gasphasen Lumineszenzspektren bei 83 K von $[\text{AlQ}_2]^+$, $[\text{AlQ}_3\text{Na}]^+$, $[\text{Al}_2\text{Q}_6\text{Na}]^+$, $[\text{Al}_2\text{Q}_5]^+$ und $[\text{Al}_3\text{Q}_8]^+$ nach Anregung mit 375 nm bzw. 364 nm abgebildet. Aus dem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Lumineszenzspektren kann die relative Leuchtkraft der einzelnen Verbindungen abgelesen werden. Alle Verbindungen besitzen eine breite und unstrukturierte Emissionsbande zwischen 450 und 650 nm. Die Halbwertsbreite der Peaks liegt zwischen 4050 und 3730 cm^{-1} . Das Emissionsmaximum

zeigt eine Größenabhängigkeit und nimmt dabei folgende Werte an: $[\text{AlQ}_2]^+$ (520.9 nm / 19200 cm^{-1}), $[\text{AlQ}_3\text{Na}]^+$ (500.9 nm / 19960 cm^{-1}), $[\text{Al}_2\text{Q}_6\text{Na}]^+$ (522.5 nm / 19140 cm^{-1}), $[\text{Al}_2\text{Q}_5]^+$ (500.2 nm / 19990 cm^{-1}) und $[\text{Al}_3\text{Q}_8]^+$ (511.6 nm / 19550 cm^{-1}).

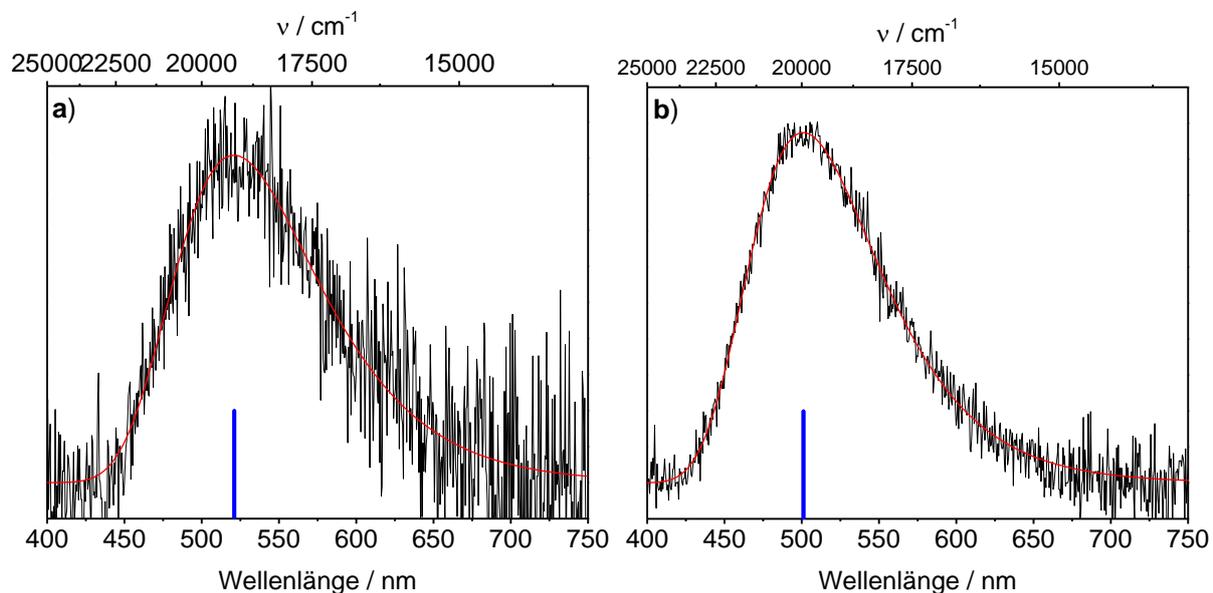


Abbildung 24: Gasphasen Lumineszenzspektrum von a) $[\text{AlQ}_2]^+$ (375 nm, 229.3 W/cm^2 , 83 K, intensitätskorrigiert); b) $[\text{AlQ}_3\text{Na}]^+$ (375 nm, 229.3 W/cm^2 , 83K, intensitätskorrigiert).

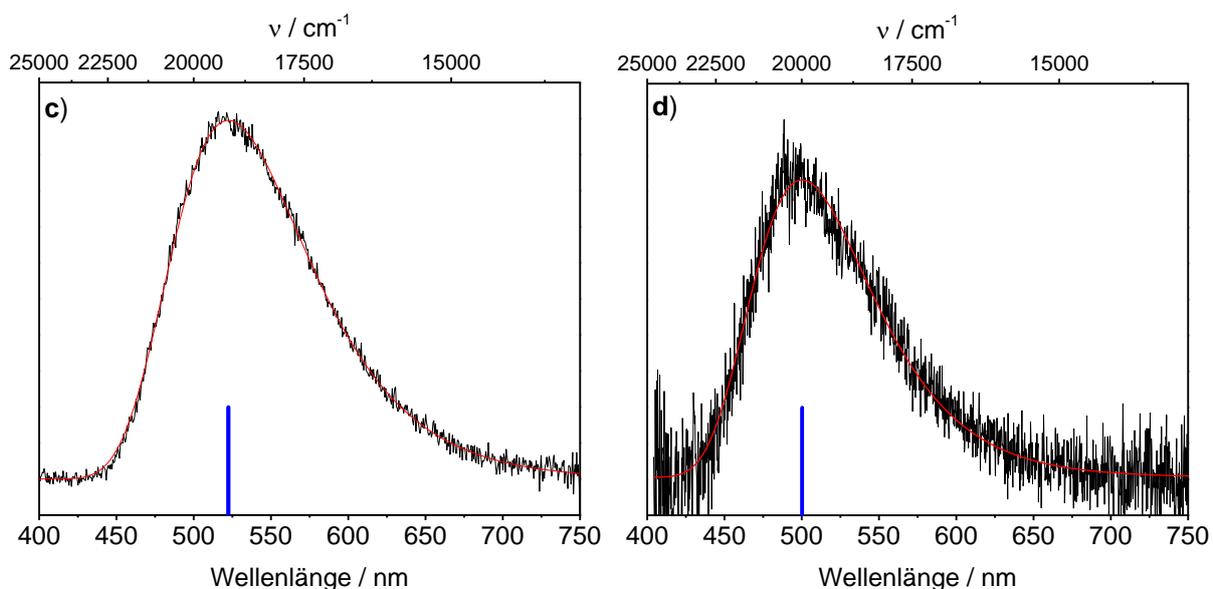


Abbildung 25: Gasphasen Lumineszenzspektren von c) $[\text{Al}_2\text{Q}_6\text{Na}]^+$ (375 nm, 229.3 W/cm^2 , 83 K, intensitätskorrigiert); d) $[\text{Al}_2\text{Q}_5]^+$ (364nm, 637 W/cm^2 , 83 K, intensitätskorrigiert).

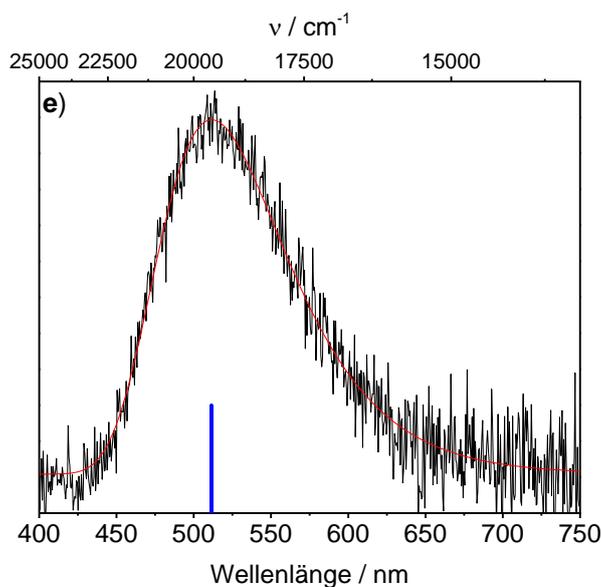


Abbildung 26: Gasphasen Lumineszenzspektrum von e) $[\text{Al}_3\text{Q}_9\text{Na}]^+$ (375 nm, 64 W/cm², 83 K, intensitätskorrigiert).

5.2.3 Lumineszenz Lebensdauer von AlQ₃ Verbindungen

In Abbildung 27 sind die Lumineszenz Lebensdauermessungen nach Anregung mit 375 nm bei 83 K von $[(\text{AlQ}_3)_x\text{Na}]^+$ und $[\text{Al}_x\text{Q}_{3x-1}]^+$ abgebildet.

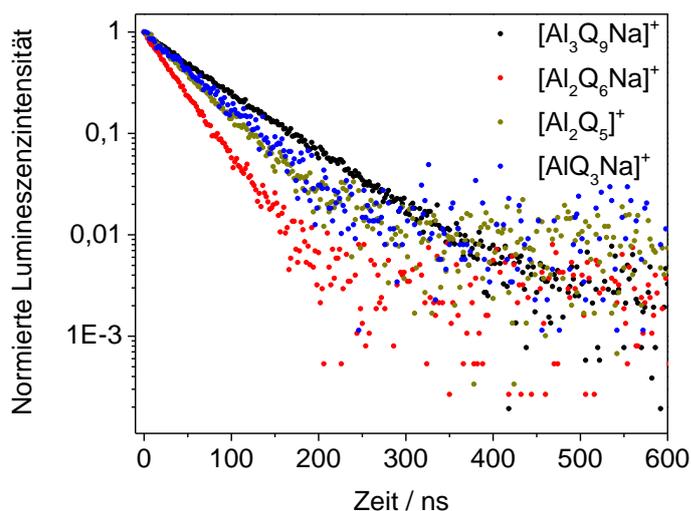


Abbildung 27: Lumineszenz Lebensdauermessungen von $[(\text{AlQ}_3)_x\text{Na}]^+$ und von $[\text{Al}_x\text{Q}_{3x-1}]^+$ Verbindungen. Die Lebensdauer aller Verbindungen kann durch einen monoexponentiellen Zerfall beschrieben werden. (375 nm, 229 W/cm², 2 ns Zeitauflösung, 83 K).

Der Zerfall des elektronisch angeregten Zustands kann für alle Verbindungen mit einer monoexponentiellen Funktion beschrieben werden, wobei sich die Lebensdauer jeweils auf der ns-Zeitskala befindet. Eine so kurze Lebensdauer ist charakteristisch für Fluoreszenz. Die Lebensdauer beträgt für $[\text{AlQ}_3\text{Na}]^+$ (56.8 ns) und nimmt mit zunehmender Größe des Komplexes über $[\text{Al}_2\text{Q}_5]^+$ (48.2 ns) zu $[\text{Al}_2\text{Q}_6\text{Na}]^+$ (33.1 ns) zunächst ab (siehe auch Tabelle 2). Die längste Lebensdauer der untersuchten Spezies hat allerdings $[\text{Al}_3\text{Q}_9\text{Na}]^+$ mit 68.2 ns.

5.3 Zusammenfassung und Diskussion

Aus den hier gezeigten Messungen geht hervor, dass AlQ_3 eine hohe Tendenz zur Oligomerausbildung besitzt. In den Lumineszenzspektren ist zu erkennen, dass die Emissionsbande in der Gasphase bei 83 K unabhängig von der Größe der Verbindung ebenfalls wie in Lösung bzw. im Festkörper breit und unstrukturiert ist. Auch im Monomer, das nur von zwei Liganden koordiniert wird, können keine Schwingungsübergänge aufgelöst werden. DFT-Rechnungen für den angeregten S_1 -Zustand des AlQ_3 ergeben, dass das HOMO vornehmlich am Liganden A zentriert ist und das LUMO über die Liganden A und C verteilt ist (siehe Abbildung 21).⁷⁵ Dementsprechend kann die Emission als ein Ligand-to-Ligand-Charge-Transfer-Prozess betrachtet werden und ist möglicherweise eine Erklärung für die strukturlose Emission.

Die Lumineszenzspektren von $[\text{AlQ}_2]^+$, $[\text{AlQ}_3\text{Na}]^+$, $[\text{Al}_2\text{Q}_5]^+$, $[\text{Al}_2\text{Q}_6\text{Na}]^+$ und $[\text{Al}_3\text{Q}_9\text{Na}]^+$ besitzen Emissionsmaxima zwischen 500 und 523 nm (siehe Tabelle 2) und sind damit in guter Übereinstimmung mit den Lumineszenzspektren des mer-Isomers in kondensierter Phase. $[\text{Al}_2\text{Q}_5]^+$ ist mit einem Emissionsmaximum von 500.2 nm die Spezies, die am tiefsten im Blauen emittiert, jedoch ist das Emissionsmaximum im Vergleich zur Emission des fac-Isomer um ~ 30 nm rotverschoben. Durch Verdampfen des AlQ_3 -Pulvers konnten Wategaonkar et al. Lumineszenzmessungen an AlQ_3 in der Gasphase durchführen, wobei sie ebenfalls grüne Emission mit einem Maximum von 510 nm feststellen konnten.⁶⁶ Die grüne Lumineszenz der untersuchten Verbindungen kann als Indiz angesehen werden, dass in der Gasphase kein fac-Isomer vorliegt. Die Rechnungen der Gasphasenstrukturen der AlQ_3 -Spezies stehen noch aus und es ist deshalb nicht sicher, ob durch die Anlagerung von Na^+ das fac- bzw. mer-Isomer noch vorliegen, oder ob eine Strukturumwandlung stattfindet. Aus semiempirischen Rechnungen (MOPAC PM7) an $[\text{AlQ}_3\text{Na}]^+$ geht hervor, dass das faciale, sowie das meridionale Isomer in Gegenwart des Na^+ mit 1.13 bzw. 1.33 eV energetisch deutlich höher liegen, als das energetisch günstigste Isomer. Im energetisch

günstigsten Isomer ist Al^{3+} nicht mehr oktaedrisch, sondern nur noch 5-fach koordiniert und bildet eine pyramidale Struktur aus (siehe Abbildung 28).

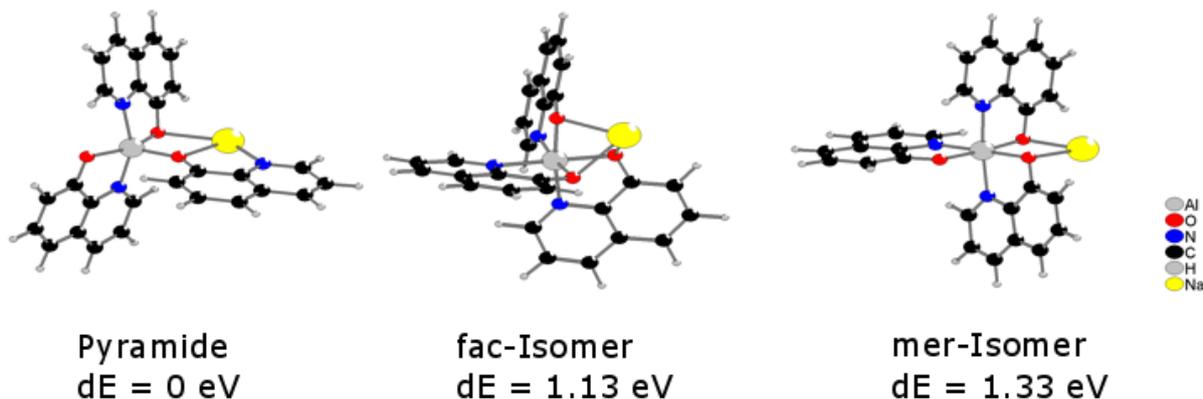


Abbildung 28: Strukturvorschläge mit relativen Energien für $[\text{AIQ}_3\text{Na}]^+$ optimiert mit MOPAC PM7.

Die Rotverschiebung in $[\text{Al}_2\text{Q}_6\text{Na}]^+$ und $[\text{Al}_3\text{Q}_9\text{Na}]^+$ im Vergleich zu $[\text{AIQ}_3\text{Na}]^+$ ist möglicherweise durch die Wechselwirkung zwischen den Liganden der AIQ_3 -Untereinheiten begründet. Die Rotverschiebung von $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ im Festkörper in der β -Phase im Vergleich zur α -Phase wird damit erklärt, dass in der β -Phase kürzere Ligand-Ligand-Abstände einen größeren räumlichen Überlapp der Ligand bewirken, und damit einhergehend eine stärkere $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zur Folge hat.⁶⁶

Die Lebensdauern der untersuchten Spezies können alle durch einen monoexponentiellen Zerfall beschrieben werden und befinden sich alle auf der ns-Sekunden Zeitskala. Dadurch kann Phosphoreszenz bzw. verzögerte Fluoreszenz für alle untersuchten Spezies ausgeschlossen werden bzw. die Phosphoreszenz ist so schwach, dass sie unter dem Nachweislimit des Experiments liegt. Die hier bestimmten Lebensdauern sind ebenfalls in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten in Lösung bzw. Festkörper für die bei 77 K Lebensdauern zwischen 25 und 38 ns berichtet wurden.⁷⁶ Lebensdauermessungen an verdampften AIQ_3 in der Gasphase ergeben eine Lebensdauer von 93 ns und sind damit länger als alle hier bestimmten Lebensdauern der verschiedenen AIQ_3 Spezies.⁷⁰ Eine mögliche Erklärung für die Abnahme der Lebensdauer in der Reihe $[\text{AIQ}_3\text{Na}]^+$, $[\text{Al}_2\text{Q}_5]^+$ und $[\text{Al}_2\text{Q}_6\text{Na}]^+$ ist, dass mit der Größe des Systems die Anzahl der Liganden zunimmt, und damit auch die Zustandsdichte der Schwingungsfreiheitsgrade im Molekül. Die höhere Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden begünstigt die strahlungslose Desaktivierung. Jedoch besitzt

[Al₃Q₉Na]⁺ mit 68.2 ns trotz der größten Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden die längste Lebensdauer der hier untersuchten Spezies.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Emissionsmaxima und Lebensdauern von AlQ₃ Verbindungen.

Species	$\lambda_{\text{max,emission}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{max,emission}} / \text{cm}^{-1}$	FWHM / cm^{-1}	τ / ns
[AlQ ₂] ⁺	520.9	19200	4050	- ^{a)}
[AlQ ₃ Na] ⁺	500.9	19960	3960	56.8
[Al ₂ Q ₅] ⁺	500.2	19990	3810	48.2
[Al ₂ Q ₆ Na] ⁺	522.5	19140	3730	33.1
[Al ₃ Q ₉ Na] ⁺	511.6	19550	3760	68.2

^{a)} Lebensdauer konnte aufgrund zu geringer Intensität nicht bestimmt werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die wesentlichen Lumineszenz-Eigenschaften, wie das Emissionsmaximum und die Lebensdauer von AlQ₃ auch in der Gasphase erhalten bleiben und die einzelnen Verbindungen weiterhin eine hohe Leuchtkraft besitzen. Es gibt ebenfalls keinen Hinweis darauf, dass das fac-Isomer in der Gasphase vorliegt.

6 Lumineszenzspektroskopie am Pd(II)-Porphyrin

6.1 Motivation

In Abbildung 29 ist die Molekülstruktur des 5,10,15,20-Tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin-Pd(II) ($[\text{PdTMPyP}]^{4+}$) dargestellt. Bei diesem Molekül handelt sich um einen Porphyrin in dessen Zentrum ein Pd(II) koordiniert ist. Am Ringsystem befinden sich vier N-methyl-pyridyl Substituenten, die dafür sorgen, dass das Molekül vierfach positiv geladen ist, wodurch es gut wasserlöslich und gut ionisierbar ist.

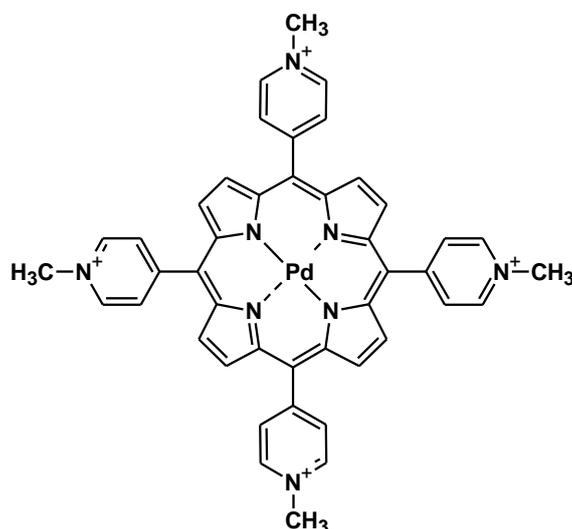


Abbildung 29: Molekülstruktur des $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$.

Metalloporphyrine sind spektroskopisch sehr gut untersuchte Moleküle und ihr UV-Vis-Spektrum besteht aus zwei charakteristischen Absorptionsbanden. Es gibt eine schwächere sogenannte Q-Bande in der Region von 500 – 660 nm, die dem $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang entspricht und eine intensive sogenannte Soret-Bande um 400 nm, die dem $S_0 \rightarrow S_2$ Übergang zugeordnet wird.⁷⁷ Weiterhin ist aus Messungen in kondensierter Phase bekannt, dass in diesem Molekül eine schnelle IC aus dem $S_2 \rightarrow S_1$ und anschließend eine schnelle ISC in den T_1 mit einer Quanteneffizienz nahezu 1 stattfindet.⁷⁸⁻⁷⁹ Diese Eigenschaften machen die Pd-Porphyrine zu vielversprechenden Kandidaten in der Photodynamischen Therapie (PDT).⁸⁰ Bei der PDT werden Moleküle verwendet, die sich in Tumoren einlagern und in Gegenwart von molekularem Sauerstoff durch Lichtaktivierung reaktiven Singulett-

Sauerstoff erzeugen. Die Erzeugung von $^1\text{O}_2$ erfolgt dabei über Energietransfer aus dem Triplett-Zustand des Photosensibilisators in den Grundzustand des Sauerstoffs ($^3\text{O}_2$).⁸¹ Die reaktive Sauerstoffspezies greift anschließend das kranke Gewebe an. Eine weitere wichtige Eigenschaft des Photosensibilisators ist die charakteristische lange Triplett Lebensdauer ($\tau > 5 \mu\text{s}$).⁸² Auch in biologischen Prozessen spielen Metalloporphyrine eine wichtige Rolle, wie z.B. in der Photosynthese im Chlorophyll⁸³ oder beim Sauerstofftransport als Häm-Gruppe im Hämoglobin⁸⁴. Es wurde für das Tetraanion Pd-meso-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin ($[\text{PdTPPS}]^{4-}$) mithilfe von Fotoelektronenspektren festgestellt, dass der Triplett-Zustand in der Gasphase mit einer hohen Effizienz populiert wird und eine lange Lebensdauer von $\tau > 100 \mu\text{s}$ besitzt.⁸⁵ Zur adiabatischen Ablösung eines Elektrons des Tetraanions wird eine sehr geringe Energie von ca. 0.0 eV benötigt. Das führt bei Laserbestrahlung zu einer sofortigen Ablösung eines Elektrons, und somit zu einem Verlust der Ionen in der Paulfalle.⁸⁵ Aufgrund dieses metastabilen Charakters des $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ konnte das vierfach negativ geladene Anion nicht an der TLIF untersucht werden. Um dennoch fotophysikalische Prozesse in Pd(II) Porphyrinen zu untersuchen, wurde aus diesem Grund das kationische $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$ gewählt. $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$ hat strukturelle Ähnlichkeiten zu dem $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, wobei die Phenylsulfonato-Gruppen am Porphyrin-Ringsystem durch vier N-methyl-pyridyl-Substituenten ausgetauscht wurden.

6.2 Ergebnisse

6.2.1 Massenspektrum

PdTMPyCl_4 (Porphyrin Systems GbR) wurde in einer 2:1 Mischung aus Methanol/Wasser gelöst und mittels n-ESI als Kationen in die Gasphase überführt. In Abbildung 30 ist das resultierende Massenspektrum dargestellt. Das intensivste Signal ist wie erwartet das vierfach positiv geladene Monomer ($m/z = 196 \text{ amu}$) des $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$. Zusätzlich tauchen intensive Signale bei $m/z = 256 \text{ amu}$ und 261 amu auf. Diese Signale können den Fragmenten des Monomers zugeordnet werden, wobei ein H^+ beziehungsweise eine CH_3^+ -Einheit abgespalten wird. Die Leuchtkraft des $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$ ist in der Gasphase sehr schwach und ist nah am Signal-zu-Rausch Limit des Experiments. Die Fragmente zeigen ebenfalls Lumineszenz in der Gasphase, die allerdings eine noch geringere Lumineszenz-Intensität zeigen als das intakte Molekül. Somit war es nicht möglich die Fragmente zu untersuchen. Es ist bekannt, dass Metalloporphyrine sowohl in Lösung⁸⁶, wie auch in der Gasphase⁸⁷⁻⁸⁸ dazu neigen zu agglomerieren, und somit Dimere, Trimere und höhere

Oligomere ausbilden. Im Falle des PdTMPyCl₄ konnten unter den gewählten Bedingungen ($c = 10^{-4}$ mol/L) keine Oligomere in ausreichender Menge beobachtet werden. Aus diesem Grund konnte nur das Monomer in der Gasphase untersucht werden.

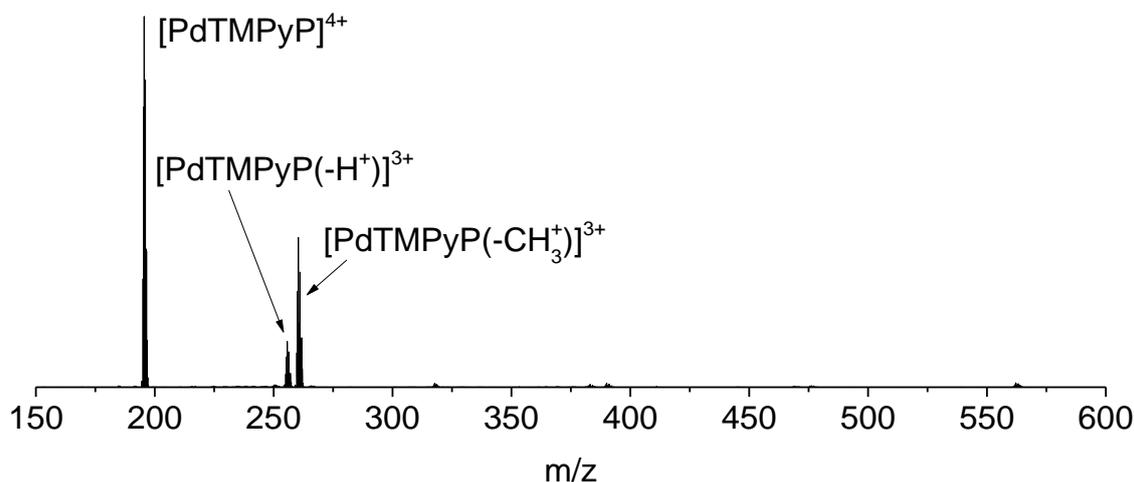


Abbildung 30: n-ESI Massenspektrum im Kationenmodus einer 10^{-4} mol/L Lösung von PdTMPyPCL₄ gesprüht aus 2:1-Mischung MeOH/H₂O (Massenspektrum aufgezeichnet am SYNAPT). Ausschnitt aus dem Massenbereich 150 – 600 amu.

6.2.2 Lumineszenzspektrum

In Abbildung 31 ist das Gasphasen Lumineszenzspektrum des [PdTMTyP]⁴⁺ nach Anregung in die Soret-Bande ($S_0 \rightarrow S_2$) mit 405 nm / 1529 W/cm² abgebildet. Im Lumineszenzspektrum sind zwei Peaks zu erkennen, wobei der intensivste Übergang um ~ 681 nm zentriert ist. Neben dem intensiven Übergang ist eine schwächere breite Schulter bei 746 nm zu erkennen. Die Messungen in der Gasphase sind in guter Übereinstimmung mit der 77 K Messung in Lösung.⁸⁹ In diesen Messungen konnte ebenfalls ein intensives Signal mit schwacher Schulter beobachtet werden. Allerdings sind die Emissionsbanden in der Gasphase schmaler und es gibt im Vergleich zu den Messungen in Lösung eine Blauverschiebung von ~ 14 nm.

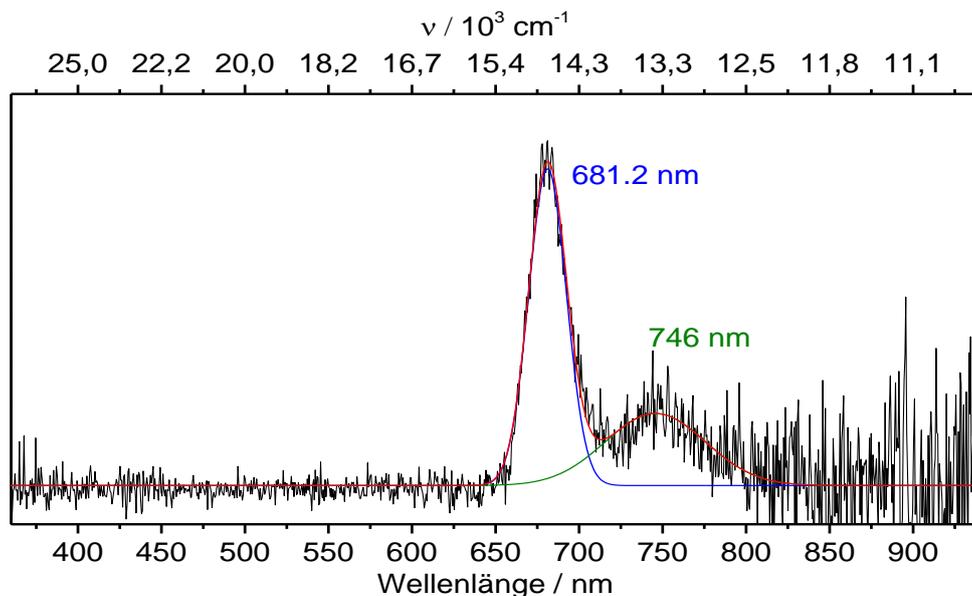


Abbildung 31: Gasphasen-Lumineszenzspektrum von [PdTMPyP]⁴⁺ (405 nm, 1529 W/cm², T = 83 K, intensitätskorrigiert).

6.2.3 Lumineszenz-Lebensdauer

In Abbildung 32 ist die Lumineszenz Lebensdauer von [PdTMPyP]⁴⁺ nach Anregung mit 405 nm abgebildet. Der Zerfall des angeregten Zustands kann mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst werden. Die gemessene Lebensdauer ist mit $\tau = 1.63 \pm 0.05$ ms vergleichsweise lang und deutet auf Phosphoreszenz hin. Das Fehlen einer schnellen Komponente deutet darauf hin, dass es keine Fluoreszenzemission ausgehend von [PdTMPyP]⁴⁺ gibt. Lebensdauermessungen in wässriger mit Argon gesättigter Lösung an [PdTMPyP]⁴⁺ ergeben ebenfalls einen monoexponentiellen Zerfall, wobei die Lebensdauer mit $\tau = 0.15$ ms eine Größenordnung kleiner ist.⁹⁰ Die hier gezeigte Messung ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Gasphasenmessung an [PdTPPS]⁴⁺, in der eine untere Grenze der Triplett-Lebensdauer mit 100 μ s angegeben wurde.⁸⁵

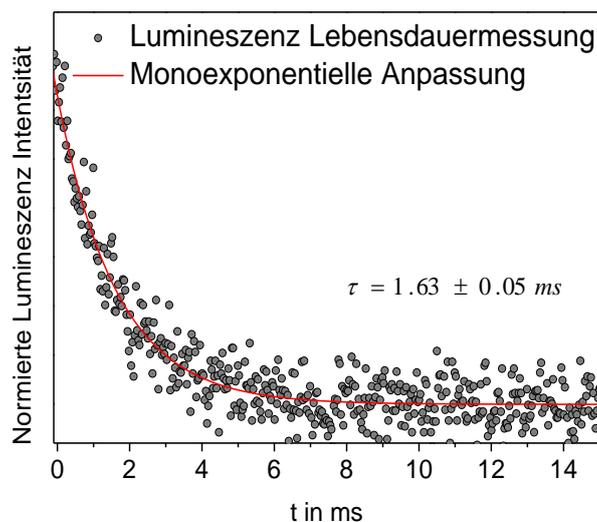


Abbildung 32: Lumineszenz-Lebensdauerermessung von $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$ in schwarz (405 nm, 1529 W/cm^2 , 83 K). Die rote Kurve entspricht der monoexponentiellen Anpassung an die experimentellen Daten.

6.3 Diskussion

Für Pd-Porphyrine wird in Lösung auch Fluoreszenz-Emission aus dem S_1 beobachtet, diese ist jedoch im Vergleich zur Phosphoreszenz typischerweise eine Größenordnung schwächer.^{78, 91} Im Lumineszenzspektrum in Abbildung 31 fehlen die Übergänge zwischen 550 und 650 nm, die in Lösung der Fluoreszenzemission zugeordnet werden.⁹¹ Porphyrine sind Moleküle, für die eine Verletzung von Kasha's Regel beobachtet wird. In Fluoreszenzmessungen in einer Mischung aus DCM/THF wird nach Anregung in die Soret-Bande Emission aus dem S_2 beobachtet, jedoch ist die relative Intensität der S_2 Emission im Vergleich zur Emission aus dem S_1 drei Größenordnungen geringer.⁹² Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, dass es auch in der Gasphase Fluoreszenz-Emission gibt, diese jedoch aufgrund der schwachen Lumineszenz-Intensität nicht nachgewiesen werden kann.

Die Lumineszenz-Lebensdauer ist mit 1.63 ms ebenfalls auf einer Zeitskala, die entweder einer Phosphoreszenz oder einer verzögerten Fluoreszenz entspricht. Verzögerte Fluoreszenz kann aufgrund des Lumineszenzspektrums ausgeschlossen werden. Die Emissionsbanden sind im Vergleich zu den charakteristischen Fluoreszenzübergängen in Pd-Porphyrinen um $\sim 120 \text{ nm}$ rotverschoben. Weiterhin kann die Lumineszenz durch Zuleitung einer Gasmischung, bestehend aus He (Reinheit: N 6.0) und 1 Vol.-% O_2 (Reinheit N 5.0), vollständig gelöscht werden (siehe auch Anhang 10.3). Dieses Verhalten ist typisch

für die Phosphoreszenz in Gegenwart von Sauerstoff. Sauerstoff ist ein effektiver Quencher von Triplett-Zuständen. $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$, das sich im T_1 -Zustand befindet, kehrt durch Stöße mit O_2 strahlungslos unter Bildung von $^1\text{O}_2$ in den S_0 zurück.

Die zwei Emissionsbanden im Lumineszenzspektrum entsprechen somit der Emission aus dem T_1 -Triplett-Zustand. Die Aufspaltung der Phosphoreszenz in zwei Emissionsbanden wird durch Übergänge in die verschiedenen Schwingungsniveaus des Grundzustands erklärt.⁷⁸ Der Peak bei 681.2 nm entspricht dem 0-0-Übergang aus dem T_1 -Zustand, während die Schulter bei 746 nm dem 0-1-Übergang zugeordnet werden kann.

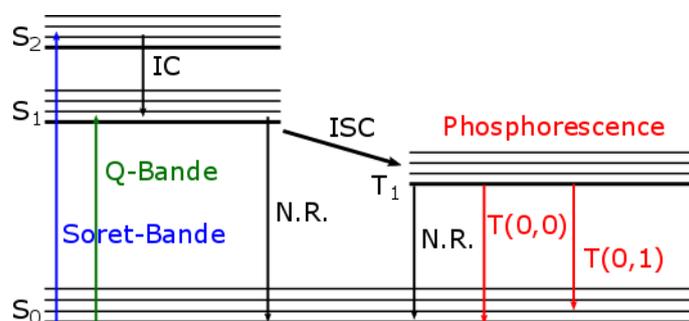


Abbildung 33: Jablonski-Diagramm für die photophysikalischen Prozesse im $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$ nach Anregung in die Soret-Bande (N.R. = strahlungsloser Übergang (non radiative)).

Abschließend kann festgehalten werden, dass im $[\text{PdTMPyP}]^{4+}$, nach Anregung aus dem S_0 in den S_2 Zustand, zuerst eine schnelle Relaxation in den S_1 stattfindet (IC) und es anschließend zu einer effizienten Besetzung des T_1 Zustandes kommt, mit darauf folgender Phosphoreszenz. Im Prinzip könnte auch ISC aus dem S_2 in den T_2 stattfinden mit anschließender IC in den T_1 . Es wurde jedoch in einem Zn-Porphyrin gezeigt, dass die IC aus dem S_2 in den S_1 im Vergleich zur ISC der dominierende Prozess ist. Diese Abschätzung beruht jedoch darauf, dass bis auf Phosphoreszenz keine weitere Emission beobachtet wird. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass ein geringer Anteil der angeregten Moleküle sich im S_1 befinden und keine ISC in den Triplett-Zustand eingehen. Stattdessen relaxieren die Moleküle möglicherweise über strahlungslose Deaktivierung mittels interner Konversion in den Grundzustand.

7 Lumineszenzspektroskopie an TOTA⁺ in der Gasphase

7.1 Motivation

Das Molekül 4,8,12-trioxa-4,8,12,12c-tetrahydro-dibenzo[cd,mn]-pyrenylium (TOTA⁺) ist ein planares und in Lösung stabiles geschlossenschaliges Carbeniumion (siehe Abbildung 34).⁹³⁻⁹⁴ Dabei ist das zentrale Kohlenstoffatom positiv geladen. Diese Verbindung wurde zuerst 1964 von J. C. Martin⁹⁵ synthetisiert und wurde für diese Arbeit von der Gruppe von Thomas Sörensen⁹⁶ zur Verfügung gestellt. TOTA⁺ kann als ein durch Sauerstoff verbrücktes Derivat der Triphenylmethan-Farbstoffe wie z.B. Fluorescein, Rhodamine 6G oder Kristallviolett angesehen werden. Diese Klasse von Farbstoffen haben eine besondere Bedeutung in den unterschiedlichsten Anwendungen wie z.B. in Farbstoff-Lasern, pH-Indikatoren oder Farbstoff in Farbbändern.⁹⁷

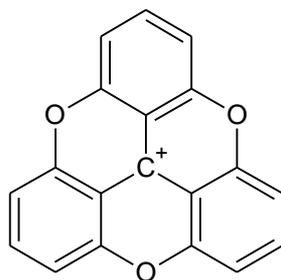


Abbildung 34: Molekülstruktur des Carbokations TOTA⁺.

Obwohl das zentrale Kohlenstoffatom in TOTA⁺ nur 6 Elektronen besitzt, ist es in Wasser bei neutralem pH-Wert, aufgrund der Phenylyringe gegenüber nukleophilen Angriffen, stabil.⁹³ Das ermöglicht eine Untersuchung der optischen Eigenschaften dieser Verbindung in der kationischen Form in kondensierter Phase. In wässriger Lösung zeigt diese Verbindung eine moderate Quanteneffizienz von 0.14 bei einer breiten Emission, die um 520 nm zentriert ist.⁹⁸ Bei 77 K wird für TOTA⁺ Phosphoreszenz Emission berichtet, wobei die Aufspaltung zwischen dem Triplett und Singulett-Zustand von $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ zu einer geringen Rotverschiebung des Phosphoreszenz-Maximums von 548 nm führt.⁹³ Im Gegensatz zu anderen Triphenylmethan-Farbstoffen mit hohen Absorptionskoeffizienten besitzen Triangulenium Farbstoffe eine relativ lange Fluoreszenzlebensdauer von 7.5 – 23.2 ns.⁹⁹

Aufgrund dieser Eigenschaften können diese Farbstoffe als Fluoreszenz-Marker in biologischen Systemen eingesetzt werden.¹⁰⁰⁻¹⁰¹

7.2 Ergebnisse

7.2.1 Massenspektrum

TOTA⁺ gesprüht aus DMSO liefert ein sehr intensives und über Stunden stabiles Ionensignal. Im Massenspektrum ist TOTA⁺ das intensivste Signal, lediglich ein DMSO Addukt konnte als weitere Spezies im Massenspektrum zugeordnet werden. Das bereits in Lösung als Kation vorliegende Molekül ist demnach stabil und geht keine Reaktionen ein, um die positive Ladung zu neutralisieren.

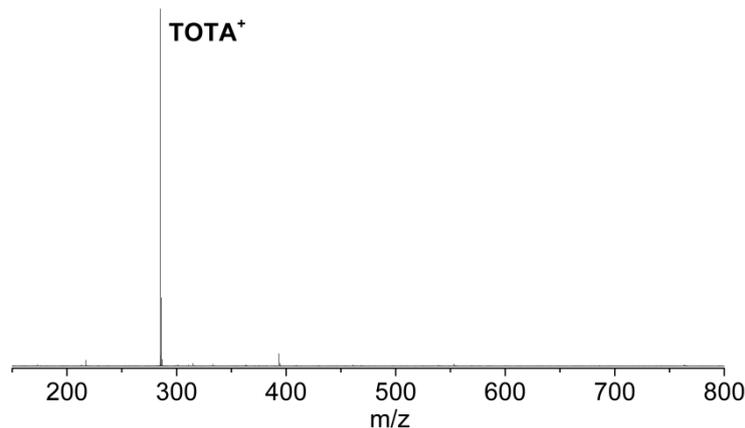


Abbildung 35: Massenspektrum im Kationenmodus einer 10⁻⁴ mol/L Lösung von TOTA⁺ gesprüht aus DMSO (Aufgezeichnet am SYNAPT).

7.2.2 Einfluss der Temperatur

7.2.2.1. Lumineszenz-Intensität

TOTA⁺ zeigt ein sehr ungewöhnliches Lumineszenz-Verhalten bei ansteigender Umgebungstemperatur. In Messungen in denen alle apparativen Parameter konstant gehalten wurden und nur die Temperatur der Falle verändert wurde, erhält man den

temperaturabhängigen Lumineszenz-Intensitätsverlauf wie in Abbildung 36 dargestellt ist. Im Temperaturbereich zwischen 80 und 190 K nimmt die Lumineszenz-Intensität zunächst noch mit steigender Temperatur ab. Ab 200 K nimmt die Lumineszenz-Intensität jedoch stark zu und erreicht bei Raumtemperatur eine Leuchtkraft, die um einen Faktor ~ 4.5 höher ist als bei 90 K. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, denn im Allgemeinen nimmt die Quantenausbeute und Lebensdauer mit steigender Temperatur jedoch ab.¹⁰²⁻¹⁰³ Bei höheren Temperaturen sind mehr Schwingungen und Rotationen in den Molekülen aktiv, wodurch strahlungslose Prozesse begünstigt werden.¹⁶ Für TOTA⁺ kann ein Anstieg der Lumineszenz-Intensität unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge immer beobachtet werden, wobei die absolute Lumineszenz-Intensität vom Absorptionsquerschnitt des Moleküls bei entsprechender Wellenlänge abhängt.

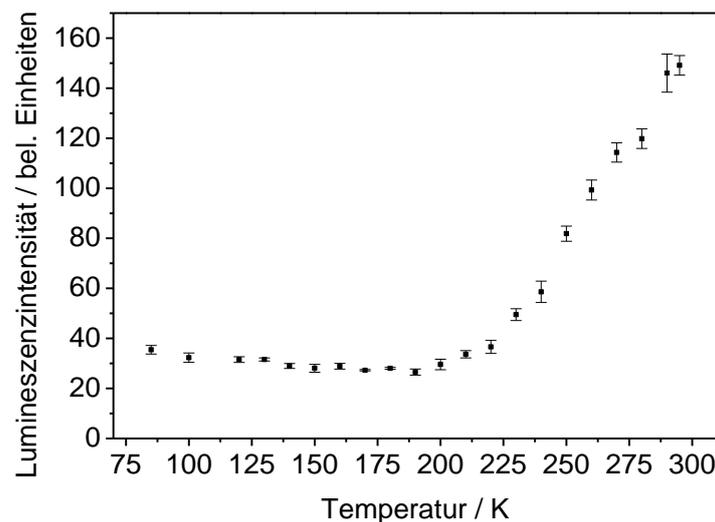


Abbildung 36: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz-Intensität von TOTA⁺. Ionenzahl, Laserleistung, Druck in der Paulfalle, q_z -Wert und Integrationszeit wurden konstant gehalten (445 nm, 1274 W/cm², über 5 Werte gemittelt).

7.2.2.2. Lumineszenzspektren

In Abbildung 37 ist das Lumineszenzspektrum von TOTA⁺ nach Anregung mit 488 nm / 1503 W/cm² abgebildet. Im Lumineszenzspektrum gibt es eine breite Emissionsbande zwischen 488 und 620 nm mit einem Emissionsmaximum um 502 nm. Die Flanke der Emission um 488 nm hat einen steilen Anstieg. Der Grund dafür ist, dass ein Teil des Lumineszenzspektrums durch den Langpassfilter, der ab 489 nm durchlässig ist, „abgeschnitten“ wird. Das bedeutet, dass mit 488 nm in den 0-0-Übergang angeregt wurde

und die Stokes Verschiebung sehr gering ist. Die breite Emissionsbande ist bei 83 K von mehreren schmalen Peaks überlagert, die einen Abstand von $\sim 150 \text{ cm}^{-1}$ besitzen. Bei den schmalen Peaks handelt es sich um vibronische Übergänge mit Schwingungsprogression. Mit steigender Falltemperatur werden diese Peaks breiter, so dass ab einer Temperatur von 243 K nur noch drei relativ breite Schwingungsbanden (502 nm, 520 nm und 531 nm) als Einhüllende zu erkennen sind.

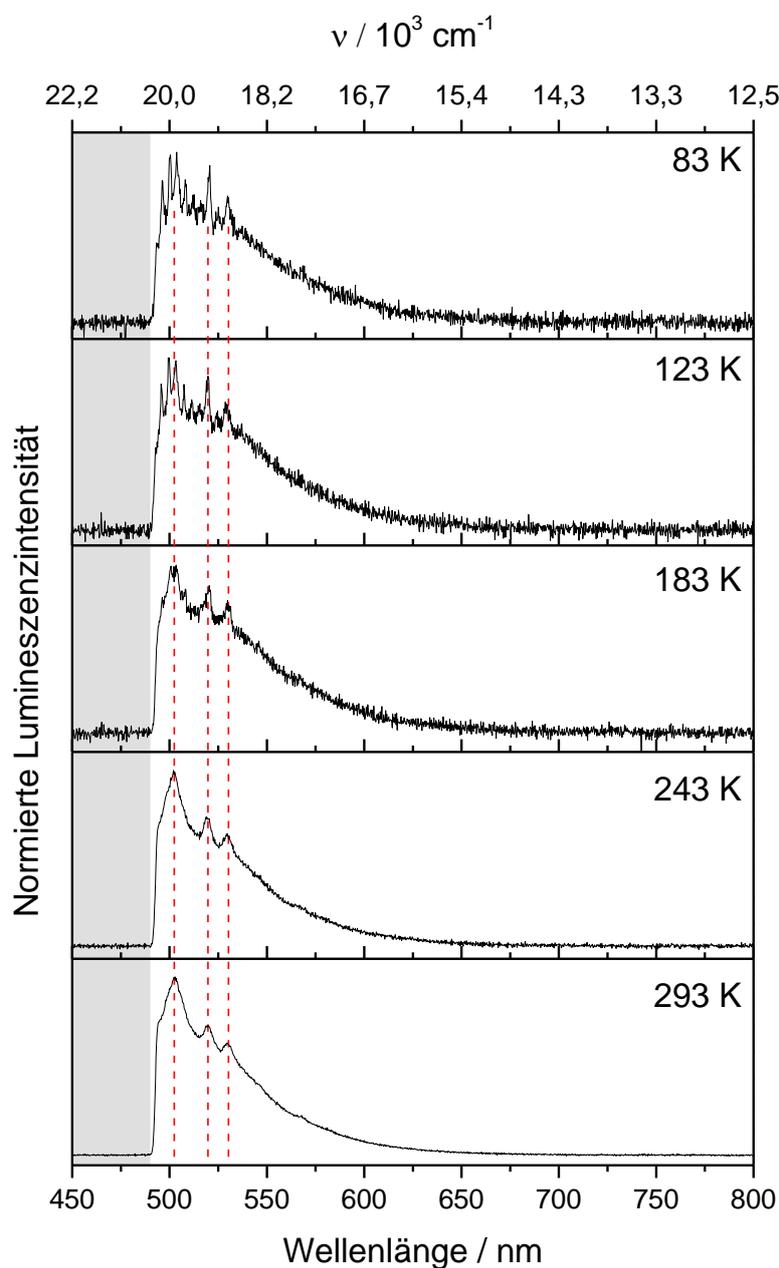


Abbildung 37: Gasphasen-Lumineszenzspektren von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Paulfalltemperatur (488 nm, 1503 W/cm², 300 l/mm). Der grau markierte Bereich entspricht dem Absorptionsfenster des Langpassfilters.

Aufgrund der steigenden Falltemperatur nimmt die Temperatur von TOTA⁺ zu, wodurch niederenergetische Schwingungsmoden aktiviert werden und es zu einer Verbreiterung der vibronischen Übergänge kommt.¹⁶ Dass die Lumineszenz-Intensität mit steigender Temperatur zunimmt, ist ebenfalls anhand des Signal-zu-Rauschen in den Lumineszenzspektren zu erkennen.

Um das vollständige Lumineszenzspektrum von TOTA⁺ zu erhalten wurde mit 476 nm eine kürzere Anregungswellenlänge gewählt. Dadurch war es möglich einen Langpassfilter der ab 476 nm alle längeren Wellenlängen transmittiert, zu verwenden. Das resultierende Lumineszenzspektrum nach Anregung mit 476 nm / 3440 W/cm² ist in Abbildung 39 abgebildet. Im Vergleich zur Messung nach Anregung mit 488 nm ist ein weiterer vibronischer Übergang bei 487 nm zu erkennen und die Emission erstreckt sich nun von 477 bis 620 nm. Aufgrund der intensiven Lumineszenz nach Anregung in den 0-0-Übergang und einem Emissionsmaximum von 487 nm ist die Stokes-Verschiebung von TOTA⁺ in der Gasphase vermutlich sehr gering. Dieser 0-0-Übergang zeigt bei 83 K eine kleine Aufspaltung im Lumineszenzspektrum die bei höheren Temperaturen nicht mehr zu erkennen ist. Im Lumineszenzspektrum sind bei 83 K weiterhin die vibronischen Übergänge aufgelöst, wobei die Übergänge im Vergleich zur Messung bei 488 nm Anregung und 83 K verbreitert sind. Die Breite der Peaks ist vergleichbar mit der Messung bei einer Anregung von 488 nm und 183 K Falltemperatur. Der Grund dafür ist, dass bei einer Anregung mit 488 nm in den 0-0-Übergang angeregt wurde, und somit kaum Exzessenergie im Molekül akkumuliert wurde, wodurch sich das Molekül nicht aufgeheizt hat. Bei der Messung mit 476 nm findet die Anregung in höher angeregte Schwingungsniveaus des S₁ statt. Durch die Absorption des Photons wird eine Exzessenergie in Höhe von 516 cm⁻¹ auf die Schwingungsfreiheitsgrade von TOTA⁺ übertragen. Diese Energie wird durch IC auf die niederenergetischen Schwingungsmoden umverteilt und kann anscheinend nicht schnell genug durch Stöße mit He abgeführt werden.

Wie am Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu erkennen ist, nimmt die Leuchtkraft von TOTA⁺ auch nach Anregung mit 476 nm mit steigender Temperatur zu. Bei höheren Temperaturen nimmt die Verbreiterung der Schwingungsbanden zu und es gibt wie erwartet eine Rotverschiebung der Emissionbanden. Im Lumineszenzspektrum ist eine zusätzliche Bande (~ 483 nm) neben dem 0-0-Übergang zu erkennen. Diese sogenannte „Hot Band“ kommt dadurch zustande, dass nach Anregung Schwingungsniveaus über dem Schwingungsgrundzustand des S₁ besetzt sind. Finden Übergänge aus diesen Niveaus in den Schwingungsgrundzustand des S₀ statt, sind diese Übergänge im Vergleich zum 0-0-Übergang blauverschoben. Mit zunehmender Falltemperatur steigt auch die Temperatur von TOTA⁺ an, wodurch die Besetzung der höheren Schwingungsniveaus des S₁ ebenfalls

zunimmt. Aus diesem Grund steigt die Lumineszenz-Intensität der „Hot Band“ mit der Temperatur an.

7.2.2.3. Vergleich Experiment mit Theorie

Aufgrund der hohen Symmetrie des Moleküls (D_{3h}), der überschaubaren Anzahl an Atomen und der interessanten Lumineszenz-Eigenschaften ist TOTA⁺ gut geeignet, um die experimentellen Daten mit Ab initio Rechnungen zu vergleichen. In Abbildung 38 sind die ersten fünf elektronischen Zustände von TOTA⁺ dargestellt wie sie aus den vorläufigen DFT-Rechnungen (B3LYP / def2-SVP) vorhergesagt werden.¹⁰⁴ Die Rechnungen sind noch nicht vollständig abgeschlossen, so dass noch keine abschließende Aussage über energetische Lage der Zustände getroffen werden kann. Jedoch kann bereits jetzt eine qualitative Aussage über die elektronischen Zustände getroffen werden. Der erste angeregte Zustand-Singulett (S_1) besitzt ein Doppelminium-Potential mit einem Sattelpunkt im Potentialzentrum. Das Potentialminimum des zweiten angeregten Singulett-Zustands (S_2) ist quasi isoenergetisch mit dem Sattelpunkt des S_1 . Das gleiche Verhalten gibt es für die beiden Triplett-Zustände T_1 und T_2 . An den beiden Minima des S_1 bzw. T_1 ist die Molekülsymmetrie auf C_{2v} erniedrigt.

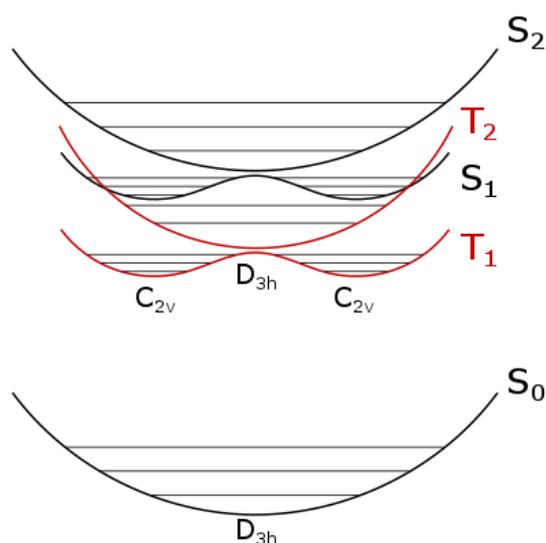


Abbildung 38: Schema der Potentialflächen der verschiedenen elektronischen Zustände in TOTA⁺ bei Betrachtung der Carbokation-Koordinate, die sich senkrecht zur C_3 -Achse befindet.¹⁰⁴

In Abbildung 39 sind die theoretisch vorhergesagten und experimentellen Lumineszenzspektren in Abhängigkeit von der Falltemperatur dargestellt. Das Lumineszenzspektrum wurde aus den Franck-Condon-Faktoren, der an der Lumineszenz beteiligten Schwingungsniveaus des angeregten S_1 und des Grundzustands S_0 , simuliert. Für die Wellenfunktion der einzelnen Schwingungen wurde die harmonische Näherung angenommen. Eine ausführliche Beschreibung zur Vorgehensweise der Berechnung der theoretischen Spektren ist in der Dissertation von Jiri Chmela zu finden.¹⁰⁵ Die berechneten Übergänge wurden durch eine Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite von 100 cm^{-1} verbreitert und das resultierende Lumineszenzspektrum entlang der x-Achse so verschoben, dass der experimentelle und theoretische 0-0-Übergang übereinstimmen.

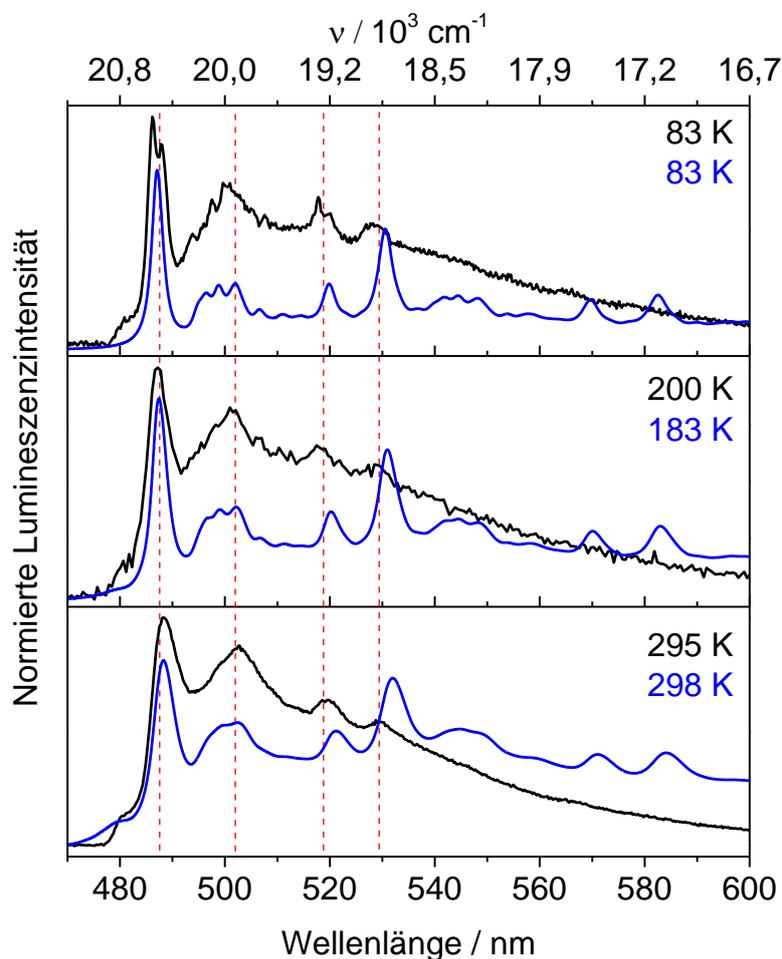


Abbildung 39: Gasphasen-Lumineszenzspektren von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Paulfalltemperatur (476 nm, 3440 W/cm², 300 l/mm). Die blaue Kurve entspricht dem theoretisch berechneten Franck-Condon-Spektrum (B3LYP / def2-SVP).

Es gibt im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Position, sowie die relativen Intensitäten der vibronischen Übergänge werden korrekt vorhergesagt. Der Temperaturverlauf der Lumineszenzspektren wird in den Franck-Condon Spektren ebenfalls korrekt beschrieben, wobei ab 183 K auch eine „Hot Band“ bei 480 nm auftaucht. Allerdings folgen in den theoretischen Spektren zwischen 540 und 600 nm drei weitere Schwingungsbanden, die im Experiment nicht beobachtet werden. Möglicherweise sind diese Übergänge ebenfalls im Experiment vorhanden und besitzen so geringe Intensitäten, dass sie nicht mehr beobachtet werden können. In den experimentellen Spektren gibt es eine breite Emissionsbande (480 - 600 nm), die in den theoretischen Spektren zwar ebenfalls vorhanden ist, jedoch wird die relative Intensität unterschätzt. Bei einer Temperatur von 298 K wird hingegen die Emissionsintensität ab 530 nm überschätzt. Weiterhin wird der Bereich des 0-0-Übergangs in den Franck-Condon-Spektren nicht korrekt beschrieben. Im Experiment ist dieser Übergang bei 83 K aufgespalten und geht bei höheren Temperaturen in einen Übergang über, wohingegen in den Rechnungen dieser Übergang keine Aufspaltung zeigt. Die theoretischen Spektren wurden nur für eines der beiden Minima des S_1 berechnet. Eine mögliche Ursache für die Abweichung könnte sein, dass die beiden Minima nicht symmetrisch sind und eines davon etwas niedriger in der Energie liegt, und es somit zur Aufspaltung des 0-0-Übergangs kommt.

7.2.2.4. Einfluss der Anregungswellenlänge

In Abbildung 40 ist das Lumineszenzspektrum von TOTA⁺ bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen gemessen (83 K) abgebildet. Die Lumineszenzspektren von TOTA⁺ ändern sich in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. Bei kurzweiliger Anregung werden die Schwingungsübergänge breiter und die relative Intensität des 0-0 Übergangs nimmt in der Reihe 476 nm, 458 nm und 405 nm ab. Bei einer Anregung mit 476 nm ist der 0-0-Übergang aufgespalten. Erfolgt die Anregung bei kürzeren Wellenlängen, verschwindet die Aufspaltung des 0-0-Übergangs und es gibt eine Rotverschiebung dieses Übergangs. Eine mögliche Erklärung für die Änderungen der Lumineszenzspektren könnte die höhere Photonenenergie bei den kürzeren Anregungswellenlängen sein. Dadurch erfolgt die Absorption in höher angeregte Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands. Anschließend erfolgt eine Umverteilung der Exzess-Energie auf die niederenergetischen Schwingungsniveaus aus denen dann die Emission erfolgt.

In einer alternativen Erklärung wird durch die höhere Anregungsenergie der S_2 -Zustand besetzt. Anschließend findet Emission parallel aus dem S_1 und S_2 statt.

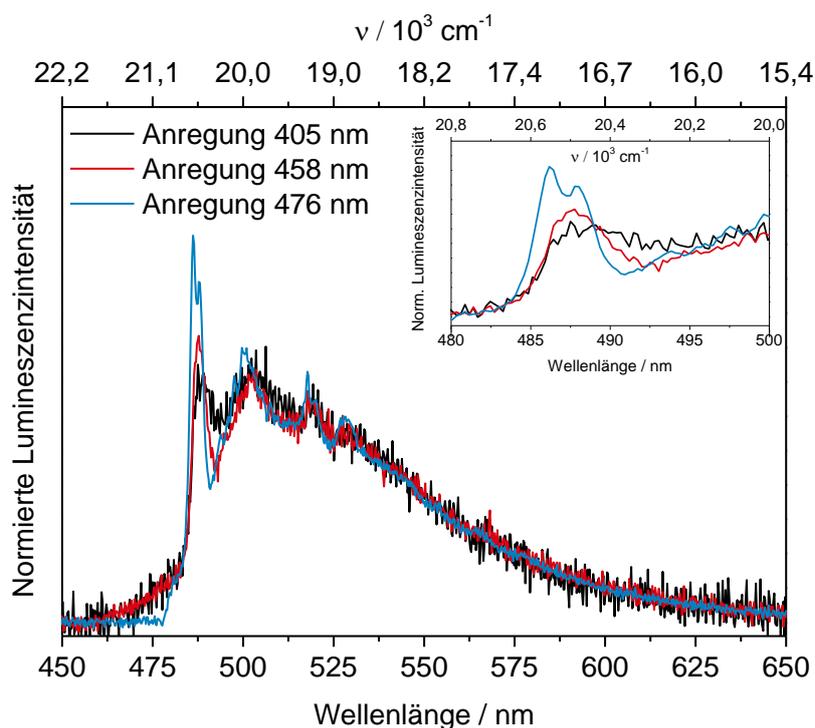


Abbildung 40: Gasphasen-Lumineszenzspektren von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge (83 K, 300 l/mm). 405 nm / 1529 W/cm² (schwarze Kurve), 458 nm / 2547 W/cm² (rote Kurve), 476 nm / 3210 W/cm² (blau Kurve). Die Lumineszenzspektren sind flächennormiert. Im kleinen Fenster rechts oben ist der Bereich des 0-0-Übergangs vergrößert dargestellt.

7.2.2.5. Lumineszenz-Lebensdauer

In Abbildung 41 sind die Lebensdauermessungen bei einer Anregung mit 445 nm (links) bzw. 405 nm (rechts) von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Falltemperatur abgebildet (T = 83 - 150 K). In Abbildung 42 sind die Lebensdauermessungen von TOTA⁺ bei einer Anregung mit 445 nm (links) bzw. 405 nm (rechts) im Temperaturbereich von 250 bis 295 K abgebildet. Im Temperaturbereich von 83 bis 150 K setzt sich die Abklingkurve der Lebensdauer aus zwei Komponenten zusammen, wobei es eine schnelle Komponente gibt, die sich auf der Nanosekunden-Zeitskala befindet und eine langsame Komponente, die sich auf der Mikrosekunden-Zeitskala befindet. Die experimentellen Daten wurden zunächst mit einer Summe aus zwei exponentiellen Funktionen angepasst:

$$I(t) = A \cdot \exp\left(t - t_0/\tau_1\right) + (1 - A) \cdot \exp\left(t - t_0/\tau_2\right)$$

Für eine feste Anregungswellenlänge sind die Lebensdauern beider Komponenten im Temperaturbereich von 83 bis 150 K im Rahmen der Messunsicherheit der Zeitkonstanten (ca. $\pm 10\%$) unabhängig von der Falltemperatur (siehe Tabelle 3). Die Anregung bei 405 nm führt zu einer Reduktion der Lebensdauern.

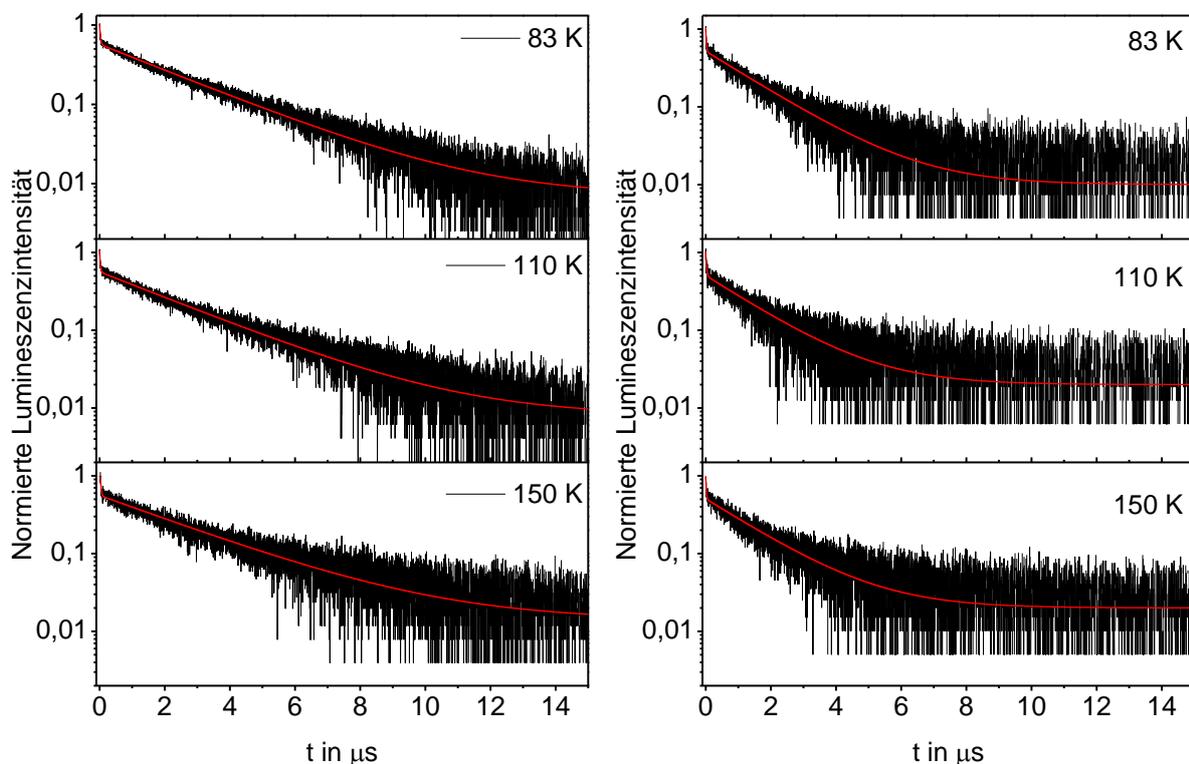


Abbildung 41: Links - Lumineszenz-Lebensdauer von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Falltemperatur (445 nm, 1274 W/cm², T = 83 – 150 K, Zeitauflösung 2 ns). Rechts - Lumineszenz-Lebensdauer von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Falltemperatur (405 nm, 1529 W/cm², T = 83 – 150 K, Zeitauflösung 2 ns).

Eine Erhöhung der Falltemperatur auf T > 200 K führt dazu, dass eine neue Komponente hinzukommt. Die Lebensdauer der langsamen Komponente von TOTA⁺ nimmt dabei um drei Größenordnungen zu und befindet sich nun auf der Millisekunden-Zeitskala. In den Lebensdauerermessungen können weiterhin zwei unterschiedlich schnelle Komponenten beobachtet werden, wobei die schnellere Komponente sich bei diesen Temperaturen nun auf der Mikrosekunden-Zeitskala befindet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass

die sehr schnelle Komponente (ns-Zeitskala) weiterhin vorhanden ist, diese aber nicht beobachtet werden kann, weil die Lebensdauer mit ~ 30 ns deutlich kürzer ist als die gewählte Zeitauflösung (1024 ns) in diesen Messungen.³

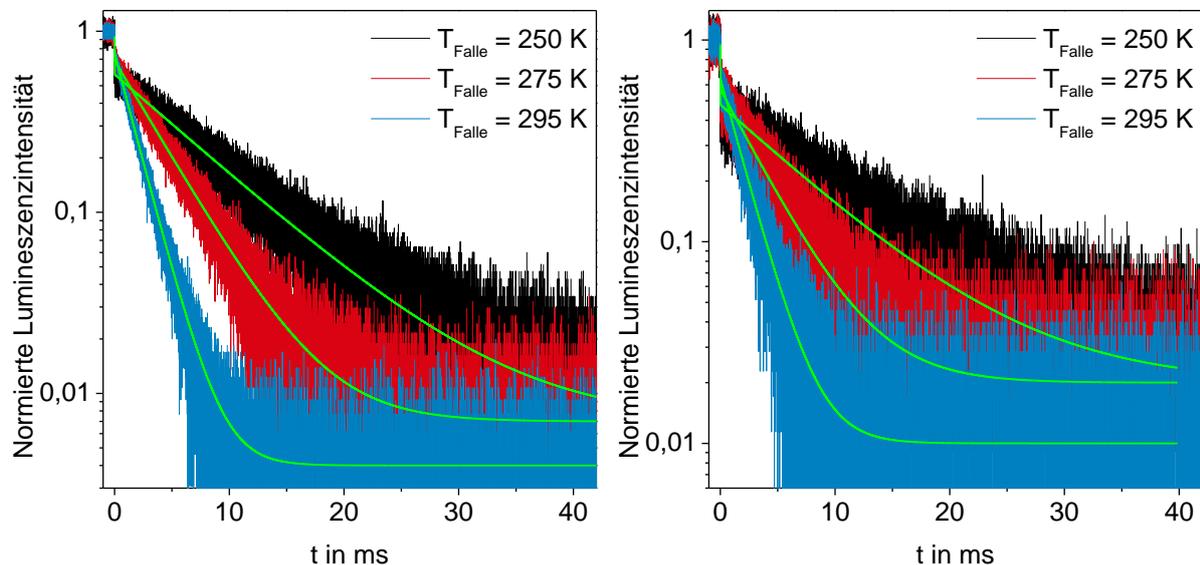


Abbildung 42: Links - Lumineszenz-Lebensdauer von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Falltemperatur (445 nm, 1274 W/cm², T = 250 – 295 K, Zeitauflösung 1024 ns). Rechts - Lumineszenz-Lebensdauer von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Falltemperatur (405 nm, 1529 W/cm², T = 250 – 295 K, Zeitauflösung 1024 ns).

Im Gegensatz zu den Lebensdauerermessungen bei Temperaturen unterhalb von 200 K, kann in den Lebensdauerermessungen bei Temperaturen oberhalb von 200 K beobachtet werden, dass die Lebensdauern eine eindeutige Temperaturabhängigkeit besitzen. Die Millisekunden-Komponente nimmt bei einer Anregung mit 445 nm von 7.78 ms (250 K) zu 1.79 ms (295 K) ab (siehe Abbildung 42). Die Lebensdauer der Mikrosekunden-Komponente zeigt im Rahmen der hier gewählten zeitlichen Auflösung keine Temperaturabhängigkeit. Die angegebenen Lebensdauern der Mikrosekunden-Komponente in Tabelle 4 können aufgrund der geringen Zeitauflösung als oberer Grenzwert angesehen werden.

Bei Anregung mit 405 nm wird qualitativ das gleiche Verhalten beobachtet, jedoch sind die Lebensdauern der Mikrosekunden-Komponente bei Temperaturen unterhalb von 200 K kürzer als bei der 445 nm Messung. Bei Temperaturen oberhalb von 200 K folgt die Lebensdauer der Millisekunden-Komponente dem gleichem Trend, ist jedoch immer etwas länger als in der Messung bei 445 nm Anregung.

³ Diese geringe Zeitauflösung war notwendig, um zu gewährleisten, dass die ms-Komponente vollständig vor dem Beginn des nächsten Zyklus abgeklungen ist.

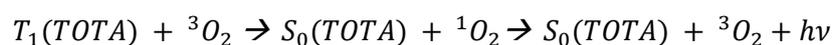
Tabelle 3: Zusammenfassung der Lebensdauern (τ) und Amplituden (A_i) in TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Falltemperatur und Anregungswellenlänge. Die Lebensdauern wurden durch Anpassung einer biexponentiellen Funktion extrahiert. Der Fehler für die Zeitkonstanten beträgt aus Mittelung über mehrere Messungen ca. $\pm 10\%$.

T / K	Anregungswellenlänge 445 nm						Anregungswellenlänge 405 nm					
	τ_1/ns	A_1	$\tau_2/\mu s$	A_2	τ_3/ms	A_3	τ_1/ns	A_1	$\tau_2/\mu s$	A_2	τ_3/ms	A_3
83	25	0.43	2.62	0.57	- ^{b)}	-	19	0.49	1.65	0.51	- ^{b)}	-
110	22	0.44	2.59	0.54	- ^{b)}	-	24	0.51	1.59	0.49	- ^{b)}	-
150	22	0.46	2.80	0.54	- ^{b)}	-	17	0.51	1.61	0.49	- ^{b)}	-
250	- ^{a)}	-	< 3	0.43	7.78	0.57	- ^{a)}	-	< 3	0.54	8.27	0.46
275	- ^{a)}	-	< 3	0.32	4.00	0.68	- ^{a)}	-	< 3	0.45	4.03	0.55
295	- ^{a)}	-	< 3	0.25	1.79	0.75	- ^{a)}	-	< 4	0.37	2.04	0.63

^{a)} Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die ns-Komponente weiterhin vorhanden ist. Sie kann aufgrund der niedrig gewählten Zeitauflösung der Zählerkarte (1024 ns) nicht mehr aufgelöst werden. ^{b)} keine Komponente auf der ms-Zeitskala vorhanden.

7.2.3 Sauerstoffeinfluss auf die Lumineszenz-Eigenschaften

Die langen Lebensdauern der angeregten Zustände von Mikrosekunden bis zu einigen Millisekunden deuten darauf hin, dass nach der elektronischen Anregung von TOTA⁺ ein Triplett-Zustand bei den Relaxationsprozessen beteiligt ist. Die Triplett-Zustände der Luminophore können durch Kollisionen mit O₂ nach folgendem Mechanismus ausgelöscht werden:¹



Aus diesem Grund wurden die Lebensdauermessungen, sowie die Lumineszenzspektren erneut in Gegenwart von 1 Vol.% Sauerstoff durchgeführt. In Abbildung 43 ist links die Lebensdauermessung bei 110 K mit und ohne Sauerstoff als Stoßpartner abgebildet. In

Gegenwart von Sauerstoff kann die Lebensdauer jetzt nur noch mit einer kurzlebigen Komponente auf der ns-Zeitskala angepasst werden. Die langlebige Komponente (μs -Zeitskala) wird nahezu vollständig gelöscht. Es bleibt ein geringer Teil der langlebigen Komponente bei den kurzen Zeiten übrig. Dies entspricht dem Anteil der schnell genug luminesziert noch bevor es durch einen Stoß mit Sauerstoff ausgelöscht werden kann.

Aus den Lebensdaueremessungen in Gegenwart von Sauerstoff kann gefolgert werden, dass ein Triplett-Zustand bei tiefen Temperaturen an der Lumineszenz beteiligt ist. Bei Raumtemperatur kann ein ganz anderes Verhalten beobachtet werden. Obwohl die Lebensdauer noch länger ist als bei 110 K und sich nun auf der Millisekunden Zeitskala befindet, hat das Einleiten von Sauerstoff in die Falle nahezu keinen Einfluss auf die kurzlebige, sowie langlebige Komponente der Lebensdauer (siehe Abbildung 43).

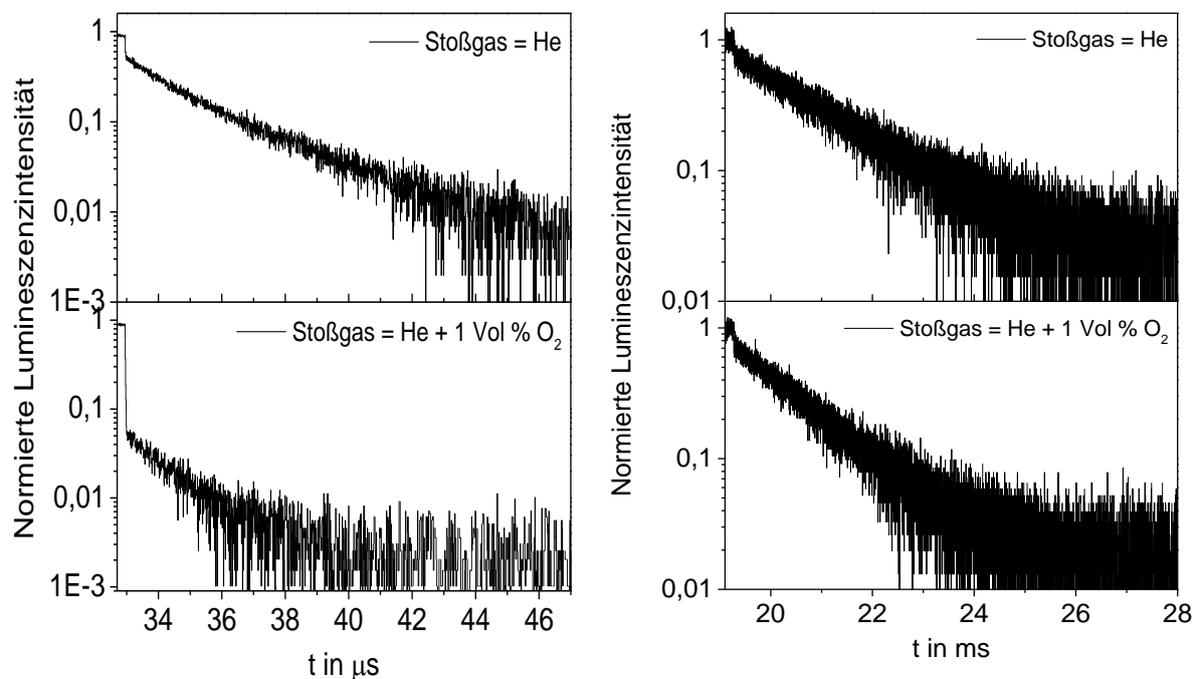


Abbildung 43: Lumineszenz-Lebensdauer von TOTA^+ . In Schwarz He als Stoßgas und in Rot Mischung aus He mit 1 Vol.% O_2 als Stoßgas. *Links* – bei 110 K Falltemperatur wird die lange Komponente der Lebensdauer durch Sauerstoff gequencht. (445 nm, 1274 W/cm², Zeitauflösung, 8 ns). *Rechts* - bei 295 K Falltemperatur wird die lange Komponente der Lebensdauer von Sauerstoff nicht beeinflusst (445 nm, 1274 W/cm², Zeitauflösung 1024 ns).

Es sind auch in Gegenwart von O_2 beide Komponenten zu erkennen und auch die Amplitude der langlebigen Komponente nimmt nur geringfügig ab. Das bedeutet, dass entweder bei Raumtemperatur kein Triplett-Zustand an der Lumineszenz beteiligt ist, oder dass zwar ein Triplett-Zustand besetzt wird, jedoch kein effizienter Löschvorgang mehr abläuft.

Dieses ungewöhnliche Verhalten in Gegenwart von Sauerstoff spiegelt sich auch in der temperaturabhängigen Leuchtkraftmessung wider (siehe Abbildung 44). Die Leuchtkraftmessung wurde unter gleichen Bedingungen wie in der Messung mit He (siehe Abbildung 36) erneut durchgeführt, nur wurde in diesem Fall O₂ während der Messung in die Falle geleitet. Die Messung, in der nur He in der Falle als Stoßgas vorliegt und die Messung mit O₂ haben qualitativ den gleichen Verlauf. Von 100 bis ~ 200 K nimmt die Leuchtkraft zunächst ab und steigt ab diesem Punkt linear an. Es gibt jedoch quantitative Unterschiede zwischen beiden Messungen. Die Leuchtkraft von TOTA⁺ ist bei 100 K in Gegenwart von Sauerstoff ca. 80 % höher. Der Grund für die höhere Leuchtkraft liegt darin, dass ein langlebiger Zustand gequenchet wird, wodurch TOTA⁺ in den S₀ zurückkehrt und erneut ein Photon absorbieren kann. In Gegenwart von O₂ gibt es weiterhin die kurzlebige Emission von TOTA⁺, da Sauerstoff keinen Einfluss auf die Fluoreszenz-Emission hat. In der Summe nimmt die mittlere Lebensdauer von TOTA⁺ deutlich ab, wodurch TOTA⁺ mehr Zyklen (bestehend aus Absorption und Fluoreszenz) pro Sekunde durchlaufen kann. Die Leuchtkraft von TOTA⁺ ist in Gegenwart von Sauerstoff bis ~ 220 K durchgehend höher, wobei die Differenz zu höheren Temperaturen abnimmt. Das bedeutet, dass bis 220 K ein Triplett-Zustand in der Lumineszenz-Dynamik eine Rolle spielt. Bei Temperaturen über 220 K nimmt die Leuchtkraft in der Messung mit Sauerstoff zwar ebenfalls zu, jedoch ist sie im Temperaturintervall 220 – 295 K durchgehend niedriger, als die der reinen Helium-Messungen.

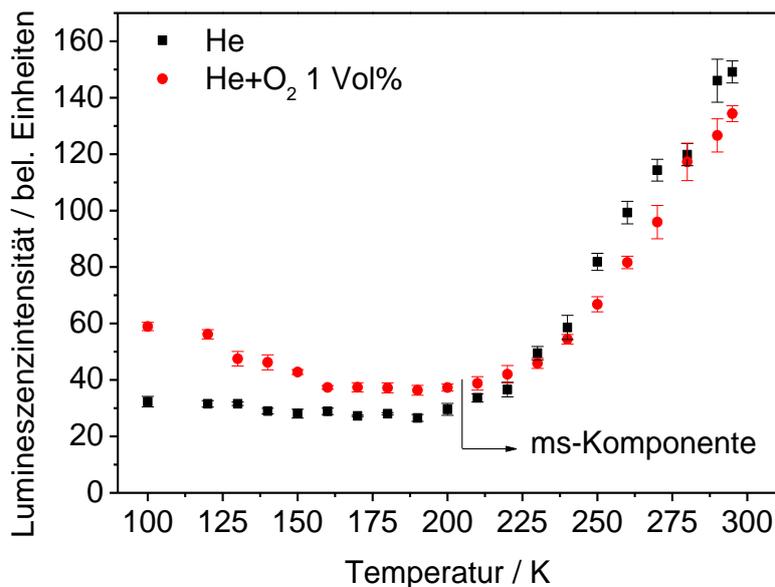


Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz-Intensität. Ionenzahl, Laserleistung, Druck, qz und Integrationszeit wurde konstant gehalten (445 nm, 1274 W/cm², über 5 Werte gemittelt).

Die langlebige Komponente in den Lebensdauermessungen und die Lösch-Experimente deuten darauf hin, dass ein Triplett-Zustand bei der Rückkehr in den Grundzustand beteiligt ist. In den Lumineszenzspektren in Abbildung 39 ist bis auf die Fluoreszenzbande keine weitere Emission, die der möglichen Phosphoreszenz zugeordnet werden kann, zu erkennen. Aus Messungen in Lösung ist für TOTA⁺ bereits bekannt, dass die Energiedifferenz zwischen S₁ und T₁ mit ~ 2000 cm⁻¹ sehr klein ist und das Emissionsmaximum der Phosphoreszenz im Vergleich zum Fluoreszenzmaximum eine Rotverschiebung von ca. 30 nm aufzeigt.⁹³ Um zu überprüfen, ob in den Fluoreszenzspektren ein geringer Anteil der Phosphoreszenz vorhanden ist, wurde erneut ein Lumineszenzspektrum in Gegenwart von Sauerstoff bei 123 K und 200 K aufgezeichnet (siehe Abbildung 45 und Abbildung 46).

Der Einfluss des Stoßgases auf das Lumineszenzspektrum wurde zunächst bei Raumtemperatur untersucht. In Abbildung 45 ist das resultierende Lumineszenzspektrum dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass der Sauerstoff bei Raumtemperatur keinen Einfluss auf Lumineszenzspektrum hat. Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit der Lebensdauermessung, in der es bei hohen Temperaturen auch keinen Einfluss des Sauerstoffs auf die Lebensdauer gibt.

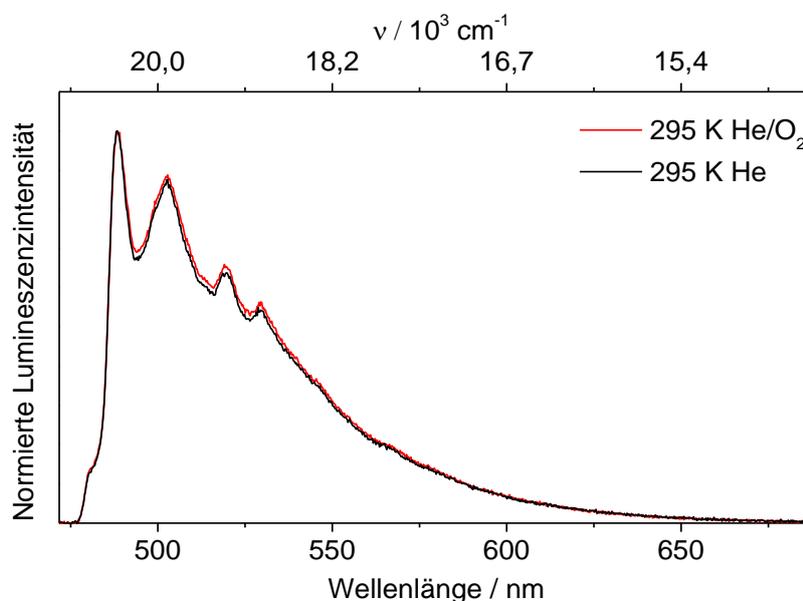


Abbildung 45: Gasphasen-Lumineszenzspektren von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Stoßgasmischung (476 nm, 4713 W/cm², 295 K, 300 l/mm). Helium (schwarze Kurve), Helium mit 1 Vol.% O₂ (rote Kurve). Die Lumineszenzspektren sind auf das Emissionsmaximum normiert.

Im Lumineszenzspektrum bei 123 K sind in Gegenwart von Sauerstoff weiterhin die gleichen vibronischen Übergänge zu erkennen. Im Vergleich zur reinen Helium-Messung sind die relativen Intensitäten der Banden zwischen 500 und 600 nm im Vergleich zum 0-0-Übergang geringer. Diese Differenz in den Intensitäten könnte möglicherweise der Phosphoreszenz entsprechen. Es ist jedoch auch möglich, dass die Unterschiede im Lumineszenzspektrum auf Temperatureffekte zurückgeführt werden können. In Abbildung 47 sind erneut die Lumineszenzspektren abgebildet, allerdings sind die Spektren in diesem Fall auf das Integral normiert. Nach dieser Normierung ist zu erkennen, dass der 0-0-Übergang in der Sauerstoff-Messung intensiver ist als in der Messung mit Helium, gleichzeitig besitzt die Hot-Band eine geringere Intensität. Dieses Verhalten könnte damit erklärt werden, dass die interne Temperatur von TOTA⁺ in der Sauerstoff-Messung geringer ist. He und N₂ können durch Stöße nur Schwingungsenergie von TOTA⁺ abführen, während O₂ in der Lage ist zusätzlich durch Löschung eines Triplett-Zustands elektronische Energie des angeregten Zustands abzuführen.

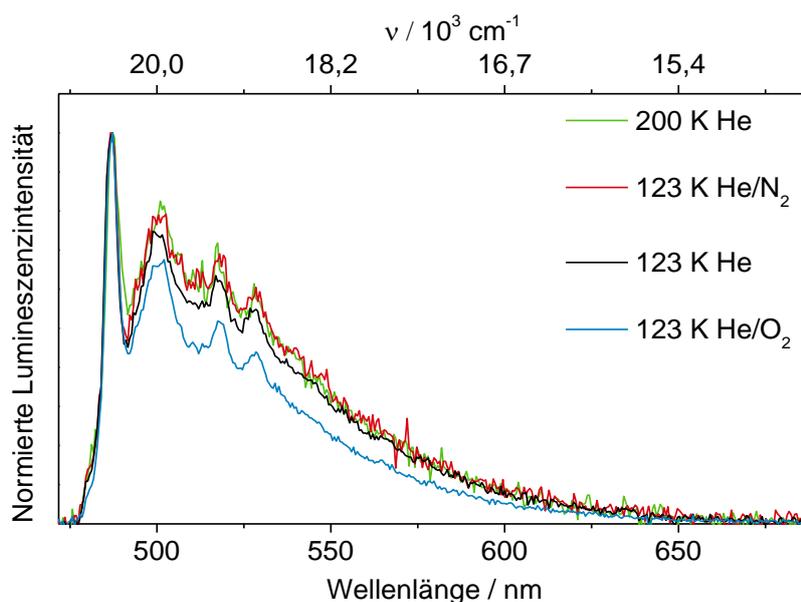


Abbildung 46: Gasphasen-Lumineszenzspektren von TOTA⁺ in Abhängigkeit von der Stoßgasmischung (476 nm, 4713 W/cm², 123 K, 300 l/mm). Helium (schwarze Kurve), Helium mit 1 Vol.% O₂ (blaue Kurve), Helium mit 1 Vol.% N₂ (rote Kurve). Die Messung bei 200 K mit reinem He dient dem Vergleich (grüne Kurve). Die Lumineszenzspektren sind auf das Emissionsmaximum normiert.

Aufgrund der größeren Masse und der zusätzlichen Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade in O₂ ist es möglich, dass die Kühlung der Ionen durch Stöße sich im Vergleich zur Helium-Messung unterscheidet. Zum Vergleich wurde die Messung

unter identischen Bedingungen wiederholt, wobei der Sauerstoff durch Stickstoff ersetzt wurde. N_2 ist nicht in der Lage Triplett-Zustände zu löschen, besitzt jedoch eine ähnliche Masse wie O_2 , wodurch es möglich ist Effekte, die nur auf die Masse des Stoßgases zurückzuführen sind, zu bestimmen. Das Lumineszenzspektrum in Gegenwart von N_2 zeigt im Gegensatz zur Messung mit O_2 und He eine höhere relative Intensität in den Übergängen zwischen 500 und 600 nm. Der Grund dafür liegt darin, dass die interne Temperatur von $TOTA^+$ durch Stöße mit N_2 ansteigt, dass eine Rotverschiebung der Emission zur Folge hat. Dass die Rotverschiebung eine Folge der höheren Temperatur ist, kann durch die Helium-Messung bei 200 K belegt werden. Die Lumineszenzspektren dieser Messungen sind nahezu identisch.

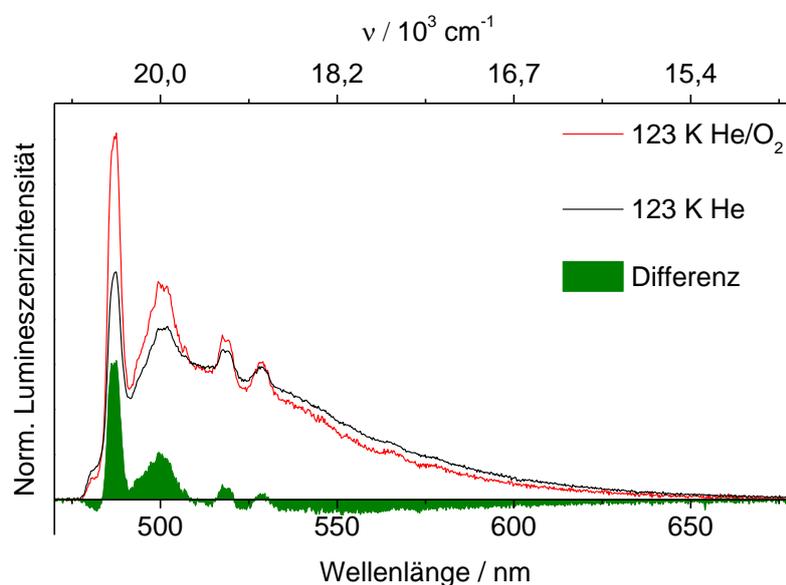


Abbildung 47: Gasphasen-Lumineszenzspektren von $TOTA^+$ in Abhängigkeit von der Stoßgasmischung (476 nm, 4713 W/cm², 123 K, 300 l/mm). Helium (schwarze Kurve), Helium mit 1 Vol.% O_2 (rote Kurve). Differenz beider Spektren (grüne Kurve). Die Lumineszenzspektren sind auf das Flächenintegral normiert.

7.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Gasphasen Experimente offenbaren viele ungewöhnliche optische Eigenschaften von $TOTA^+$. Bei höheren Temperaturen nimmt sowohl die Lumineszenzintensität als auch die Lebensdauer zu. DFT-Rechnungen sagen voraus, dass bis zu vier elektronische Zustände an der Emission beteiligt sein können, die eine Interpretation erschweren, und es somit

notwendig ist dieses System in der Gasphase zu untersuchen. In der Gasphase ist die Anzahl an Faktoren (wie Exiplex-Formation oder Lösemiteleinflüsse), die die Eigenschaften beeinflussen können reduziert, und erleichtern somit die Interpretation der ablaufenden Prozesse.

Die Tatsache, dass die Lumineszenzintensität oberhalb von 200 K einen so starken Anstieg zeigt, könnte damit erklärt werden, dass zwar die Quanteneffizienz aufgrund von strahlungslosen Prozessen abnimmt, jedoch der Absorptionsquerschnitt bei höheren Temperaturen zunimmt und den anderen Prozess überwiegt. In der Literatur wird der Anstieg der Fluoreszenzintensität mit der Temperatur in Magnesium Fluorogermanat ebenfalls mit dem Anstieg des Absorptionsquerschnitts erklärt.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ Dabei werden bei höheren Temperaturen angeregte Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand besetzt, die dann einen größeren Absorptionsquerschnitt besitzen. Die Lumineszenz-Intensität steigt mit der Temperatur an, durchläuft ein Maximum und nimmt wieder ab, da die strahlungslosen Prozesse beginnen zu überwiegen.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ Betrachtet man erneut die Potentialkurven der elektronischen Zustände in Abbildung 48, ist zu erkennen, dass der vertikale Übergang aus dem Minimum des S_0 -Zustandes entweder im S_2 oder in einem Sattelpunkt in S_1 endet. Bei einer höheren Temperatur sind laut der Boltzmann-Verteilung angeregte Schwingungszustände des S_0 besetzt und diese Schwingungsniveaus haben nach dem Korrespondenzprinzip, im Gegensatz zum Grundzustand, eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Rande des Potentials. Dadurch haben die Schwingungswellenfunktionen ein größeres Überlappintegral mit den Schwingungswellenfunktionen der Doppelminima des S_1 . Dass die Lumineszenz-Intensität erst ab 200 K ansteigt spricht ebenfalls dafür, dass erst bei dieser Temperatur die nötige Energie zur Verfügung steht, um höher angeregte Schwingungsniveaus zu besetzen. Es sollte jedoch beachtet werden, dass hier nur die relativen Intensitäten gemessen wurden. Das kann bedeuten, dass trotz steigender Leuchtkraft die Quanteneffizienz wie erwartet mit steigender Temperatur abnimmt.

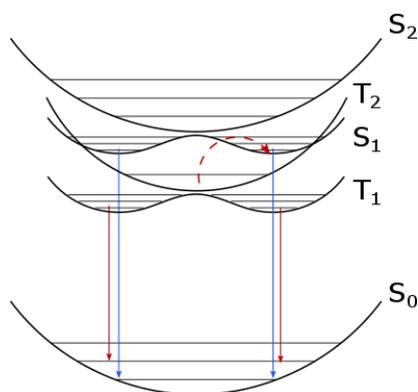


Abbildung 48: Mögliche Relaxationsprozesse nach elektronischer Anregung in TOTA⁺.

Die Lumineszenzspektren in der Gasphase sind im Vergleich zu Messungen in kondensierter Phase strukturierter, wobei auch bei Raumtemperatur die Schwingungsübergänge aufgelöst werden können. Die beste Auflösung der vibronischen Übergänge wird bei einer Anregung in den 0-0-Übergang (488 nm) erreicht. Das deutet darauf hin, dass bei höheren Anregungsenergien entweder weitere elektronische Zustände besetzt werden oder das Molekül sich aufgrund der Exzessenergie aufheizt. Im Vergleich zur kondensierten Phase ist das Emissionsmaximum (520 nm) um 32 nm blauverschoben.⁹³ Bislang wurden in kondensierter Phase keine temperaturabhängigen Messungen an TOTA⁺ durchgeführt, so dass kein Vergleich mit den hier gezeigten temperaturabhängigen Lumineszenzspektren möglich ist. In Lösung konnte jedoch bei 77 K ein Phosphoreszenz-Spektrum aufgezeichnet werden. Das Maximum der Phosphoreszenz wurde mit 548 nm bestimmt.

In den Gasphasen Messungen gibt es allerdings in den Lumineszenzspektren keinen eindeutigen Hinweis auf Phosphoreszenz Emission. Es ist jedoch möglich, dass es bei tiefen Temperaturen ($T < 200$ K) einen geringen Beitrag der Phosphoreszenz um 550 nm gibt (siehe Abbildung 47). Die lange Lebensdauer von 1.7 – 2.8 μ s, sowie die Tatsache, dass die langlebige Komponente durch Zugabe von Sauerstoff gelöscht werden kann, deuten ebenfalls darauf hin, dass es neben der Fluoreszenz noch Phosphoreszenz stattfindet. In kondensierter Phase konnte eine Triplett-Lebensdauer von 3.5 μ s bestimmt werden, was eine gute Übereinstimmung zu den hier gezeigten Werten ist. Die kurzlebige Komponente, die zwischen ~ 17 und 25 ns beträgt und der Fluoreszenz ($S_1 \rightarrow S_0$) zugeordnet werden kann, wird auch in Lösung mit einer ähnlichen Lebensdauer von 13.8 ns berichtet.⁹⁹

Obwohl bei Temperaturen über 200 K eine weitere sehr langlebige Komponente mit einer Lebensdauer von ~ 10 ms hinzukommt, gibt es bei Raumtemperatur in den Lumineszenzspektren hingegen keine Hinweise mehr auf Phosphoreszenz. Die Lebensdauer dieser ms-Komponente nimmt ab, wenn die Temperatur erhöht wird (siehe Abbildung 42). Ein solches Verhalten ist typisch für die thermisch angeregte verzögerte Fluoreszenz.¹⁰⁸ Dabei findet aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen dem Triplett und Singulett-Zustand ein Energierücktransfer vom Triplett zum Singulett statt. Durch eine höhere Temperatur können angeregte Schwingungsniveaus des T_2 besetzt werden, die anschließend einen Rücktransfer in den S_1 begünstigen aus dem dann die Emission erfolgt (siehe Abbildung 48). Jedoch ergeben die Lebensdauermessungen in Gegenwart von Sauerstoff, dass die ms-Komponente bei $T > 200$ K nicht gelöscht werden kann und es sich dabei also vermutlich nicht um einen Triplett-Zustand handelt. Die Tatsache, dass Sauerstoff keinen Einfluss auf die Lumineszenz-Eigenschaften hat, konnte ebenfalls in den Leuchtkraftmessungen und in den Lumineszenzspektren beobachtet werden.

7. Lumineszenzspektroskopie an TOTA⁺ in der Gasphase

Eine andere mögliche Erklärung für die lange Lebensdauer könnte sein, dass bei hohen Temperaturen ein Singulett-Zustand besetzt ist, aus dem der Übergang in den Grundzustand symmetrieverboten ist. Bisher wurde in der Literatur für TOTA⁺ von keiner Komponente mit ms-Lebensdauer berichtet. Allerdings konnte bereits anhand von Rhodamin 6G gezeigt werden, dass Lebensdauern von angeregten Zuständen in der Gasphase mehrere Größenordnungen größer sein können als in Lösung.³

8 Molekularer UV zu NIR Downconverter

8.1 Einleitung

Ein molekularer UV zu NIR-Downconverter (oder auch Quantum-Cutter) soll ein UV Photon absorbieren und im Anschluss zwei NIR-Photonen emittieren. Dadurch wäre es theoretisch möglich eine Quanteneffizienz von bis zu 200 % zu erreichen. Ein Quantum-Cutter wäre besonders interessant zur Anwendung in Silizium Solarzellen, um deren Wirkungsgrad zu steigern. Ein großer Teil der UV-Strahlung des Sonnenspektrums geht in Si-Solarzellen als Wärme verloren.¹⁰⁹ Durch Umwandlung von UV-Licht in NIR-Photonen, könnte die Effizienz der Si-Solarzellen, aufgrund des größeren Wirkungsrades der Si-Solarzellen im NIR-Bereich, gesteigert werden.¹¹⁰ Theoretische Berechnungen von Trupke zeigen, dass der Wirkungsgrad von 30.9 % durch Downconversion im Idealfall auf 39.6 % gesteigert werden kann.¹¹⁰ In LiGdF_4 dotiert mit Eu(III) konnte das erste Mal gezeigt werden, dass Downconversion in der kondensierten Phase möglich ist.¹¹¹ Dabei konnte nach Anregung des Gd(III) im VUV-Bereich die Emission von zwei VIS-Photonen durch Eu(III) beobachtet werden. Es sind prinzipiell weitere Mechanismen möglich, nach dem ein Quantum-Cutting Prozess ablaufen kann. Es konnte in dotierten Festkörpern anhand von Pr(III) ¹¹² bzw. Gd(III) ¹¹³ gezeigt werden, dass zwei Photonen in einer Kaskade von einem einzigen Ln(III) emittiert werden (siehe auch Mechanismus a) in Abbildung 49).

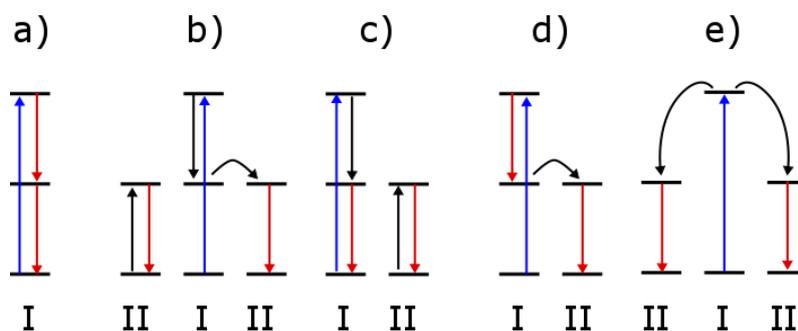


Abbildung 49: Mechanismen für UV zu NIR Quantum-Cutting. a) Sequentielle Emission von zwei NIR Photonen von einem Ln^{I} b) Kreuzrelaxation von Ln^{I} mit Anregung von Ln^{II} und anschließendem Energietransfer auf ein zweites Ln^{II} . c) Kreuzrelaxation von Ln^{I} mit Anregung von Ln^{II} , NIR Emission von Ln^{I} und Ln^{II} d) NIR Emission von Ln^{I} mit anschließendem Energietransfer auf Ln^{II} e) Gleichzeitiger Energietransfer ausgehend von Ln^{I} auf zwei NIR emittierende Ln^{II} . Nachempfunden nach ¹¹⁴.

Es ist ebenfalls möglich einen Quantum-Cutter zu realisieren, in dem zwei unterschiedliche Ln(III) an der Downconversion beteiligt sind (Mechanismus c) und d)). In diesem Fall ist auch das Ln(III), das angeregt wurde, an der Lumineszenz durch Emission eines NIR-Photons beteiligt und überträgt anschließend die verbleibende Energie auf das zweite im NIR emittierende Ln(III). Als dritte Möglichkeit kann ein Quantum-Cutter mit drei Metallzentren realisiert werden. Dabei dient das zentrale Lanthanoid nur dem Energietransfer und zeigt keine Emission. Der Energietransfer kann entweder nach 1. Ordnung sequentiell ablaufen (Mechanismus b)) oder nach 2. Ordnung durch kooperativen Energietransfer zwei Ln(III) anregen, die dann im NIR lumineszieren (Mechanismus e)). Downconversion nach dem Mechanismus b) konnte mit den Lanthanoidpaaren Pr(III) und Yb(III) in kondensierter Phase gezeigt werden.¹¹⁵ Der Nachteil des Mechanismus e) ist der, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Energietransfer drei Größenordnungen geringer ist als in einem sequentiellen Prozess.¹¹⁶ Trotz dieses Nachteils konnte gezeigt werden, dass Downconversion nach diesem Mechanismus in der Kombination Tb(III)/Yb(III), Tm(III)/Yb(III) und Pr(III)/Yb(III) möglich ist.^{15, 117-118}

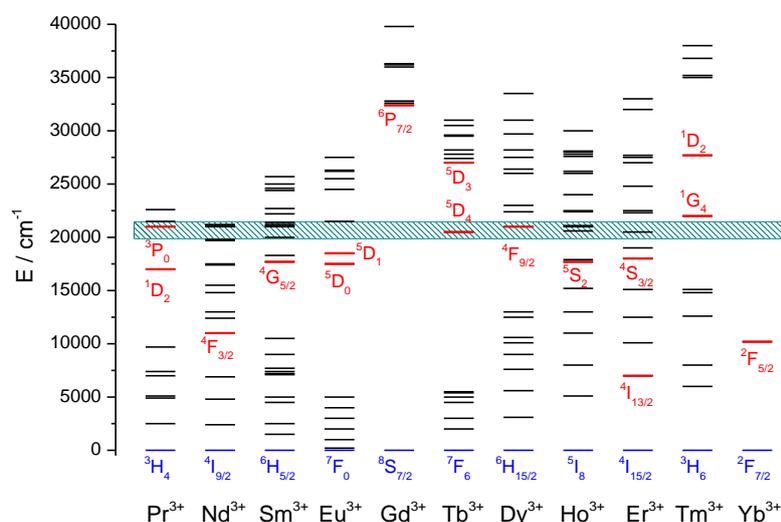


Abbildung 50: Dieke-Diagramm der elektronischen 4f-Konfigurationen von Ln(III) mit dem relevanten Energiebereich (grün schraffierter Bereich) für den molekularen Downconverter.²⁴ Die rot markierten Energieniveaus entsprechen lumineszierenden Zuständen. In Blau ist der Grundzustand dargestellt.

In dieser Arbeit soll die NIR-Emission nach Energietransfer von einem Donor-Lanthanoid durch Yb(III) erfolgen. Es wurde Yb(III) gewählt, weil es mit dem ²F_{5/2}-Zustand nur ein

Akzeptorniveau gibt, in das Energie transferiert werden kann, und deshalb die Energie nur in ca. 10000 cm^{-1} Portionen übertragen wird. Das Niveau $^2F_{5/2}$, aus dem die NIR Lumineszenz erfolgen soll, ist 10240 cm^{-1} über dem Grundzustand lokalisiert. Für ein Quantum-Cutting Prozess werden zwei lumineszierende Yb(III) Zentren benötigt. Um Energie auf zwei Yb(III) zu übertragen, wird ein Ln(III) benötigt, das ein Energieniveau um die $\sim 20500\text{ cm}^{-1}$ besitzt. Im Dieke-Diagramm ist zu erkennen, dass nur wenige Ln(III) als Donor in Frage kommen (siehe Abbildung 50).

Die Massendifferenz von Ho(III), Er(III) und Tm(III) zu Yb(III) ist zu gering, um sie an der TLIF voneinander zu trennen. Die Lanthanoide Nd(III), Sm(III) und Eu(III) besitzen zwar Energieniveaus in diesem Energiebereich, jedoch sind das Zustände, aus denen keine Lumineszenz beobachtet wird. Die Lebensdauer dieser nichtleuchtenden Zustände ist meistens zu kurz, um effizienten Energietransfer zum Yb(III) zu gewährleisten. Die Lanthanoide Pr(III), Tb(III) und Dy(III) sind die vielversprechendsten Kandidaten, da sie lumineszierende, und somit langlebige Energieniveaus um $\sim 20500\text{ cm}^{-1}$ besitzen und eine Massendifferenz zum Yb haben, die ausreichend ist, um sie sauber voneinander zu trennen.

Das Ziel ist es einen Quantum-Cutter zu designen, bei dem das Donor-Lanthanoid, anstatt durch Absorption in einen 4f-4f Übergang, mithilfe des Antenneneffekts effizient sensibilisiert wird. Dabei soll das Donor-Lanthanoid zusammen mit den Yb(III) in einem Komplex von den Antennen koordiniert werden. Beide Lanthanoide sollen sich dabei idealerweise im Zentrum des Komplexes befinden, wodurch gewährleistet wird, dass der Energietransfer, aufgrund der kurzen Ln(III)-Yb(III) Abstände, effizient abläuft.

8.2 Optimierung des Liganden für den Quantum-Cutter

Für eine effiziente Anregung der Lanthanoide soll der Antenneneffekt ausgenutzt werden. Ein Teil dieser Arbeit bestand daraus einen Liganden zu finden, der in der Lage ist Energie auf Ln(III) zu übertragen, deren lumineszierenden Zustände 20000 cm^{-1} über dem Grundzustand liegen. Es gibt mehrere Kriterien, die ein Ligand erfüllen muss, damit er als Antenne in einem molekularen Downconverter eingesetzt werden kann:

- Im Liganden müssen funktionelle Gruppen vorhanden sein, die in der Lage sind Ln(III) zu koordinieren und Komplexe auszubilden.
- Die gebildeten Komplexe müssen in üblichen, für die n-ESI geeigneten Lösemitteln, löslich sein.

- Der gebildete Komplex muss eine hohe Stabilität besitzen, so dass der Komplex ohne Fragmentation mithilfe der Elektrospray-Ionisation in die Gasphase überführbar ist.
- Der untersuchte Komplex darf während der Bestrahlung mit dem Laser in der Gasphase nicht fragmentieren.
- Die gebildeten Lanthanoid-Komplexe haben einen Antennen-Zentrierten angeregten Zustand, der tiefer liegt als 30800 cm^{-1} (apparative Limitierung, 325 nm ist die kürzeste vorhandene Laserwellenlänge mit ausreichender Leistung) und haben im Idealfall einen hohen Absorptionsquerschnitt für Anregungswellenlängen $> 325\text{ nm}$.
- Der Triplett T_1 muss höher als 20500 cm^{-1} liegen und eine lange Lebensdauer für einen effizienten Energietransfer zum Ln(III) besitzen.

Damit ein Ligand als Antenne in einem Quantum-Cutter eingesetzt werden kann, müssen alle aufgezählten Kriterien erfüllt sein. Die Auswahl der möglichen Liganden ist aufgrund der großen Anzahl an Kriterien die erfüllt werden müssen, stark eingeschränkt.

Ein sehr wichtiges Kriterium ist die Triplett-Energie des Liganden, die jedoch häufig nicht bekannt ist. Eine Möglichkeit die Triplett-Energie experimentell zu bestimmen besteht darin, einen analogen Komplex des Liganden mit Gd(III) zu synthetisieren und dessen Lumineszenzeigenschaften zu untersuchen.¹¹⁹⁻¹²⁰ In Gd(III) liegt der erste angeregte Zustand ${}^6P_{7/2} \sim 32500\text{ cm}^{-1}$ über dem Grundzustand.²¹ Ein Energietransfer vom Liganden zum Gd(III) kann ausgeschlossen werden, da die Energie, die zur Anregung des Liganden verwendet wurde, immer kleiner als 30500 cm^{-1} war. Aufgrund des Schweratomeffekts (heavy atom effects), induziert durch Gd(III), findet nach Absorption in den S_1 des Liganden, eine effiziente ISC in den T_1 mit anschließender Phosphoreszenz (siehe auch Abbildung 51) statt. Die adiabatische Triplett-Energie wird aus dem Phosphoreszenz-Spektrum durch Extrapolation der vorderen Flanke bis zum Schnittpunkt mit der Grundlinie abgeschätzt.¹²¹

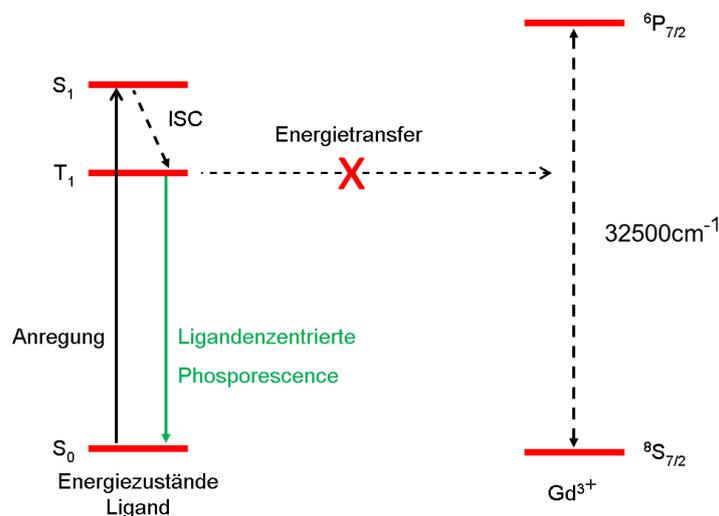


Abbildung 51: Jablonski-Diagramm der ablaufenden Prozesse in Gd(III)-Komplexen. Nach Absorption in den S_1 Zustands des Liganden findet ISC in den T_1 des Liganden statt. Ein Energietransfer in angeregte Zustände von Gd(III) kann ausgeschlossen werden, da der niedrigste Zustand ${}^6P_{7/2}$ mit 32500 cm^{-1} höher liegt als die verwendete Anregungswellenlänge (28500 cm^{-1}).²¹ Die beobachtete Emission entspricht somit einer ligandenzentrierten Phosphoreszenz.

In Abbildung 52 ist eine Auswahl an Liganden dargestellt, die als potentielle Antenne in dieser Arbeit getestet worden sind. Komplexe aus Phenanthrolin **3** mit Ln(III) zerfallen bereits bei der Elektrosprayionisation, während Komplexe aus **5** zwar fragmentfrei in die Gasphase überführt werden können, aber bei Laserbestrahlung (in der He-gefluteten Ionenfalle) direkt zerfallen. Ln(III) Komplexe, die nur über Stickstoff koordiniert werden, sei es ionisch wie in **5** oder rein dativ (**3**), erwiesen sich als zu instabil, um als Antenne für einen Downconverter in der Gasphase verwendet werden zu können. Es ist bekannt, dass Ln(III) als harte Lewis-Säuren besonders stabile Komplexe mit harten Lewis-Basen ausbilden.¹²² Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass Liganden, die das Ln(III) über Sauerstoff koordinieren besonders stabile Komplexe ausbilden. Es konnte kein kationischer Tb(III)-Komplex mit dem Liganden **2** im n-ESI Massenspektrum beobachtet werden. Der Ligand **2** ist nach der Deprotonierung zweifach negativ und das Lanthanoid dreifach positiv geladen, aus diesem Grund sind die hypothetischen kationischen Komplexe unterkoordiniert, und somit wahrscheinlich nicht stabil genug. Von den abgebildeten Strukturmotiven konnten nur die Liganden **1** (Q), **4** (BTFA) und **6** (PLN) beziehungsweise Derivate (**7**) von diesen Liganden mit anderen Substituenten in der Gasphase untersucht werden. Insgesamt kann festgehalten werden, dass auch in der Gasphase ionische Sauerstoffkoordinationen wie in β -Diketonaten **4,6,7** oder in Oxinaten **1** besonders stabile Komplexe ausbilden.

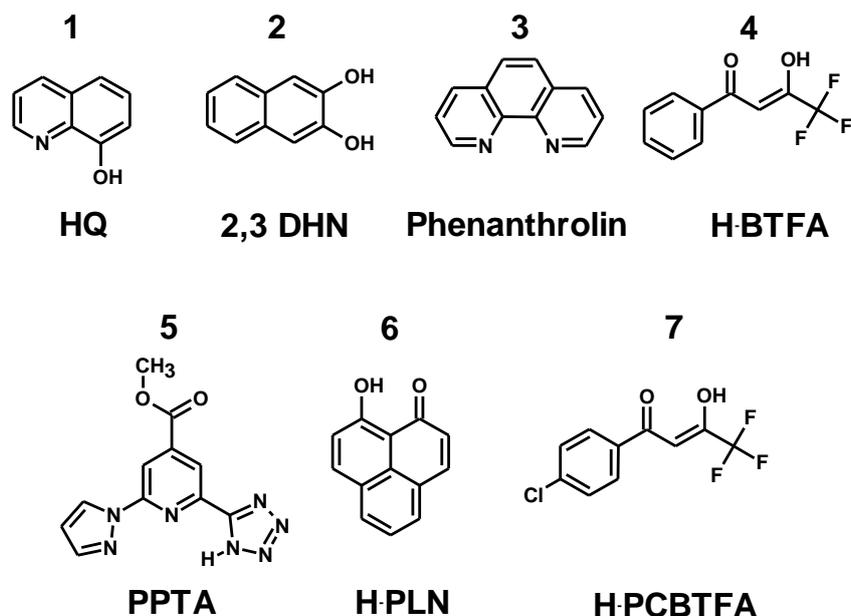


Abbildung 52: Struktur motive der untersuchten Liganden.

8.2.1 Ergebnisse

In Abbildung 53 und Abbildung 54 sind die Gasphasen Phosphoreszenz-Spektren von den Liganden **1**, **4**, **6** und **7** mit Gd(III) abgebildet.

[Gd₃Q₈]⁺: Dieser Gd(III)-Komplex hat eine hohe Leuchtkraft und zeigt nach Anregung mit 364 nm (892 W/cm²) eine breite Emissionsbande zwischen 570 und 850 nm. Die Emission ist strukturiert und durch vibronische Übergänge überlagert. Im Bereich um 500 nm ist eine weitere, sehr schwache Emission zu erkennen. Die Position und Breite dieser Bande ist trotz der unterschiedlichen Metallzentren in guter Übereinstimmung mit dem Fluoreszenzspektrum von [Al₃Q₈]⁺ (siehe Abschnitt 5.2.2). So dass es sich in [Gd₃Q₈]⁺ wahrscheinlich um die Fluoreszenzemission aus dem S₁ des Liganden handelt. Die Präsenz der Fluoreszenzbande deutet darauf hin, dass es keine vollständige ISC in den T₁ gibt und der S₁ noch immer zu einem geringen Anteil besetzt ist. Die adiabatische Triplett-Energie T₁ für das deprotonierte 8-Hydroxychinolin kann auf 17600 cm⁻¹ extrapoliert werden.

[Gd₂(PLN)₅]⁺: Das Spektrum von [Gd₂(PLN)₅]⁺ zeigt nach Anregung mit 445 nm (1274 W/cm²) ein Emissionsmaximum um 645 nm und zeigt eine breite Emission zwischen 550 und 850 nm mit einer kleinen Schulter bei 580 nm. Der Triplett von PLN⁻ (**6**) liegt 18170 cm⁻¹ über dem Grundzustand und ist damit in guter Übereinstimmung mit

früheren Gasphasen-Messungen an $[\text{Gd}_9(\text{PLN})_{16}(\text{OH})_{10}]^+$, die einen Triplett Zustand von 18200 cm^{-1} ergeben haben.¹²⁰

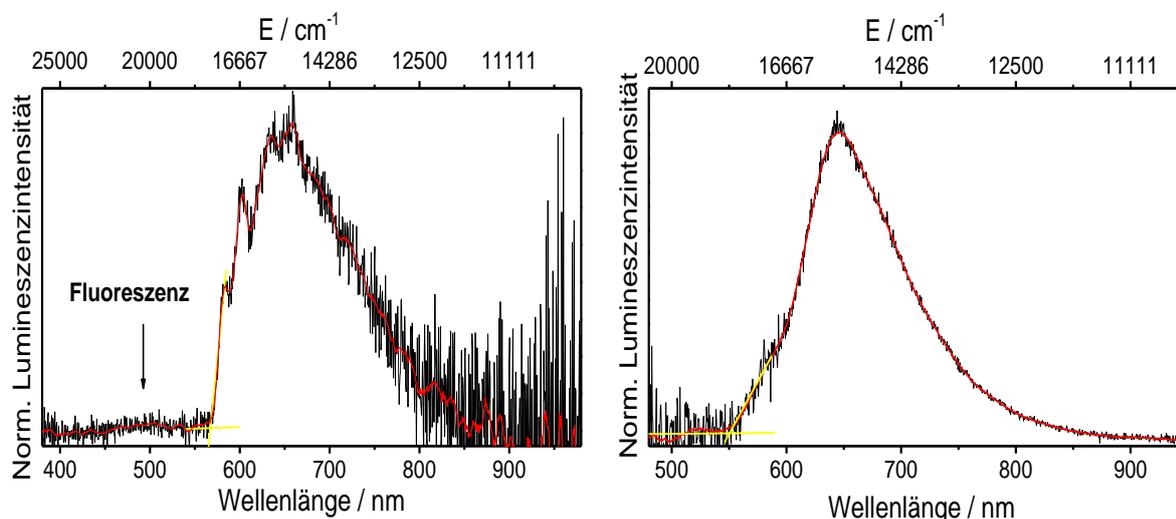


Abbildung 53: Gasphasen Phosphoreszenz-Spektren gemessen bei 83 K (intensitätskorrigiert). *Links* - $[\text{Gd}_3\text{Q}_8]^+$ (364 nm, 892 W/cm^2) *Rechts* - $[\text{Gd}_2(\text{PLN})_5]^+$ (445 nm, 1274 W/cm^2). Die Energie des T_1 wurde durch den Schnittpunkt der linearen Anpassungen der vorderen Flanke des Peaks mit der Grundlinie abgeschätzt (Gelb).

$[\text{Gd}_2\text{BTFA}_6(\text{Et}_3\text{NH})]^+$: Das Phosphoreszenz-Spektrum von $[\text{Gd}_2\text{BTFA}_6(\text{Et}_3\text{NH})]^+$ (Abbildung 54 rechts) ist nach Anregung mit 351 nm (153 W/cm^2) breit und ohne Struktur, wobei sich die Emission von 450 – 650 nm erstreckt. Wie am Signal-zu-Rauschen zu erkennen ist, ist die Leuchtkraft sehr schwach und es kann keine Fluoreszenz im Spektrum beobachtet werden. Das Emissionsmaximum ist um 530 nm zentriert und der T_1 des Liganden liegt 21700 cm^{-1} über dem Grundzustand. Messungen von Komplexen aus BTFA^- und Gd(III) im Festkörper zeigen im Gegensatz zu dieser Messung eine strukturierte Emission, jedoch stimmen Position und die Energie des T_1 (21793 cm^{-1}) gut überein.¹²¹

$[\text{Gd}_3(\text{PCBTFA})_7\text{OH}]^+$: Die Absorptionsbanden von BTFA^- liegen im tiefen UV (Maximum der ersten Absorptionsbande $\sim 340 \text{ nm}$)¹²¹ und die Absorption nimmt zum sichtbaren Bereich hin soweit ab, dass ab 370 nm keine Absorption mehr vorhanden ist. Um die Absorption weiter in den sichtbaren Bereich zu verschieben, wurde ein Proton in BTFA^- in para-Position durch Chlor substituiert. Messungen in Lösung zeigen eine Rotverschiebung in der Absorption, sowie in der Emission, wobei der T_1 Zustand weiterhin höher als 20500 cm^{-1} liegt.^{26, 123} Aus dem Phosphoreszenz-Spektrum (Abbildung 54 links) ist nach Anregung mit 351 nm (127 W/cm^2) zu erkennen, dass der T_1 Zustand in $[\text{Gd}_3(\text{PCBTFA})_7\text{OH}]^+$ stärker rot verschoben wird und $\sim 20000 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

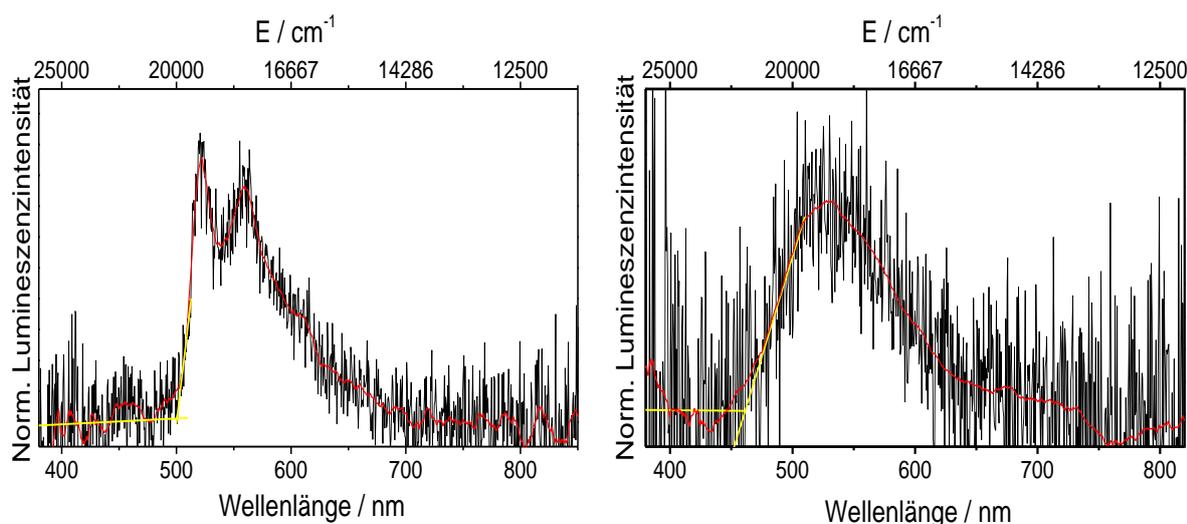


Abbildung 54: Gasphasen Phosphoreszenz-Spektren gemessen bei 83 K (intensitätskorrigiert). *Links* - $[\text{Gd}_3(\text{PCBTFA})_7\text{OH}]^+$ (351 nm, 127 W/cm²) *Rechts* - $[\text{Gd}_2\text{BTFA}_6(\text{Et}_3\text{NH})]^+$ (351 nm, 153 W/cm²). Die Energie des T₁ wurde durch den Schnittpunkt der linearen Anpassungen der vorderen Flanke des Peaks mit der Grundlinie abgeschätzt (Gelb).

8.2.2 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurden verschiedene Liganden auf ihre Anwendung als Antenne in einem molekularen UV- zu NIR-Downconverter untersucht. Die β -Diketonat-Liganden BTFA, PLN, PCBTFA, sowie das Oxinat 8-Hydroxychinolin bilden Verbindungen mit Gd(III) aus, die eine ausreichend hohe Stabilität für LIF-Messungen in der Gasphase besitzen. Mithilfe der Phosphoreszenz-Spektren konnte die Triplett-Energie der Liganden in diesen Komplexen bestimmt werden. Die Liganden PLN und Q können, aufgrund des zu niedrigen Triplett-Zustands, keine Energie auf Tb(III) übertragen. Sie können jedoch aufgrund ihrer hohen Fotostabilität genutzt werden, um die Lumineszenz-Eigenschaften von Lanthanoiden mit niedrig liegenden Zuständen zu untersuchen. Aus diesem Grund wurde PLN als Antenne für die Anregung von Yb(III) bzw. Pr(III) und Q als Antenne für die Anregung von Yb(III) verwendet (siehe auch Kapitel 8.3.4 und 8.3.5). Dadurch sind die Lumineszenzeigenschaften der reinen Ln(III)-Cluster in der Gasphase zugänglich und können anschließend mit den Lumineszenzeigenschaften im potentiellen Quantum-Cutter Mischcluster verglichen werden.

Der T₁ von PCBTFA liegt nur 500 cm⁻¹ unter dem Akzeptorniveau ⁵D₄ in Tb(III), jedoch konnte keine Tb(III) Emission in einem Komplex mit diesem Liganden beobachtet werden.

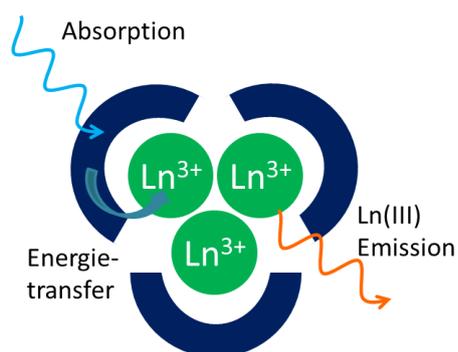
Von den untersuchten Liganden erfüllt nur BTFA alle Kriterien für eine geeignete Antenne und besitzt einen Triplett-Zustand dessen Energie höher als 20500 cm^{-1} ist. BTFA ist deshalb potentiell in der Lage Energie auf die lumineszierenden Niveaus von Tb(III), Dy(III) und Pr(III) zu übertragen.

Tabelle 4: Maximum der Emission und Energie des Triplett-Zustands T_1 der untersuchten Liganden in Gd(III)-Komplexen.

Gd(III)-Komplex	$\lambda_{Em, max} / \text{nm}$	T_1 / cm^{-1}
$[\text{Gd}_3\text{Q}_8]^+$	660	17600
$[\text{Gd}_2(\text{PLN})_5]^+$	645	18170
$[\text{Gd}_2\text{BTFA}_6(\text{Et}_3\text{NH})]^+$	528	21700
$[\text{Gd}_3(\text{BTFA-Cl})_7\text{OH}]^+$	522	20000

8.3 Gasphasen-Lumineszenzmessungen an homonuklearen Ln^{3+} -Komplexen

Im ersten Schritt wurden reine Ln(III)-Komplexe mit den geeigneten Liganden in der Gasphase untersucht. Mit diesen Messungen sollte festgestellt werden, ob ein effektiver Energieübertrag von den Liganden aus Abschnitt 8.2 auf die Ln(III) möglich ist. Die Lumineszenzeigenschaften von Ln(III) in der Gasphase sind bisher bis auf Eu(III) nicht bekannt und sollen mit diesen Messungen untersucht werden. Falls „Downconversion-Prozesse“ in gemischten $\text{Ln}^1(\text{III})\text{Ln}^2(\text{III})$ -Komplexen ablaufen, dann sollten sich die Lumineszenz-Eigenschaften der heteronuklearen Komplexe von dem der reinen Ln(III)-Komplexe unterscheiden. Des Weiteren können mögliche Struktureffekte durch den Vergleich der Messungen an reinen Ln(III)-Komplexen und gemischten $\text{Ln}^1(\text{III})\text{Ln}^2(\text{III})$ -Komplexen untersucht werden.



Energieübertrag von den Liganden aus Abschnitt 8.2 auf die Ln(III) möglich ist. Die Lumineszenzeigenschaften von Ln(III) in der Gasphase sind bisher bis auf Eu(III) nicht bekannt und sollen mit diesen Messungen untersucht werden. Falls „Downconversion-Prozesse“ in gemischten $\text{Ln}^1(\text{III})\text{Ln}^2(\text{III})$ -Komplexen ablaufen, dann sollten sich die Lumineszenz-Eigenschaften der heteronuklearen Komplexe von dem der reinen Ln(III)-Komplexe unterscheiden.

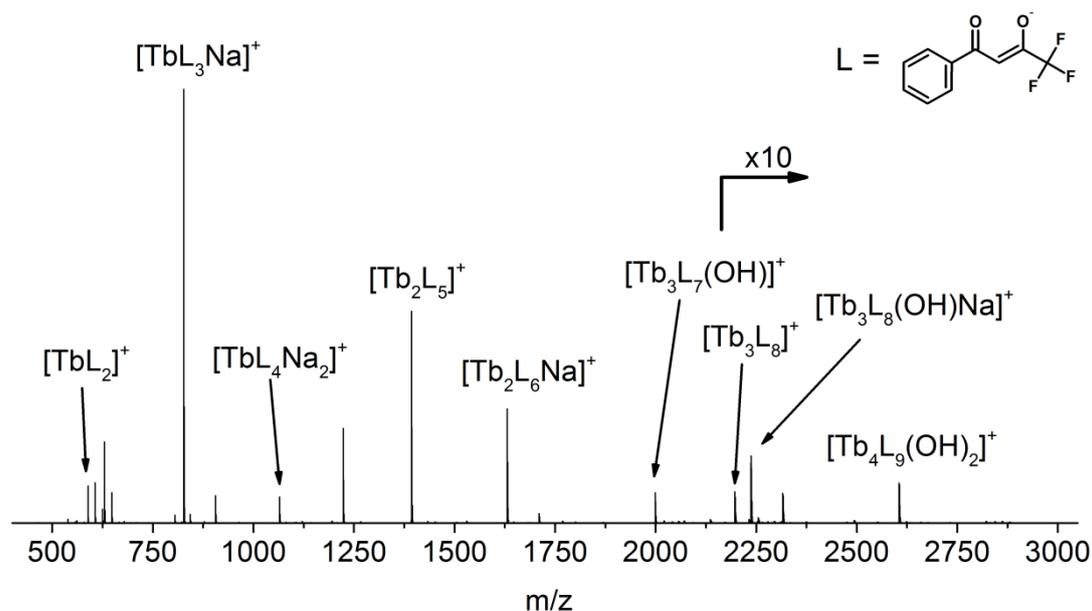
Des Weiteren können mögliche Struktureffekte durch den Vergleich der Messungen an reinen Ln(III)-Komplexen und gemischten $\text{Ln}^1(\text{III})\text{Ln}^2(\text{III})$ -Komplexen untersucht werden.

8.3.1 Lumineszenzmessungen an Tb³⁺-BTFA Komplexen

Die Messung am Gd(III)-Komplex hat ergeben, dass die Triplett-Energie des Liganden BTFA mit 21700 cm⁻¹ hoch genug ist um in Komplexen mit Tb(III) Energie auf das lumineszierende ⁵D₄ Niveau zu übertragen. Deshalb wurden äquivalente Komplexe mit Tb(III) von Bernhard Schäfer aus der Gruppe von Mario Ruben nach der Vorschrift von Deun et al. synthetisiert.¹²⁴ Anschließend wurde das getrocknete Pulver erneut in Acetonitril (ACN) aufgelöst und massenspektrometrisch untersucht.

8.3.1.1. Massenspektren von Tb³⁺-BTFA-Komplexen:

In Abbildung 55 ist das Massenspektrum der gebildeten Tb(III)-BTFA Komplexen im Kationenmodus dargestellt. Da der stabilste Ladungszustand der Lanthanoide 3+ ist und sie hohe Koordinationszahlen von 6 – 9 bzw. > 9 für chelatbildende Liganden bevorzugen, entsteht ein charakteristisches Massenspektrum für alle Ln(III) in Kombination mit β-Diketonat-Liganden.¹²⁵ Das Massenspektrum wird exemplarisch anhand von Tb(III)-BTFA-Komplexen erläutert.



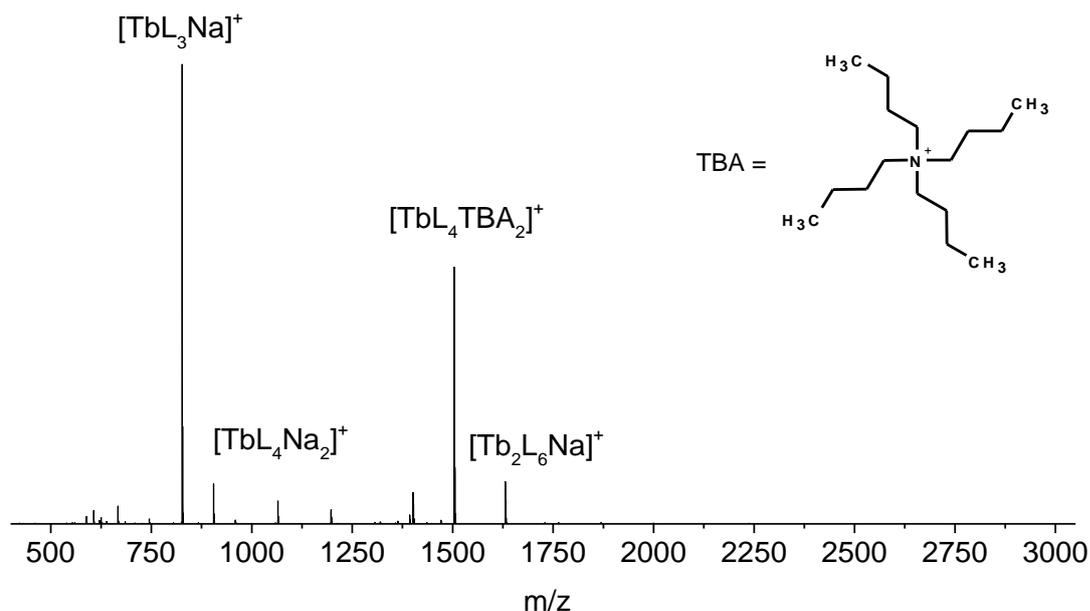


Abbildung 55: n-ESI Massenspektren von Tb(III)-BTFA-Komplexen im Kationenmodus. Gesprüht aus ACN mit einer Konzentration von 10^{-4} mol/L (MicroTof-Q). Die OH-Gruppen stammen aus der Synthese durch Zugabe einer Base (aufgezeichnet am MicroTof-Q). *Oben* - mit Triethylamin (Et_3N) als Base. *Unten* - mit Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) als Base.

Im oberen Massenspektrum ist zu erkennen, dass bei der Synthese mit Et_3N als Base eine Vielfalt an unterschiedlichen Spezies beobachtet werden können. Es ist nicht bekannt, ob die verschiedenen Verbindungen bereits in Lösung vorliegen oder während des ESI-Prozesses gebildet werden. Es entstehen neben den unterschiedlich koordinierten Monomeren $[\text{Tb}(\text{BTFA})_2]^+$; $[\text{Tb}(\text{BTFA})_3\text{Na}]^+$; $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4\text{Na}_2]^+$ auch die Dimere $[\text{Tb}_2(\text{BTFA})_5]^+$; $[\text{Tb}_2(\text{BTFA})_6\text{Na}]^+$, die Trimere $[\text{Tb}_3\text{BTFA}_7(\text{OH})]^+$; $[\text{Tb}_3(\text{BTFA})_8]^+$; $[\text{Tb}_3(\text{BTFA})_8(\text{OH})\text{Na}]^+$ und in geringerer Intensität auch das Tetramer $[\text{Tb}_4(\text{BTFA})_9(\text{OH})_2]^+$. Die Verbindungen mit Natriumaddukten zeigen nach Anregung mit 364 nm Lumineszenz in der Gasphase. Na^+ ist relativ schwach gebunden, wodurch es bereits bei geringer Laserleistung zur Abspaltung von Na^+ kommt. Das Monomer $[\text{Tb}(\text{BTFA})_2]^+$ ist zwar stabil, zeigt aber keine Lumineszenz bei Anregung mit 364 nm. Die Verbindungen, die aufgrund einer Unterkoordination eine positive Ladung tragen (wie z.B. $[\text{Tb}_2(\text{BTFA})_5]^+$), besitzen eine hohe Leuchtkraft und ausreichend hohe Fotostabilität.

In der zweiten Synthese wurde die Base durch Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) ausgetauscht. In diesem Fall können im Massenspektrum fast ausschließlich Monomere beobachtet werden, während größere Cluster nur in vernachlässigbaren Mengen vorkommen. Das Monomer $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ bei 1503 amu kann im Massenspektrum mit einer hohen Intensität beobachtet werden, wobei sich zwei TBA^+ als Gegenionen an das

negativ geladene $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4]^-$ anlagern, und somit einen kationischen Komplex bilden. Diese Verbindung ist bisher das einzige Monomer des Tb(III), das luminesziert und eine ausreichend hohe Fotostabilität besitzt.

8.3.1.2. Gasphasen-Lumineszenz von $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$

In Abbildung 56 links ist ein Übersichtsspektrum von $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ nach Anregung mit 364 nm (1401 W/cm^2) abgebildet. Wie am guten Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu erkennen ist, kann Tb(III) in der Gasphase sehr effektiv mit dem Liganden BTFA angeregt werden. Im Lumineszenzspektrum können die charakteristischen metallzentrierten Übergänge des Tb(III) $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (20410 cm^{-1}), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (18320 cm^{-1}), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ($17200/16950 \text{ cm}^{-1}$), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (16120 cm^{-1}), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (15390 cm^{-1}), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (14930 cm^{-1}), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (14700 cm^{-1}) beobachtet werden. Eine ligandenzentrierte Phosphoreszenz, die in Gd(III)-Komplexen um 520 nm eine breite Emission zeigt, kann hier nicht beobachtet werden.

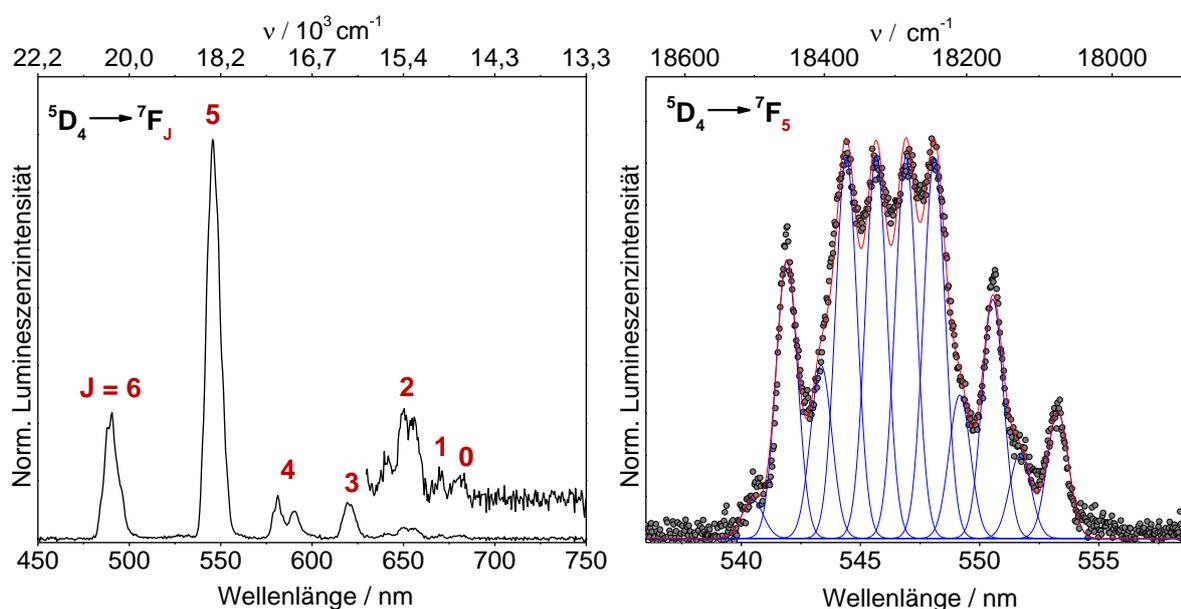


Abbildung 56: Links - Lumineszenzspektrum von $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ (364 nm , 1401 W/cm^2 , 83 K , 300 l/mm intensitätskorrigiert). Rechts - höher aufgelöstes Lumineszenzspektrum des $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ Übergangs (364 nm , 1198 W/cm^2 , 83 K , 1800 l/mm , intensitätskorrigiert).

Das Lumineszenzspektrum ist in guter Übereinstimmung mit Messungen in kondensierter Phase mit erwartungsgemäß kleinen Verschiebungen der einzelnen Tb(III)-Übergänge.¹²⁶ Die relativen Intensitäten der Banden sind ebenfalls ähnlich zu den Messungen in

kondensierter Phase, wobei ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ der intensivste Übergang ist und die Intensitäten der Übergänge in der Reihe ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{6,4,3,\dots}$ abnehmen.

Tabelle 5: Positionen der Tb(III) Übergänge in der Gasphase ($[Tb(BTFA)_4(TBA)_2]^+$, 83 K), in Lösung (Tb(III)-BTFA Komplexe, DCM, Raumtemperatur), im Festkörper $[Tb_9(\text{methyl 4-methyl-salicylate})_{16}(\mu\text{-OH})_{10}]^+\text{NO}_3^-$, Raumtemperatur).¹²⁷

Übergang ${}^5D_4 \rightarrow$	$\lambda_{Em, max} / \text{cm}^{-1}$						
	7F_6	7F_5	7F_4	7F_3	7F_2	7F_1	7F_0
Gasphase	20410	18320	17200/16950	16120	15390	14930	14700
DCM	20400	18330	17090	16130	15380	- ^{a)}	- ^{a)}
Literatur ¹²⁷	20530	18250	17180	16050	15360	14680	- ^{a)}

^{a)} Für diese Übergänge sind keine Werte vorhanden.

In Abbildung 56 rechts ist der intensivste Übergang ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ in höherer Auflösung abgebildet. Es ist gut zu erkennen, dass dieser Übergang durch das Ligandenfeld in weitere Unterniveaus aufgespalten wird. Die Übergänge können mithilfe von 11 Gaußfunktionen mit einer Halbwertsbreite von 0.9 nm angepasst werden (siehe Tabelle 6). Von den 11 Peaks sind 7 Peaks gut aufgelöst, während 4 Peaks als Schulter zu erkennen sind. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, hängt die Anzahl der Stark-Niveaus vom Gesamtdrehimpuls J der beteiligten Niveaus und von der lokalen Symmetrie des Tb(III) ab. Im Gegensatz zum Eu(III), wo der lumineszierende Zustand 5D_0 nicht entartet ist, ist in Tb(III) das 5D_4 Niveau bei niedriger Molekül-Symmetrie in bis zu 9 Stark-Niveaus aufgespalten. Die Energiedifferenz der Stark-Aufspaltung ist typischerweise so gering ($\sim 120 \text{ cm}^{-1}$)¹²⁸, dass auch bei 83 K alle Niveaus besetzt sind und durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden können. Dadurch kann aus allen Stark-Niveaus des 5D_4 -Zustands Emission erfolgen. Das hat zur Folge, dass es eine Vielzahl an Übergängen gibt und die Interpretation der Lumineszenzspektren erschwert wird.

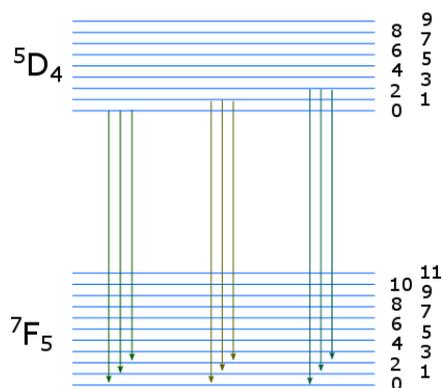


Abbildung 57: Erklärung zur Herkunft der Feinstruktur im $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Übergang. Bei niedriger lokaler Symmetrie des Tb(III) ist der 7F_5 -Zustand in 11 und der 5D_4 -Zustand in 9 Stark-Niveaus aufgespalten. Die Besetzung der Stark-Niveaus im 5D_4 -Zustand kann mit einer Boltzmanverteilung beschrieben werden. Es sind Übergänge aus den angeregten Zuständen in alle Stark-Niveaus des 7F_5 -Zustands möglich.

In einer hochaufgelösten Lumineszenzmessung bei 85 K von Tb(III) in $TbAlO_3$ konnte im $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ Übergang 26 Übergänge zwischen den Stark-Niveaus beobachtet werden.¹²⁸ Dabei nimmt Tb(III) eine Position im Kristallgitter mit niedriger C_3 -Symmetrie ein, so dass es eine maximale Anzahl an Stark-Niveaus gibt. Aus diesem Grund können die 11 beobachteten Übergänge in Abbildung 56 als untere Grenze betrachtet werden und es ist möglich, dass bei höherer spektraler Auflösung weitere Übergänge sichtbar werden.

Tabelle 6: Positionen und relative Intensitäten der Feinstruktur des $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ -Übergangs in $[Tb(BTFA)_4(TBA)_2]^+$ bei 83 K (Anpassung bei konstanter Halbwertsbreite von 0.9 nm).

Peak	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\lambda_{max} / \text{cm}^{-1}$	18502	18453	18405	18370	18326	18285	18245	18212	18164	18126	18077
Rel. Int.	0.10	0.73	0.45	1.00	1.00	1.00	1.00	0.37	0.63	0.22	0.33

Die Lebensdauer der Lumineszenz ist in Abbildung 58 links abgebildet. Für die Lebensdauerermessung wurde $[Tb(BTFA)_4(TBA)_2]^+$ mit einer Wellenlänge von 375 nm (229 W/cm^2) angeregt und die Emission integral im sichtbaren Bereich (380-890 nm) detektiert. Der elektronisch angeregte Zustand kann durch einen monoexponentiellen Zerfall

beschrieben werden, wobei die Lebensdauer $\tau = 1.75 \pm 0.02$ ms beträgt. Messungen an Tb(III)-Komplexen in der kondensierten Phase ergeben bei 77 K Werte für die Lebensdauer zwischen 0.77 und 2.15 ms.¹²⁹⁻¹³⁰

8.3.1.3. Strukturbestimmung von $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ mithilfe IMS

Um die Lumineszenzspektren und insbesondere die Feinstruktur, die durch die Aufspaltung der Stark-Niveaus zustande kommt, zu erklären, ist es notwendig die Gasphasenstruktur von $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ zu kennen. Zur Bestimmung der Struktur wurde der Stoßquerschnitt mithilfe der Ionenmobilität am SYNAPT in Stickstoffatmosphäre bestimmt. Die Ankunftszeitverteilung in Abbildung 58 kann durch eine einzelne Gaußfunktion angepasst werden. Das bedeutet, dass im Rahmen des Auflösungsvermögens des SYNAPTs nur ein einzelnes Isomer identifiziert werden kann. Der so erhaltene Stoßquerschnitt in N_2 wurde mithilfe des in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Verfahrens in einen He-konvertierten Stoßquerschnitt umgerechnet. Der He-konvertierte Stoßquerschnitt entspricht $275.0 \pm 4.0 \text{ \AA}^2$.

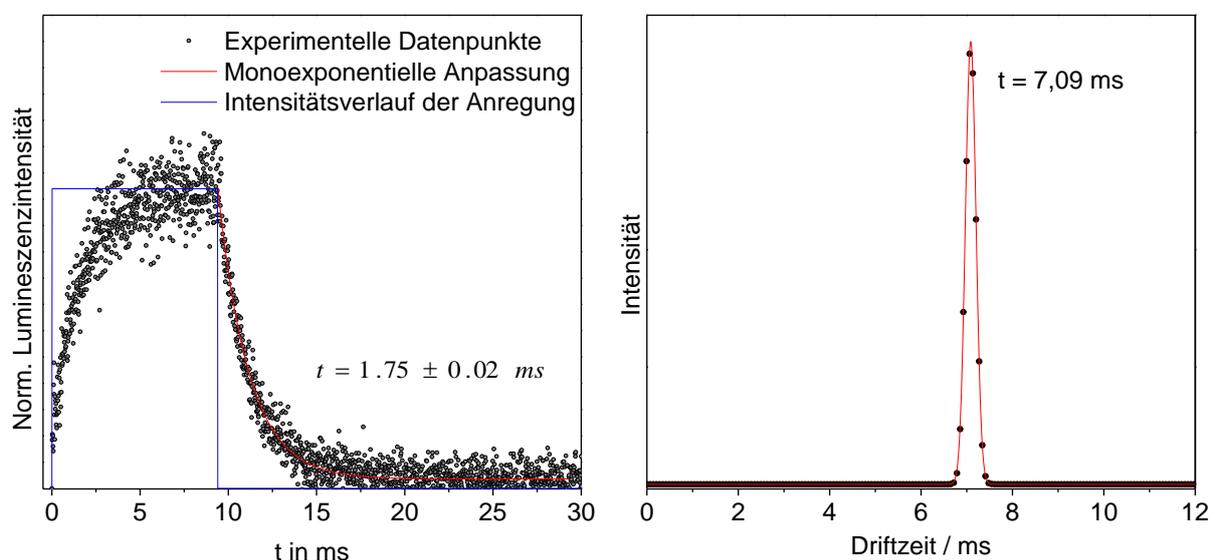


Abbildung 58: *Links* – Lumineszenz-Lebensdauerermessung von $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ integraler Detektionsbereich von 380 – 890 nm (375 nm, 229 W/cm², 83 K, Zeitauflösung 16384 ns). *Rechts* - Ankunftszeitverteilung von $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ bei der Ionenmobilitätsmessung.

Modellstrukturen wurden mit der semi-empirischen Methode PM7 Sparkle in Mopac erzeugt und geometrieoptimiert. Geeignete Strukturkandidaten wurden anschließend mithilfe der Dichtefunktionaltheorie mit dem BP-Funktional und TZVPP Basissatz von J. Chmela nachoptimiert. Zum Vergleich mit dem experimentellen Stoßquerschnitt wurde von den optimierten Strukturen der Stoßquerschnitt berechnet. In Tabelle 7 ist eine Zusammenfassung der berechneten Strukturen und ihren Stoßquerschnitten zusammengestellt. Die untersuchten Strukturen liegen energetisch dicht beieinander und lediglich die drei Strukturen, die ~0.6 eV höher in der Energie, liegen können ausgeschlossen werden. Die Projektionsnäherung (PA) unterschätzt den Stoßquerschnitt für Moleküle dieser Größe und wird daher nicht verwendet, um eine Struktur zuzuordnen. Die erhaltenen Stoßquerschnitte aus der EHSS und der TM-Methode sind für die jeweiligen Strukturen sehr ähnlich. Allerdings weichen die Stoßquerschnitte der Modellstrukturen nach DFT-Optimierung mit bis zu 25 % (345.3 \AA^2) deutlich vom Experiment ab und können somit eindeutig als Struktur für $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ ausgeschlossen werden.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Energien aus DFT-Rechnungen und der Stoßquerschnitte der verschiedenen $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ Modellstrukturen. Berechnet nach der PA, EHSS und TM Methode.

Name	$\Delta E / \text{eV}$	PA / \AA^2	EHSS / \AA^2	TM / \AA^2	Experiment / \AA^2
$[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$	-	-	-	-	275.0 ± 4.0
PM7_A01(MOPAC-PM7)	-	242.2	280.7	282.1	
PM7_A01	0.00	271.0	319.6	320.5	
AM1_A01	0.00	271.1	320.1	321.2	
PM7_B04	0.06	272.3	320.5	322.3	
AM1_B02	0.07	290.9	345.3	346	
PM7_A00	0.59	268.2	313.1	312.8	
PM6_A00	0.59	266.3	310.7	311.4	
AM1_A00	0.60	269.2	314.2	315.3	

In Abbildung 59 ist die Molekülstruktur von PM7_A01 dargestellt, nachdem die Struktur mit Mopac Sparkle (PM7) bzw. mit DFT (BP, TZVPP) geometrieoptimiert wurde. In dieser

Struktur wird Tb(III) von vier BTFA-Liganden über die Diketongruppen koordiniert, so dass die Koordinationszahl des Tb(III) 8 beträgt. Die Liganden sind so orientiert, dass die Phenylgruppen einen möglichst großen Abstand zueinander haben. An den einfach negativ geladenen Komplex $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4]^-$ sind zwei positiv geladene Tetrabutylammonium-Einheiten angelagert, so dass der gesamte Komplex einfach positiv geladen ist. Die positive Ladung ist im TBA am Stickstoff lokalisiert. Die TBA-Einheiten befinden sich auf den gegenüberliegenden Seiten des Moleküls und die Butylgruppen liegen im Hohlraum zwischen den Liganden. Die Struktur ist nach Optimierung in MOPAC mit einem Stoßquerschnitt von 280.7 \AA^2 (EHSS) relativ kompakt. Damit hätte diese Struktur im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Nach der Optimierung der MOPAC-Strukturen mit DFT kann eine Expansion der Strukturen beobachtet werden, so dass der Stoßquerschnitt, wie bereits beschrieben stark von den experimentellen Werten abweicht und diese Struktur somit ebenfalls ausgeschlossen werden kann. In Abbildung 59 ist die Ursache für den zu großen Stoßquerschnitt der Struktur abgebildet. Während die Tb(III)-O Abstände nahezu unverändert bleiben, nimmt der Abstand zwischen Tb(III) und den TBA-Einheiten von 5.246 \AA auf 6.527 \AA zu. Eine Expansion der Strukturen nach DFT Optimierung konnte unabhängig von der Startstruktur beobachtet werden.

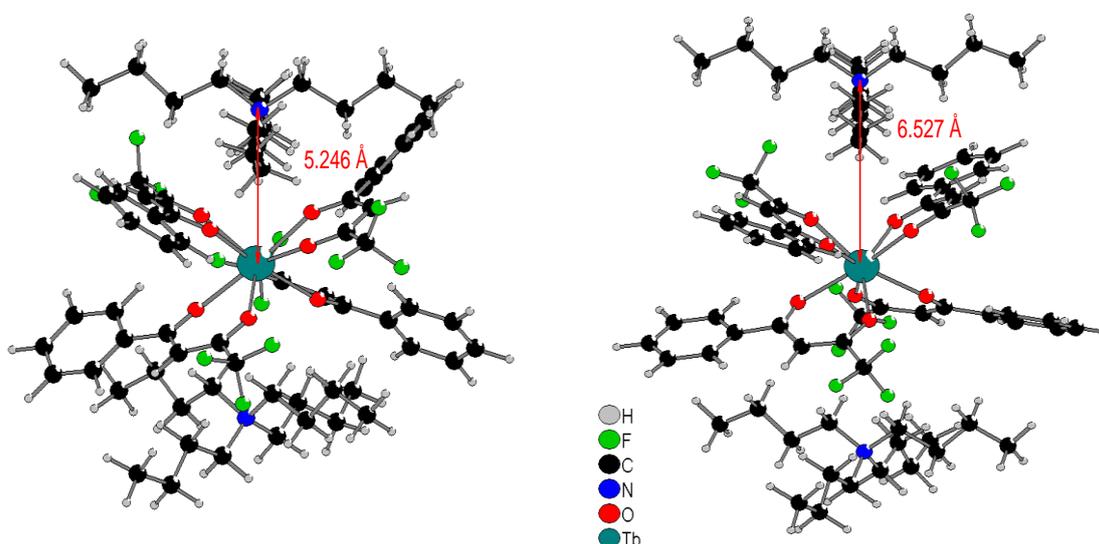


Abbildung 59: Molekülstrukturen von $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$. Links – PM7_A01 Struktur optimiert mit Mopac Sparkle (PM7). Rechts – die gleiche Struktur nachoptimiert mit DFT (BP, TZVPP) von J. Chmela¹⁰⁴.

Die Rechnungen von einem neuen Satz an Strukturen, die nach MOPAC-Optimierung eine noch kompaktere Struktur besitzen, sind noch nicht abgeschlossen. So dass dem $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ zum Abschluss der Arbeit keine Gasphasenstruktur zugeordnet werden kann.

8.3.2 Gasphasen-Lumineszenzspektren von mehrkernigen Tb^{3+} -BTFA-Komplexen

Neben dem Monomer zeigen auch die mehrkernigen Tb(III)-BTFA-Komplexe Lumineszenz in der Gasphase. Anhand der mehrkernigen Terbium-Komplexe sollte untersucht werden, ob sich die Energietransferprozesse und Lumineszenzeigenschaften mit der Clustergröße ändern, bzw. ob es möglich ist auch größere Oligomere zu sensibilisieren.

In Abbildung 60 sind links die Übergänge ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6 - 4$) und rechts der Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ in höherer Auflösung von $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$, $[\text{Tb}_2(\text{BTFA})_5]^+$, $[\text{Tb}_3\text{BTFA}_7(\text{OH})]^+$ und $[\text{Tb}_4(\text{BTFA})_9(\text{OH})_2]^+$ abgebildet. Alle genannten Verbindungen besitzen eine hohe Leuchtkraft in der Gasphase nach Anregung mit 364 nm. Die Positionen der ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ Übergänge sind in erster Näherung unabhängig von der Anzahl der Tb(III)-Zentren in den untersuchten Verbindungen. Mit zunehmender Anzahl der Tb(III)-Zentren werden die Lumineszenz-Übergänge unstrukturierter, so dass die Feinstruktur nicht mehr aufgelöst werden kann. In den mehrkernigen Komplexen sind die einzelnen Tb(III)-Positionen nicht äquivalent, das führt zu unterschiedlich großen Aufspaltungen der Stark-Niveaus in den einzelnen Tb(III)-Zentren. Das hat zur Folge, dass es zu kleinen Verschiebungen in den Übergängen der einzelnen Tb(III)-Zentren kommt. Das Lumineszenzspektrum resultiert demnach aus der Überlagerung der Lumineszenz der einzelnen Tb(III)-Zentren.

Im Allgemeinen werden die 4f-Übergänge nur geringfügig von der Umgebung beeinflusst. Jedoch gibt es die sogenannten hypersensitiven Übergänge, dessen Intensität besonders empfindlich auf geringe Änderungen in der Umgebung reagiert. So ist es möglich, dass ein hypersensitiver Übergang in Komplexen im Vergleich zum hydratisierten Ln(III) eine höhere Lumineszenz-Intensität besitzt.¹³¹ Hypersensitive Übergänge werden gelegentlich auch als pseudo-quadrupolare Übergänge bezeichnet, da sie die gleichen Auswahlregeln ($|\Delta J| \leq 2$ und $|\Delta L| \leq 2$) befolgen.²³ Ein Beispiel für einen hypersensitiven Übergang ist der ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ Übergang in Eu(III). Es konnte gezeigt werden, dass die Aufspaltung dieses Übergangs durch den Austausch eines Alkalimetalls modifiziert werden kann.⁵ In den Tb(III)-

Lumineszenzspektren wurde bisher kein hypersensitiver Übergang experimentell beobachtet, jedoch wird der Übergang ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ in der Literatur als hypersensitiver Übergang diskutiert.²¹

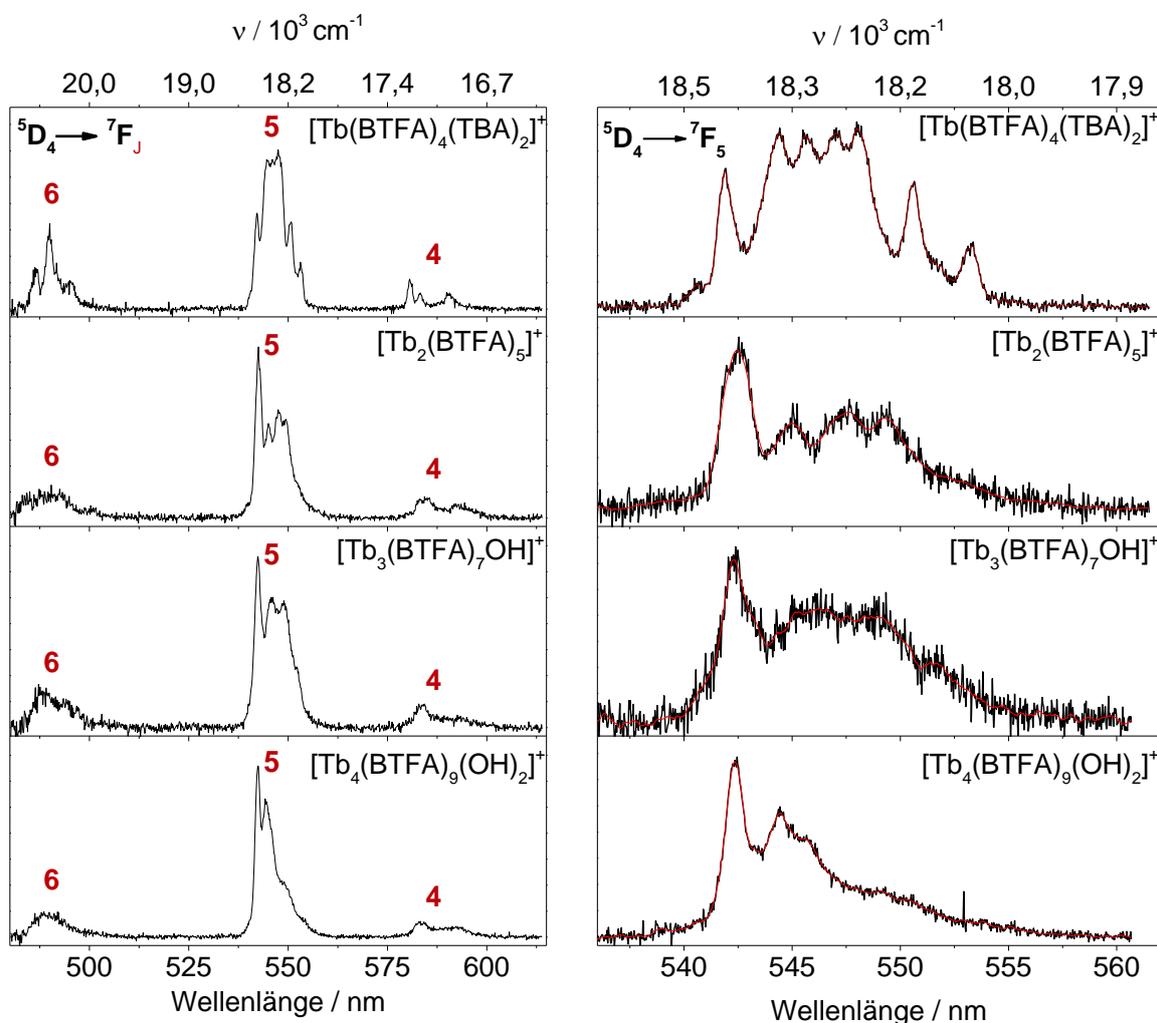


Abbildung 60: Gasphasen Lumineszenzspektren von $[Tb(BTFA)_4(TBA)_2]^+$, $[Tb_2(BTFA)_5]^+$, $[Tb_3(BTFA)_7OH]^+$ und $[Tb_4(BTFA)_9(OH)_2]^+$ (364 nm, 83 K, intensitätskorrigiert). *Links* - Lumineszenzspektrum der Übergänge ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ mit $J = 6, 5, 4$ (Beugungsgitter 600 l/mm). *Rechts* - hochauflösende Lumineszenzspektren des ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ Übergangs (Beugungsgitter mit 1800 l/mm).

In den Gasphasen-Spektren von Tb(III) gibt es ebenfalls wie in der kondensierten Phase keinen eindeutigen Hinweis auf einen hypersensitiven Übergang (siehe Abbildung 60), wobei es jedoch Variationen in den relativen Intensitäten der einzelnen Übergänge gibt. So besitzen in etwa die Übergänge ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ und ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ ein moderate Abhängigkeit von ihrer Ligandenumgebung, während der ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ Übergang nicht von der

chemischen Umgebung beeinflusst wird.¹³² Ein Vergleich des Grün-zu-Blau-Intensitätsverhältnisses G/B der Übergänge ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (Blau) und ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (Grün) zeigt, dass mit steigender Anzahl an Tb(III)-Zentren G/B in der Reihe $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ (2.94), $[\text{Tb}_2(\text{BTFA})_5]^+$ (3.44), $[\text{Tb}_3\text{BTFA}_7(\text{OH})]^+$ (3.85), $[\text{Tb}_4(\text{BTFA})_9(\text{OH})_2]^+$ (4.35) zunimmt.

8.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Es konnte das erste Mal an massenselektierten Terbium-Komplexen Tb(III)-zentrierte Lumineszenz in der Gasphase beobachtet werden. Dabei konnte mithilfe des Antenneneffekts nach Anregung des Liganden BTFA, Tb(III) effektiv sensibilisiert werden. Die Lumineszenz-Intensität von allen untersuchten Terbium-Verbindungen war hoch, obwohl der Triplett-Zustand des Liganden nur 1200 cm^{-1} über dem Akzeptorniveau 5D_4 liegt. Messungen in Lösung bei Raumtemperatur zeigen, dass die Quantenausbeute aufgrund von Energierücktransfer zum Liganden bei Werten unterhalb 1850 cm^{-1} stark abnimmt.²⁵ Dass, die untersuchten Verbindungen in der Gasphase dennoch eine hohe Lumineszenz-Intensität zeigen, könnte daran liegen, dass hier bei 83 K gemessen wurde. Die Verbindungen werden nach dem Energietransfer in den 5D_4 -Zustand durch He gekühlt, so dass die thermische Energie für einen Rücktransfer nicht mehr ausreicht. Ein weiterer Hinweis darauf, dass der Energietransfer aus dem T_1 des Liganden zum Tb(III) sehr effizient ist, ist das Fehlen einer ligandenzentrierten Phosphoreszenz im Lumineszenzspektrum. Bei ineffizientem Energietransfer zum Terbium, müsste sich ein großer Teil der Liganden im T_1 befinden und dementsprechend eine breite Phosphoreszenz um 522 nm zeigen, wie im entsprechenden Gd(III) Komplex.

Die Positionen der Emissionsbanden in der Gasphase sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen in kondensierter Phase. Die Positionen der Banden sind wie erwartet, aufgrund der geringen Beteiligung der f-Elektronen an der Bindung, kaum von der chemischen Umgebung beeinflusst. In den größenabhängigen Lumineszenzmessungen konnte gezeigt werden, dass das G/B -Verhältnis der ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5/{}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ Übergänge mit der Komplexgröße zunimmt, und somit kann bestätigt werden, dass der ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ Übergang moderat auf die chemische Umgebung reagiert. Ein Anstieg des G/B – Verhältnisses kann mit der Zunahme der Asymmetrie der Ln(III)-Umgebung, sowie der Zunahme des kovalenten Charakters der Bindung zwischen Tb(III) und den umgebenden O^{2-} erklärt werden.¹³³ Das gleiche Verhalten konnte für die Übergänge ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ bzw.

${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2} / {}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ für Eu(III) bzw. Dy(III) in PbO–B₂O₃ Gläsern beobachtet werden.¹³⁴

In den hochauflösenden Lumineszenzspektren ist zu erkennen, dass die Feinstruktur des ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ Übergangs mit zunehmender Anzahl an Tb(III)-Kernen breiter wird und nicht mehr aufgelöst werden kann. Das deutet darauf hin, dass in den mehrkernigen Komplexen mehrere Tb(III)-Zentren angeregt werden und/oder zum Emissionsspektrum beitragen. Wäre nur ein Tb(III)-Zentrum an der Emission beteiligt, müssten die Lumineszenzspektren eine vergleichbare Auflösung zeigen wie das Monomer.

Eine theoretische Beschreibung der Lumineszenzspektren ist selbst für das Monomer, aufgrund des mehrfach entarteten 5D_4 Niveaus und der thermischen Besetzung dieser Niveaus, nicht einfach. Aufgrund der großen Anzahl an Konfigurationen und des großen Rechenaufwandes sind die Berechnungen der Gasphasen-Struktur von [Tb(BTFA)₄(TBA)₂]⁺ zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Erst im Anschluss ist dann eine Berechnung der Strukturen der mehrkernigen Komplexe möglich. Die theoretische Beschreibung der Lumineszenzspektren der mehrkernigen Komplexe ist deutlich aufwändiger als die des Monomers. In den mehrkernigen Komplexen ist die lokale Umgebung der Tb(III)-Zentren verschieden, wodurch es zu unterschiedlich großen Aufspaltungen der Stark-Niveaus kommt. Aus diesem Grund nimmt die Anzahl der möglichen Übergänge weiter zu.

Tb(III) ist das einzige Lanthanoid, das Energieniveaus um 20000 cm⁻¹ besitzt und in dem auch die größeren Oligomere Lumineszenz in der Gasphase zeigen (vergleiche dazu auch Abschnitt 8.3.4). Das bedeutet, dass trotz der Zunahme an Liganden, und damit einhergehend die Zunahme der Schwingungsfreiheitsgrade der 5D_4 , aufgrund der großen Energiedifferenz zum Grundzustand nicht nennenswert strahlungslos relaxiert. Da in einem potentiellen molekularen Downconverter ebenfalls ein mehrkerniger Komplex eingesetzt werden soll, ist Tb(III) aufgrund der geringen Sensitivität auf die chemische Umgebung ein guter Kandidat, um als Donor-Lanthanoid eingesetzt zu werden.

8.3.4 Lumineszenzmessungen an Sm³⁺, Pr³⁺, Dy³⁺ Komplexen

Neben Tb(III) können auch Pr(III), Sm(III) und Dy(III) in einem molekularen Downconverter als Donor-Lanthanoid eingesetzt werden. Diese drei Lanthanoide besitzen wie Tb(III) Akzeptor- bzw. Lumineszenzniveaus um ca. 20000 cm⁻¹, somit sollte es möglich sein sie mithilfe von BTFA zu sensibilisieren. Es wurden Komplexe von Sm(III), Pr(III) und Dy(III) mit

BTFA synthetisiert und analog zu den Tb(III)-BTFA Komplexen in der Gasphase untersucht. Von den drei Lanthanoiden luminesziert nur $[\text{Sm}(\text{BTFA})_3\text{Na}]^+$ mit einer Intensität die hoch genug ist, um ein Gasphasen-Lumineszenzspektrum zu erhalten (siehe Abbildung 62). BTFA-Komplexe von Dy(III) und Pr(III) lumineszieren nur sehr schwach oder zeigen überhaupt keine detektierbare Emission. Wie in Abbildung 61, Abbildung 63 und Abbildung 65 zu erkennen ist, zeigen hingegen alle Verbindungen in Lösung Ln(III)-zentrierte Lumineszenz.

8.3.4.1. Lumineszenzspektroskopie an Pr^{3+}

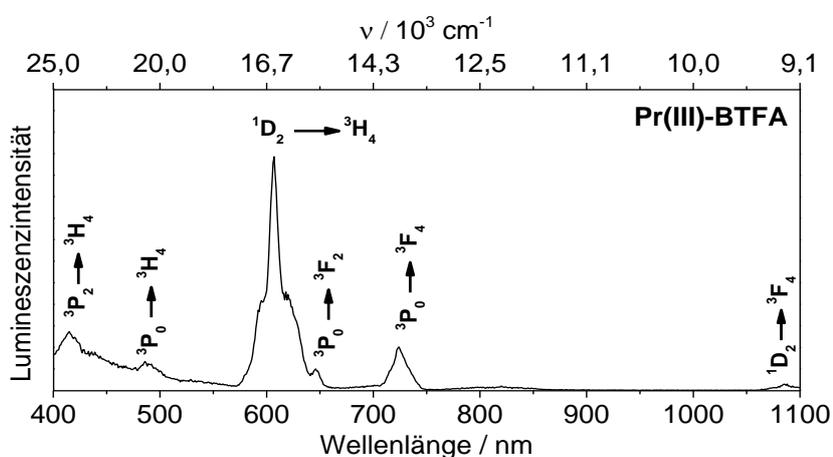


Abbildung 61: Lumineszenzspektrum von Pr(III)-BTFA Komplexen in Dichlormethan (DCM) nach Anregung mit 364 nm (Schlitzbreite Anregung = 5 nm, Schlitzbreite Emission = 10 nm, Raumtemperatur, Cary Eclipse, ~ 0.1 mol/l). Die Beschriftung im Graphen entspricht den optischen Übergängen in Pr(III).

Pr(III) besitzt drei elektronische Niveaus $^3\text{P}_0$ (21400 cm^{-1}), $^1\text{D}_2$ (17330 cm^{-1}) und $^1\text{G}_4$ (9920 cm^{-1})¹³⁵ aus dem Lumineszenz im Festkörper¹³⁶ beobachtet werden kann, während in Lösung nur die Niveaus $^3\text{P}_0$ und $^1\text{D}_2$ lumineszieren.¹³⁷ Aus welchem Niveau die Lumineszenz erfolgt, hängt von der Triplett-Energie des Liganden ab. Liegt der Triplett-Zustand höher als 21400 cm^{-1} , dann erfolgt die Lumineszenz aus dem $^3\text{P}_0$ und dem $^1\text{D}_2$ -Zustand, liegt der Triplett-Zustand unter 21400 cm^{-1} , dann erfolgt die Lumineszenz nur aus dem $^1\text{D}_2$ -Zustand.¹³⁷

In Abbildung 61 ist zu erkennen, dass in Pr-BTFA-Komplexen in Lösung Lumineszenz aus dem hochenergetischen $^3\text{P}_0$ -Zustand, sowie dem $^3\text{P}_2$ -Zustand (24100 cm^{-1}) erfolgt. Dass ebenfalls Emission aus dem $^3\text{P}_0$ -Zustand beobachtet werden kann, kann möglicherweise damit erklärt werden, dass der Energietransfer aus einem angeregten Schwingungsniveau

des Triplett-Zustands erfolgt. Es kann festgehalten werden, dass Energie aus dem Triplett-Zustand des BTFA auf Pr(III) übertragen werden kann. Dass trotzdem keine Lumineszenz in der Gasphase beobachtet werden kann, liegt daran, dass die Quanteneffizienzen von Pr(III)-Komplexen typischerweise $\phi < 1\%$ betragen.¹³⁷⁻¹³⁸ Die Energiedifferenz zwischen den emittierenden und den nichtstrahlenden Akzeptor-Zuständen ist in Pr(III) mit $\sim 7000\text{ cm}^{-1}$ ($^1\text{D}_2$) bzw. 3940 cm^{-1} ($^3\text{P}_0$) im Vergleich zu Tb(III) ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0 = 14800\text{ cm}^{-1}$) gering, so dass die Lumineszenz leichter durch Schwingungen gequencht werden kann. Aufgrund der geringen Quanteneffizienz der Pr(III)-Komplexe und der geringen Anzahl an gespeicherten Ionen, ist die Lumineszenz-Intensität aktuell für Messungen an der TLIF zu gering.

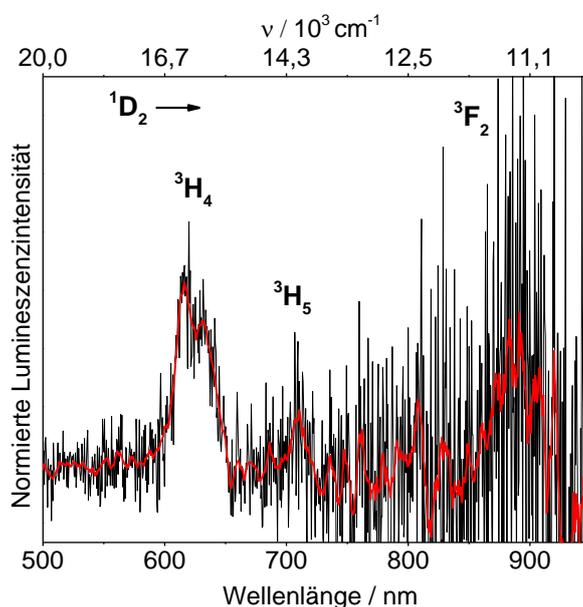


Abbildung 62: Gasphasen Lumineszenzspektrum von $[\text{Pr}(\text{PLN})_3\text{Na}]^+$ (445 nm, 1274 W/cm^2 , 83 K, intensitätskorrigiert).

Pr(III) bildet mit PLN Komplexe aus, die eine große Fotostabilität in der Gasphase besitzen. Es konnte in der Gasphase nach Anregung mit 445 nm / 1274 W/cm^2 mithilfe von PLN eine schwache Pr(III)-zentrierte Lumineszenz in $[\text{Pr}(\text{PLN})_3\text{Na}]^+$ erhalten werden (siehe Abbildung 62). Aufgrund des niedrig liegenden Triplett-Zustands des PLN (18200 cm^{-1}) findet kein Energietransfer in den $^3\text{P}_0$ -Zustand statt. Stattdessen wird der $^1\text{D}_2$ Zustands angeregt, aus dem dann die Lumineszenz erfolgt. Im Lumineszenzspektrum sind die charakteristischen Pr(III)-Übergänge $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ($\sim 16200\text{ cm}^{-1}$), $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ ($\sim 14100\text{ cm}^{-1}$) und $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_2$ ($\sim 11300\text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Die Lumineszenz-Intensität dieser Verbindung ist im Vergleich zu den Pr-BTFA Komplexen höher. Die Pr(III) Lumineszenz wird in BTFA-Komplex leichter gequencht, weil der Energietransfer in den $^3\text{P}_0$ -Zustand erfolgt und die Energiedifferenz

dieses Zustands zu den nichtstrahlenden Zuständen nur 3940 cm^{-1} beträgt. Im PLN Komplex erfolgt der Energietransfer hingegen in den $^1\text{D}_2$ -Zustand, wobei die Energiedifferenz für diesen Zustand zu den nichtstrahlenden Zuständen mit 7000 cm^{-1} , größer ist. In beiden System sind eine Vielzahl an CH-Gruppen vorhanden, die eine hohe Schwingungsenergie von typischerweise $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ besitzen. Um die Lumineszenz aus dem $^3\text{P}_0$ -Zustands zu quenchen sind nur 2 Schwingungsquanten notwendig, während für die Lumineszenz aus dem $^1\text{D}_2$ -Zustand drei Schwingungsquanten benötigt werden. Aus diesem Grund ist die Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang aus dem $^1\text{D}_2$ höher.

8.3.4.2. Lumineszenzspektroskopie an Sm^{3+}

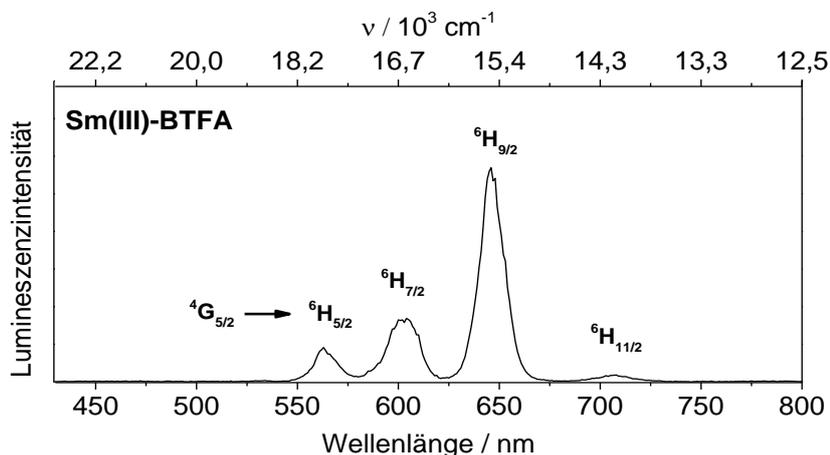


Abbildung 63: Lumineszenzspektren von Sm(III)-BTFA Komplexen in DCM-Lösung nach Anregung mit 364 nm (Schlitzbreite Anregung = 5 nm, Schlitzbreite Emission = 5 nm, Raumtemperatur, Cary Eclipse, $\sim 0.1\text{ mol/l}$). Die Beschriftung im Graphen entspricht den optischen Übergängen in Sm(III).

Das Lumineszenzspektrum von Sm(III)-BTFA zeigt in Lösung intensive Sm(III) Emission zwischen 550 und 750 nm mit den Übergängen $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ und $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (siehe Abbildung 63). Nach Anregung mit 364 nm kann ebenfalls Sm(III) Lumineszenz in der Gasphase beobachten werden (83 K). In Abbildung 62 ist das Gasphasen-Lumineszenzspektrum von $[\text{Sm}(\text{BTFA})_3\text{Na}]^+$ abgebildet. Es können wie in Lösung die vier intensiven Übergänge $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ (17680 cm^{-1}), $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ (16580 cm^{-1}), $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (15450 cm^{-1}) und $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ (14090 cm^{-1}) beobachtet werden. Es gibt jedoch, aufgrund der großen Anzahl an elektronischen Zuständen in Sm(III), zwischen dem lumineszierenden Niveau $^4\text{G}_{5/2}$ und dem Grundzustand auch Übergänge im NIR-Bereich

(Abbildung 64 rechts). Die NIR-Übergänge ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ ($\sim 12600\text{ cm}^{-1}$), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{1/2}$ ($\sim 11400\text{ cm}^{-1}$) und ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ ($\sim 10600\text{ cm}^{-1}$) stimmen von der Position gut mit Messungen in Sm(III)-Komplexen in Lösung überein.¹³⁹ Sm(III) besitzt bis 7250 cm^{-1} weitere Übergänge im NIR, die allerdings unter die Nachweisgrenze dieses Experiment fallen. Bis auf das Monomer $[\text{Sm}(\text{BTFA})_3\text{Na}]^+$ konnte bei keiner anderen Sm(III)-Verbindung Lumineszenz in der Gasphase beobachtet werden.

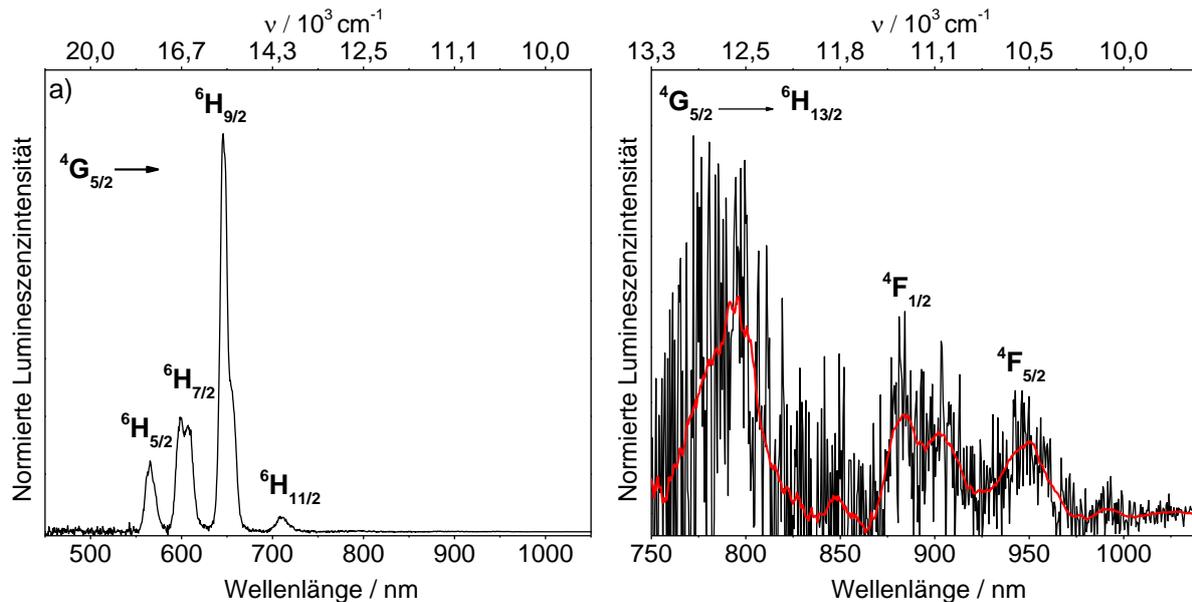


Abbildung 64: Gasphasen Lumineszenzspektrum von *links* - $[\text{Sm}(\text{BTFA})_3\text{Na}]^+$ *rechts* - ist der NIR-Bereich von 750 - 1050 nm vergrößert dargestellt (351 nm, 217 W/cm^2 , 83 K, intensitätskorrigiert).

Abschließend kann festgehalten werden, dass es möglich ist Sm(III) in der Gasphase mithilfe von BTFA zu sensibilisieren und Lumineszenz zu beobachten. Dass bisher nur das Monomer eine Leuchtkraft besitzt, die hoch genug ist für Messungen in der Gasphase, liegt vermutlich daran, dass in den mehrkernigen Komplexen die Anzahl der Liganden größer ist. Dadurch ist auch die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade höher, die die Lumineszenz aufgrund der kleinen Energiedifferenz (7400 cm^{-1}) zwischen dem ${}^4G_{5/2}$ -Zustand und nicht strahlenden Zuständen, quenchen können.

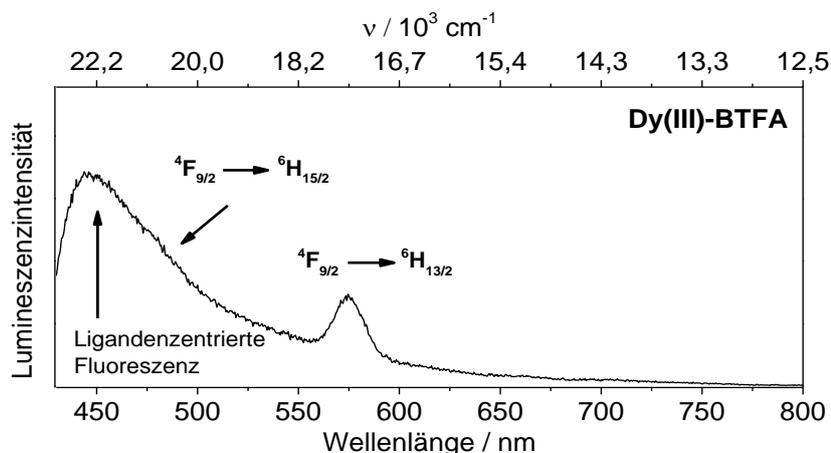
8.3.4.3. Lumineszenzspektroskopie an Dy³⁺

Abbildung 65: Lumineszenzspektren von Dy(III)-BTFA Komplexen in DCM-Lösung nach Anregung mit 364 nm (Schlitzbreite Anregung = 10 nm, Schlitzbreite Emission = 10 nm, Raumtemperatur, Cary Eclipse, ~ 0.1 mol/l). Die Beschriftung im Graphen entspricht den optischen Übergängen in Dy(III).

Die Lumineszenz-Intensität von Dy(III)-BTFA Komplexen ist auch in Lösung (Dichlormethan) relativ schwach. Im Lumineszenzspektrum in Abbildung 65) ist bei ~ 450 nm ligandenzentrierte Fluoreszenz zu erkennen. Das bedeutet, dass der Energietransfer vom Triplett-Zustand des Liganden zum Dy(III) ineffizient abläuft. Dieses Verhalten ist unerwartet, denn das lumineszierende Akzeptorniveau ${}^4F_{9/2}$ (20960 cm^{-1})¹³⁵ liegt tiefer in der Energie als das 3P_0 -Niveau (21400 cm^{-1}) in Pr(III). Im Lumineszenzspektrum sind nur die beiden intensivsten Übergänge ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (21000 cm^{-1}) und ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (17400 cm^{-1}) von Dy(III) zu erkennen. Wobei der ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ Übergang nur als schwache Schulter in der Fluoreszenzbande zu erkennen ist. Weitere Dy(III)-Übergänge zeigen typischerweise eine geringere Intensität und konnten nicht detektiert werden.

Um die Lumineszenzeigenschaften von Dy(III) in der Gasphase zu untersuchen wurde BTFA durch den Liganden 1L (${}^1L = 2,2-[(2\text{-aminoethyl)imino}]bis[2,1\text{-ethanediylnitriloethylidyne}]bis\text{-}2\text{-hydroxy-benzoic-acid}$) in Abbildung 67 ausgetauscht. Mit diesem Ligand wurde ein Dy(III)-Komplex in der in der Arbeitsgruppe von P. Roesky synthetisiert.¹⁴⁰ In diesem Komplex wird Dy(III) von vier Salicylsäuregruppen koordiniert, wobei jeweils zwei Salicylsäuregruppen über Seitenketten miteinander verknüpft sind. Nach Anregung mit 364 nm / 1656 W/cm^2 kann mit diesem Liganden Dy(III)-zentrierte Lumineszenz in der Gasphase beobachtet werden (siehe Abbildung 67).

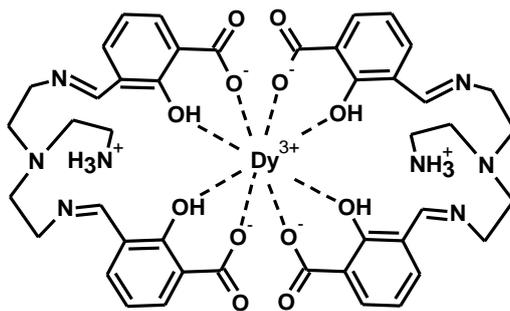


Abbildung 66: Molekülstruktur von $[\text{Dy-}^1\text{L}_2]^+$.

Im Lumineszenzspektrum ist erneut eine breite unstrukturierte Emissionsbande zu erkennen. Diese Bande erstreckt sich von 450 – 650 nm und besitzt ein Maximum um 508 nm. Die breite Lumineszenzbande ist von schmalen Peaks überlagert. Nach Subtraktion der breiten ligandenzentrierten Emission sind drei schmale Emissionsbanden zu erkennen. Diese Peaks können den Dy(III)-Übergängen ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (20830 cm^{-1}), ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (17390 cm^{-1}) und ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ (16280 cm^{-1}) zugeordnet werden.²¹

Die Lebensdauer dieses Komplexes ist mit $\tau < 4\text{ ns}$ sehr kurz und liegt unterhalb der Nachweisgrenze dieses Experiments (siehe Abbildung 66). Aufgrund der kurzen Lebensdauer kann Phosphoreszenz für diesen Komplex ausgeschlossen werden. Dementsprechend handelt es sich bei der breiten Emissionsbande um Fluoreszenz. Aufgrund der vorhandenen Dy(III)-Emission im Lumineszenzspektrum und der typischerweise langen Lebensdauer von Dy(III)-Komplexen (μs -Bereich)¹⁴¹, ist eine zusätzliche zweite langlebige Komponente in den Lebensdauermessungen zu erwarten. Dementsprechend überraschend ist es, dass die Lebensdauerermessung durch einen monoexponentiellen Zerfall beschrieben werden kann. Der Grund für das Fehlen der langlebigen Komponente ist der, dass die Lebensdauerermessung bei einer Anregung mit 405 nm durchgeführt wurde und nach Anregung bei dieser Wellenlänge nur noch die ligandenzentrierte Fluoreszenz beobachtet werden kann (siehe Abbildung 68 rechts).

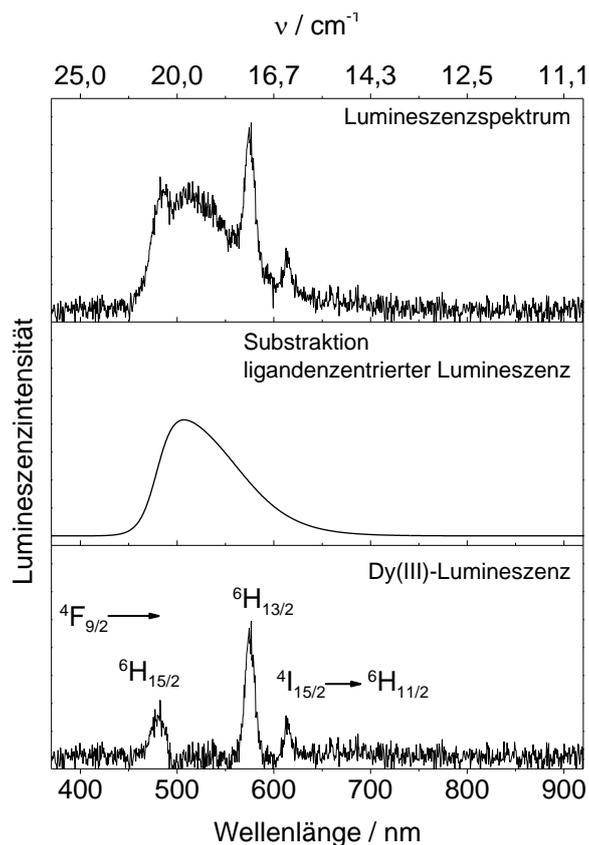


Abbildung 67: *Oben* – Gasphasen Lumineszenzspektrum von $[\text{Dy}^{-1}\text{L}_2]^+$ (364 nm, 1656 W/cm², 150 l/mm, 83 K). *Mitte* – Anpassung der ligandenzentrierten Lumineszenz. *Unten* – Dy(III)-Lumineszenz nach Subtraktion der ligandenzentrierten Lumineszenz.

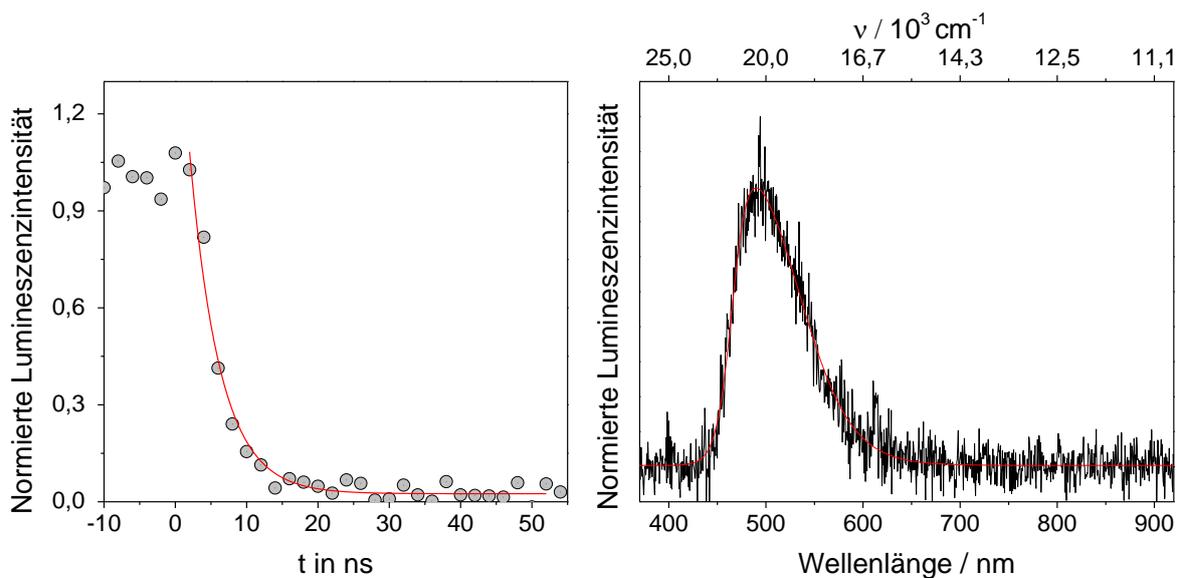


Abbildung 68: *Links* – Lumineszenz Lebensdauer von $[\text{Dy(III)}^{-1}\text{L}_2]^+$ (405 nm, 1529 W/cm², 83 K, 2 ns Zeitauflösung). *Rechts* – Gasphasen Lumineszenzspektrum von $[\text{Dy}^{-1}\text{L}_2]^+$ (405 nm, 1529 W/cm², 150 l/mm, 83 K)

Es ist nicht abschließend geklärt, weshalb Dy(III) Emission in $[\text{Dy}^1\text{L}_2]^+$ beobachtet werden kann. Da das Maximum der Fluoreszenz-Emission ein Maximum bei 508 nm besitzt, muss der Triplet-Zustand des Liganden tiefer liegen und liegt somit zu tief, um Energie auf $^4\text{F}_{9/2}$ -Niveau zu übertragen. Eine mögliche Erklärung wäre, dass Energie aus dem S_1 des Liganden auf das Dy(III) übertragen wird. Bei einer Anregung mit 405 nm wird ebenfalls in den S_1 -Zustand des Liganden angeregt. Somit müsste bei einem Energieübertrag aus dem S_1 -Zustand auch bei einer Anregung mit 405 nm Dy(III)-Emission sichtbar sein. Somit kann der Energietransfer aus dem S_1 als unwahrscheinlich angesehen werden. Der wahrscheinlichste Mechanismus für die Dy(III) Anregung ist, dass Dy(III) direkt durch eine 4f-4f Absorption angeregt wird. Die Energie der Anregungswellenlänge 364 nm entspricht der Energiedifferenz des $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ Übergangs (27400 cm^{-1}).¹⁴² Nach der Anregung in das $^4\text{I}_{11/2}$ -Niveau kann anschließend eine Relaxation in die lumineszierenden Energieniveaus $^4\text{F}_{9/2}$ und $^4\text{I}_{15/2}$ stattfinden. Bei der Messung mit 364 nm Anregung findet demnach in $[\text{Dy}^1\text{L}_2]^+$ möglicherweise eine parallele Anregung des Liganden, sowie des Dy(III) statt. Die Absorptionsquerschnitte für 4f-4f-Übergänge sind sehr klein und würden damit die schwache Dy(III)-Lumineszenz erklären.

8.3.4.4. Zusammenfassung und Diskussion

Es wurden verschiedene Komplexe von Pr(III), Dy(III) und Sm(III) synthetisiert und als alternative für Tb(III) als Donor-Lanthanoid in einem molekularen Downconverter getestet. Von diesen drei Lanthanoiden konnte nur Sm(III) mithilfe von BTFA in der Gasphase effizient sensibilisiert werden. Obwohl das Energieniveau $^4\text{G}_{5/2}$ aus dem die Lumineszenz stattfindet mit 17860 cm^{-1} zu niedrig in der Energie ist, kann Sm(III) potentiell in einem Quantum-Cutter eingesetzt werden. Es gibt das Akzeptor-Niveau $^4\text{I}_{13/2}$ (21562 cm^{-1}) in das Energie von BTFA übertragen werden kann. Wenn der Energietransfer zum Yb(III) schnell genug abläuft, gibt es in Sm(III) ein geeignetes Niveau $^6\text{F}_{11/2}$ (10460 cm^{-1}), das im Zwischenschritt besetzt werden kann, aus dem entweder ein zweites Yb(III) angeregt wird oder direkte NIR-Emission ausgeht. Ein Grund, dass keine Pr(III) und Dy(III) Lumineszenz in der Gasphase mit BTFA zu sehen ist, ist dass die Energiedifferenz zwischen dem lumineszierenden Niveau und dem ersten darunter liegendem Zustand in Pr(III) (3910 cm^{-1} für $^3\text{P}_0$ bzw. 6940 cm^{-1} für $^1\text{D}_0$) und Dy(III) (7850 cm^{-1} für $^4\text{F}_{9/2}$) deutlich kleiner ist als in Tb(III) (14800 cm^{-1}). Dadurch kann die Lumineszenz leichter durch hochenergetische Schwingungen wie z.B. C-H ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) oder O-H ($\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) gequenchet werden.¹⁴³

Damit zwei Yb(III) jeweils ein NIR Photon emittieren können, ist mindestens eine Energie von 20000 cm^{-1} nötig. Im Pr-PLN Komplex erfolgt die Lumineszenz aus einem zu tief liegenden Zustand 1D_2 (16230 cm^{-1}). Aus diesem Grund ist es nicht möglich mit Pr(III) und PLN zwei Yb(III) zu sensibilisieren. Es ist jedoch prinzipiell möglich in einem Pr(III)Yb(III)-PLN Komplex ein UV Photon in zwei NIR Photonen mit unterschiedlicher Wellenlänge zu konvertieren, und somit einen Downconverter zu realisieren. Im ersten Schritt emittiert Pr(III) ein NIR Photon (1490 nm) durch einen Übergang $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$. Anschließend findet der Energietransfer vom 1G_4 -Zustand (10040 cm^{-1}) zum Yb(III) statt, dass dann bei $\sim 976\text{ nm}$ emittiert.

Im $[\text{Dy}^1L_2]^+$ Komplex wird das $^4F_{9/2}$ -Niveau (21000 cm^{-1}) des Dy(III) angeregt, so dass es in einem $[\text{DyYb}_2^1L_2]^+$ Komplex möglich sein sollte Downconversion zu beobachten. Allerdings konnte zum Zeitpunkt dieser Arbeit dieser Komplex noch nicht erfolgreich synthetisiert werden.

8.3.5 Gasphasen Lumineszenzmessungen von Yb^{3+} Komplexen

Im molekularen Downconverter soll die NIR-Emission mithilfe von Yb(III) erfolgen. Bisher gibt es keine Lumineszenzmessungen von massenselektierten Yb(III)-Komplexen in der Gasphase. Damit ist bislang nicht bekannt, ob Yb(III) in der Gasphase Lumineszenz zeigt und welche Eigenschaften (Emissionsmaximum, Lebensdauer, Energietransfer) diese Komplexe in der Gasphase besitzen. Zur Charakterisierung der Lumineszenz Eigenschaften von Yb(III) in der Gasphase, wurden von B. Schäfer Komplexe bestehend aus Yb(III) mit PLN⁻ synthetisiert. Das Massenspektrum der Produkte ist analog zum Massenspektrum von Tb(III) und BTFA⁻ in Abschnitt 8.3.1, allerdings kommen Trimere und Tetramere in deutlich geringeren Intensitäten vor.

Nach Anregung mit 445 nm bei 83 K gibt es in $[\text{Yb}(\text{PLN})_3\text{Na}]^+$ und $[\text{Yb}_2(\text{PLN})_5]^+$ eine vergleichsweise starke Emission im NIR-Bereich, wobei keinerlei Emission im sichtbaren Bereich detektiert werden kann (siehe Abbildung 69). Wie am Signal-zu-Rauschen zu erkennen ist, nimmt die Leuchtkraft in $[\text{Yb}_2(\text{PLN})_5]^+$ im Vergleich zu $[\text{Yb}(\text{PLN})_3\text{Na}]^+$ zu. Bei der NIR Emission handelt es sich um den Übergang $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ von Yb(III), wobei das Emissionsmaximum jeweils mit 976.7 nm (10240 cm^{-1}) für beide Verbindungen identisch ist. Es ist zu beachten, dass der Peak im Fall von $[\text{Yb}(\text{PLN})_3\text{Na}]^+$ breiter ist. Zusätzlich ist eine Schulter bei 994 nm (10060 cm^{-1}) zu erkennen. In beiden Komplexen gibt es eine schwache und breite Emission zwischen 940 - 1080 nm. Im Lumineszenzspektrum ist keine ligandenzentrierte Emission zu erkennen. Da Yb(III) aufgrund der $4f^{13}$

Elektronenkonfiguration relativ leicht zu reduzieren ist, kann es tief liegende CT-Zustände in Yb(III) Verbindungen geben. Lumineszenz aus diesen Zuständen zeigen typischerweise eine breite Emission um 500 nm.¹⁴⁴⁻¹⁴⁵ In den hier gezeigten Lumineszenzspektren kann jedoch keine Emission aus einem solchen Zustand beobachtet werden.

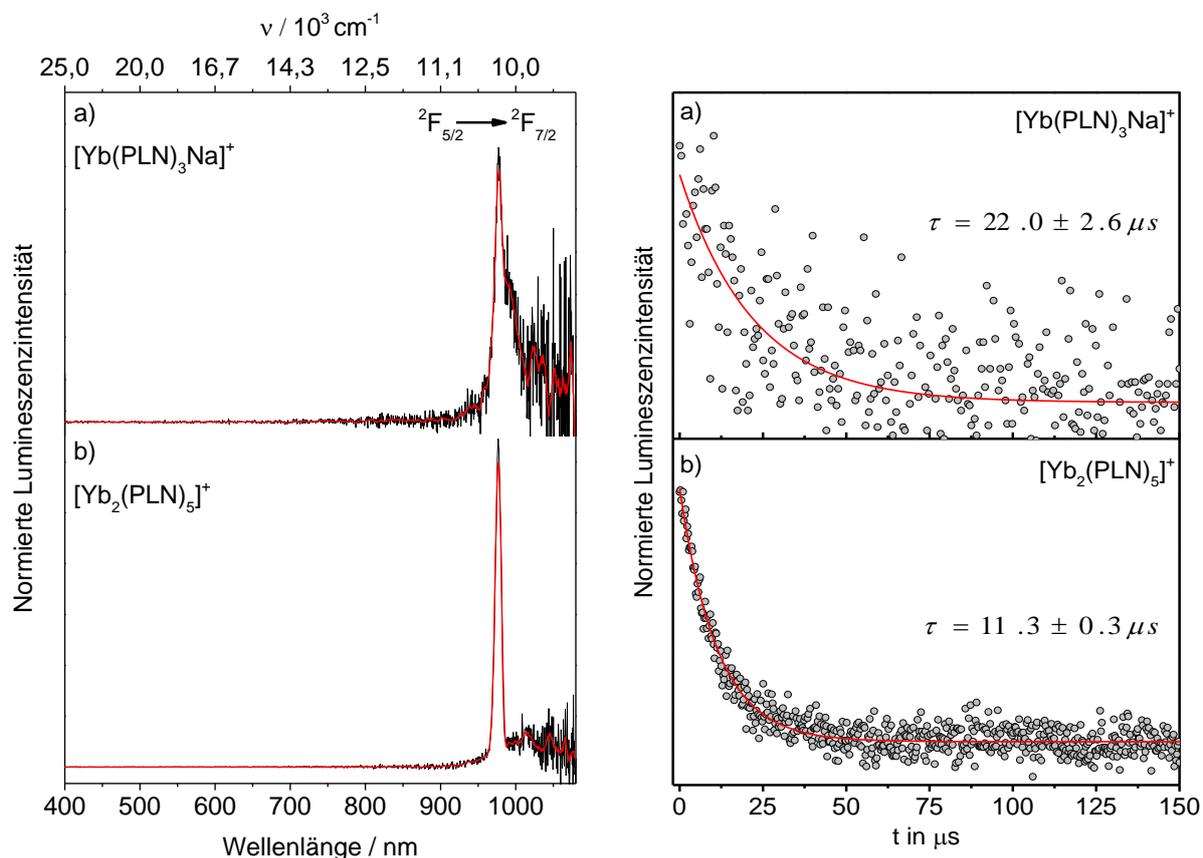


Abbildung 69: Links - Gasphasen Lumineszenzspektren von a) $[\text{Yb}(\text{PLN})_3\text{Na}]^+$ und b) $[\text{Yb}_2(\text{PLN})_5]^+$ (445 nm, 1274 W/cm², 83 K, intensitätskorrigiert). Im Lumineszenzspektrum ist nur der Yb(III)-zentrierte ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ Übergang zu erkennen. Rechts - Lumineszenz Lebensdauerermessung von a) $[\text{Yb}(\text{PLN})_3\text{Na}]^+$ und b) $[\text{Yb}_2(\text{PLN})_5]^+$ (445 nm, 1274 W/cm², 83 K, 512 ns Zeitauflösung).

Aus dem Lumineszenzspektrum ist zu erkennen, dass es nur Yb(III) zentrierte Emission gibt, und deshalb aus zeitaufgelösten Messungen die Lebensdauer des ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ Übergangs erhalten werden kann. Die Lebensdauer beider Verbindungen kann bei einer Temperatur von 83 K durch einen monoexponentiellen Zerfall beschrieben werden, wobei eine Lebensdauer von 22.0 μs für $[\text{Yb}(\text{PLN})_3\text{Na}]^+$ bzw. 11.3 μs für $[\text{Yb}_2(\text{PLN})_5]^+$ extrahiert werden kann. Eine vergleichsweise kurze Lebensdauer im μs -Bereich ist für Yb(III) Lumineszenz charakteristisch und es sind vergleichbare Werte (6.7 μs) in kondensierter Phase bei 10 K bekannt.¹⁴⁶

8.3.5.1. Diskussion

Die Energiedifferenz zwischen dem Triplett-Zustand von PLN und dem Akzeptorniveau des Yb(III) beträgt $\sim 7900 \text{ cm}^{-1}$. Aufgrund des fehlenden Überlapp zwischen dem Phosphoreszenzspektrum des Liganden und dem Absorptionsspektrum von Yb(III), ist eine effiziente Yb(III)-Anregung nach Absorption in den S_1 des PLN sehr unwahrscheinlich. Das Einleiten von Sauerstoff in die Paulfalle hat keinen Einfluss auf die Lumineszenz-Intensität von Yb(III). Dies ist ein möglicher weiterer Hinweis darauf, dass Yb(III) nicht über den üblichen Triplett-Zustand angeregt wird. Dass es keinen Einfluss von Sauerstoff auf die Lumineszenz-Intensität gibt, kann aber auch daran liegen, dass der Energietransfer vom T_1 zu Yb(III) deutlich schneller abläuft, als die Stoßrate des Yb(III)-Komplexes mit Sauerstoff. Unter den hier gewählten experimentellen Bedingungen beträgt die Stoßrate des Yb(III)-Komplexes mit Sauerstoff ca. 0.1 MHz. Für den Fall, dass jeder Stoß zum Quenchen des Triplett-Zustands führt, muss der Energietransfer zum Yb(III) schneller als $1 \times 10^{-5} \text{ s}$ ablaufen, um ein Lumineszenzspektrum zu erhalten.

In einem alternativen Mechanismus kann die Yb(III) Anregung über einen Charge-Transfer Zustand erfolgen. Dabei wird bei der Absorption eines Photons ein Elektron vom Liganden auf Yb(III) übertragen, dass zu Yb(II) reduziert wird. Die Position des CT-Zustands ist abhängig vom Liganden und liegt typischerweise im UV-Bereich ($\sim 38000 \text{ cm}^{-1}$).¹⁴⁴ Aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen dem CT-Zustand und dem einzigen angeregten Zustand $^2F_{5/2}$, kann in Yb(III) Lumineszenz aus dem CT-Zustand beobachtet werden. Emission aus dem CT-Zustand besitzt zwischen 300 und 600 nm zwei breite und unstrukturierte Emissionsbanden die 10000 cm^{-1} voneinander separiert sind.¹⁴⁵ Im Lumineszenzspektrum in Abbildung 69 ist jedoch bis auf die $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ Emission um 980 nm keine weitere Bande zu erkennen. Aufgrund der Anregungswellenlänge und der fehlenden CT-Emission ist eine Charge-Transfer-Anregung von Yb(III) unwahrscheinlich.

Ein weiterer Mechanismus der Yb(III)-Sensibilisierung läuft über einen Doppелеlektronentransfer ab. Nachdem der Ligand in den S_1 angeregt wurde, wird Yb(III) durch Elektronentransfer zu Yb(II) reduziert, während der Ligand als neutrales Radikal vorliegt. Das ungeladene PLN Radikal ist weiterhin durch die freien Elektronenpaare am Sauerstoff an Yb(III) koordiniert. Anschließend kehrt der Ligand durch einen Elektronenrücktransfer in den Grundzustand zurück und Yb(III) befindet sich am Ende im angeregten Zustand $^2F_{5/2}$.¹⁴⁷⁻¹⁴⁸

Die höhere Leuchtkraft des Dimers im Vergleich zum Monomer kann durch einen größeren Absorptionsquerschnitts bedingt sein, da im Dimer eine größere Anzahl an Liganden an der

Koordination beteiligt ist. Eine alternative Erklärung für die höhere Leuchtkraft könnte darin liegen, dass im Dimer beide Metallzentren sensibilisiert werden und beide Yb(III) emittieren.

Wie dem Dieke-Diagramm (siehe Abbildung 3) entnommen werden kann, gibt es in Yb(III) nur einen angeregten Zustand. Jedoch kann im Lumineszenzspektrum eine Feinstruktur beobachtet werden. Die Unterschiede in der Feinstruktur von $[\text{Yb}(\text{PLN})_3\text{Na}]^+$ und $[\text{Yb}_2(\text{PLN})_5]^+$ kommen durch Übergänge zwischen den verschiedenen Stark-Niveaus zustande (siehe Abbildung 70). Bei einer Symmetrie die geringer ist als die kubische Symmetrie, ist der Grundzustand in vier und der angeregte Zustand in drei Stark Niveaus aufgespalten.²¹ Der Peak bei 976.7 nm (10240 cm^{-1}) entspricht dem Übergang ${}^2F_{5/2}(0) \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$, während die Schulter bei 994 nm dem Übergang ${}^2F_{5/2}(0) \rightarrow {}^2F_{7/2}(1)$ zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 70). Im Vergleich zu Messungen in kondensierter Phase, ist die relative Intensität der Emission $> 976\text{ nm}$ geringer als der Hauptpeak. Die breite Emission bei Wellenlängen, die kürzer als 976 nm sind, entsteht durch Übergänge aus höher liegenden Stark-Niveaus des ${}^2F_{5/2}$ in den Grundzustand.¹⁴⁹ Die Intensität dieser Übergänge nimmt mit steigender Temperatur zu, wobei die höherliegenden Stark-Niveaus thermisch populiert werden.¹⁵⁰

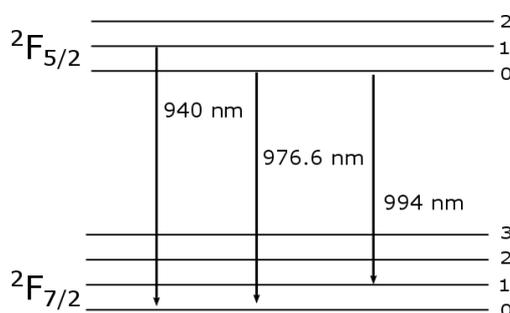


Abbildung 70: Schematische Übersicht der elektronischen Niveaus in Yb(III) mit den Stark-Niveaus aus der Ligandenfeldaufspaltung und den beobachteten Übergängen in den Yb(III)-PLN Komplexen.

Dies erklärt nicht, weshalb in $[\text{Yb}_2(\text{PLN})_5]^+$ im Vergleich zum Monomer die relative Intensität der Schulter neben dem Hauptpeak geringer ist. Dieser Effekt könnte durch zwei Strukturisomere für das Dimer verursacht werden, wobei der Betrag der Starkfeldaufspaltung sich aufgrund der unterschiedlichen Strukturen unterscheidet. In Ionenmobilitätsmessung am SYNAPT konnte jedoch nur ein Peak in der Ankunftszeitverteilung beobachtet werden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass zwei Isomere mit sehr ähnlichen Stoßquerschnitten vorliegen und diese nicht aufgelöst werden können.

Die gemessene Lebensdauer der Yb(III)-Verbindungen ist mit 22.0 bzw. 11.3 μs sehr kurz im Vergleich zur radiativen Lebensdauer von Yb(III) in kondensierter Phase (1.21 ms).¹⁵¹ Das bedeutet, dass die strahlungslosen Prozesse in diesen Verbindungen sehr schnell ablaufen. Dass in der Lebensdauerermessung des Dimers nur eine Komponente beobachtet wird, kann bedeuten, dass entweder nur ein Yb(III) an der Emission beteiligt ist oder beide Yb(III) emittieren und ihre Lebensdauern sehr ähnlich sind, und somit nicht aufgelöst werden können. Aus den Lebensdauerermessungen kann die intrinsische Quanteneffizienz abgeschätzt werden:¹⁴⁹

$$\phi_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}}$$

Dabei entspricht ϕ_{Ln}^{Ln} der Quanteneffizienz der Yb(III)-zentrierten Emission, τ_{obs} entspricht der gemessenen Yb(III)-Lebensdauer und τ_{rad} entspricht der Yb(III)-Lebensdauer ohne strahlungslose Prozesse. Da nicht geklärt ist nach welchem Mechanismus die Yb(III) Sensibilisierung abläuft, wird bei dieser Abschätzung die Quanteneffizienz des Energietransfers nicht berücksichtigt. Mithilfe der radiativen Lebensdauer kann eine obere Grenze für die Quanteneffizienz der Yb(III) Emission von ~ 1.8 bzw. 0.9 % abgeschätzt werden. Die tatsächliche Quanteneffizienz der Verbindung ist kleiner, da hierbei die Effizienz des Energietransfers als quantitativ angesehen wurde. Die Effizienz des Energietransfers hängt vom untersuchten System ab und es wurden in der Literatur Werte für η_{sens} zwischen ~ 50 und 100 % berichtet.¹⁵²⁻¹⁵³ Die höchste Quanteneffizienz von 12 % für Yb(III) Emission konnte in kondensierter Phase in einem 2,2'-bipyridine-N,N'-dioxide Yb(III)-Cryptanden beobachtet werden.¹⁵²

8.4 Gasphasen Lumineszenzmessungen an gemischten

$\text{Ln}^1(\text{III})\text{Ln}^2(\text{III})$ -Komplexen

Für den molekularen Downconverter wird ein Lanthanoid-Komplex benötigt, der aus zwei unterschiedlichen Ln(III) aufgebaut ist und mit Yb(III) ein Lanthanoid enthält, das im NIR emittiert. In diesem Kapitel wird auf die optischen Eigenschaften und Energietransferprozesse in den gemischten Lanthanoid-Komplexen Tb(III)/Yb(III) und Tb(III)/Lu(III) eingegangen.

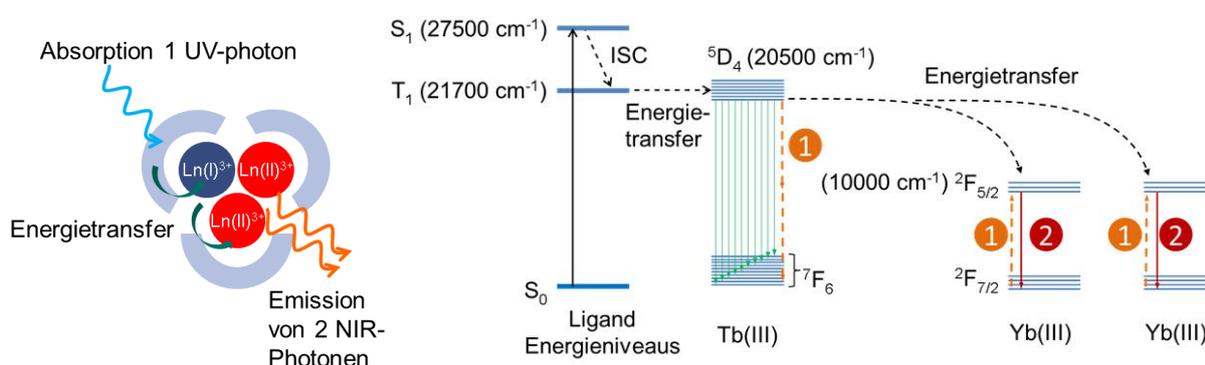


Abbildung 71: Schema für einen möglichen molekularen UV zu NIR-Downconverter. Erläutert anhand von Tb(III) und zwei Yb(III)-Zentren in einem BTFA Komplex. Nach Anregung in den S_1 des Liganden und ISC in den T_1 erfolgt ein Energietransfer auf das 5D_4 -Niveau des Tb(III). Aus diesem Zustand kehrt Tb(III) durch Kreuzrelaxation in den Grundzustand zurück, wobei gleichzeitig zwei Yb(III) angeregt werden (1). Anschließend emittieren beide Yb(III) jeweils ein NIR Photon (2).

Zur Unterscheidung, ob die Änderungen der Lumineszenz-Eigenschaften und der Energietransferprozesse aufgrund der elektronischen Zustände der Lanthanoide oder aufgrund von strukturellen Unterschieden zustande kommen, wurden Tb(III)Ln(III)-BTFA Verbindungen mit Ln(III) = Yb(III) bzw. Lu(III) synthetisiert. In den gemischten Lanthanoid-Komplexen mit Lu(III) als Akzeptor-Lanthanoid kann kein Energietransfer vom Tb(III) auf das Lu(III) erfolgen, weil Lu(III) keine Akzeptor-Niveaus unterhalb von 35000 cm^{-1} besitzt. In den gemischten Komplexen wurde Lu(III) anstatt Gd(III) gewählt, weil beide Lanthanoide ein ähnliches Verhalten zeigen. Lu(III) hat jedoch Vorteile gegenüber Gd(III), da der Ionenradius von Lu(III) mit 0.84 \AA nahezu identisch ist mit dem Ionenradius von Yb(III) (0.86 \AA).¹⁵⁴ In erster Näherung kann deshalb angenommen werden, dass die Strukturen beim Austausch von Yb(III) durch Lu(III), bei sonst gleicher Stöchiometrie, keiner Änderung unterliegen.

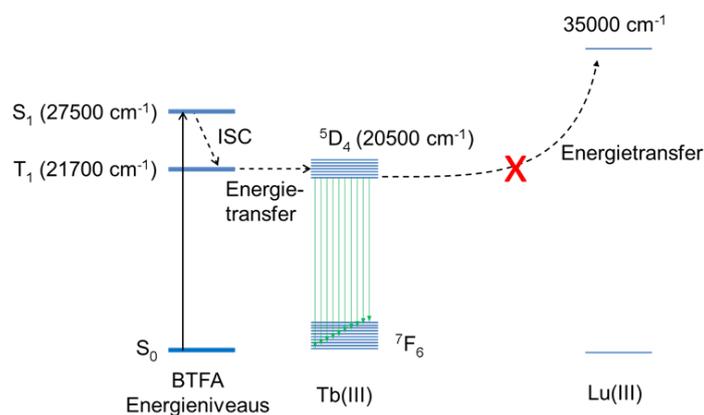


Abbildung 72: Energieschema für einen Tb(III)/Lu(III) Mischkomplex. Da keine passenden Energieniveaus in Lu(III) vorhanden sind, findet kein Energietransfer vom Tb(III) zu Lu(III) statt.

8.4.1 Massenspektrum von Tb³⁺/Yb³⁺-BTFA Komplexen

Die gemischten Lanthanoid-Komplexe wurden nach der gleichen Vorschrift synthetisiert wie die homonuklearen Ln(III)-Komplexe. Um die Bildung von [TbYb₂L₇OH]⁺ zu begünstigen wurden Tb(III) und Yb(III) im Verhältnis 1:2 eingesetzt.

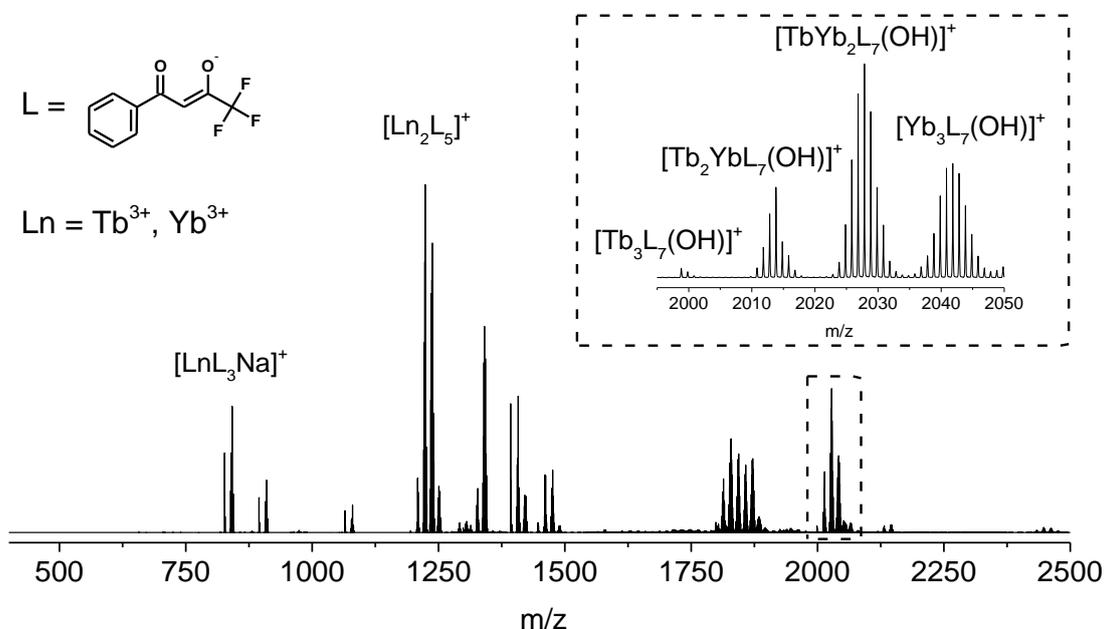


Abbildung 73: n-ESI Massenspektrum von gemischten Tb(III)/Yb(III)-BTFA Komplexen im Kationenmodus. Gesprüht aus ACN (Acetonitril) mit einer Konzentration von 10⁻⁴ mol/L (SYNAPT). Im Fenster ist der Bereich des Trimers [Tb_{3-x}Yb_x(BTFA)₇OH]⁺ vergrößert dargestellt.

Das Massenspektrum der gemischten Lanthanoid Komplexe ist ähnlich zum Massenspektrum der homonuklearen Komplexe. Wie im Massenspektrum (Abbildung 73) zu erkennen ist, gibt es eine aufgrund des chemisch ähnlichen Verhaltens und der ähnlichen Ionenradien von Tb(III) und Yb(III) eine statistische Verteilung der Ln(III) in den jeweiligen Verbindungen. Dabei spiegelt sich die eingesetzte Stöchiometrie im Trimer $[\text{Ln}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ wider. $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ ist wie erwartet das intensivste Signal. Die anderen Kombinationen $[\text{Tb}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$, $[\text{Tb}_2\text{Yb}(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Yb}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ können in geringerer Intensität ebenfalls beobachtet werden. Die Massenspektren der gemischten heteronuklearen Verbindungen Tb(III)/Lu(III) zeigen ein analoges Verhalten und werden aus diesem Grund hier nicht erneut gezeigt. Nach der Integration des Quadrupolmassenfilters in das TLIF-Experiment war es möglich die gemischten Ln(III)-Komplexe massenselektiv zu isolieren und zu untersuchen.

8.4.2 Ionenmobilität von $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ und $\text{Tb}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ BTFA Komplexen

Mithilfe von Ionenmobilitätsmessungen wurden die Stoßquerschnitte von den gemischten Komplexen $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (mit $x = 3 - 0$) bestimmt. Die zugehörigen Ankunftszeitverteilungen sind in Abbildung 74 dargestellt. Die Ankunftszeit kann jeweils unabhängig von den Metallzentren durch eine einzelne Gaußfunktion angepasst werden. Das bedeutet, dass im Rahmen des Auflösungsvermögens des Gerätes jeweils nur ein Isomer beobachtet werden kann. Die Ankunftszeit beträgt jeweils 11.1 ms, das einem Heliumkonvertierten-Stoßquerschnitt von $307 \pm 9 \text{ \AA}^2$ entspricht. Diese Messungen deuten darauf hin, dass es zu durch den Austausch von Tb(III) durch Yb(III) oder Lu(III) in $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ bzw. $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ keiner Strukturänderung kommt. Weiterhin ergeben die Ionenmobilitätsmessungen, dass sich die Ionenmobilität der Komplexe bei einem Austausch von Yb(III) durch Lu(III) ebenfalls nicht ändert. Das deutet ebenfalls darauf hin, dass keine Strukturumwandlung stattfindet.

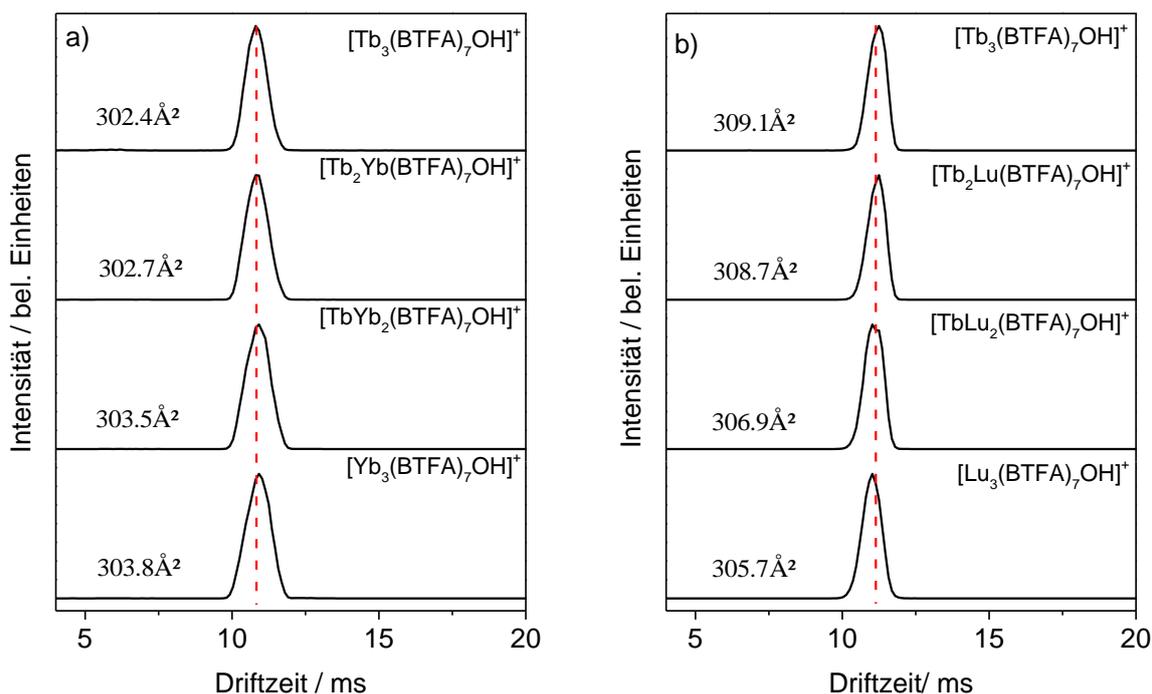


Abbildung 74: Ankunftszeitverteilungen von a) $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und b) $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ aus TWIMS Messungen in N_2 ($x = 0 - 3$). Die Daten wurden mit einer Wellengeschwindigkeit von 300 m/s bei einer Potentialhöhe von 30 V aufgezeichnet.

8.4.3 Lumineszenzspektren von $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ und $\text{Tb}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ BTFA Komplexen

In Abbildung 75 ist das Lumineszenzspektrum von $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ nach Anregung mit 364 nm / 1656 W/cm² abgebildet. Für diese Messung wurden eine CCD-Kamera sowie ein Beugungsgitter verwendet, die für den NIR-Bereich optimiert sind. Der spektrale Bereich wurde so gewählt, dass die Tb(III) Emission und eine mögliche Yb(III) Emission gleichzeitig in einem einzigen Spektrum detektiert werden können. Diese niedrige spektrale Auflösung erleichtert die Detektion der erwarteten schwachen Lumineszenz des Yb(III) $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ Übergangs. Der Übergang $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ des Tb(III) ist um 488 nm lokalisiert und die Beugung 2-ter Ordnung dieses Überganges fällt mit der Yb(III)-Emission zusammen (~ 976 nm). Um eine Fehlinterpretation durch eine Beugung 2. Ordnung zu vermeiden, wurde ein 514 nm Langpass-Kantenfilter verwendet, wodurch die Emission dieses Übergangs den Detektor

nicht erreichen konnte. Im Spektrum sind die charakteristischen Übergänge der Tb(III)-Emission zu sehen, jedoch kann keine Yb(III) Emission beobachtet werden.

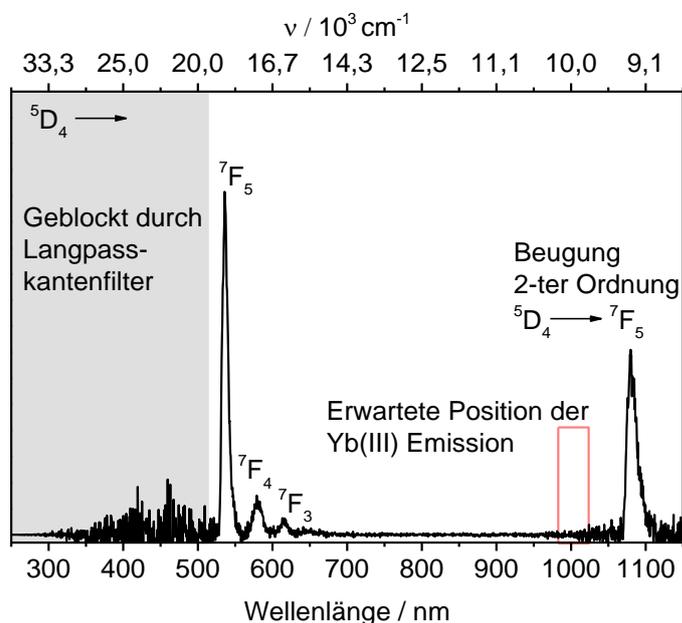


Abbildung 75: Gasphasen Lumineszenzspektrum von $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ im Bereich von 220 -1200 nm. Aufgezeichnet mit der NIR-optimierten CCD-Kamera und einem um 800 nm geblazeten Beugungsgitter (364 nm, 1656 W/cm², 83 K, 150 l/mm, intensitätskorrigiert).

Im Trimer $[\text{Ln}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ haben alle Ln(III) lokal eine chemisch unterschiedliche Umgebung, wodurch jedes Ln(III) eine andere Kristallfeldaufspaltung erfährt, und somit die Lumineszenzspektren eine andere Feinstruktur haben. Aufgrund des chemisch sehr ähnlichen Verhaltens und der ähnlichen Ionenradien, besteht die Möglichkeit, dass Tb(III)/Yb(III) und Tb(III)/Lu(III) die unterschiedlichen Positionen im Molekül statistisch besetzen. Für einen idealen Energietransfer vom Tb(III) zu den beiden Yb(III) in $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ sollte sich das Tb(III) im Zentrum zwischen den beiden Yb(III) befinden. Der Energietransfer ist stark vom Donor-Akzeptor Abstand abhängig, wodurch andere Positionen des Terbioms den Energietransfer auf Yb(III) benachteiligen würden, weil einer der Tb-Yb-Abstände in dieser Verbindung deutlich größer wäre.

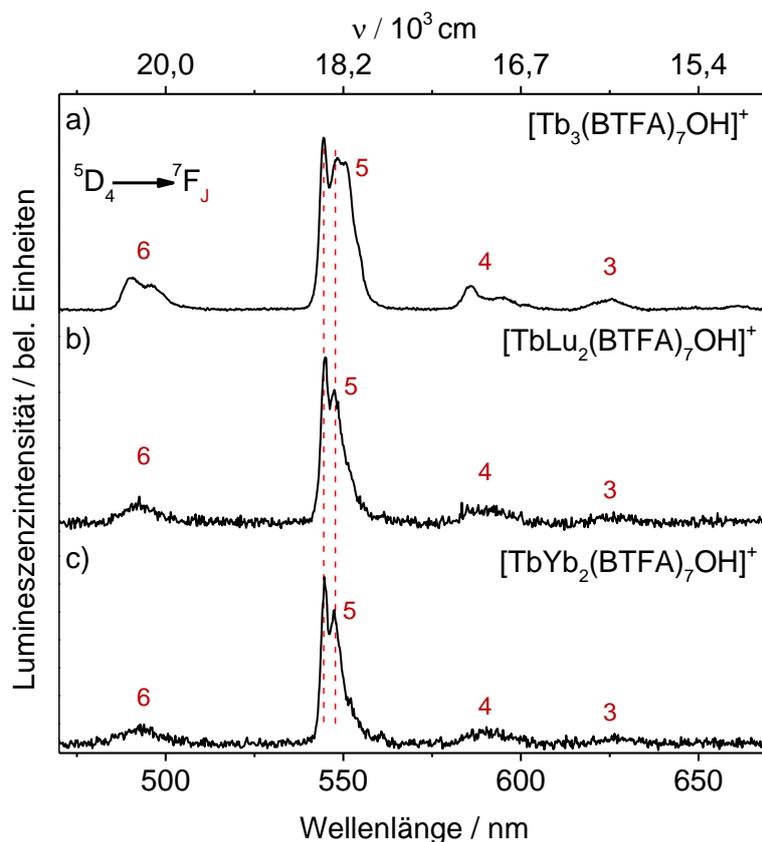


Abbildung 76: Lumineszenzspektren von a) $[\text{Tb}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ b) $[\text{TbLu}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ c) $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$. Aufgezeichnet mit einer im sichtbaren Bereich optimierten CCD-Kamera und einem 500 nm geblazeten Beugungsgitter (364 nm, 1274 W/cm², 83 K, 300 l/mm).

In Abbildung 76 ist zu erkennen, dass es Unterschiede zwischen den Lumineszenzspektren von $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{TbLu}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ von $[\text{Tb}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ gibt. Der Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ist in dem reinen Tb(III)-Komplex im Vergleich zu den gemischten Komplexen breiter und es können Übergänge in mehrere Stark-Niveaus beobachtet werden. Die Positionen des ersten und zweiten Peaks im Übergang ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ sind bei allen drei Komplexen identisch. Weiterhin ist im reinen Tb-Komplex das Verhältnis der relativen Intensitäten des ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ Übergangs im Vergleich zu ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ größer und im ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ Übergang ist ein zusätzlicher Übergang in der Feinstruktur zu erkennen. Wenn alle Permutationen der möglichen Positionen des Tb(III) in $[\text{TbLn}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ Komplexen vorkommen würden, müsste das Lumineszenzspektrum identisch sein mit dem Spektrum des reinen Terbium Komplexes. Aus den unterschiedlichen Lumineszenzspektren kann geschlossen werden, dass das Tb(III) eine bevorzugte Position im $[\text{TbLn}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ Komplex einnimmt. Wie anhand der nahezu identischen Lumineszenzspektren von $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{TbLu}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ zu erkennen ist, ist diese Position unabhängig von der Art des Akzeptor-Lanthanoids.

Wäre einer der Liganden nicht mehr in der Lage die Energie aus dem Triplet auf Tb(III) zu übertragen, müsste ein Teil der Liganden die Energie, die durch Absorption im Liganden gespeichert ist, wieder loswerden. Neben der strahlungslosen Desaktivierung könnten diese Liganden unter Phosphoreszenz Emission wieder in den Grundzustand zurückkehren. Unabhängig vom untersuchten Komplex, kann jedoch keine ligandenzentrierte Phosphoreszenz beobachtet werden.

8.4.4 Lebensdauer von Tb^{3+}/Yb^{3+} und Tb^{3+}/Lu^{3+} BTFA Komplexen

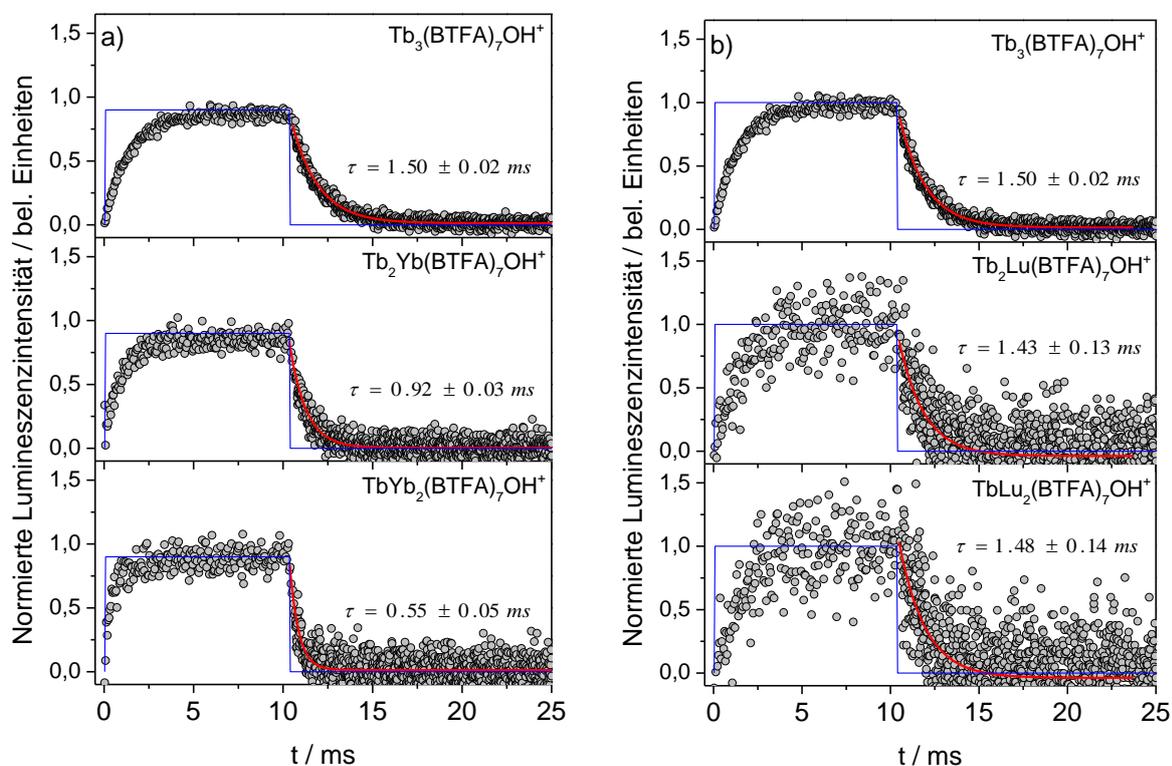


Abbildung 77: Lumineszenz Lebensdauermessungen von a) $[Tb_{3-x}Yb_x(BTFA)_7OH]^+$ und b) $[Tb_{3-x}Lu_x(BTFA)_7OH]^+$ (mit $x = 2 - 0$). Angeregt bei 364 nm mit einer Leistung von 803 W/cm². Die Laserpulse wurden mithilfe eines elektrooptischen Modulators und einem Polarisator durch Spannungspulse erzeugt. Das Kontrastverhältnis von An/Aus beträgt 10:1. Die Grundlinie der Abklingkurve wurde anschließend auf null normiert (aus Gründen der Übersicht ist nur jeder dritte Datenpunkt abgebildet). Lebensdauer durch monoexponentiellen Zerfall angepasst (rote Kurve) und Verlauf der Laserintensität (blaue Kurve).

In Abbildung 77 sind die Lebensdaueremessungen von $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ bei 83 K nach 364 nm Anregung dargestellt. Für die Messung wurde das cw-Laserlicht des Argon-Ionenlasers verwendet und mithilfe eines elektrooptischen Modulators und einem Polarisationsfilters durch schnelle Spannungspulse moduliert.⁴ Es konnte auf diese Weise ein Kontrastverhältnis für An/Aus von 10:1 erreicht werden. Das hat zur Folge, dass immer ein geringer Anteil der Moleküle in der „Off-Phase“ des Lasers angeregt wird und die Grundlinie somit auch nach Abzug des Hintergrunds nicht gegen null geht. Die Lebensdaueremessungen wurden aus diesem Grund korrigiert und es wurde ein konstanter Wert über den gesamten Bereich abgezogen, so dass die Grundlinie auf null normiert ist.

Wie den Lumineszenzspektren in Abbildung 75 zu entnehmen ist, findet nur Tb(III)-zentrierte Emission aus dem $^5\text{D}_4$ -Zustand statt. Die Lebensdaueremessungen in Abbildung 77 entsprechen somit der Lebensdauer des Tb(III). Wenn die Leuchtkraft aufgrund einer ineffizienteren Sensibilisierung des Tb(III) abnimmt, dann sollte die Lebensdauer von Tb(III) in diesem Fall unverändert bleiben. Wird jedoch ein zusätzlicher Kanal hinzugefügt über den die Energie vom Tb(III) abfließen kann, wie es mit Yb(III) durch das Akzeptor-Niveau $^2\text{F}_{5/2}$ (10200 cm^{-1}) der Fall ist, wird k_{rad} größer und die Lebensdauer von Tb(III) nimmt dementsprechend ab.

In $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ kann die Lebensdauer mit einem monoexponentiellen Zerfall angepasst werden. Im Rahmen der Fehlergrenzen bleibt die Lebensdauer auch bei zunehmenden Lu(III)-Anteil konstant und beträgt $\sim 1.50\text{ ms}$. Dieses Verhalten ist zu erwarten, weil mit Lu(III) keine neuen Kanäle zur Desaktivierung des Tb(III) in den Komplexen hinzukommen. Auch in $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ kann die Lebensdauer des angeregten Zustands durch einen monoexponentiellen Zerfall beschrieben werden. Die Lebensdauer nimmt bereits bei $x = 1$ auf einen Wert von 0.92 ms ab und beträgt bei $x = 2$ nur noch 0.55 ms . Grundsätzlich haben die Anzahl der Metallzentren, d.h. die Größe des Komplexes nur einen geringen Einfluss auf die Lebensdauer von Tb(III). So nimmt die Lebensdauer des Trimers $\text{Tb}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (1.50 ms) im Vergleich zum Monomer $[\text{Tb}(\text{BTFA})_4(\text{TBA})_2]^+$ (1.75 ms) nur geringfügig ab. Die Lebensdauer im Trimer wird kürzer, weil mehr Liganden mit hochenergetischen Schwingungsmoden an die Ln(III) koordiniert sind und dadurch die Rate der strahlungslosen Desaktivierung steigt. Im Monomer sind zwar durch die TBA-Gruppen mehr Schwingungsfreiheitsgrade vorhanden als im Trimer, jedoch besitzen die TBA-Gruppen keine direkte Bindung zum Tb(III), wodurch eine geringe

⁴ Es musste in diesem Fall die Lasermodulation mithilfe des elektrooptischen Modulators erfolgen, da in diesem Experiment kein gepulster Laser für den Wellenlängenbereich $< 375\text{ nm}$ zur Verfügung stand und die untersuchten Komplexe bei 375 nm bereits einen zu geringen Absorptionsquerschnitt besitzen.

Kopplung zu erwarten ist. Ein weiterer Grund für die Verkürzung der Lebensdauer im Trimer ist die OH-Gruppe die an ein Tb(III) koordiniert ist. OH-Gruppen können aufgrund ihrer hohen Schwingungsenergie besonders effizient die angeregten Zustände des Tb(III) quenchen.¹⁴³

Dass die Lebensdauer in $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ bereits bei $x = 1$ abnimmt, könnte bedeuten, dass Energie auf Yb(III) übertragen wird oder ein neuer Relaxationsmechanismus vorhanden ist. Wobei nicht geklärt ist nach welchem Mechanismus der Energietransfer abläuft. In Tb(III) sind keine passenden Energieniveaus vorhanden in die eine Relaxation aus dem $^5\text{D}_4$ Niveau stattfinden kann, um eine Energie von 10200 cm^{-1} abzuführen. Auch der energieärmste elektronische Übergang $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ist mit 14700 cm^{-1} zu hoch in der Energie für eine effektive Yb(III) Sensibilisierung. Dieser Energietransfer wäre möglich, wenn die Exzessenergie von 4500 cm^{-1} auf die Schwingungsmoden umverteilt wird, jedoch ist dafür eine starke Kopplung der elektronischen Zustände der Ln(III) mit den Schwingungen der Liganden nötig. Die um ein Drittel kürzere Lebensdauer für die Verbindung mit $x = 2$ bedeutet, dass die Energie noch effektiver vom Tb(III) abfließt und deutet darauf hin, dass auf beide Yb(III) Energie übertragen wird.

Aus den Lebensdauern der $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ Komplexe kann die Energietransfereffizienz von Tb(III) zu Yb(III) η berechnet werden:¹⁵⁵

$$\eta = 1 - \tau/\tau_0$$

Dabei entspricht τ und τ_0 der Lebensdauer des Donors Tb(III) in Gegenwart und Abwesenheit des Akzeptors Yb(III). Die berechnete Energietransfereffizienz steigt mit der Konzentration des Akzeptors Yb(III) mit $\eta = 0, 39$ und 63% für $x = 0, 1$ und 2 an.

Da keine Yb(III) Emission beobachtet werden kann, ist es nicht möglich eine Aussage darüber zu treffen, ob der Energietransfer aufgrund von kooperativen Effekten abläuft. Aus diesen Lebensdauerermessungen kann festgehalten werden, dass es einen Energietransfer von Tb(III) zu Yb(III) stattfindet, jedoch kann nicht nachgewiesen werden, ob Downconversion tatsächlich stattfindet.

8.4.5 Leuchtkraft von $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ und $\text{Tb}^{3+}/\text{Lu}^{3+}$ BTFA Komplexen

Eine mögliche Ursache des Fehlens einer Yb(III)-Emission im Lumineszenzspektrum könnte sein, dass die Quanteneffizienz der Yb(III)-Emission aufgrund der strahlungslosen

Desaktivierung so gering ist, dass sie unterhalb des Detektionslimits des Experiments liegt. Wenn nun trotzdem ein Energieübertrag in Form von Downconversion vom Tb(III) auf das Yb(III) stattfindet, muss die Tb(III)-zentrierte Lumineszenz-Intensität in $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ im Vergleich zu $[\text{Tb}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ abnehmen. Aus diesem Grund wurde die Leuchtkraft der Verbindungen $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (mit $x = 2 - 0$) unter identischen Bedingungen gemessen. Unter der Annahme, dass die Strukturen und Ligandenhülle sich nicht ändert (wie es die identischen Stoßquerschnitte vermuten lassen), ist ein Vergleich der Lumineszenz-Intensität zwischen den verschiedenen Verbindungen möglich. Weiterhin sind an der Absorption nur die Liganden beteiligt, und somit sind die Absorptionsquerschnitte der verschiedenen Spezies identisch. Um Effekte des Energieübertrags vom Liganden auf das Tb(III) durch mögliche blockierte Pfade durch den Austausch von Tb(III) durch Yb(III) zu berücksichtigen, wurde die Leuchtkraft von analogen $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ Verbindungen (mit $x = 2 - 0$) unter den gleichen Bedingungen untersucht. Lu(III) besitzt wie Gd(III) keine Akzeptor-Niveaus unterhalb von 35000 cm^{-1} , deshalb kann ein Energietransfer vom Tb(III) auf Lu(III) ausgeschlossen werden.¹⁵⁶ Es wurde jedoch Lu(III) anstatt Gd(III) gewählt, da die Differenz des Ionenradius von Lu(III) und Yb(III) kleiner ist als die von Gd(III) und Yb(III)¹²⁵, und es somit geringere Strukturunterschiede zu erwarten sind.

Zur Bestimmung der Leuchtkraft wurden die verschiedenen Komplexe unter den gleichen Bedingungen, d.h. bei konstanter Ionenzahl, Laserleistung, Temperatur, q_z -Wert und Integrationszeit gemessen. Anschließend wurde die Leuchtkraft durch die Ionenzahl normiert, um die kleinen Fluktuationen im Ionensignal zu eliminieren.

In Abbildung 78 ist der Verlauf der Lumineszenz-Intensität bei 83 K nach Anregung mit 364 nm und Detektion im Bereich von 300 - 720 nm dargestellt. In diesen Messungen wird somit nur die Lumineszenz-Intensität der Tb(III)-Emission beobachtet. Eine mögliche Emission im NIR wird in dieser Konfiguration nicht detektiert. Die Leuchtkraft der Tb(III) Emission nimmt von $[\text{Tb}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (31.9 Counts) über $[\text{Tb}_2\text{Yb}(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (10.6 Counts) zu $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (3.8 Counts) ab. Eine exponentielle Abnahme der Leuchtkraft kann auch in den Lu(III)-Verbindungen beobachtet werden. Während in $[\text{Tb}_2\text{Lu}(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (13.1 Counts) die Leuchtkraft nur ca. 25 % höher ist als an der analogen Yb(III) Verbindung, so ist die Leuchtkraft in $[\text{TbLu}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (8.3 Counts) mehr als doppelt so hoch.

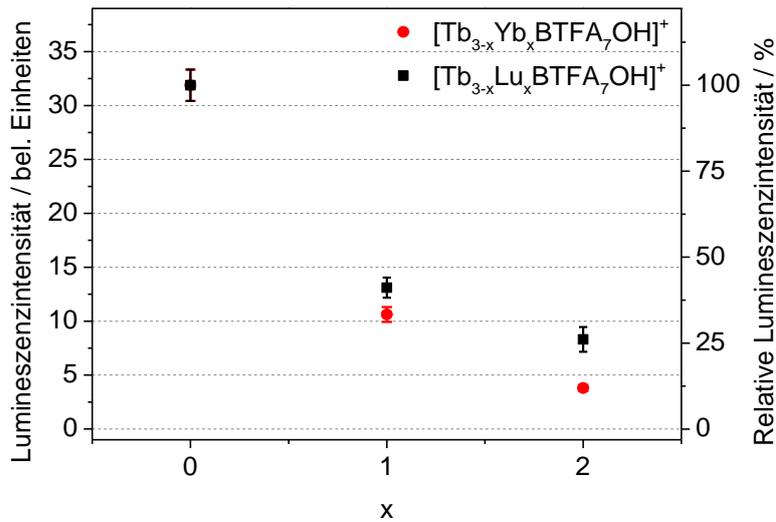


Abbildung 78: Lumineszenz-Intensität von $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ bei Anregung mit 364 nm und einer Laserleistung von 764 W/cm^2 bei 83 K. Die Leuchtkraft der verschiedenen Spezies wurde unter konstant halten folgender Parameter gemessen: Ionenzahl, Laserleistung, Temperatur, q_z -Wert und Integrationszeit. Über 10 Einzelmessungen gemittelt.

Dass die Leuchtkraft beim Austausch eines Tb(III) durch Lu(III) ebenfalls abnimmt, obwohl kein Energietransfer auf Lu(III) möglich ist, deutet darauf hin, dass die Sensibilisierung von Tb(III) ineffizienter wird. Die Quantenausbeute ϕ_{Ln}^L von Lanthanoid-Komplexen, nach Anregung über die Liganden, ist gegeben durch:¹⁵⁷

$$\phi_{Ln}^L = \eta_{sens} \phi_{Ln}^{Ln} = \eta_{sens} \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} = \eta_{isc} \eta_{ET} \frac{k_{rad}}{k_{obs}} \quad (8.1)$$

Dabei ist ϕ_{Ln}^{Ln} die intrinsische Quanteneffizienz der Ln(III)-Emission nach direkter Anregung in die 4f Niveaus und η_{sens} entspricht der Effizienz des Energietransfers vom Liganden zum Ln(III). Aus den Lebensdauermessungen in Abbildung 77 ist zu erkennen, dass sich die Tb(III) Lebensdauer beim Austausch des Yb(III) durch Lu(III) nicht ändert, und somit die geringere Leuchtkraft durch eine geringere η_{sens} erklärt werden kann.

8.4.6 Zusammenfassung und Diskussion

Es konnte eine Reihe von gemischten Lanthanoid Komplexen bestehend aus Tb(III)/Yb(III) und Tb(III)/Lu(III) synthetisiert werden und in der Gasphase massenselektiv untersucht werden. Um unterscheiden zu können, ob die beobachteten optischen Eigenschaften ein Effekt der elektronischen Zustände der Lanthanoide sind, oder ob die Effekte aufgrund einer Strukturänderung durch die geringen Unterschiede in den Ionenradien zwischen Tb(III) und Yb(III) bzw. Lu(III) zustande kommen, wurden die Stoßquerschnitte der verschiedenen $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ Komplexe bestimmt. Die Ionenmobilitätsmessungen ergeben, dass die Strukturen der Verbindungen $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ unabhängig von Metallzentren einen Stoßquerschnitt von $309 \pm 9 \text{ \AA}^2$ haben und die Strukturen sich wahrscheinlich nicht ändern. Die Lumineszenzspektren deuten ebenfalls darauf hin, dass die Strukturen sich nicht ändern, wenn Yb(III) durch Lu(III) ausgetauscht wird. Die Anregung der Lanthanoid-Komplexe findet über Absorption von Photonen in den Liganden statt. Es gibt typischerweise nur eine geringe Wechselwirkung zwischen den Lanthanoiden und den Liganden, so dass die optischen Eigenschaften der Komplexe kaum durch das Ln(III) beeinflusst werden. Das bedeutet, dass die Absorptionsquerschnitte der Komplexe beim Austausch der Ln(III) bei sonst gleicher Stöchiometrie in erster Näherung als konstant angesehen werden können und die beobachteten Effekte nicht auf strukturelle Einflüsse zurückzuführen sind.

Ein Vergleich der Verbindungen $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (mit $x = 0, 1, 2$) hat ergeben, dass mit der Abnahme an Tb(III)-Zentren im Komplex die Leuchtkraft der Terbium-Emission abnimmt (siehe auch Tabelle 8). Das bedeutet entweder, dass die Tb(III) im reinen $[\text{Tb}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ Komplex stark gekoppelt sind und die Energie nach der Anregung auf alle Tb(III)-Zentren umverteilt wird, oder dass es in diesem Komplex eine Position gibt, die besonders effizient sensibilisiert wird und diese Position in den Mischkomplexen, bevorzugt durch Lu(III) bzw. Yb(III) besetzt wird. Da es in Yb(III) und Lu(III) keine Energieniveaus im Energiebereich des Singulett bzw. Triplett-Zustands gibt, findet kein Energietransfer vom BTFA zu diesen Lanthanoiden statt. Im Lumineszenzspektrum kann jedoch keine ligandenzentrierte Lumineszenz beobachtet werden. Die Energie, die im Liganden nach Absorption gespeichert ist, wird demnach entweder durch strahlungslose Desaktivierung abgegeben oder es findet ein Energietransfer zu den Tb(III) statt, die keine direkte Bindung mit diesem Liganden eingehen. Da die Effizienz des Energietransfers mit Zunahme des Abstands zwischen Akzeptor und Donor stark abnimmt, könnte das die insgesamt geringere Tb(III) Leuchtkraft in $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ erklären.

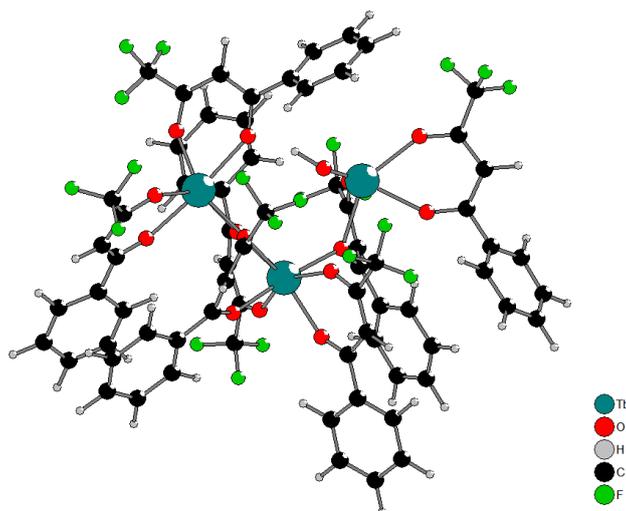


Abbildung 79: Struktur von $[\text{Tb}_3(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ (Optimiert mit MOPAC Sparkle PM7).

Es ist möglich, dass in $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ der Energietransfer nicht gleichzeitig auf beide Yb(III) stattfindet, sondern, dass pro Molekül nur ein Yb(III) angeregt wird. Vergleicht man nämlich die Leuchtkraft von $[\text{Tb}_2\text{Yb}(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ mit $[\text{Tb}_2\text{Lu}(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$, stellt man fest, dass die Leuchtkraft der Tb(III)-Emission im Yb(III)-Komplex um ~ 20 % geringer ist als im Lu(III)-Komplex. Die Leuchtkraft nimmt im $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ weiter ab und beträgt nur noch 54 % im Vergleich zu $[\text{TbLu}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$. Dieses Verhalten entspricht allerdings nicht zwangsweise dem Quantum-Cutting Prozess, da eine Abnahme der Leuchtkraft auch dadurch erklärt werden kann, dass in $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ wie in $[\text{Tb}_2\text{Yb}(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ jeweils nur ein Yb(III) angeregt wird und die restliche Energie als Wärme verloren geht. Zusätzlich ist die Wahrscheinlichkeit Energie auf ein Yb(III) zu übertragen in $[\text{TbYb}_2(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ höher, da in diesem Komplex zwei Yb(III) Akzeptoren vorhanden sind.

Mithilfe der Lebensdauermessungen konnte überprüft werden, ob die Abnahme der Leuchtkraft nur ein Effekt der schlechteren Sensibilisierung von Tb(III) ist, oder ob die Leuchtkraft tatsächlich aufgrund von Energietransferprozessen zum Yb(III), abnimmt. Die Struktur der Komplexe bleibt beim Austausch der Lanthanoide in erster Näherung erhalten, und somit kann angenommen werden, dass in allen Komplexen die gleichen strahlungslosen Prozesse mit den gleichen Geschwindigkeitskonstanten ablaufen. Die Lebensdauermessungen haben ergeben, dass nur in $[\text{Tb}_2\text{Yb}(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ Komplexen die Tb(III) Lebensdauer abnimmt, während sie in $[\text{Tb}_2\text{Lu}(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ konstant ~ 1.5 ms beträgt. Somit kann ein Teil der Leuchtkraft Abnahme in $[\text{Tb}_2\text{Yb}(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ durch den Energietransfer vom Tb(III) zu Yb(III) erklärt werden.

In den Lumineszenzspektren von $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x(\text{BTFA})_7\text{OH}]^+$ kann unabhängig von x und vom Akzeptor-Lanthanoid nur Tb(III)-zentrierte Emission beobachtet werden. Obwohl ein Energietransfer zum Yb(III) stattfindet, kann keine Yb(III) Emission beobachtet werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Quanteneffizienz der Yb(III) Emission zu gering ist und das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis des Experiments nicht ausreichend hoch ist, um die NIR-Lumineszenz zu detektieren. Das Fehlen der Yb(III)-Emission deutet ebenfalls darauf hin, dass im Gegensatz zu den Yb(III)-PLN-Komplexen (siehe Abbildung 69) keine oder nur eine sehr ineffiziente direkte Anregung von Yb(III) durch den Liganden BTFA erfolgt.

Tabelle 8: Übersicht der Lebensdauer, Leuchtkraft, Akzeptorniveaus, Stoßquerschnitt und Energietransfereffizienz η (Tb(III)→Yb(III)) für $[\text{Tb}_{3-x}\text{Yb}_x\text{L}_7\text{OH}]^+$ und $[\text{Tb}_{3-x}\text{Lu}_x\text{L}_7\text{OH}]^+$ (mit $x = 2 - 0$ und $L = \text{BTFA}$). Die Werte für die Leuchtkraft wurden gemittelt über 5 Einzelmessungen.

Verbindung	Akzeptor-niveaus	η	Lebensdauer/ ms	Leuchtkraft/ Zählereignisse	Stoßquerschnitt/ \AA^2
$[\text{Tb}_3\text{L}_7\text{OH}]^+$	0	-	1.50 ± 0.02	31.9 ± 1.5	310.0 ± 9
$[\text{Tb}_2\text{YbL}_7\text{OH}]^+$	1	0.39	0.92 ± 0.03	10.6 ± 0.7	310.2 ± 9
$[\text{Tb}_2\text{LuL}_7\text{OH}]^+$	0	-	1.43 ± 0.13	13.1 ± 0.9	309.4 ± 9
$[\text{TbYb}_2\text{L}_7\text{OH}]^+$	2	0.63	0.55 ± 0.05	3.8 ± 0.3	310.6 ± 9
$[\text{TbLu}_2\text{L}_7\text{OH}]^+$	0	-	1.48 ± 0.14	8.3 ± 1.1	307.7 ± 9

Eine weitere Erklärung, weshalb keine Yb(III) Emission beobachtet werden kann, ist die, dass die Emission durch Intervalence-Charge-Transfer Prozesse gequencht wird. Tb(III) kann als ein f^8 -Ion leicht zu Tb(IV) oxidiert werden, während Yb(III) aufgrund der f^{13} -Konfiguration leicht zu Yb(II) mit einer stabilen f^{14} -Konfiguration, reduziert werden kann. Es wird in der Literatur beschrieben, dass aus dem IVCT-Zustand eine effiziente strahlungslose Desaktivierung für dieses Ionenpaar beobachtet wird.¹⁵⁸ Dieser Prozess kann in den hier gezeigten Messungen ausgeschlossen werden, da der IVCT-Zustand typischerweise 38000 cm^{-1} über dem Grundzustand liegt, und somit in diesen Messungen nicht erreicht werden konnte.¹⁵⁸⁻¹⁵⁹

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Lumineszenz-Eigenschaften von Farbstoffmolekülen mithilfe von Laserspektroskopie in der Gasphase untersucht. Die Bandbreite der untersuchten Farbstoffe reichte dabei von organischen Aromaten über biologisch relevante Metalloporphyrine und OLED Materialien zu Kohlenstoffclustern und Lanthanoid-Komplexen. Anhand dieser Systeme wurde untersucht, wie sich die optischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Größe des Komplexes bzw. bei systematischer Variation der Umgebung entwickeln (Kapitel 5 - 7). Der zweite Fokus dieser Arbeit lag darin einen Lanthanoid-Komplex zu finden, der in der Lage ist nach Absorption eines UV Photons zwei Photonen mit ungefähr doppelter Wellenlänge zu emittieren (siehe Kapitel 8).

In Lumineszenzmessungen an AlQ_3 konnte gezeigt werden, dass das Emissionsmaximum, sowie die Lebensdauer in Abhängigkeit von der Größe der Verbindung variiert, wobei die Lebensdauer mit zunehmender Größe abnimmt. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass es in der Gasphase keinen Hinweis für das Vorliegen des fac-Isomers gibt.

Für das Pd-Porphyrin (PdTMPyP) wurde gezeigt, dass nach Anregung in die Soret-Bande eine effiziente Besetzung des Triplett-Zustands stattfindet mit anschließender langlebiger Phosphoreszenz.

Die temperaturabhängigen Messungen des Carbenium-Ions Trioxatriangulenium haben interessante optische Eigenschaften offenbart: Die Lumineszenzintensität steigt bei Temperaturen oberhalb von 200 K um den Faktor 4.5 an, gleichzeitig nimmt die Lebensdauer um drei Größenordnungen zu. Dieses Verhalten konnte auf eine ungewöhnlich geringe Energiedifferenz von Singulett und Triplett-Zustand, die beide ein Doppelpotentialminimum-Potential besitzen, zurückgeführt werden. Erste Vergleiche zwischen theoretischen und experimentellen Lumineszenz-Spektren haben dabei eine gute Übereinstimmung ergeben.

Im abschließenden Kapitel wurden zunächst Liganden untersucht, die in der Lage sind nach Absorption eines Photons effizient Energie aus dem Triplett-Zustand auf die lumineszierenden Niveaus von Pr^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} und Dy^{3+} zu übertragen. Dazu wurde zunächst die Triplett-Energie der Liganden, die als potentielle Kandidaten infrage kommen in Gd^{3+} -Komplexen bestimmt. Es stellte sich dabei heraus, dass der Ligand BTFA mit $\sim 21700 \text{ cm}^{-1}$ eine Triplett-Energie besitzt, die hoch genug ist, um die genannten Lanthanoide anzuregen. Allerdings zeigen nur Tb^{3+} und Sm^{3+} in Komplexen mit BTFA eine intensive Lumineszenz in der Gasphase. Im zweiten Schritt wurden gemischte Lanthanoid-

Komplexe bestehend aus Tb^{3+} und Yb^{3+} auf ihre optischen Eigenschaften untersucht und mit dem Komplex bestehend aus Tb^{3+} und Lu^{3+} verglichen. Der Vergleich der verschiedenen gemischten Komplexe hat ergeben, dass es möglich ist Energie von Terbium auf Ytterbium zu übertragen. Das Ausbleiben der Yb^{3+} Emission deutet jedoch darauf hin, dass die Quantenausbeute in diesen Verbindungen nicht ausreichend hoch ist und es einer weiteren Optimierung des Liganden bedarf.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Nachweisempfindlichkeit dieses Experiments in verschiedenen Bereichen gesteigert. Dabei konnte die Einsammeleffizienz durch einen neu designten Lichtleiter um 75 % erhöht werden. Gleichzeitig wurde der spektrale Bereich des Experiments durch Integration von zwei neuen Detektoren und eines Spektrographen erweitert, so dass nun Messungen im Nahinfrarot möglich sind. Weiterhin wurde die Massenauflösung der Massenisolaton, durch den Einbau eines Quadrupol-Massenfilters erhöht. Damit ist es nun möglich Massendifferenzen von ~ 16 amu (bei ca. 2000 amu) zu isolieren, ohne dabei Einbußen in der Ionenintensität hinnehmen zu müssen.

Es gibt verschiedene Ansatzpunkte zur Optimierung der Lanthanoid-Komplexe, um in zukünftigen Arbeiten einen molekularen Downconverter zu realisieren. Zum einen könnte es von Vorteil sein den Donor $Tb(III)$ durch $Pr(III)$ oder $Dy(III)$ zu ersetzen. Dadurch wäre es möglich die Energie auf zwei $Yb(III)$ in einem sequentiellen Prozess zu übertragen. Die Ordnung des Energietransfers würde dann von einem Energieübertrag 2. Ordnung ($Tb(III)$ als Donor) in einen Energieübertrag 1. Ordnung ($Dy(III)$ bzw. $Pr(III)$ als Donor) übergehen, wobei der letztgenannte Prozess mit einer 10^3 -größeren Wahrscheinlichkeit ablaufen sollte.¹¹⁶ Für $Pr(III)$ bzw. $Dy(III)$ wird jedoch eine neue Antenne benötigt, denn es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass in der Gasphase mit BTFA im Gegensatz zu $Tb(III)$ kein effizienter Energietransfer auf $Pr(III)$ bzw. $Dy(III)$ möglich ist.

Zur Reduktion der nichtstrahlenden Prozesse könnte eine andere Strategie darin bestehen, die hochenergetischen Schwingungen der CH-Gruppen im Liganden (BTFA) durch CF-Gruppen zu ersetzen. Die Energiedifferenz zwischen dem lumineszierenden Niveau und dem Akzeptorniveau ist in $Nd(III)$ mit 5400 cm^{-1} klein und die Quanteneffizienz in $Nd(III)$ -Komplexen sind typischerweise sehr gering. Durch Ersetzen der CH-Gruppen im Liganden durch CF-Gruppen konnte für $Nd(III)$ gezeigt werden, dass die Quanteneffizienz der $Nd(III)$ -Emission auf 3 % ansteigt.¹⁶⁰ Um die strahlungslose Desaktivierung des lumineszierenden $Yb(III)$ -Zustands zu reduzieren, kann die gleiche Strategie für den molekularen Downconverter verfolgt werden, so dass die Quanteneffizienz der $Yb(III)$ -Emission für einen Nachweis mit der TLIF möglicherweise hoch genug wäre.

Ein anderer Ansatzpunkt besteht darin die Nachweisempfindlichkeit des Experiments noch weiter zu steigern. Das könnte unter anderem damit erreicht werden, dass man die aktuelle Kühlung mit flüssigem Stickstoff durch einen Helium Kryostaten ersetzt, mit dem es möglich sein sollte die Ionenfalle auf Temperaturen unterhalb von den bisherigen 83 K zu kühlen. Das hätte den Vorteil, dass die strahlungslosen Prozesse bei niedrigeren Temperaturen abnehmen würden und die Leuchtkraft der Ionen damit zunehmen würde. Zusätzlich könnte in den Lumineszenzspektren eine höhere Auflösung der vibronischen Übergänge erreicht werden, womit es leichter wäre eine Struktur zuzuordnen.

Eine weitere Möglichkeit die Empfindlichkeit des Experiments zu steigern besteht darin, die Einsammeleffizienz der Emission zu erhöhen. Aktuell kann aufgrund der numerischen Apertur ($NA = 0.15$) des verwendeten Objektivs und der geringen Öffnung (3 mm) in der Ionenfalle nur 0.5 % des emittierten Lichts eingesammelt werden. Durch die Vergrößerung der Öffnung und durch das Verwenden einer Linse mit einer höheren numerischen Apertur sollte es möglich sein die Einsammeleffizienz um ca. eine Größenordnung zu steigern.

In zukünftigen Messungen wäre es von Vorteil eine vorgeschaltete Isomer-Separation mithilfe von „trapped ion mobility spectrometry“ in das Experiment zu integrieren. Dadurch wäre es möglich Beiträge von anderen Isomeren im Lumineszenzspektrum zu entfernen. Wie anhand von Eu^{3+} Komplexen gezeigt werden konnte, können mehrere Isomere mit unterschiedlichen Strukturen, jedoch sehr ähnlichen Stoßquerschnitten gleichzeitig vorliegen.¹⁶¹ Mithilfe der Ionenmobilitätsspektrometrie wäre es möglich zu entscheiden, ob die beobachteten Effekte in den gemischten Tb^{3+} und Yb^{3+} Komplexen auf strukturelle oder elektronische Effekte zurückgeführt werden können.

10 Anhang

10.1 Gasphasen-Lumineszenz vom Fulleren C_{60}^+

J. P. Maier konnte das NIR-Absorptionsspektrum von 5.8 K kalten C_{60}^+ in der Gasphase bestimmen.¹⁶² Dabei konnten vier Absorptionsbanden zwischen 936 und 964 nm beobachtet werden und den Diffusen Interstellaren Banden (DIB's) zugeordnet werden.¹⁶² Nach Anregung in diese Absorptionsbanden wurde bei Messungen in einer 5 K kalten Neon Matrix Lumineszenz zwischen 970 nm und 1000 nm beobachtet.¹⁶³ Aus diesem Grund sollte untersucht werden, ob C_{60}^+ auch in der Gasphase luminesziert. Um optimal in die schmalen NIR-Absorptionsbanden des C_{60}^+ anzuregen, wurde ein durchstimmbarer Titan-Saphir-Laser gepumpt durch einen Ar^+ -Laser verwendet. Unabhängig von der Anregungswellenlänge konnte unter typischen Bedingungen (d.h. He-geflutete Ionenfalle) keine Lumineszenz beobachtet werden. Erst wenn der He-Zufluss gestoppt wurde und die Ionenfalle abgepumpt worden ist, konnte breite Emission im NIR-Bereich beobachtet werden (siehe Abbildung 80).

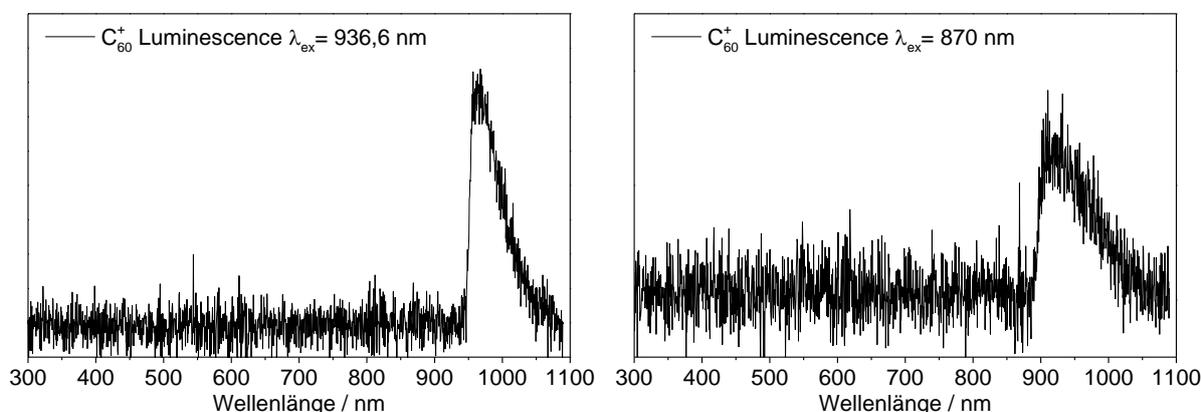


Abbildung 80: C_{60}^+ Emission nach Anregung mit *links* – 936.6 nm (3567 W/cm², 950 nm Langpassfilter) und *rechts* – 870 nm (7006 W/cm², 900 nm Langpassfilter).

Bei Abregung mit 936.6 nm kann anschließend eine breite unstrukturierte Emissionsbande zwischen 950 und 1100 nm beobachtet werden. Wird eine kürzere Anregungswellenlänge mit 870 nm verwendet, kann ein 900 nm Langpassfilter verwendet werden. Dadurch erstreckt sich die beobachtete Emission bis 900 nm. Diese Emission unterscheidet sich deutlich von der Neon-Matrix Messung, die eine strukturierte Emission um 950 nm besitzt. Dass die Emission in der Gasphase nur dann detektierbar ist, wenn C_{60}^+ nicht gekühlt wird, deutet

daraufhin, dass es sich hierbei um Schwarzkörperemission durch aufheizen mithilfe des Laserlichts handelt. Schwarzkörperemission kann ebenfalls die beobachteten Lumineszenzspektren erklären. C_{60}^+ wird durch Absorption soweit aufgeheizt, dass es nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz eine breite Emission zeigt, die sich in Abhängigkeit von der Temperatur bis in den sichtbaren Bereich erstrecken kann. Die Emission im sichtbaren Bereich ist in diesen Messungen aufgrund der verwendeten Langpassfilter nicht detektiert worden. Es konnte bereits in früheren Arbeiten von Gerlich et al. gezeigt werden, dass C_{60}^+ stabil genug ist, nach Erwärmung (durch Absorption von Photonen) Schwarzkörperemission zu zeigen.¹⁶⁴ Abschließend kann festgehalten werden, dass C_{60}^+ vermutlich eine zu geringe Quanteneffizienz besitzt, um die Lumineszenz mit der TLIF zu detektieren, aber gleichzeitig stabil genug ist, um Schwarzkörperemission zu erzeugen.

10.2 Transmissionskurve der Lichtleiter

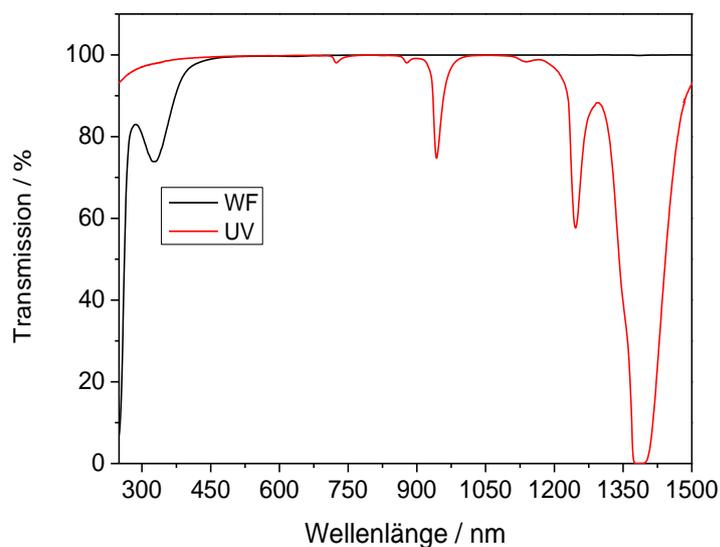


Abbildung 81: Transmissionskurve der verwendeten Lichtleiter für 1 m Kabellänge. Rot: UV-Quarzglas, Schwarz: Breitband-Quarzglas.¹⁶⁵

10.3 Triplett-Auslöschung von [PdTMPyP]⁴⁺

Wie in Kapitel 6 beschrieben worden ist, kann die Emission des [PdTMPyP]⁴⁺ durch die Zugabe von O₂ ausgelöscht werden. Aus diesem Grund wurde versucht in der Gasphase die Stern-Volmer-Konstante durch Variation der Sauerstoffkonzentration zu bestimmen.

An der TLIF gibt es zwei Gasleitungen, die gemischt werden können, bevor das Gas in die Ionenfalle geleitet wird. Die Sauerstoffkonzentration wurde durch das Mischen von reinem Helium mit einer He/1 Vol% O₂-Mischung eingestellt. Der Gesamtdruck in der Ionenfalle betrug dabei 1*10⁻³ mbar. Es wurde die Lumineszenzintensität des gleichen Ionenpakets einmal in Gegenwart von reinem Helium und anschließend unter gleichen Bedingungen in Gegenwart von Sauerstoff bestimmt. Wie in Abbildung 82 zu erkennen ist, kann die Lumineszenz mithilfe von Sauerstoff gelöscht werden, wobei bei niedrigen O₂-Konzentrationen das Verhältnis F₀/F der Lumineszenzintensität linear zunimmt (dabei entspricht F₀ und F der Lumineszenzintensität in Abwesenheit bzw. in Gegenwart von Sauerstoff).

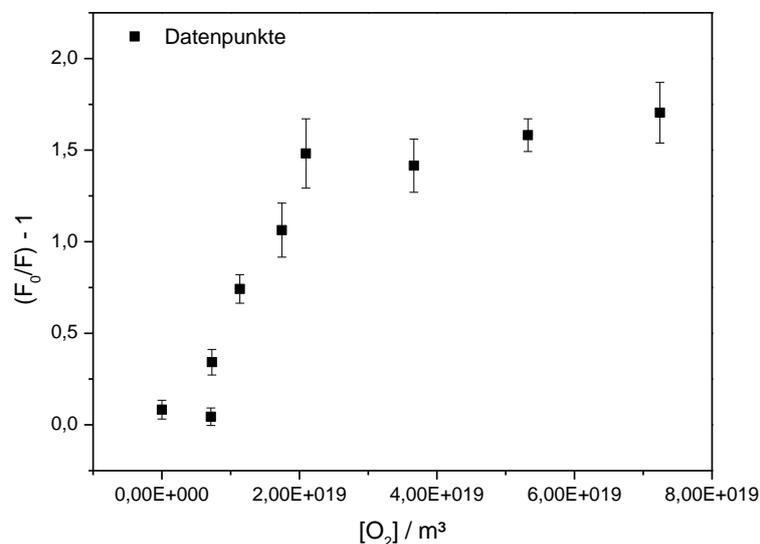


Abbildung 82: Stern-Volmer-Plot von [PdTMPyP]⁴⁺ in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration in der Paulfalle (83 K).

Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen bleibt das Verhältnis F₀/F entgegen den Erwartungen konstant. Der Grund für dieses Verhalten könnte darin liegen, dass die Methode zur Einstellung der Sauerstoffkonzentration nur ungenau vorgenommen werden kann und die

Sauerstoffkonzentration nicht direkt in der Kammer gemessen wird. Das führt vermutlich zu einem großen Fehler in der Sauerstoffkonzentration-Bestimmung. Diese Messung sollte in Zukunft wiederholt werden, wobei die Sauerstoffkonzentration direkt in der Kammer mithilfe eines Restgasanalysators bestimmt wird. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die Lumineszenz des Pd-Porphyrins durch die Zugabe von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration gelöscht werden kann, und somit vermutlich die Emission aus einem Triplett-Zustand des Porphyrins erfolgt.

Literaturverzeichnis

1. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third Edition ed.; Springer US: Boston, MA, 2006; p Online-Ressource (XXVI, 954 p. With CD-ROM, digital).
2. Greisch, J.-F.; Harding, M. E.; Kordel, M.; Klopper, W.; Kappes, M. M.; Schooss, D. Intrinsic fluorescence properties of rhodamine cations in gas-phase: triplet lifetimes and dispersed fluorescence spectra. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (21), 8162-8170.
3. Kordel, M.; Schooss, D.; Neiss, C.; Walter, L.; Kappes, M. M. Laser-Induced Fluorescence of Rhodamine 6G Cations in the Gas Phase: A Lower Bound to the Lifetime of the First Triplet State. *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114* (17), 5509-5514.
4. Stockett, M. H.; Houmøller, J.; Nielsen, S. B. Nile blue shows its true colors in gas-phase absorption and luminescence ion spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145* (10), 104303.
5. Greisch, J.-F.; Harding, M. E.; Schäfer, B.; Rotter, M.; Ruben, M.; Klopper, W.; Kappes, M. M.; Schooss, D. Substitutional Photoluminescence Modulation in Adducts of a Europium Chelate with a Range of Alkali Metal Cations: A Gas-Phase Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118* (1), 94-102.
6. Friedrich, J.; Fu, J.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G.; Wang, Y.-S. Time resolved laser-induced fluorescence of electrosprayed ions confined in a linear quadrupole trap. *Review of Scientific Instruments* **2004**, *75* (11), 4511-4515.
7. Bian, Q.; Forbes, M. W.; Talbot, F. O.; Jockusch, R. A. Gas-phase fluorescence excitation and emission spectroscopy of mass-selected trapped molecular ions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (11), 2590-2598.
8. Sassin, N. A.; Everhart, S. C.; Dangi, B. B.; Ervin, K. M.; Cline, J. I. Fluorescence and photodissociation of rhodamine 575 cations in a quadrupole ion trap. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2009**, *20* (1), 96-104.
9. Stockett, M. H.; Houmøller, J.; Stochkel, K.; Svendsen, A.; Nielsen, S. B. A cylindrical quadrupole ion trap in combination with an electrospray ion source for gas-phase luminescence and absorption spectroscopy. *Review of Scientific Instruments* **2016**, *87* (5), 053103.
10. Chingin, K.; Balabin, R. M.; Frankevich, V.; Chen, H.; Barylyuk, K.; Nieckarz, R.; Fedorov, A.; Zenobi, R. Optical properties of protonated Rhodamine 19 isomers in solution and in the gas phase. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (42), 14121-14127.
11. Khoury, J. T.; Rodriguez-Cruz, S. E.; Parks, J. H. Pulsed fluorescence measurements of trapped molecular ions with zero background detection. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2002**, *13* (6), 696-708.
12. Kordel, M. Fluoreszenzmessungen an gespeicherten Farbstoffmolekülonen in der Gasphase. Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2007.

-
13. Dehnen, S. *Clusters – Contemporary Insight in Structure and Bonding*. Springer: Cham, 2017; p Online-Ressource (IX, 379 p. 150 illus., 50 illus. in color, online resource).
 14. Chmela, J.; Harding, M. E.; Matioszek, D.; Anson, C. E.; Breher, F.; Klopper, W. Differential Many-Body Cooperativity in Electronic Spectra of Oligonuclear Transition-Metal Complexes. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (1), 37-45.
 15. Vergeer, P.; Vlugt, T. J. H.; Kox, M. H. F.; den Hertog, M. I.; van der Eerden, J. P. J. M.; Meijerink, A. Quantum cutting by cooperative energy transfer in Yb_xY_1-xPO4:Tb3+. *Physical Review B* **2005**, *71* (1), 014119.
 16. Valeur, B. *Molecular fluorescence : principles and applications*. Wiley-VCH: Weinheim [u.a.], 2002; p XIV, 387 S.
 17. Jabłoński, A. Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik* **1935**, *94* (1), 38-46.
 18. Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9* (0), 14-19.
 19. Yoon, S.; Kukura, P.; Stuart, C. M.; Mathies, R. A. Direct observation of the ultrafast intersystem crossing in tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) using femtosecond stimulated Raman spectroscopy. *Molecular Physics* **2006**, *104* (8), 1275-1282.
 20. Kautsky, H. Quenching of luminescence by oxygen. *Transactions of the Faraday Society* **1939**, *35* (0), 216-219.
 21. Pekka Hänninen, H. H. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2010.
 22. Werts, M. H. V. Making sense of lanthanide luminescence. *Science Progress* **2005**, *88* (2), 101-131.
 23. Choppin, G. R.; Peterman, D. R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *174* (1), 283-299.
 24. Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF3 *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90* (7), 3443-3457.
 25. Latva, M.; Takalo, H.; Mikkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence* **1997**, *75* (2), 149-169.
 26. Sato, S.; Wada, M. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β -diketone Chelates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, *43* (7), 1955-1962.
 27. Dawson, W. R.; Kropp, J. L.; Windsor, M. W. Internal-Energy-Transfer Efficiencies in Eu3+ and Tb3+ Chelates Using Excitation to Selected Ion Levels. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45* (7), 2410-2418.
 28. Kleinerman, M. Energy Migration in Lanthanide Chelates. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *51* (6), 2370-2381.

29. Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, 21 (5), 836-850.
30. Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik* **1948**, 437 (1-2), 55-75.
31. Hebbink, G. A.; Grave, L.; Woldering, L. A.; Reinhoudt, D. N.; van Veggel, F. C. J. M. Unexpected Sensitization Efficiency of the Near-Infrared Nd³⁺, Er³⁺, and Yb³⁺ Emission by Fluorescein Compared to Eosin and Erythrosin. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107 (14), 2483-2491.
32. Marshall, A. G.; Wang, T. C. L.; Ricca, T. L. Tailored excitation for Fourier transform ion cyclotron mass spectrometry. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107 (26), 7893-7897.
33. Fenn, J.; Mann, M.; Meng, C.; Wong, S.; Whitehouse, C. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science* **1989**, 246 (4926), 64-71.
34. Wilm, M.; Mann, M. Analytical Properties of the Nanoelectrospray Ion Source. *Analytical Chemistry* **1996**, 68 (1), 1-8.
35. Gross, J. H. *Massenspektrometrie : ein Lehrbuch*. Springer Spektrum: Berlin, 2013; p XXII, 802 S.
36. Schinle, F. Entwicklung und Charakterisierung eines Aufbaus zur Photodissoziationsspektroskopie in einem FT-ICR Massenspektrometer. Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2013.
37. Rayleigh, L. XX. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philosophical Magazine Series 5* **1882**, 14 (87), 184-186.
38. Paul, W.; Steinwedel, H. Notizen: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. In *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1953; Vol. 8, p 448.
39. March, R. E.; Todd, J. F. *Practical aspects of ion trap mass spectrometry : Fundamentals of ion trap mass spectrometry*. CRC Press: Boca Raton [u.a.], 1995; p 430 S.
40. Siemers, I.; Blatt, R.; Sauter, T.; Neuhauser, W. Dynamics of ion clouds in Paul traps. *Physical Review A* **1988**, 38 (10), 5121-5128.
41. March, R. E. An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **1997**, 32 (4), 351-369.
42. Whitten, W. B.; Reilly, P. T. A.; Ramsey, J. M. High-pressure ion trap mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2004**, 18 (15), 1749-1752.
43. Hasegawa, T.; Uehara, K. Dynamics of a single particle in a Paul trap in the presence of the damping force. *Applied Physics B* **1995**, 61 (2), 159-163.
44. Forbes, M. W.; Jockusch, R. A. Gas-Phase Fluorescence Excitation and Emission Spectroscopy of Three Xanthene Dyes (Rhodamine 575, Rhodamine 590 and Rhodamine 6G) in a Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometer. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry* **2011**, 22 (1), 93-109.

-
45. Waters. *Waters SYNAPT G2-S High Definition Mass Spectrometry System Operator's Overview and Maintenance Guide Revision A*. 2011.
 46. Ellis, H. W.; Pai, R. Y.; McDaniel, E. W.; Mason, E. A.; Viehland, L. A. Transport properties of gaseous ions over a wide energy range. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1976**, *17* (3), 177-210.
 47. Giles, K.; Pringle, S. D.; Worthington, K. R.; Little, D.; Wildgoose, J. L.; Bateman, R. H. Applications of a travelling wave-based radio-frequency-only stacked ring ion guide. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2004**, *18* (20), 2401-2414.
 48. Pringle, S. D.; Giles, K.; Wildgoose, J. L.; Williams, J. P.; Slade, S. E.; Thalassinou, K.; Bateman, R. H.; Bowers, M. T.; Scrivens, J. H. An investigation of the mobility separation of some peptide and protein ions using a new hybrid quadrupole/travelling wave IMS/oa-ToF instrument. *International Journal of Mass Spectrometry* **2007**, *261* (1), 1-12.
 49. Shvartsburg, A. A.; Smith, R. D. Fundamentals of Traveling Wave Ion Mobility Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2008**, *80* (24), 9689-9699.
 50. Michaelevski, I.; Kirshenbaum, N.; Sharon, M. T-wave Ion Mobility-mass Spectrometry: Basic Experimental Procedures for Protein Complex Analysis **2010**, (41), e1985.
 51. Henderson, S. C.; Li, J.; Counterman, A. E.; Clemmer, D. E. Intrinsic Size Parameters for Val, Ile, Leu, Gln, Thr, Phe, and Trp Residues from Ion Mobility Measurements of Polyamino Acid Ions. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (41), 8780-8785.
 52. TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007. available from <http://www.turbomole.com>.
 53. MOPAC2012, J. J. P. S. Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. <HTTP://OpenMOPAC.net> (2012).
 54. Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F. An exact hard-spheres scattering model for the mobilities of polyatomic ions. *Chemical Physics Letters* **1996**, *261* (1), 86-91.
 55. von Helden, G.; Hsu, M. T.; Gotts, N.; Bowers, M. T. Carbon cluster cations with up to 84 atoms: structures, formation mechanism, and reactivity. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (31), 8182-8192.
 56. Mesleh, M. F.; Hunter, J. M.; Shvartsburg, A. A.; Schatz, G. C.; Jarrold, M. F. Structural Information from Ion Mobility Measurements: Effects of the Long-Range Potential. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (40), 16082-16086.
 57. Siu, C.-K.; Guo, Y.; Saminathan, I. S.; Hopkinson, A. C.; Siu, K. W. M. Optimization of Parameters Used in Algorithms of Ion-Mobility Calculation for Conformational Analyses. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (2), 1204-1212.
 58. Campuzano, I.; Bush, M. F.; Robinson, C. V.; Beaumont, C.; Richardson, K.; Kim, H.; Kim, H. I. Structural Characterization of Drug-like Compounds by Ion Mobility Mass Spectrometry: Comparison of Theoretical and Experimentally Derived Nitrogen Collision Cross Sections. *Analytical Chemistry* **2012**, *84* (2), 1026-1033.

59. Paul, W.; Raether, M. Das elektrische Massenfilter. *Zeitschrift für Physik* **1955**, *140* (3), 262-273.
60. Stree, K. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
61. Nagy, A. M.; Talbot, F. O.; Czar, M. F.; Jockusch, R. A. Fluorescence lifetimes of rhodamine dyes in vacuo. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *244*, 47-53.
62. Beaumont, P. C.; Johnson, D. G.; Parsons, B. J. Photophysical properties of laser dyes: picosecond laser flash photolysis studies of Rhodamine 6G, Rhodamine B and Rhodamine 101. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89* (23), 4185-4191.
63. Magde, D.; Rojas, G. E.; Seybold, P. G. Solvent Dependence of the Fluorescence Lifetimes of Xanthene Dyes. *Photochemistry and Photobiology* **1999**, *70* (5), 737-744.
64. Magde, D.; Wong, R.; Seybold, P. G. Fluorescence Quantum Yields and Their Relation to Lifetimes of Rhodamine 6G and Fluorescein in Nine Solvents: Improved Absolute Standards for Quantum Yields¶. *Photochemistry and Photobiology* **2002**, *75* (4), 327-334.
65. Tang, H.; Liao, H.; Xu, K.; Zhou, Z.; Zhu, L. Two peaks observed in the electroluminescence spectra of Alq3-based OLEDs. *Journal of Luminescence* **2006**, *118* (1), 39-44.
66. Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, A. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (21), 5147-5157.
67. Garbuzov, D. Z.; Bulović, V.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R. Photoluminescence efficiency and absorption of aluminum-tris-quinolate (Alq3) thin films. *Chemical Physics Letters* **1996**, *249* (5), 433-437.
68. Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* **1987**, *51* (12), 913-915.
69. Braun, M.; Gmeiner, J.; Tzolov, M.; Coelle, M.; Meyer, F. D.; Milius, W.; Hillebrecht, H.; Wendland, O.; Schütz, J. U. v.; Brütting, W. A new crystalline phase of the electroluminescent material tris(8-hydroxyquinoline) aluminum exhibiting blueshifted fluorescence. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114* (21), 9625-9632.
70. Ravi Kishore, V. V. N.; Aziz, A.; Narasimhan, K. L.; Periasamy, N.; Meenakshi, P. S.; Wategaonkar, S. On the assignment of the absorption bands in the optical spectrum of Alq3. *Synthetic Metals* **2002**, *126* (2-3), 199-205.
71. Katakura, R.; Koide, Y. Configuration-Specific Synthesis of the Facial and Meridional Isomers of Tris(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq3). *Inorganic Chemistry* **2006**, *45* (15), 5730-5732.
72. Curioni, A.; Boero, M.; Andreoni, W. Alq3: ab initio calculations of its structural and electronic properties in neutral and charged states. *Chemical Physics Letters* **1998**, *294* (4-5), 263-271.

-
73. Muccini, M.; Loi, M. A.; Kenevey, K.; Zamboni, R.; Masciocchi, N.; Sironi, A. Blue Luminescence of Facial Tris(quinolin-8-olato)aluminum(III) in Solution, Crystals, and Thin Films. *Advanced Materials* **2004**, *16* (11), 861-864.
74. Baker, B. C.; Sawyer, D. T. Proton nuclear magnetic resonance studies of 8-quinolinol and several of its metal complexes. *Analytical Chemistry* **1968**, *40* (13), 1945-1951.
75. Zhang, J.; Frenking, G. Quantum Chemical Analysis of the Chemical Bonds in Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum as a Key Emitting Material for OLED. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108* (46), 10296-10301.
76. Ravi Kishore, V. V. N.; Narasimhan, K. L.; Periasamy, N. On the radiative lifetime, quantum yield and fluorescence decay of Alq in thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5* (7), 1386-1391.
77. Gouterman, M. Spectra of porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, *6*, 138-163.
78. Kee, H. L.; Bhaumik, J.; Diers, J. R.; Mroz, P.; Hamblin, M. R.; Bocian, D. F.; Lindsey, J. S.; Holten, D. Photophysical characterization of imidazolium-substituted Pd(II), In(III), and Zn(II) porphyrins as photosensitizers for photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *200* (2-3), 346-355.
79. Liang, Y.; Bradler, M.; Klinger, M.; Schalk, O.; Balaban, M. C.; Balaban, T. S.; Riedle, E.; Unterreiner, A.-N. Ultrafast Dynamics of meso-Tetraphenylmetalporphyrins: The Role of Dark States. *ChemPlusChem* **2013**, *78* (10), 1244-1251.
80. Nyman, E. S.; Hynninen, P. H. Research advances in the use of tetrapyrrolic photosensitizers for photodynamic therapy. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2004**, *73* (1-2), 1-28.
81. Castano, A. P.; Demidova, T. N.; Hamblin, M. R. Mechanisms in photodynamic therapy: part one—photosensitizers, photochemistry and cellular localization. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* **2004**, *1* (4), 279-293.
82. Pineiro, M.; Carvalho, A. L.; Pereira, M. M.; Gonsalves, A. M. d. A. R.; Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J. Photoacoustic Measurements of Porphyrin Triplet-State Quantum Yields and Singlet-Oxygen Efficiencies. *Chemistry – A European Journal* **1998**, *4* (11), 2299-2307.
83. Fleming, I. A. N. Absolute Configuration and the Structure of Chlorophyll. *Nature* **1967**, *216* (5111), 151-152.
84. Bolognesi, M.; Bordo, D.; Rizzi, M.; Tarricone, C.; Ascenzi, P. Nonvertebrate hemoglobins: Structural bases for reactivity. *Progress in Biophysics and Molecular Biology* **1997**, *68* (1), 29-68.
85. Jäger, P.; Brendle, K.; Schwarz, U.; Himmelsbach, M.; Armbruster, M. K.; Fink, K.; Weis, P.; Kappes, M. M. Q and Soret Band Photoexcitation of Isolated Palladium Porphyrin Tetraanions Leads to Delayed Emission of Nonthermal Electrons over Microsecond Time Scales. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7* (7), 1167-1172.
86. Abraham, R. J.; Eivazi, F.; Pearson, H.; Smith, K. M. Mechanisms of aggregation in metalloporphyrins: demonstration of a mechanistic dichotomy. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1976**, (17), 698-699.

87. Seo, J.; Jang, J.; Warnke, S.; Gewinner, S.; Schöllkopf, W.; von Helden, G. Stacking Geometries of Early Protoporphyrin IX Aggregates Revealed by Gas-Phase Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (50), 16315-16321.
88. Schwarz, U.; Vonderach, M.; Armbruster, M. K.; Fink, K.; Kappes, M. M.; Weis, P. Cu(II)- and Mn(III)-Porphyrin-Derived Oligomeric Multianions: Structures and Photoelectron Spectra. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118* (2), 369-379.
89. Kalyanasundaram, K.; Neumann-Spallart, M. Photophysical and redox properties of water-soluble porphyrins in aqueous media. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86* (26), 5163-5169.
90. Aoudia, M.; Rodgers, M. A. J. Photoprocesses in AOT Reverse Micelles Containing Metalloporphyrins and Oligopeptides. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107* (25), 6194-6207.
91. Nyarko, E.; Hanada, N.; Habib, A.; Tabata, M. Fluorescence and phosphorescence spectra of Au(III), Pt(II) and Pd(II) porphyrins with DNA at room temperature. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357* (3), 739-745.
92. Venkatesh, Y.; Venkatesan, M.; Ramakrishna, B.; Bangal, P. R. Ultrafast Time-Resolved Emission and Absorption Spectra of meso-Pyridyl Porphyrins upon Soret Band Excitation Studied by Fluorescence Up-Conversion and Transient Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120* (35), 9410-9421.
93. Reynisson, J.; Wilbrandt, R.; Brinck, V.; Laursen, B. W.; Norgaard, K.; Harrit, N.; Brouwer, A. M. Photophysics of trioxatriangulenium ion. Electrophilic reactivity in the ground state and excited singlet state. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2002**, *1* (10), 763-773.
94. Krebs, F. C.; Laursen, B. W.; Johannsen, I.; Faldt, A.; Bechgaard, K.; Jacobsen, C. S.; Thorup, N.; Boubekur, K. The geometry and structural properties of the 4,8,12-trioxa-4,8,12,12c-tetrahydrobenzo[cd,mn]pyrene system in the cationic state. Structures of a planar organic cation with various monovalent and divalent anions. *Acta Crystallographica Section B* **1999**, *55* (3), 410-423.
95. Martin, J. C.; Smith, R. G. Factors Influencing the Basicities of Triarylcarbinols. The Synthesis of Sesquixanthidrol. *Journal of the American Chemical Society* **1964**, *86* (11), 2252-2256.
96. Sørensen, T. J. University of Copenhagen.
97. Gessner, T.; Mayer, U. Triarylmethane and Diarylmethane Dyes. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
98. Dileesh, S.; Gopidas, K. R. Photophysical and electron transfer studies of a stable carbocation. *Chemical Physics Letters* **2000**, *330* (3-4), 397-402.
99. Thyraug, E.; Sørensen, T. J.; Gryczynski, I.; Gryczynski, Z.; Laursen, B. W. Polarization and Symmetry of Electronic Transitions in Long Fluorescence Lifetime Triangulenium Dyes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117* (10), 2160-2168.
100. Shivalingam, A.; Izquierdo, M. A.; Marois, A. L.; Vyšniauskas, A.; Suhling, K.; Kuimova, M. K.; Vilar, R. The interactions between a small molecule and G-quadruplexes are visualized by fluorescence lifetime imaging microscopy. *Nature Communications* **2015**, *6*, 8178.

-
101. Wallabregue, A.; Moreau, D.; Sherin, P.; Moneva Lorente, P.; Jarolímová, Z.; Bakker, E.; Vauthey, E.; Gruenberg, J.; Lacour, J. Selective Imaging of Late Endosomes with a pH-Sensitive Diazaoxatriangulene Fluorescent Probe. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (6), 1752-1755.
 102. Bowen, E. J.; Sahu, J. The Effect of Temperature on Fluorescence of Solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **1959**, *63* (1), 4-7.
 103. Giri, R. Temperature effect study upon the fluorescence emission of substituted coumarins. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1992**, *48* (6), 843-848.
 104. Chmela, J.; Harding, M. E.; Klopper, W. Karlsruher Institut für Technologie, Persönliche Mitteilung.
 105. Chmela, J. Theoretical optical spectroscopy of polynuclear transition metal and lanthanoid complexes. Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2016.
 106. Haake, C. H. The Significance of the Temperature Dependence of Fluorescence Intensity. *Journal of The Electrochemical Society* **1961**, *108* (1), 78-82.
 107. Kemeny, G.; Haake, C. H. Activator Center in Magnesium Fluorogermanate Phosphors. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, *33* (3), 783-789.
 108. Czerwieniec, R.; Yu, J.; Yersin, H. Blue-Light Emission of Cu(I) Complexes and Singlet Harvesting. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50* (17), 8293-8301.
 109. Richards, B. S. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006**, *90* (15), 2329-2337.
 110. Trupke, T.; Green, M. A.; Würfel, P. Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons. *Journal of Applied Physics* **2002**, *92* (3), 1668-1674.
 111. Wegh, R. T.; Donker, H.; Oskam, K. D.; Meijerink, A. Visible Quantum Cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ Through Downconversion. *Science* **1999**, *283* (5402), 663.
 112. Sommerdijk, J. L.; Bril, A.; de Jager, A. W. Two photon luminescence with ultraviolet excitation of trivalent praseodymium. *Journal of Luminescence* **1974**, *8* (4), 341-343.
 113. Feofilov, S. P.; Zhou, Y.; Seo, H. J.; Jeong, J. Y.; Keszler, D. A.; Meltzer, R. S. Host sensitization of Gd³⁺ ions in yttrium and scandium borates and phosphates: Application to quantum cutting. *Physical Review B* **2006**, *74* (8), 085101.
 114. Huang, X.; Han, S.; Huang, W.; Liu, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (1), 173-201.
 115. van der Ende, B. M.; Aarts, L.; Meijerink, A. Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaics. *Advanced Materials* **2009**, *21* (30), 3073-3077.
 116. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chemical Reviews* **2004**, *104* (1), 139-174.

117. Zhang, Q. Y.; Yang, G. F.; Jiang, Z. H. Cooperative downconversion in GdAl₃(BO₃)₄:RE³⁺, Yb³⁺ (RE=Pr, Tb, and Tm). *Applied Physics Letters* **2007**, *91* (5), 051903.
118. Chen, X. P.; Huang, X. Y.; Zhang, Q. Y. Concentration-dependent near-infrared quantum cutting in NaYF₄:Pr³⁺, Yb³⁺ phosphor. *Journal of Applied Physics* **2009**, *106* (6), 063518.
119. Khalil, G. E.; Thompson, E. K.; Gouterman, M.; Callis, J. B.; Dalton, L. R.; Turro, N. J.; Jockusch, S. NIR luminescence of gadolinium porphyrin complexes. *Chemical Physics Letters* **2007**, *435* (1–3), 45-49.
120. Greisch, J.-F.; Harding, M. E.; Schäfer, B.; Ruben, M.; Kloppner, W.; Kappes, M. M.; Schooss, D. Characterization of Nonanuclear Europium and Gadolinium Complexes by Gas-Phase Luminescence Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5* (10), 1727-1731.
121. Brites, C. D. S.; Lima, P. P.; Carlos, L. D. Tuning the sensitivity of Ln³⁺-based luminescent molecular thermometers through ligand design. *Journal of Luminescence* **2016**, *169, Part B*, 497-502.
122. Cotton, S. A. *Lanthanide and actinide chemistry*. Wiley: Hoboken, NJ, 2006; p XIV, 263 S.
123. Susumu, S.; Masanobu, W.; Torao, S. Some Properties of Europium β-diketone Chelates I (Synthesis and Fluorescent Properties). *Japanese Journal of Applied Physics* **1968**, *7* (1), 7.
124. Deun, R. V.; Nockemann, P.; Fias, P.; Hecke, K. V.; Meervelt, L. V.; Binnemans, K. Visible light sensitisation of europium(iii) luminescence in a 9-hydroxyphenal-1-one complex. *Chemical Communications* **2005**, (5), 590-592.
125. Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102., stark umgearb. u. verb. Aufl. ed.; de Gruyter: Berlin [u.a.], 2007; p Online-Ressource.
126. Zheng, Y.; Lin, J.; Liang, Y.; Lin, Q.; Yu, Y.; Meng, Q.; Zhou, Y.; Wang, S.; Wang, H.; Zhang, H. A comparative study on the electroluminescence properties of some terbium [small beta]-diketonate complexes. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11* (10), 2615-2619.
127. Omagari, S.; Nakanishi, T.; Seki, T.; Kitagawa, Y.; Takahata, Y.; Fushimi, K.; Ito, H.; Hasegawa, Y. Effective Photosensitized Energy Transfer of Nonanuclear Terbium Clusters Using Methyl Salicylate Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119* (10), 1943-1947.
128. Gruber, J. B.; Nash, K. L.; Yow, R. M.; Sardar, D. K.; Valiev, U. V.; Uzokov, A. A.; Burdick, G. W. Spectroscopic and magnetic susceptibility analyses of the 7F_J and 5D₄ energy levels of Tb³⁺(4f⁸) in TbAlO₃. *Journal of Luminescence* **2008**, *128* (8), 1271-1284.
129. Solodukhin, N. N.; Utochnikova, V. V.; Lepnev, L. S.; Kuzmina, N. P. Mixed-ligand terbium hydroxyaromatic carboxylates with o-phenanthroline: luminescence quenching at 300 and 77 K. *Mendeleev Communications* **2014**, *24* (2), 91-93.
130. Souza, E. R.; Monteiro, J. H. S. K.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. Photophysical studies of highly luminescent europium(III) and terbium(III) complexes functionalized with amino and mercapto groups. *Journal of Luminescence* **2016**, *170, Part 2*, 520-527.

-
131. Henrie, D. E.; Fellows, R. L.; Choppin, G. R. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1976**, *18* (2), 199-224.
132. Richardson, F. S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. *Chemical Reviews* **1982**, *82* (5), 541-552.
133. Žur, L.; Sołtys, M.; Pisarska, J.; Pisarski, W. A. Absorption and luminescence properties of terbium ions in heavy metal glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *578*, 512-516.
134. Pisarski, W. A.; Pisarska, J.; Dominiak-Dzik, G.; Ryba-Romanowski, W. Transition metal (Cr³⁺) and rare earth (Eu³⁺, Dy³⁺) ions used as a spectroscopic probe in compositional-dependent lead borate glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *484* (1–2), 45-49.
135. Carnall, W. T.; Fields, P. R.; Rajnak, K. Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *49* (10), 4424-4442.
136. Stręk, W.; Legendziewicz, J.; Łukowiak, E.; Maruszewski, K.; Sokolnicki, J.; Boiko, A. A.; Borzechowska, M. Optical properties of Pr³⁺ doped silica gel glasses obtained by sol-gel method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1998**, *54* (13), 2215-2221.
137. Voloshin, A. I.; Shavaleev, N. M.; Kazakov, V. P. Luminescence of praseodymium (III) chelates from two excited states (3P₀ and 1D₂) and its dependence on ligand triplet state energy. *Journal of Luminescence* **2001**, *93* (3), 199-204.
138. Regulacio, M. D.; Pablico, M. H.; Vasquez, J. A.; Myers, P. N.; Gentry, S.; Prushan, M.; Tam-Chang, S.-W.; Stoll, S. L. Luminescence of Ln(III) Dithiocarbamate Complexes (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy). *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (5), 1512-1523.
139. Lunstroot, K.; Nockemann, P.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Görrler-Walrand, C.; Binnemans, K.; Driesen, K. Visible and Near-Infrared Emission by Samarium(III)-Containing Ionic Liquid Mixtures. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48* (7), 3018-3026.
140. Bhunia, A.; Gamer, M. T.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Powell, A. K.; Lan, Y.; Roesky, P. W.; Menges, F.; Riehn, C.; Niedner-Schatteburg, G. From a Dy(III) Single Molecule Magnet (SMM) to a Ferromagnetic [Mn(II)Dy(III)Mn(II)] Trinuclear Complex. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (18), 9589-9597.
141. Petoud, S.; Muller, G.; Moore, E. G.; Xu, J.; Sokolnicki, J.; Riehl, J. P.; Le, U. N.; Cohen, S. M.; Raymond, K. N. Brilliant Sm, Eu, Tb, and Dy Chiral Lanthanide Complexes with Strong Circularly Polarized Luminescence. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (1), 77-83.
142. Dharmiah, P.; Viswanath, C. S. D.; Basavapoornima, C.; Krishnaiah, K. V.; Jayasankar, C. K.; Hong, S.-J. Luminescence and energy transfer in Dy³⁺/Tb³⁺ co-doped transparent oxyfluorosilicate glass-ceramics for green emitting applications. *Materials Research Bulletin* **2016**, *83*, 507-514.
143. Stein, G.; Würzberg, E. Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions. *The Journal of Chemical Physics* **1975**, *62* (1), 208-213.

144. Nikl, M.; Yoshikawa, A.; Fukuda, T. Charge transfer luminescence in Yb³⁺-containing compounds. *Optical Materials* **2004**, 26 (4), 545-549.
145. van Pieterse, L.; Heeroma, M.; de Heer, E.; Meijerink, A. Charge transfer luminescence of Yb³⁺. *Journal of Luminescence* **2000**, 91 (3–4), 177-193.
146. Comby, S.; Gurny, F.; Bünzli, J.-C. G.; Saraidarov, T.; Reisfeld, R. Luminescent properties of an Yb podate in sol–gel silica films, solution, and solid state. *Chemical Physics Letters* **2006**, 432 (1–3), 128-132.
147. Supkowski, R. M.; Bolender, J. P.; Smith, W. D.; Reynolds, L. E. L.; Horrocks Jr, W. D. Lanthanide ions as redox probes of long-range electron transfer in proteins. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, 185–186, 307-319.
148. Faulkner, S.; Beeby, A.; Carrié, M.-C.; Dadabhoy, A.; Kenwright, A. M.; Sammes, P. G. Time-resolved near-IR luminescence from ytterbium and neodymium complexes of the Lehn cryptand. *Inorganic Chemistry Communications* **2001**, 4 (4), 187-190.
149. Tang, M.; Huang, Y.; Wang, Y.; Fu, L. An ytterbium complex with unique luminescence properties: detecting the temperature based on a luminescence spectrum without the interference of oxygen. *Dalton Transactions* **2015**, 44 (16), 7449-7457.
150. Asano-Someda, M.; Kaizu, Y. Hot bands of (f, f*) emission from ytterbium(III) porphyrins in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, 139 (2–3), 161-165.
151. Werts, M. H. V.; Jukes, R. T. F.; Verhoeven, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, 4 (9), 1542-1548.
152. Doffek, C.; Seitz, M. The Radiative Lifetime in Near-IR-Luminescent Ytterbium Cryptates: The Key to Extremely High Quantum Yields. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54 (33), 9719-9721.
153. Hu, J.-Y.; Ning, Y.; Meng, Y.-S.; Zhang, J.; Wu, Z.-Y.; Gao, S.; Zhang, J.-L. Highly near-IR emissive ytterbium(III) complexes with unprecedented quantum yields. *Chemical Science* **2017**.
154. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5 ed.; Wiley: N.Y., 1988.
155. Zhou, J.; Xia, Z. Multi-color emission evolution and energy transfer behavior of La₃GaGe₅O₁₆:Tb³⁺,Eu³⁺ phosphors. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, 2 (34), 6978-6984.
156. Moore, E. G.; Samuel, A. P. S.; Raymond, K. N. From Antenna to Assay: Lessons Learned in Lanthanide Luminescence. *Accounts of Chemical Research* **2009**, 42 (4), 542-552.
157. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, 295, 1-45.
158. Ueda, J.; Tanabe, S. Sensitization mechanisms of 1 μm luminescence in Tb³⁺–Yb³⁺ co-doped borate glasses. *physica status solidi (a)* **2011**, 208 (8), 1827-1832.

-
159. Jun-Lin, Y.; Xiao-Yan, Z.; Jing-Tai, Z.; Zhi-Jun, Z.; Hao-Hong, C.; Xin-Xin, Y. Energy transfer mechanisms in Tb 3+ , Yb 3+ codoped Y 2 O 3 downconversion phosphor. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2008**, *41* (10), 105406.
160. Hasegawa, Y.; Ohkubo, T.; Sogabe, K.; Kawamura, Y.; Wada, Y.; Nakashima, N.; Yanagida, S. Luminescence of Novel Neodymium Sulfonylamine Complexes in Organic Media. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (2), 357-360.
161. Greisch, J.-F.; Chmela, J.; Harding, M. E.; Wunderlich, D.; Schafer, B.; Ruben, M.; Klopfer, W.; Schooss, D.; Kappes, M. M. Correlation of the structural information obtained for europium-chelate ensembles from gas-phase photoluminescence and ion-mobility spectroscopy with density-functional computations and ligand-field theory. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19* (8), 6105-6112.
162. Campbell, E. K.; Holz, M.; Gerlich, D.; Maier, J. P. Laboratory confirmation of C60+ as the carrier of two diffuse interstellar bands. *Nature* **2015**, *523* (7560), 322-323.
163. Strelnikov, D.; Kern, B.; Kappes, M. M. Near-IR Photoluminescence of C60+ and Implications for Astronomy. *arXiv:1704.01516v1*.
164. Gerlich, D.; Decker, S. Trapping ions at high temperatures: thermal decay of C60 +. *Applied Physics B* **2014**, *114* (1), 257-266.
165. Gleich, R. Persönliche Mitteilung. *LightGuideOptics Germany GmbH*.

Publikationsliste

1. Rapps, T.; Ahlrichs, R.; Waldt, E.; Kappes, M. M.; Schooss, D. On the Structures of 55-Atom Transition-Metal Clusters and Their Relationship to the Crystalline Bulk. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (23), 6102-6105.
2. Waldt, E.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M.; Schooss, D. Structures of Medium-Sized Ruthenium Clusters: The Octahedral Motif. *ChemPhysChem* **2014**, *15* (5), 862-865.
3. Waldt, E.; Hehn, A.-S.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M.; Schooss, D. Structural evolution of small ruthenium cluster anions. *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142* (2), 024319.
4. Bumüller, D.; Hehn, A.-S.; Waldt, E.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M.; Schooss, D. Ruthenium Cluster Structure Change Induced by Hydrogen Adsorption: Ru₁₉⁻. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**.

Lebenslauf

Name	Eugen Waldt
Geburtsdatum	24.08.1986
Geburtsort	Jarowoje/GUS
Staatsangehörigkeit	Deutsch
1993-1997	Grundschule Niedernhall
1997-2006	Ganerben-Gymnasium Künzelsau Abschluss: Abitur
WS 2006/07 - SS 2012	Chemiestudium am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Abschluss: Diplom
12/2010 – 04/2011	Studentische Hilfskraft am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Physikalische Chemie Mikroskopischer Systeme
11/2012 - 02/2013	Wissenschaftliche Hilfskraft am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Nanotechnologie
02/2012 – 08/2012	Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred M. Kappes zum Thema: „Elektronenbeugung an massenselektierten Übergangsmetallclusterionen“
Seit 05/2013	Wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Nanotechnologie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), und Anfertigung der Doktorarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred M. Kappes
06/2013 - 05/2016	Stipendiat der der Karlsruhe School of Optics and Photonics (KSOP)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Manfred M. Kappes für die interessante Aufgabenstellung und das mir entgegengebrachte Vertrauen, sowie die stete Unterstützung.
- Dr. Detlef Schooss für die stete Hilfsbereitschaft beim Experiment, sowie die zahlreichen hilfreichen Diskussionen zur Interpretation der Resultate.
- Dr. Jean-Francois Greisch für die Einführung in das Experiment und die interessanten, sowie stets hilfreichen Diskussionen.
- Klaus Stree und Holger Halberstadt für die Konstruktion der neuen elektronischen Bauteile und die schnellen Reparaturen, falls mal etwas defekt war.
- Dr. Sergei Lebedkin für die Hilfe bei Problemen mit den Lasern.
- Der mechanischen Werkstatt für das Anfertigen der Bauteile, die notwendig waren für den erfolgreichen Umbau des Experiments.
- Frau Wachter und Frau Wagner für die Unterstützung in allen organisatorischen Angelegenheiten.
- Meinen Kollegen Patrick Jäger und Büronachbar Dennis Bumüller für die interessanten Diskussionsrunden und die freundschaftliche Zusammenarbeit.
- Allen Kollegen am Campus Nord und Campus Süd für die nette Zusammenarbeit und die stets freundliche Arbeitsatmosphäre.
- Der Karlsruher School of Optics and Photonics für die finanzielle und wissenschaftliche Unterstützung während meiner Promotion.
- Meinem guten Freund Loc Nguyen für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Iryna möchte ich danken, dass sie mir in der Endphase geholfen hat motiviert zu bleiben und für die emotionale Unterstützung.
- Ich möchte ganz besonders meinen Eltern und meiner Familie danken, die mich seit meinem Studium stets in allen Bereichen unterstützt haben, ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.