

Spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen an Porphyrin-Ionen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Katrina Brendle

1. Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

2. Referent: Priv.-Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 02.05.2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Porphyrine	3
2.1.1	Struktur und Synthese	3
2.1.2	UV-Vis-Spektroskopie an Porphyrin-Systemen	4
2.1.3	Vorkommen und Verwendung	7
2.1.4	Bildung von H- und J-Aggregaten	9
2.2	Strukturbestimmung und Isomerentrennung durch Ionenmobilität	9
2.2.1	Ionenmobilitätsspektrometrie in der Driftzelle	9
2.2.2	<i>Trapped Ion Mobility</i> Spektrometrie	12
2.3	Photoelektronenspektroskopie	16
2.3.1	Grundlagen	16
2.3.2	Photoelektronenspektroskopie an Multianionen	17
2.3.3	Laserleistungsabhängigkeit	19
2.4	Quantenchemische Rechnungen	20
2.4.1	Hartree-Fock-Methode	20
2.4.2	Dichtefunktionaltheorie	21
2.4.3	<i>Parametric Model Number Seven</i> - PM7	22
2.4.4	Projektionsnäherung	23
2.4.5	Trajektorienmethode	23
3	Apparativer Aufbau	25
3.1	Elektrospray-Ionisation (ESI)	26
3.2	Driftzelle und Ionentrichter	27
3.3	<i>Trapped Ion Mobility</i> Spektrometer (TIMS)	30
3.4	Führungsquadrupol und Umlenker	32
3.5	Linearer Quadrupol-Massenanalysator	32
3.6	Photoelektronenspektrometer	34
3.7	Detektion der Ionen und Photoelektronen	35
3.8	Lasersysteme	37
3.9	Zeitliche Steuerung des Experiments	39
3.10	Hochauflösende Massenspektrometrie - Orbitrap	41

4 Durchführung 43

4.1	Messung der Ionenmobilität und Bestimmung eines Stoßquerschnitts	43
4.1.1	In der Driftzelle	43
4.1.2	In einem TIMS	44
4.2	Photoelektronenspektroskopie	45
4.2.1	Aufnahme eines Photoelektronenspektrums	45
4.2.2	Kalibration des Photoelektronenspektrometers	47
4.2.3	Messung und Auswertung eines wellenlängenabhängigen PES-Konturplots	48
4.2.4	Fehlerabschätzung	49

5 Ergebnisse 53

5.1	Massenspektren	53
5.1.1	Zn ^{II} TPPS	53
5.1.2	H ₂ TPPS	55
5.2	Ionenmobilität	56
5.2.1	M ^{II} TPPS	56
5.2.1.1	M ^{II} TPPS-Monomere	58
5.2.1.2	M ^{II} TPPS-Dimere	60
5.2.1.3	M ^{II} TPPS-Trimere	64
5.2.1.4	M ^{II} TPPS-Tetramer	66
5.2.2	H ₂ TPPS	68
5.2.2.1	H ₂ TPPS-Monomere	69
5.2.2.2	H ₂ TPPS-Dimere	70
5.2.2.3	H ₂ TPPS-Trimere	74
5.3	Photoelektronenspektroskopie an Porphyrin-Multianionen	77
5.3.1	[PdTPPS] ⁴⁻	77
5.3.2	[ZnTPPS] ⁴⁻	83
5.3.3	[ZnTPPS+H] ³⁻	95
5.3.4	[ZnTPPS+Na] ³⁻	103
5.3.5	[PdTPPS+Na] ³⁻	110
5.3.6	[PdTPPS+Ag] ³⁻	117
5.3.7	[(ZnTPPS) ₂ +3Na] ⁵⁻	118
5.3.8	[(ZnTPPS) ₂ +5Na] ³⁻	124
5.3.9	[(ZnTPPS) ₃ +7Na] ⁵⁻	125
5.3.10	Übersicht der Ergebnisse	126
5.3.11	Ausblick	127
5.4	Entwicklung eines <i>Trapped Ion Mobility</i> Spektrometers (TIMS)	129
5.4.1	Auflösungsvermögen und Kalibration	129
5.4.2	Bradykinin	139
5.4.3	M ^{II} TPPS	141
5.4.4	Kopplung mit spektroskopischen Methoden	142
5.4.5	Version 2	145

5.4.6	Ausblick	148
6	Zusammenfassung	151
7	Anhang	155
7.1	Triggerschema PES mit SPECTRA-PHYSICS Quanta Ray Laser	155
7.2	Anpassung bei der Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit	156
7.3	Massenspektren	157
7.4	Ankunftszeitverteilungen CuTPPS und PdTPPS	162
7.5	Strukturkandidaten der H ₂ TPPS-Oliomere	164
7.6	Photodissoziationsspektren	168
7.7	Laserleistungsabhängigkeiten [ZnTPPS] ⁴⁻ und [ZnTPPS+Na] ³⁻ bei 355 nm	170
7.8	Atomare Abstände in [(ZnTPPS) ₂ +3Na] ⁵⁻ und [(ZnTPPS) ₂ +5Na] ³⁻	172
7.9	Vergleich der Flugzeitspektren von [M ^{II} TPPS] ⁴⁻ mit M ^{II} = Cu, Zn & Pd	174
7.10	TIMS	175
	Abkürzungsverzeichnis	179
	Abbildungsverzeichnis	181
	Tabellenverzeichnis	187
	Literaturverzeichnis	189
	Betreute Abschluss- und Studienarbeiten	201
	Publikationsliste	203
	Danksagung	205

1 Einleitung

Porphyrine stellen einen grundlegenden Baustein zur Erhaltung des Lebens auf der Erde dar. Sie sind im photosynthetischen Reaktionszentrum von grünen Pflanzen und Cyanobakterien in Form von Chlorophyll am photoinduzierten ersten Elektronentransferschritt beteiligt [1, 2]. Je nach Funktion des Moleküls, sind in der Natur unterschiedliche Metalle in den Porphyrinen komplexiert. Als zentrales Metall liegt in den Chlorophyllen Magnesium vor. Die Eisen-Porphyrine, wie beispielsweise in den Proteinen Hämoglobin und Myoglobin, sind im menschlichen Körper für den Transport von Sauerstoff verantwortlich [3].

Die Eigenschaften der Porphyrine können durch die Verwendung unterschiedlicher Metallzentren modifiziert werden. So wurden in der Vergangenheit im Bereich der photodynamischen Krebstherapie unterschiedliche Porphyrine wie beispielsweise die Tetrasulfonatophenylporphyrine H_2TPPS , $ZnTPPS$ und $PdTPPS$ hinsichtlich der Effizienz des Energietransfers vom Triplett-Zustand des Porphyrins zum Triplett-Sauerstoff in der Tumor-Umgebung untersucht. Damit lässt sich indirekt die Ausbeute an reaktiven Sauerstoffspezies, welche den Tumor angreifen, bestimmen [4].

Je schwerer das Metall ist, desto ausgeprägter ist der *heavy atom effect*, wodurch die Geschwindigkeit für spin-verbotene Übergänge steigt [5, 6]. Dies wirkt sich auf die Lebensdauer der Singulett- und Triplett-Zustände der Metalloporphyrine aus. Um die chemischen und elektronischen Eigenschaften der Metalloporphyrine sinnvoll nutzen zu können, ist ein weiter verbessertes Verständnis des Einflusses der Metalle auf die elektronische Struktur der Porphyrine erforderlich.

In der kondensierten Phase sind Porphyrine bereits seit den 1960er Jahren in Bezug auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften gut untersucht [7, 8, 9, 10, 11]. Charakteristisch sind zwei Absorptionsbanden, die Q-Bande im sichtbaren Bereich und die Soret-Bande im Grenzbereich zum UV. Im Gouterman-Modell werden diese Absorptionsbanden erklärt [7]. Sie resultieren aus Übergängen im konjugierten π -Elektronensystem, wobei die Soret-Bande erlaubt und die Q-Bande verboten ist [7]. In Lösung können oligomere Strukturen vorliegen, welche durch Selbstassemblierung der Porphyrin-Bausteine entstehen [12, 13, 14, 15]. Beleskaya *et al.* beschrieben eine Vielzahl von supramolekularen Komplexen, alle basierend auf einem Porphyrin-Grundgerüst [12]. Je nachdem, ob die Absorptionsbande des Oligomers gegenüber dem Monomer rot- oder blauverschoben ist, wird zwischen einem H- oder J-Aggregat unterschieden [16, 17, 18, 19]. Obschon es Anzeichen dafür gibt, dass die optische Eigenschaften von der Größe der Oligomeren abhängen, ist dies mangels geeigneter Messmethoden noch unzureichend untersucht. Hier sind Untersuchungen an massenselektierten Ionen ohne Lösungsumgebung potentiell von Interesse.

Bisher gibt es noch nicht viele Untersuchungen an isolierten Porphyrin-Ionen in der Gasphase [20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Die elektronischen Eigenschaften jeder dieser einzelnen Strukturen können sich stark voneinander unterscheiden. Deshalb ist neben einer Trennung nach Oligomer-Größe auch eine Trennung der einzelnen Strukturen für ein tieferes Verständnis notwendig.

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Molekularstrahlapparatur ist in der Gasphase nicht nur eine Trennung der Moleküle nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis per Massenspektrometrie (MS) möglich, sondern auch eine zusätzliche Trennung der Konformere mit gleichem Masse-zu-Ladung-Verhältnis über die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS). Außerdem entfällt der Einfluss von Lösungsmittelmolekülen. Nach der Auftrennung der einzelnen Komponenten können die optischen Eigenschaften der isolierten Ionen per Laserspektroskopie genauer untersucht werden. Der Hauptfokus dieser Arbeit lag hierbei auf der Untersuchung anionischer Tetrasulfonatophenylporphyrine $M^{II}TPPS$ mit den divalenten Zentralatomen Zn, Cu und Pd. Per Ionenmobilitätsspektrometrie in der Driftzelle in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen sollten so die Strukturen der Oligomere in der Gasphase bestimmt werden [28]. Neben den $M^{II}TPPS$ -Monomeren und -Oligomeren sollten auch die Struktur motive der H_2TPPS -Monomere und -Oligomere bis hin zum Trimer bestimmt werden. Hinsichtlich der spektroskopischen Untersuchung der $M^{II}TPPS$ -Anionen wurde der Schwerpunkt auf die systematische Untersuchung von $ZnTPPS$ und $PdTPPS$ mithilfe der Photoelektronenspektroskopie gelegt [29]. Zum einen sollten Photoelektronenspektren mit einer Anregungswellenlänge im UV-Bereich aufgenommen werden, aus welchen die adiabatische Detachmentenergie und die Höhen der sogenannten repulsiven Coulomb-Barriere abgeschätzt und somit Erkenntnisse über den elektronischen Grundzustand erhalten werden sollten. Zum anderen sollten Photoelektronenspektren nach Anregung in den ersten und zweiten angeregten Singulett-Zustand mit Wellenlängen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums aufgenommen werden. Das Ziel war es, aus diesen Spektren neue Informationen über den Einfluss der Ladung des Moleküls, der Gegenionen und des zentralen Metalls hinsichtlich der Emission von Photoelektronen zu erhalten.

Ein weiterer Bestandteil der hier vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines neuartigen Ionenmobilitätsspektrometers, einem sogenannten *Trapped Ion Mobility Spectrometer*, welches gegenüber dem hier noch primär genutzten Ionenmobilitätsspektrometer mit einer Driftzelle ($R \sim 30 - 40$) eine deutlich höhere Auflösung ($R \sim 300$) erreichen kann [30, 31, 32]. Mit der höheren Auflösung kann die spektroskopische Untersuchung von Isomeren, deren Stoßquerschnitte sich um etwa 0.5 % unterscheiden, zugänglich gemacht werden. Neben der Erweiterung der bestehenden Apparatur und der damit verbundenen Evaluierung der Leistungsfähigkeit des neuen Analysators hinsichtlich der Auflösung und der möglichen Betriebsparameter werden die Messungen erster Testsysteme beschrieben. Außerdem wird auf die erste Kopplung dieser neuen Technologie mit den spektroskopischen Methoden der Apparatur eingegangen. Abschließend wird der Aufbau einer zweiten Version beschrieben, mit welcher die Auflösung nochmals gesteigert werden sollte.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Porphyrine

2.1.1 Struktur und Synthese

Das Porphyrinringgrundgerüst besteht aus 4 Pyrrolen, welche mit Methinbrücken verbunden sind (Abbildung 1). Zwei der vier Pyrrole sind protoniert, wodurch ein Ringsystem mit 18 π -Elektronen entsteht und das Molekül die $(4n+2)$ -Hückel-Regel als Kriterium der Aromatizität erfüllt [33]. Befinden sich in den *meso*-Positionen (in Abbildung 1 a) mit α - δ beschriftet) und den Positionen 1-8 Wasserstoffatome, so wird das Porphyrin als freie Porphin-Base bezeichnet [7]. Es besteht die Möglichkeit, die beiden zentralen Wasserstoffatome mit einem Metallion zu substituieren. Aus der freien Base entsteht dann ein Metalloporphyrin. Ebenso sind Modifikationen der Ringperipherie an den Positionen 1 bis 8 oder in den *meso*-Positionen (α - δ) mit verschiedenen Resten möglich.

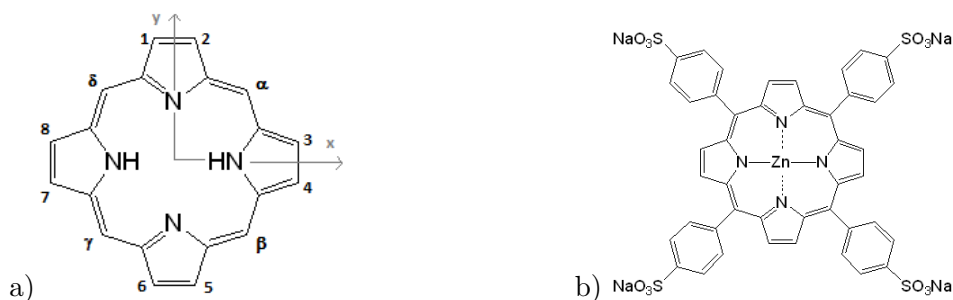


Abbildung 1: Porphyrin-Grundgerüst

a) Grundstruktur des Porphins b) Beispiel für ein Metall-*meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin M^{II} TPPS mit $M = \text{Zn}^{II}$

Aufgrund der besseren Löslichkeit in Wasser und Methanol werden in der hier vorliegenden Arbeit Porphyrine mit vier Sulfonatophenyl-Seitenketten in der *meso*-Position verwendet. Im Detail liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit bei den mit zweiwertigen Übergangsmetallen komplexierten M^{II} -*meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrinen ($M^{II}\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Na}_4$), kurz M^{II} TPPS mit $M^{II} = \text{Cu}^{II}, \text{Zn}^{II}, \text{Pd}^{II}$.

Eine der möglichen Synthesestrategien für *meso*-Tetraphenylporphyrine wurde von G. Geier *et al.* veröffentlicht [34]. Als Edukte werden beispielsweise Dipyrrromethancarbinole eingesetzt, welche in Anwesenheit des Oxidationsmittels 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (DDQ) in einer säurekatalysierten Selbstkondensation zu Porphyrinmakrozyklen reagieren. Die Rothemund-

Synthese stellt ebenso eine Porphyrin-Synthesemöglichkeit dar. Dabei werden Pyrrol und Benzaldehyd als Edukte verwendet. Durch die direkte Sulfonierung mit Schwefelsäure werden die Sulfonsäure-Gruppen eingeführt. Allerdings entsteht auf diese Weise ein Gemisch aus mono-, di-, tri- und tetrasulfonierten Porphyrinen. Diese werden in der Regel als Natrium-Salz isoliert [35]. Um das zentrale Metall einzuführen, wird die freie Base mit dem entsprechenden Metallacetatsalz in Lösung erhitzt [9].

Die zu untersuchenden Substanzen wurden bei FRONTIER SCIENTIFIC INC. LOGAN (USA) als Natriumsalze gekauft und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

2.1.2 UV-Vis-Spektroskopie an Porphyrin-Systemen

In den Absorptionsspektren im UV-Vis-Bereich sind bei Porphyrinen zwei Arten von charakteristischen Absorptionsbanden zu sehen [36]. Alle Banden resultieren aus π - π^* -Übergängen innerhalb des konjugierten π -Elektronensystems [7]. Die intensivste Bande, welche im Bereich von ungefähr 400 nm liegt, wird Soret-Bande genannt. Nach der Nomenklatur nach Platt wird diese auch als B-Bande bezeichnet [37]. Im Bereich von 500 bis 650 nm befinden sich, je nach Molekülsymmetrie, bis zu vier Banden mit geringerer Intensität. Sie werden Q-Banden genannt [7]. Die Übergänge innerhalb der Q-Banden stellen elektronische Anregungen vom Grundzustand (GZ) S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 dar. Die Anregung, aus der die Soret-Bande resultiert, findet vom GZ in den zweiten angeregten Zustand S_2 statt. Bei Metalloporphyrinen mit einer D_{4h} -Symmetrie ist die Molekülsymmetrie in x- und y-Richtung gleich. Die Übergänge besitzen eine E_u -Symmetrie. Im Bereich der Q-Bande sind dann im Spektrum zwei bis drei Banden zu sehen.

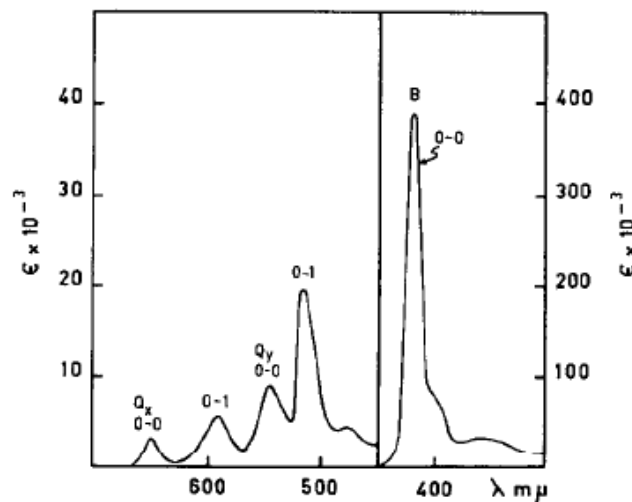


Abbildung 2: Absorptionsspektrum von Tetraphenylporphyrin

Im Absorptionsspektrum von Tetraphenylporphyrin in Benzol ist die Soret-Bande, hier B-Bande genannt, die intensivste Bande. Bei 500 bis etwa 650 nm befinden sich die Q-Banden ($Q_{x(0,0)}$, $Q_{x(0,1)}$, $Q_{y(0,0)}$ und $Q_{y(0,1)}$). Bedingt durch die Molekülsymmetrie tritt eine Spaltung in Q_x und Q_y auf. Entnommen aus [7].

Sie werden unterschiedlichen Schwingungszuständen zugeordnet und mit $Q_{(0,0)}$, $Q_{(0,1)}$ und $Q_{(0,2)}$

durchnummeriert [7, 38]. Für die freie Porphin-Base liegt eine D_{2h} -Symmetrie vor, da die Molekülsymmetrie in x- und in y-Richtung nicht äquivalent ist. Dies führt zu einer Aufspaltung der Q-Banden in Q_x und Q_y . Im Spektrum von Tetraphenylporphyrin, in Abbildung 2 gezeigt, sind 4 Q-Banden zu sehen. Die Lage und Intensität der Banden ist abhängig von dem Substitutionsmuster des Porphyrinrings. Ist beispielsweise an einem Tetraphenylporphyrin in *meso*-Position ein elektromenschiebender Substituent gebunden, tritt im Absorptionsspektrum infolge eines bathochromen Effekts eine Rotverschiebung auf. Der Substituent beteiligt sich am konjugierten π -Elektronensystem und verstärkt die Delokalisierung, wodurch eine geringere Anregungsenergie benötigt wird [10]. Mit dem Vier-Orbital-Modell von Gouterman kann die Existenz der Soret- und Q-Banden erklärt werden [7].

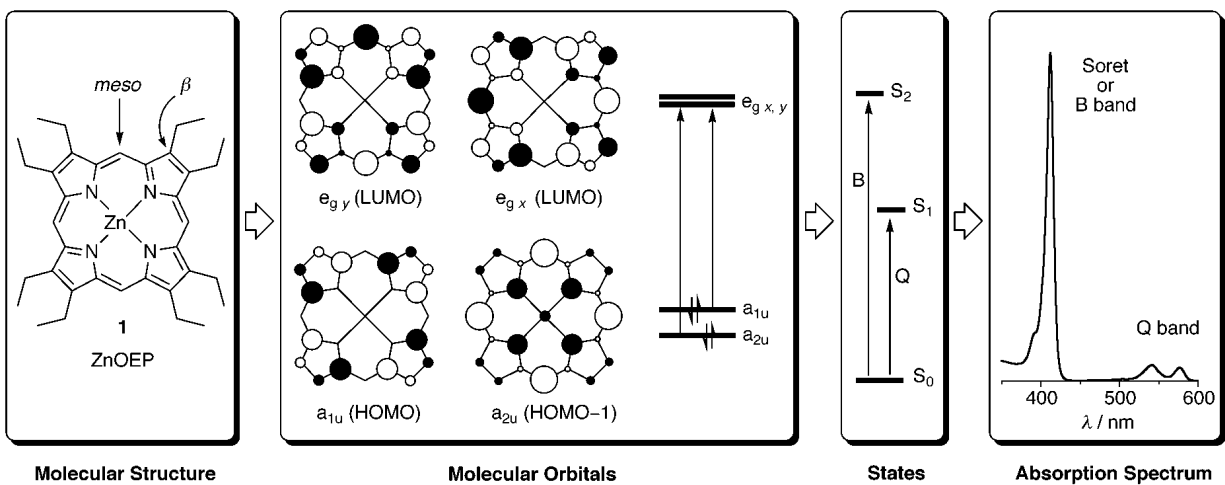


Abbildung 3: Goutermans Vier-Orbital-Modell [39]

Beispielhafte Veranschaulichung, wie anhand des Gouterman-Modells Rückschlüsse von der Struktur des Porphyrins auf die Abstände der Orbitalenergien und somit das Spektrum gezogen werden können. ZnOEP = Zink(II)-octaethylporphyrin. Entnommen aus [39].

Als Grundlage für dieses Modell dienten die Arbeiten von W. T. Simpson [40], H. C. Longuet-Higgins *et al.* [41], J. R. Platt [37] und anderen [42, 43, 44, 45]. Im Gouterman-Modell werden nur die vier Grenzorbitale betrachtet. Die höchsten besetzten Molekülorbitale (*engl.* = *Highest Occupied Molecular Orbitals*, *HOMO*) sind π -Orbitale mit nahezu gleicher Energie. Sie besitzen eine a_{2u} - und a_{1u} -Symmetrie. Die beiden niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale π^* (*engl.* = *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, *LUMO*) sind entartet (e_g -Symmetrie) [7]. Ein Beispiel ist in Abbildung 3 dargestellt. Gouterman argumentierte, dass zwischen den beiden Übergängen $a_{1u} \rightarrow e_g$ und $a_{2u} \rightarrow e_g$ ein Interferenzprozess stattfindet. Durch konstruktive Interferenz entsteht die intensivere und kurzwelligere Soret-Bande und durch destruktive Interferenz die langwelligere Q-Bande [39].

Neben dem Gouterman-Modell gibt es noch weitere Modelle zur Erklärung der elektronischen Eigenschaften von Porphyrinen.

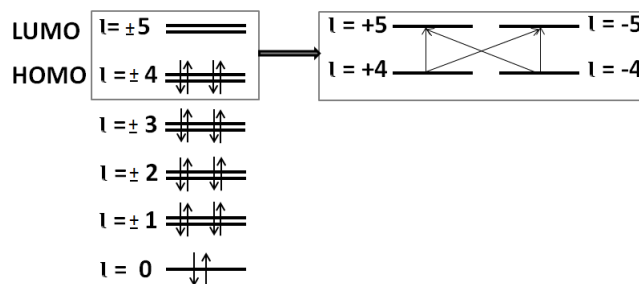


Abbildung 4: Symmetrieverbotene und -erlaubte Übergänge nach der freien Elektronentheorie (FET; Teilchen auf einem Ring Modell)

Auf der linken Seite sind die 18 π -Elektronen des konjugierten π -Elektronensystems eines Porphyrinrings gezeichnet und auf der rechten Seite die möglichen Übergänge. Als verboten gelten die quer verlaufenden Übergänge. Die vertikalen Übergänge sind erlaubt. Nachgezeichnet nach [46].

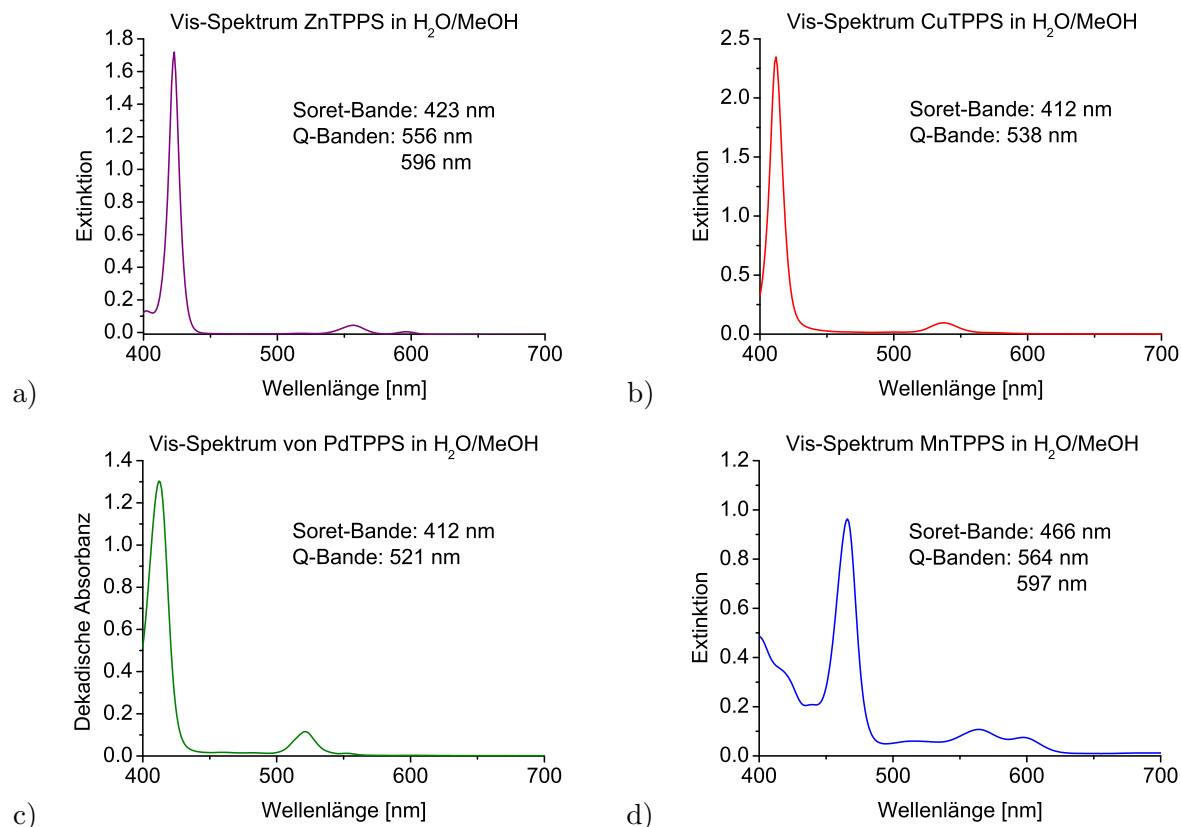


Abbildung 5: Vis-Spektren der Metalloporphyrine

Abbildung 5 zeigt die Vis-Spektren der $2 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösungen von a) Zn(II) *meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin-tetranatriumsalz, b) Cu(II) *meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin-tetranatriumsalz, c) Pd(II) *meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin-tetranatriumsalz und d) Mn(III) *meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin in Wasser/Methanol im Verhältnis 1:6 für einen Bereich von 400 - 700 nm. Die Spektren wurden an einem Cary 500 UV-Vis-NIR-Spektrometer von Varian aufgenommen.

Ein Beispiel ist die freie Elektronen Theorie (FET), anhand welcher die Intensitätsunterschiede der

Soret- und Q-Bande mit symmetrieerlaubten und -verbotenen Übergängen erklärt werden [40, 46]. Es sind nur diejenigen Übergänge erlaubt, für welche sich die Bahndrehimpulsquantenzahl l um 1 ändert. Schematisch verdeutlicht wird dies in Abbildung 4. Die quer verlaufenden Übergänge von $l = +4 \rightarrow l = -5$ und $l = -4 \rightarrow l = +5$ sind mit $\Delta l = 9$ verboten. Durch Molekülschwingungen, die einen kleinen Unterschied der HOMO-Energien bewirken, werden die Q-Banden-Übergänge schwach erlaubt und weisen eine Schwingungsfeinstruktur auf [46].

Je nach Metall variieren die Intensität und Lage der Q-Banden von Metalloporphyrinen. Ausschlaggebend ist die Wechselwirkung zwischen dem p-Orbital des Metalls und dem a_{2u} -Orbital des π -Elektronensystems des Porphyrinrings. Ähnlich wie bei elektronenschiebenden Liganden äußert sich diese Wechselwirkung in Form einer Rotverschiebung im Spektrum. Dieser Effekt wird in den Vis-Spektren in Abbildung 5 deutlich, im Speziellen anhand des Mn^{III} TPPS-Spektrums in Abbildung 5 d). Im Vis-Spektrum von ZnTPPS (Abbildung 5 a)) ist die Kante einer blauverschobenen Schulter an der Soret-Bande zu sehen. Diese entsteht möglicherweise durch Schwingungsprogression [47].

2.1.3 Vorkommen und Verwendung

In der Natur nehmen Porphyrine unterschiedliche und bedeutende Rollen ein. So stellen beispielsweise im menschlichen Körper Eisen-Porphyrine einen lebenswichtigen Baustein für den Transport von Sauerstoff dar. Sie befinden sich als strukturelle Untereinheit, der Häm-Gruppe, in den Proteinen Hämoglobin, welches in den Erythrocyten enthalten ist, und in Myoglobin, das hauptsächlich in den Muskeln vorliegt [3]. Die in den Lichtsammelkomplexen von Pflanzen und Cyanobakterien enthaltenen Chlorophylle sind maßgeblich an der Photosynthese beteiligt [2]. Es wird angenommen, dass nach Absorption eines Photons die Anregungsenergie über einen Exziton-Transfer an ein Paar (Bacterio)Chlorophylle abgegeben wird. An diesem räumlich sehr nah beieinander angeordneten Dimer im Reaktionszentrum, welches auch 'special pair' bezeichnet wird [48], findet der erste Elektronentransferschritt statt [2]. Die elektronischen Eigenschaften der Chlorophyll a-Dimere unterscheiden sich von denen der Monomere [49]. Erklärt wird dies durch eine exzitonische Kopplung der beiden Monomere [50]. Es werden sehr hohe Quantenausbeuten (> 0.85) erreicht [1].

Die Eigenschaften der Porphyrine werden auch in der Medizin genutzt. So werden in der Photodynamischen Therapie (PDT) heutzutage *in situ* Porphyrine am Tumor erzeugt. Dies stellt eine Alternative zur Chemotherapie dar. In der Hautkrebstherapie wird beispielsweise zur Behandlung von Basalzellkarzinomen 5-Aminolevulinsäure (ALA), einem endogenen Porphyrin-Vorläufermolekül, topisch als Öl-Wasser-Emulsion auf das betroffene Hautareal aufgetragen [51, 52, 53]. Am Tumor bildet das ALA den körpereigenen Metaboliten Protoporphyrin IX, der den eigentlichen Photosensibilisator darstellt [53]. Sobald das Tumorgewebe nun mit sichtbarem Licht bestrahlt wird, entsteht über das in Abbildung 6 skizzierte Prinzip reaktiver Sauerstoff [35]. Je nach Wellenlänge wird im Photosensibilisator zunächst der S_1 - oder S_2 -Zustand angeregt. Über *Intersystem Crossing* wird der erste angeregte Triplett-Zustand (T_1) populiert. Aus diesem Zustand heraus findet

eine Energieübertragung in den molekularen Sauerstoff ($^3\text{O}_2$) der Tumorumgebung statt und reaktiver Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) entsteht. Der radikalische Sauerstoff reagiert zytotoxisch, wodurch an den Tumorzellen sogenannte reaktive Sauerstoffspezies (ROS) [51] entstehen, welche den Zelltod und dadurch die Tumorgewebnekrose einleiten. Die Photosensibilisatoren reichern sich bevorzugt am Tumorgewebe an, wobei Selektivitäten von etwa 5:1 erreicht werden. In der Entwicklung möglicher Photosensibilisatoren wurden zunächst unter anderem nicht-endogene Porphyrin-Derivate wie Photofrin oder Photosan eingesetzt [35]. Bei diesen Sensibilisatoren dauert die Photosensibilisierung der Haut sechs bis acht Wochen. In dieser Zeit darf der Patient möglichst nicht ans Tageslicht, weshalb Photosensibilisatoren mit kürzerer Verweildauer diese Sensibilisatoren in der medizinischen Anwendung verdrängen [51].

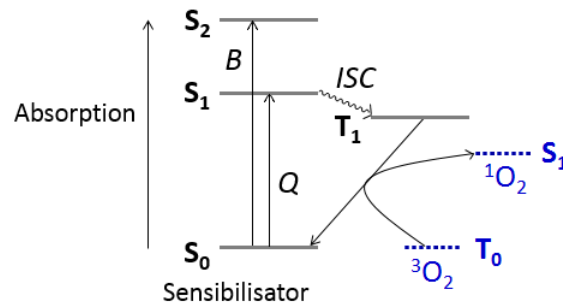


Abbildung 6: Jablonski-Diagramm eines Photosensibilisators

Systematische Darstellung des Anregungsprozesses in einem Photosensibilisator zur Generierung der reaktiven Sauerstoff-Spezies. Gezeichnet nach [35]. Die jeweiligen Energieniveaus des Photosensibilisators sind als durchgängige Striche und die des Sauerstoffs gepunktet gezeichnet. ISC= *Intersystem Crossing*; B= Anregung innerhalb der Soret-Bande; Q= Anregung innerhalb der Q-Bande.

Die in dieser Arbeit verwendeten TPPS-Moleküle waren Gegenstand von *in vivo*-Untersuchungen [4]. H. Kolarova *et al.* verglichen die ROS-Ausbeuten von H_2TPPS , PdTPPS und ZnTPPS , wobei ZnTPPS die größte Ausbeute an reaktiven Sauerstoffspezies erzeugte. Neben dem Einsatz von ALA im Bereich der Krebstherapie wird diese Substanz im dermatologischen Bereich auch bereits in der Diagnostik zur Früherkennung von Krebsvorstufen eingesetzt [53]. Die nach Anregung mit blauem Licht ausgebildete rote Fluoreszenz des *in situ* gebildeten Porphyrins ist mit bloßem Auge zu erkennen. In der Praxis wird zusätzlich mit Kameras und Filtern gearbeitet.

Neben der medizinischen Anwendung werden Porphyrine auch in anderen Bereichen eingesetzt. Im Bereich der Batterieforschung werden funktionalisierte Porphyrine, wie etwa [5,15-Bis(ethynyl)-10,20-diphenylporphinato]kupfer(II) (CuDEPP) erprobt, um die Ladegeschwindigkeit und die Leistungsdichte von Lithiumionen-Akkumulatoren zu steigern [54]. Ein weiteres Forschungsfeld, das Porphyrine als Photosensibilisatoren einsetzt, ist die Entwicklung neuer Materialien, unter anderem für Solarzellen [55, 56]. Mithilfe von organischen Farbstoffen können die Eigenschaften in Bezug auf den Lichtsammel-Prozess verbessert und somit die Effizienz von Solarzellen erhöht werden. In dem hier zitierten Beispiel konnte die Effizienz mit einem Porphyrin-basierten Donor- π -Akzeptor

Farbstoff auf 13 % gesteigert werden. Dabei wird die Breite der Absorptionsbanden im sichtbaren Licht ausgenutzt, wobei das Porphyrin strukturell so modifiziert wird, dass die Soret- und Q-Bande einen möglichst großen Wellenlängenbereich umfassen [56].

2.1.4 Bildung von H- und J-Aggregaten

Vor über 70 Jahren beobachteten Scheibe *et al.* [17] und Jelley [18] ein ungewöhnliches Verhalten in den Spektren von wässrigen Pseudoisocyaninchloriden. Während Scheibe *et al.* die Verschiebung der Banden bereits der Bildung von Aggregaten zuordneten, beschrieb Jelley die spektralen Veränderungen ohne den Hinweis auf mögliche Oligomerbildung. Wenn sich monomere Einheiten von aromatischen Molekülen zusammenlagern, wird, je nach Art der Aggregatbildung, in H- und J (Jelley oder Scheibe)-Aggregate eingeteilt [19]. Sie werden durch die Richtung der Bandenverschiebung im elektronischen Spektrum unterschieden [16]. Ist der $\pi - \pi^*$ -Übergang gegenüber dem Monomerspektrum blauverschoben (Hypsochromie), so spricht man von einem H-Aggregat, bei schmalen Banden mit einer Rotverschiebung (Bathochromie) von J-Aggregaten. Schematisch dargestellt ist dies in Abbildung 7. Dieser Effekt kann mit dem Exziton-Kopplungs-Modell von M. Kasha erklärt werden [57, 58]. Für einen detaillierteren Einblick in dieses Modell wird an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.

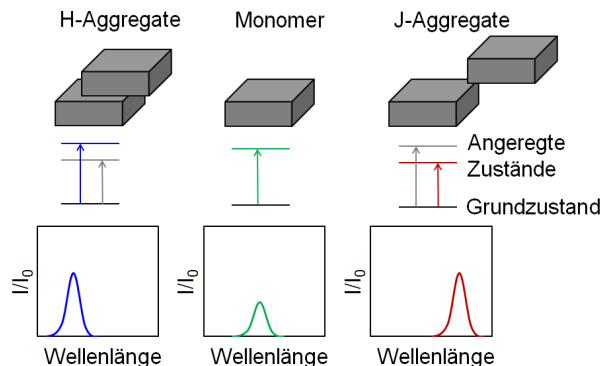


Abbildung 7: H- und J-Aggregate

Schematisch vereinfachte Darstellung der H- und J-Aggregate anhand von dimeren Strukturen und deren Blau- und Rotverschiebung. Die grauen Pfeile stehen für verbotene Übergänge, der blaue und rote Pfeil für erlaubte Übergänge. Abbildung gezeichnet nach [16].

2.2 Strukturbestimmung und Isomerentrennung durch Ionenmobilität

2.2.1 Ionenmobilitätsspektrometrie in der Driftzelle

Die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) wird seit Ende der 1960er Jahre zur Separation von geladenen Analyten in der Gasphase eingesetzt. Hierbei wird durch Stöße mit einem neutralen Gas nach dem Stoßquerschnitt und somit der Größe der Analyt-Ionen aufgetrennt. Verwendet wird dieses Prinzip im Bereich der Trennung von Biomolekülen und bei der Detektion von Spuren leicht flüchtiger Substanzen, wie beispielsweise chemischen Kampfstoffen, Sprengstoffen oder psychoak-

tiven Substanzen [59, 60, 61, 62]. Die Nachweisgrenze in modernen Ionenmobilitätsspektrometern liegt bei einem Analytmolekül wie Aceton im ppt_v-Bereich [63]. In der Praxis wird ein Ionenmobilitätsspektrometer oft mit einem Massenspektrometer gekoppelt. Da die Analyten das Ionenmobilitätsspektrometer innerhalb weniger Millisekunden durchlaufen, kann von jedem Peak ein Massenspektrum aufgenommen werden, wodurch sowohl nach Größe-zu-Ladung als auch nach Masse-zu-Ladung getrennt werden kann.

In dem hier verwendeten Aufbau werden geladene Teilchen in eine mit einem Stoßgas gefüllte Driftzelle eingepulst. In der Driftzelle erfahren die Ionen eine Beschleunigung, ausgelöst durch die Coulomb-Kraft des an der Driftzelle anliegenden elektrischen Feldes \vec{E} . Während dieser Beschleunigung werden die Analyten durch Stöße mit dem Neutralgas abgebremst. Schematisch ist dies in Abbildung 8 dargestellt. Prinzipiell ist auch eine Auftrennung der Ionen bei Atmosphärendruck möglich. Die aus diesem Druck resultierende mittlere freie Weglänge liegt im Bereich von 10 - 100 nm. Daraus resultiert eine sehr hohe IMS-Auflösung. Jedoch wird an der IMS-PES/PDS-Apparatur Ionenmobilität mit Massenspektrometrie (MS) gekoppelt, die Drücke unter 10⁻⁵ mbar erfordert, das heißt IMS und MS müssen durch eine Blende voneinander getrennt werden, da MS einen niedrigen Druck benötigt und IMS hingegen einen hohen Druck. Bei dem von uns verwendeten Aufbau ist nur ein IMS-Druck von < 10 mbar möglich. Der limitierende Faktor ist hierbei die Pumpgeschwindigkeit nach der Driftzelle. Die mittlere freie Weglänge bei Drücken von wenigen Millibar beträgt wenige 100 µm [60].

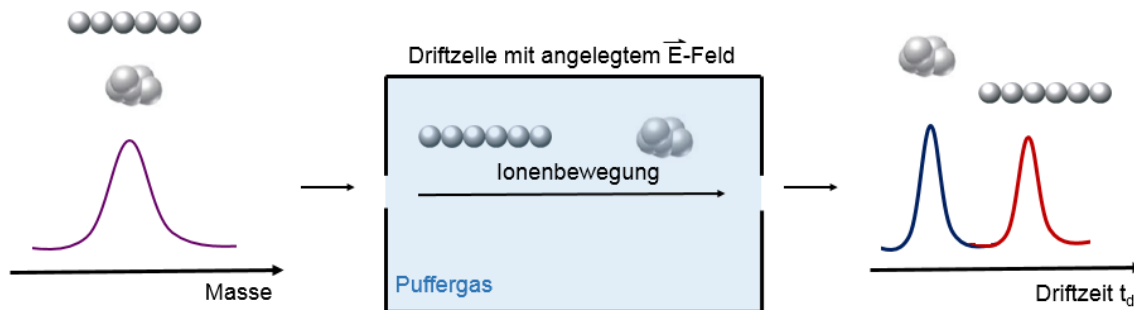


Abbildung 8: Prinzip der Ionenmobilität in einer Driftzelle [64]

Die Ionen werden in einer Driftzelle getrennt, an welcher ein elektrisches Feld \vec{E} anliegt, welches die Ionen in Richtung Ausgang beschleunigt. Gleichzeitig werden die Ionen durch Kollisionen mit einem Neutralgas (meist Helium oder Stickstoff) abgebremst, wodurch sie eine konstante Driftgeschwindigkeit erreichen. Diese ist von der Mobilität K abhängig. Aus der Mobilität kann über die Gleichung (6) der Stoßquerschnitt Ω berechnet werden.

Im homogenen elektrischen Feld stellt sich eine für jedes Ion charakteristische Driftgeschwindigkeit ein. Durch die Messung der Driftzeit t_d in einer Driftzelle mit bekannter Länge L lässt sich die Driftgeschwindigkeit \vec{v}_d bestimmen [65]:

$$|\vec{v}_d| = \frac{L}{t_d} \quad (1)$$

Im Bereich einer Feldstärke von etwa $10 \frac{V}{cm}$, dem sogenannten „*low field*“-Limit, ist die Ionenmobilität unabhängig von der Stärke des elektrischen Feldes [66]. Ein Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld \vec{E} und der Driftgeschwindigkeit \vec{v}_d stellt die Ionenmobilität K mit der Einheit $\frac{cm^2}{Vs}$ als Proportionalitätskonstante dar [65]:

$$\vec{v}_d = K \vec{E} \quad (2)$$

Es ist zu beachten, dass die Ionenmobilität K charakteristisch für ein gegebenes Stoßgas und proportional zum Druck p ist. K_0 ist die normierte Ionenmobilität. Sie ist in erster Näherung nicht von Druck und Temperatur abhängig [67].

$$K_0 = \frac{|p(\text{bar})| \cdot 273.15 \text{ K}}{1.013 \text{ bar} \cdot |T(\text{K})|} \cdot K \quad (3)$$

Einen weiteren Einfluss hat die Diffusion der Ionen, bedingt durch die Wanderung der Ionen von einem Ort höherer Konzentration weg zu Bereichen mit geringeren Konzentrationen [65]. Diesen Ionenfluss entlang eines Konzentrationsgradienten Δ_n beschreibt das erste Fick'sche Gesetz. Mit dem Diffusionskoeffizient D und der Teilchenanzahl n ergibt sich daraus der folgende Gesamtfluss an Ionen J [68]:

$$\vec{J} = nK \vec{E} - D \Delta_n \quad (4)$$

Die Einstein-Gleichung, auch Nernst-Townsend-Beziehung genannt, stellt einen Zusammenhang zwischen der Ionenmobilität und dem Diffusionskoeffizienten her, wobei q der Ladung des Ions entspricht, k_B der Boltzmann-Konstante und T der Temperatur des Stoßgases [69]:

$$K = \frac{qD}{k_B T} \quad (5)$$

Dieser Ausdruck ist allerdings nur unterhalb des „*low-field*“-Limits gültig, da die Ionen in diesem Bereich durch das elektrische Feld nicht aufgeheizt werden. Bei Ionenmobilitätsbestimmungen in einer Driftzelle benötigen die Analyten nur wenige Stöße, um in ein thermisches Gleichgewicht mit dem Stoßgas zu gelangen. Der Stoßquerschnitt Ω eines Ions kann über die reduzierte Mobilität K_0 berechnet werden [65]:

$$\Omega(T_{eff}) = \frac{3q}{16N_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{\mu k_B T_{eff}}} \cdot \frac{1}{K_0} \quad (6)$$

Hierbei ist N_0 die Teilchendichte des Stoßgases und μ die reduzierte Masse aus Stoßgas und Ion. Die Auflösung einer Ionenmobilitätsmessung in einer Driftzelle wird definiert als das Verhältnis der Driftzeit t_d und der Halbwertsbreite des Signals FWHM (*engl.* = *Full Width Half Maximum*, deutsch = Halbwertsbreite) [63, 69]. Sowohl die Pulsbreite zu Beginn der Driftzelle zum Zeitpunkt t_0 als auch die Coulomb-Abstoßung sowie die Diffusion senkrecht und entlang der Driftstrecke verbreitern das Signal in der Ankunftszeitverteilung. Durch einen Endtrichter wird die senkrechte Diffusion apparativ korrigiert. Ebenso besteht die Möglichkeit, dass ein Teil der Analyt-Ionen mit dem Stoßgas Aggregate bildet, welche innerhalb der Driftzelle wieder zerfallen. Dies führt zu einem kurzzeitig größeren Stoßquerschnitt und der Peak verbreitert sich. Die axiale diffusionsbedingte Verbreiterung lässt sich nach H. E. Revercomb und E. A. Mason [69] durch die Ionenkonzentration n an einem bestimmten Punkt x zu einem Zeitpunkt t beschreiben:

$$n(x, t) = \frac{I}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-(x - x_d)^2}{4Dt}\right) \quad (7)$$

Hierbei entspricht die Position des Maximums x_d dem Produkt aus der Driftgeschwindigkeit v_d und der Zeit t . I stellt die Anzahl der Ionen pro Fläche zum Zeitpunkt der Injektion in die Driftzelle dar. Die Breite der Gauss-Verteilung beträgt $\sigma_{\frac{1}{2}}(t) = 4\sqrt{Dt \ln 2}$ [69]. Werden zwei Ionenwolken mit unterschiedlichen Driftgeschwindigkeiten in die Driftzelle injiziert, so verbreitert sich die schnellere Wolke aufgrund von erhöhter Diffusion stärker, da laut der Einstein-Gleichung der Diffusionskoeffizient D proportional zur Ionenmobilität K ist. Kompensiert wird dieser Effekt dadurch, dass die schnellere Ionenwolke früher am Detektor ankommt und weniger Zeit hat, um auseinander zu diffundieren. Die Pulsbreite Δt wird definiert durch:

$$\Delta t = \frac{\sigma_{\frac{1}{2}}(t_d)}{v_d} = 4\sqrt{\frac{k_B T \ln 2}{ELe z}} t_d \quad (8)$$

Somit wird mit $q = ez$ für die zeitliche Auflösung folgender Ausdruck erhalten [69, 70]:

$$R = \frac{t_d}{\Delta t} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{ELq}{k_B T \ln 2}} \quad (9)$$

2.2.2 Trapped Ion Mobility Spektrometrie

Bei den Porphyrin-Oligomeren beispielsweise reicht die Auflösung der hier verwendeten Driftzelle ($R = 30 - 40$) nicht aus, um alle Isomere so zu trennen, dass die Stoßquerschnitte bestimmt werden können. Wie im Ergebnisteil dieser Arbeit gezeigt wird, sind in der Ankunftszeitverteilung der Trimere mehrere nicht aufgelöste Isomere zu erkennen, sodass der Stoßquerschnitt von dem jeweiligen Hauptsignal bestimmt wurde. Die Auflösung bei einer TIMS-Messung beträgt bis zu 300, dadurch können auch diejenigen Systeme untersucht werden, deren Stoßquerschnitte sich um etwa 0.5 %

unterscheiden.

Während bei Ionenmobilitätsbestimmungen mit der Driftzelle das Badgas stationär ist, wird ein TIMS-Analysator vom Gas durchströmt, wobei im Normalfall Stickstoff verwendet wird. Das Gas gelangt über die ESI-Quelle durch die Kapillare in die Analysatorkammer und bildet, bedingt durch eine Druckdifferenz zwischen Eingangstrichter und Endtrichter des TIMS-Analysators, einen laminaren Gasstrom mit einem parabolischen Profil aus, dessen Fließgeschwindigkeit in der Mitte des Stromes am höchsten ist. Im Detail gezeigt wurde dies durch Simulationen mit der Software „*The Fluent*“ (FLUENT INC., Lebanon, NH), durchgeführt von D. R. Hernandez *et al.* [59]. Die Analyten im Gasstrom werden mit Hilfe eines elektrischen Feldes \vec{E} gespeichert, indem am Ende des Analysators an einer Elektrode ein ausreichend hohes Potential anliegt. Aufgrund einer Widerstandskette steigt das elektrische Feld innerhalb des Analysators linear an, wodurch ein axialer Gradient im elektrischen Feld ausgebildet wird (= *axial electric field gradient, EFG*).

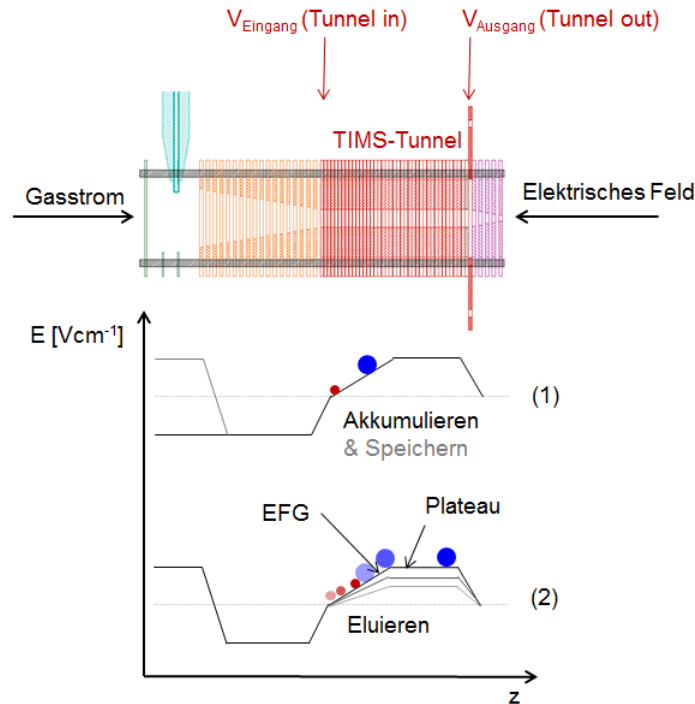


Abbildung 9: Messprinzip TIMS

Schematische Erklärung des TIMS-Messprinzips: (1) Zuerst werden die Ionen für etwa 10 ms in den TIMS-Tunnel eingepulst. Durch ein hohes Potential am Ende des Tunnels können diese den Tunnel nicht passieren und reihen sich entlang der aufsteigenden Flanke des Potentials der Größe nach an einer Gleichgewichtsposition auf. Der TIMS-Tunnel wird von einem Gas durchströmt. Die Position der Gleichgewichtsposition der Moleküle wird von diesem Gasstrom, dem am Tunnelende anliegenden Potential und dem Stoßquerschnitt der Ionen bestimmt. Größere Ionen gleicher Ladung reihen sich weiter vorne auf und kleinere weiter hinten. (2) Im zweiten Schritt wird das Potential an der Elektrode am Eingang des Tunnels erhöht und die Potentialmulde dadurch abgeflacht. Dabei eluieren die Molekülionen.

Im Anschluss bildet das elektrische Feld ein Plateau. Grafisch ist der Vorgang, bei dem die Ionen

zunächst im Inneren des Analysatortunnels gespeichert werden und dann der Größe nach eluieren, in Abbildung 9 dargestellt. Der gesamte TIMS-Analysator ist in Abbildung 17 gezeigt. Die Position an der aufsteigenden Flanke des EFG, an der sich die Ionen aufreihen, wird von ihrer Driftgeschwindigkeit \vec{v}_d bestimmt. Diese resultiert aus der vom elektrischen Feld ausgeübten Kraft $\vec{v}_d = K\vec{E}$. Entspricht die Driftgeschwindigkeit \vec{v}_d der Geschwindigkeit des Badgases \vec{v}_{Gas} , so verbleiben die Analyten an diesem Ort [71].

$$\vec{v}_{Gas} + \vec{v}_d = \vec{0} \quad (10)$$

Je größer der Stoßquerschnitt eines Ions, desto weiter stromabwärts im Gasstrom reiht es sich ein, denn die Driftgeschwindigkeit ist direkt proportional zur Mobilität und Ionen mit geringerer Mobilität werden weiter stromabwärts gefangen. Ein quadrupolares RF-Pseudopotential verhindert eine radiale Verbreiterung der Ionenwolke und somit auch den Verlust der Ionen. Bei zu hohen RF-Spannungen verbreitert sich die Ionenwolke aufgrund von repulsiven Coulomb-Kräften unter den Ionen axial. Das axiale elektrische Feld bleibt dabei die ganze Zeit unterhalb des „*low-field*“-Limits [59]. Wird der Gradient des Feldes durch Erhöhen einer Spannung am Eingang des Analysators abgeflacht, eluieren die großen Analyten früher als die kleinen. Die von den Ionen benötigte Zeit, um an das Plateau zu gelangen, wird im Folgenden als t_e bezeichnet und ist definiert durch [71]:

$$t_e = \frac{E_0 - E_e}{\beta} = \frac{E_0 - v_{Gas} \cdot K^{-1}}{\beta} \quad (11)$$

Hierbei bezeichnet E_0 die Stärke des Ausgangsfeldes am Plateau zu Beginn der Ionenelution, E_e die Stärke des elektrischen Feldes am Plateau zum Zeitpunkt der Ionenelution und β die zeitabhängige Scanrate, mit welcher sich die elektrische Feldstärke am Plateau ändert. In der Regel werden hier lineare Scanraten verwendet. Diese werden durch einen Rampengenerator definiert. Allerdings sind prinzipiell auch nicht-lineare Raten möglich, was im Rahmen der Masterarbeit von Jakob Hauns getestet wurde [72]. Die Zeit t_p , welche die Ionen benötigen, um das Plateau zu überqueren, wird mit Hilfe der bekannten Länge des Plateaus L_p gegeben durch [71]:

$$t_p = \sqrt{\frac{2L_p}{K\beta}} \quad (12)$$

Nach Verlassen des Plateaus benötigen die Ionen noch eine, gegenüber den Transitzeiten t_e und t_p , vernachlässigbar kleine Zeitspanne bis sie den Detektor erreichen. Dieser wird innerhalb der Kalibration erfasst und stellt im Wesentlichen den Achsenabschnitt der Kalibrationsgeraden dar. Hier gilt die Annahme, dass dieser Beitrag für alle Ionen innerhalb der Messgenauigkeit gleich groß ist.

Im Vergleich zu Driftzellmessungen können deutlich höhere Auflösungen erreicht werden. Bei einem TIMS-Tunnel mit einem Plateau von 4.6 cm ist die effektive Trennstrecke um einen Faktor 15 - 30 länger. Dies entspricht etwa 75 bis 150 cm. Der Grund hierfür ist die dem elektrischen Feld entgegengesetzte Strömungsrichtung des Badgases. Bei einem Druck von etwa 3 mbar am Eingangstrichter

können Strömungsgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 160 bis 180 $\frac{m}{s}$ auftreten [71]. Beschrieben wird die Auflösung durch $R = \frac{\Omega_{Signal}}{\Omega_{FWHM}}$. Mit den hier verwendeten Aufbauten wurden Auflösungen von > 200 erreicht. Allgemein kann die Auflösung wie folgt beschrieben werden, wobei $FWHM_t$ der zeitlichen Halbwertsbreite des eluierten Ionensignals entspricht [59, 71]:

$$R = \frac{K}{\Delta K} = \frac{K \cdot \left(\frac{dt_t}{dK}\right)}{t_{FWHM_t}} \quad (13)$$

Einen Ausdruck für die Auflösung in Abhängigkeit dieser Geräteparameter wird erhalten, wenn die Gesamttransitzeit $t_t = t_e + t_p$ nach der Mobilität abgeleitet wird. Anschließend werden die $\frac{dt_t}{dK}$ und die zeitliche Verteilung der Halbwertsbreite der Ionen $FWHM_t$ in den obigen Ausdruck für die Auflösung eingesetzt und umgeformt. Es ergibt sich folgende Gleichung:

$$R = v_{Gas} \cdot \sqrt[4]{\frac{2L_p}{\beta K^3}} \cdot \sqrt{\frac{q}{16ln(2)k_B T}} \quad (14)$$

Es ist zu beachten, dass alle Messungen bei Raumtemperatur stattfinden und die Temperatur bei den in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnissen keinen entscheidenden Beitrag zur Auflösung beisteuert. Den größten Einfluss auf die Auflösung haben die Geschwindigkeit des Badgases v_{Gas} und die Scanrate β , mit der sich das elektrische Feld im Analysator verändert, sowie die RF-Spannung [59]. Letztere beeinflusst die Auflösung indirekt, da bei zu hohen RF-Spannungen Raumladungseffekte die Ionenwolke axial verbreitern. Die Auflösung ist direkt proportional zur vierten Wurzel der Länge des Plateaus L_p und umgekehrt proportional zu $\beta^{\frac{1}{4}}$ und zu $K^{\frac{3}{4}}$.

Ein großer Vorteil dieses Messprinzips besteht darin, dass die Auflösung, je nach Anforderungen der Probe, durch eine unterschiedliche Scanrate variiert werden kann. Es können ganze Mobilitätsbereiche von etwa 50 - 500 Å^2 gescannt werden, wobei dann ist die Auflösung deutlich geringer ist. Es besteht aber auch die Möglichkeit, einzelne Signale mit einer niedrigen Scanrate und Auflösungen von über 200 zu untersuchen.

Ein Nachteil hingegen besteht in der Notwendigkeit einer Kalibration. Prinzipiell könnte man alle Geräteparameter genau bestimmen und die Mobilitäten wie in der Driftzelle direkt bestimmen. Die Vorgehensweise dort wird in Kapitel 4.1.1 erläutert. Der Eingangs- und Ausgangsdruck wird am Analysator genau gemessen und über das Gesetz von Hagen-Poiseuille kann die Geschwindigkeit des Gases bestimmt werden. Allerdings gilt dieses Gesetz nur bei einem voll ausgebildeten laminaren Strömungsprofil. Bei den hier vorliegenden Tunnelmaßen kann dies jedoch nicht vollständig angenommen werden. Somit stellt die Geschwindigkeit des Gases die kritische Größe dar, die eine direkte Bestimmung von absoluten Ionenmobilitäten mit TIMS verhindert. C. Bleiholder entwickelte eine analytische Methode relative Mobilitäten direkt zu berechnen. Diese stehen zwar in einem linearen Zusammenhang mit den in einem Driftrohr gemessenen absoluten Mobilitäten, stellen selbst allerdings nicht die absoluten Mobilitäten dar [73]. Für eine direkte Berechnung absoluter Mobilitäten ist zukünftig ein noch genaueres Verständnis der Einflussfaktoren notwendig. Eine pragmatische Vorgehensweise ist es, die TIMS-Zelle mit Ionen, deren Mobilität bekannt ist, zu kalibrieren.

2.3 Photoelektronenspektroskopie

2.3.1 Grundlagen

Der Photoelektronenspektroskopie (PES) liegt der Photoeffekt zugrunde. Heinrich Hertz entdeckte diesen 1887 in Karlsruhe [74]. Durch seinen Schüler Wilhelm Hallwachs [75] wurde der Effekt genauer charakterisiert und P. Lennard beschrieb ihn im Vakuum [76]. Im Jahr 1905 erklärte Albert Einstein den Effekt schließlich in seiner Lichtquantenhypothese [77].

Wird ein Molekül mit Licht einer definierten Wellenlänge bestrahlt, können Elektronen aus dem Molekül emittiert werden, vorausgesetzt die Energie des Photons $h\nu$ ist größer als die Bindungsenergie des Elektrons EBE .

$$EBE = h\nu - E_{kin} \quad (15)$$

Bei der Interpretation der Photoelektronenspektren wird dem Koopmans' Theorem zufolge angenommen, dass die Wechselwirkung der verbleibenden Elektronen nach der Entfernung eines Elektrons unverändert ist. Nach dieser Näherung entspricht die Ionisierungsenergie I_i eines Elektrons i in einem Orbital der negativen Orbitalenergie ϵ_i [78]:

$$I_i = -\epsilon_i \quad (16)$$

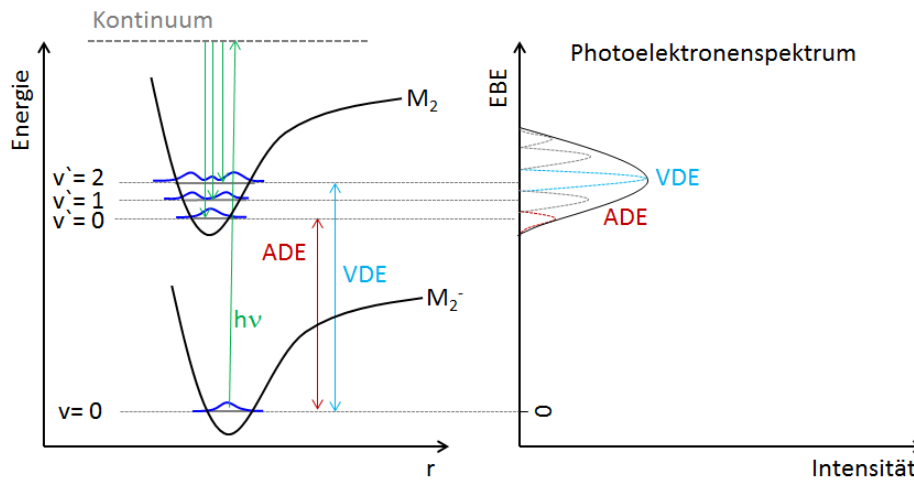


Abbildung 10: Schema Franck-Condon-Prinzip

Das Schema zeigt die Franck-Condon-Übergänge in einem zweiatomigen Anion nach Anregung aus dem Grundzustand, abgeändert nachgezeichnet nach [79]. Der Übergang mit der größten Wahrscheinlichkeit ist in hellblau eingezeichnet und wird als vertikale Detachmentenergie (VDE) bezeichnet. Verläuft der Übergang zwischen den gleichen Schwingungszuständen, wird er adiabatische Detachmentenergie (ADE) genannt. Dieser Übergang ist in rot abgebildet. Im rechten Teil der Grafik ist das resultierende Photoelektronenspektrum gezeichnet. Die Schwingungsstruktur wird mit dem hier verwendeten Flugzeitspektrometer nicht aufgelöst, es wird die Einhüllende detektiert.

Bei der Anregung eines Elektrons vom elektronischen Grundzustand in den Schwingungsgrundzu-

stand eines elektronisch angeregten Zustandes ist gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung die Bewegung der Kerne gegenüber der Elektronenbewegung vernachlässigbar klein, weshalb der Übergang vertikal (Abbildung 10) verläuft [80]. Ein elektronischer Übergang kann mithilfe des Franck-Condon-Prinzips, welches sich aus Fermis Goldener Regel ableiten lässt, beschrieben werden [81].

Die Übergangswahrscheinlichkeit P ist proportional zu dem Betragsquadrat des Überlappungsintegrals der Wellenfunktion im Anfangs- und Endzustand Ψ_i und Ψ_f , auch Franck-Condon-Faktor genannt [82]:

$$P \sim |\langle \Psi_f | \Psi_i \rangle|^2 \quad (17)$$

Der wahrscheinlichste und damit intensivste Übergang, bei welchem der Franck-Condon-Faktor den größtmöglichen Wert annimmt, wird als vertikale Detachmentenergie (VDE) bezeichnet. Dieser Übergang geht, wenn die Geometrie des Anfangs- und Endzustandes unterschiedlich ist, mit einer Änderung des Schwingungszustandes einher. Als adiabatische Detachmentenergie (ADE) oder auch adiabatische Elektronenaffinität wird der Übergang ohne Änderung der Schwingungsquantenzahl betitelt. Da die Schwingungsstruktur mit dem hier verwendeten Photoelektronenspektrometer nicht aufgelöst werden kann, findet eine Bestimmung der ADE durch eine lineare Anpassung der niederenergetischen Flanke der Einhüllenden statt [68, 83].

2.3.2 Photoelektronenspektroskopie an Multianionen

Bei Multianionen erfährt ein sich dem Molekül näherndes Elektron eine repulsive Kraft durch die anderen, im Molekül vorhandenen negativen Überschussladungen. Bei kurzen Abständen, im Bereich der Valenzorbitale, hingegen treten attraktive Wechselwirkungen mit den Kernen auf. Daraus resultiert ein Maximum, das die sogenannte repulsive Coulomb-Barriere (RCB) darstellt [84, 85]. Graphisch dargestellt ist dies in Abbildung 11 a). Durch diese Barriere ist es möglich, dass auch Elektronen mit negativen Bindungsenergien im Molekül verbleiben. Das Molekül ist dann hinsichtlich eines Elektronenverlustes metastabil, wie beispielsweise das Tetraanion des Kupferphthalocyanin-tetrasulfonat $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ mit einer Elektronenbindungsenergie von -0.9 eV [86]. Die RCB wird mittels der Messung von Photoelektronenspektren bei zwei Wellenlängen bestimmt. In diesem Fall in der Regel bei 213 nm und 266 nm. Im Photoelektronenspektrum (PES), welches mit einer höheren Photonenenergie aufgenommen wurde, gibt es bei höheren Bindungsenergien ein weiteres Signal, welches im Spektrum mit der geringeren Photonenenergie nicht mehr detektiert wird. Die hochenergetische Flanke im Spektrum mit der geringeren Photonenenergie stellt den unteren Grenzwert der RCB dar. In Abbildung 11 b) ist dies verdeutlicht. Photoelektronen, deren kinetische Energie nicht ausreichend hoch ist, können die Barriere nicht überwinden. Eine Ausnahme stellen Tunnelelektronen dar. Die RCB wird mit steigender Höhe schmaler, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt. Ist ein angeregter Zustand langlebig genug, das heißt die Innere Konversion- oder *Intersystem Crossing*-Rate ist klein, so kann ein Tunnelprozess ein im Photoelektronenspektrum sichtbarer Kanal sein. Ein Beispiel hierfür ist ein Tunnelprozess aus dem ersten Triplett-Zustand bei $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ [29].

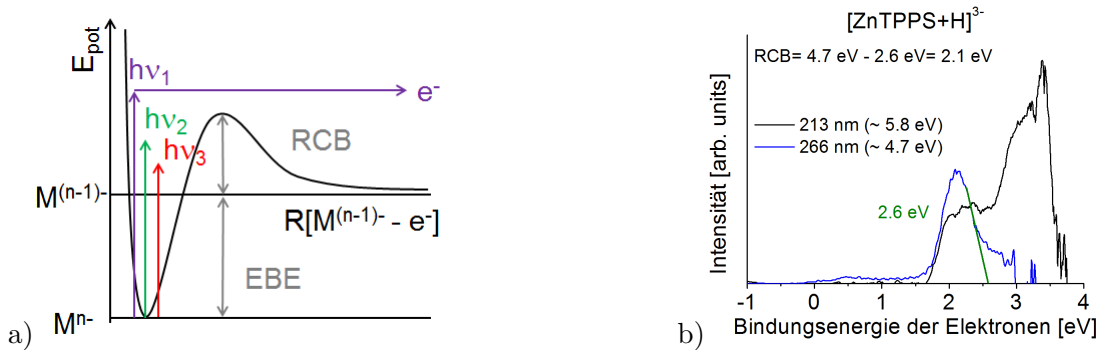


Abbildung 11: Repulsive Coulomb-Barriere

Schematische Darstellung der repulsiven Coulomb-Barriere (RCB): a) das Photon, das zum Ablösen eines Elektrons eingesetzt wird, benötigt eine Mindestenergie, welche größer ist als die EBE. Die Energie muss, mit Ausnahme von Tunnelelektronen, mindestens der Summe aus RCB und EBE entsprechen. In der Grafik sind Photonen bei drei unterschiedlichen Wellenlängen eingezeichnet, wobei die Photonenenergie von rot über grün hin zu violett steigt. Nur das (ultra)violette Photon besitzt eine ausreichende Energie, um das Elektron abzulösen. b) Bestimmung der RCB von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$: es werden Spektren bei zwei Anregungswellenlängen aufgenommen, hier 213 nm (5.8 eV) und 266 nm (4.7 eV). Befindet sich im Spektrum mit der höheren Photonenenergie (213 nm) im Vergleich zum Spektrum mit der geringeren Photonenenergie (266 nm) ein zusätzliches Signal in Richtung höherer Elektronenbindungsenergien, lässt sich dies zur Abschätzung der RCB nutzen. Nach der linearen Anpassung der hochenergetischen Flanke im Signal des 266 nm-Spektrums (grün) kann die untere Grenze der RCB berechnet werden: $\text{RCB} = 4.7 \text{ eV} - 2.6 \text{ eV} = 2.1 \pm 0.2 \text{ eV}$.

In den gemessenen Photoelektronenspektren der Porphyrin-Multianionen ist die ADE abhängig von der Ladung des Moleküls. Dieser Effekt wurde bereits von Wang *et al.* für Phthalocyanin-tetrasulfonat-Multianionen beschrieben und anhand eines einfachen elektrostatischen Modells erklärt [86, 87]. Bei den $M^{II}\text{TPPS}$ -Multianionen befinden sich, wie in Abbildung 12 a) und b) dargestellt, die negativen Überschussladungen zwar an den Sulfonatgruppen, jedoch ist das HOMO, aus welchem das Elektron emittiert wird, im konjugierten π -Elektronensystem des Porphyrinrings lokalisiert. Dies kann durch die Berechnung der Änderung der Elektronendichte in den beiden Molekülen vor und nach dem Elektronenverlust ermittelt werden. Die daraus resultierende Differenz der Elektronendichte ist in Abbildung 12 c) gezeigt. In dem auf die hier verwendeten Moleküle adaptierten elektrostatischen Modell wird zur Vereinfachung angenommen, dass das emittierte Elektron aus dem Molekülzentrum stammt und die Sulfonatgruppen eine Verschiebung der ADE im Spektrum bewirken. Zunächst wird die adiabatische Detachmentenergie ADE des $[\text{M}^{II}\text{TPPS}]^{4-}$ unter Berücksichtigung der Ionisierungsenergie IE berechnet [22]:

$$\text{ADE}([\text{M}^{II}\text{TPPS}]^{4-}) = \text{IE} - \sum_{i=1}^4 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{M}^{II}-\text{S})i}} \right) \quad (18)$$

Der aufsummierte Term verkörpert die elektrostatische Destabilisierung des Elektrons im HOMO unter Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung zwischen den Sulfonatgruppen und dem emittierten Elektron. Er setzt sich aus der Elementarladung e , der Dielektrizitätskonstanten im Vakuum ϵ_0 und dem Abstand $R_{(\text{M}^{II}-\text{S})i}$ zwischen dem Elektron und dem Schwefelatom der i -ten Sulfonatgruppe zusammen. Der Abstand $R_{(\text{M}^{II}-\text{S})i}$ wird aus PM7-geometrieoptimierten Strukturen ermittelt.

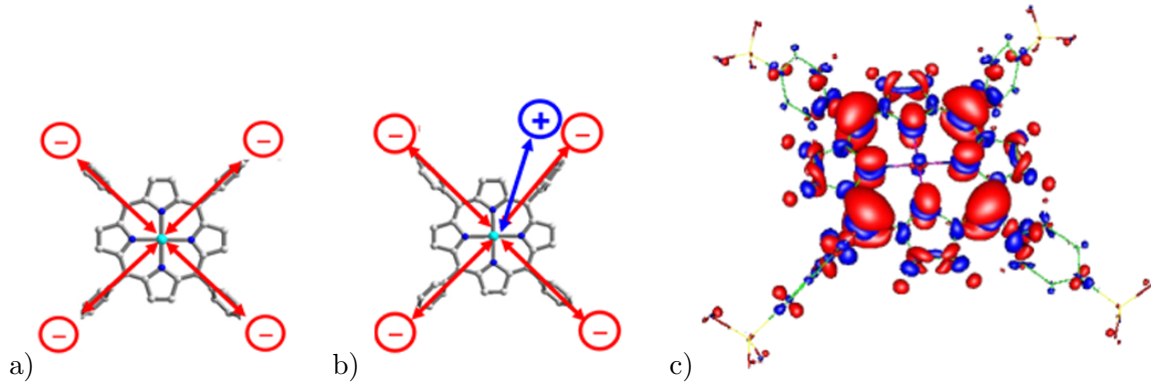


Abbildung 12: Elektrostatisches Modell für CuTPPS-Monomere

In a) ist schematisch das elektrostatische Modell anhand von $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ und in b) für $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ dargestellt. Dabei gilt die Annahme, dass die emittierten Elektronen aus der Molekülmitte stammen. Die repulsiven Coulomb-Wechselwirkungen mit den anionischen Sulfonat-Gruppen sind in rot eingezeichnet, die attraktive Wechselwirkung mit dem Natrium-Kation in blau. In c) ist die Differenz der berechneten Elektrodichten von $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ und $[\text{CuTPPS}]^{3-}$ abgebildet. In rot sind die positiven Werte und in blau die negativen Werte der Differenz dargestellt. Die wesentliche Veränderung findet im konjugierten π -System des Porphyrinrings statt. Das emittierte Elektron stammt nicht von den Sulfonatgruppen. Entnommen aus [22].

Der mit PM7 berechnete Cu-S-Abstand beträgt 9.54 Å. Daraus ergibt sich für die Summe ein Wert von 6.0 eV. Im Experiment wurde für das Tetraanion eine ADE= -0.2 eV ermittelt, wodurch sich für das Neutramolekül eine IE= 5.8 eV ergibt [22]. Das unsulfonierte CuTPP besitzt laut Khandelwal *et al.* eine experimentell bestimmte Ionisierungsenergie von 6.49 eV [88]. Ein Wert für das neutrale CuTPPS ist nach aktuellem Wissen nicht bekannt. Unter Berücksichtigung der Annahme, dass die Sulfonatgruppen das durch Ionisation entstehende Kation vermutlich stabilisieren und dadurch das Ionisierungspotential herabgesetzt sein würde, stimmen die beiden Werte tendentiell überein. Für eine Beschreibung der Geometrieoptimierung von Molekülen wird auf das Kapitel 2.4 verwiesen. Analog wird diese Berechnung ebenfalls für ein $[\text{M}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}$ durchgeführt, allerdings wird hier noch ein Term für die Coulomb-Anziehung zwischen dem Elektron und dem Natrium-Kation ergänzt [22].

$$\text{ADE}([\text{M}^{\text{II}}\text{TPPS} + \text{Na}]^{3-}) = \text{IE} - \sum_{i=1}^4 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{M}^{\text{II}}-\text{S})i}} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(\text{M}^{\text{II}}-\text{Na})}} \quad (19)$$

Für den Cu-Na-Abstand wurde ein Wert von 8.83 Å berechnet. Der Beitrag der Summe aller elektrostatischen Einflüsse ergibt somit 4.44 eV. Die Differenz $\text{ADE}([\text{M}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}) - \text{ADE}([\text{M}^{\text{II}}\text{TPPS}]^{4-})$ stellt die theoretische Verschiebung der ADE im Spektrum dar. Im Fall von CuTPPS beträgt diese 1.6 eV. Im Experiment wird eine Verschiebung von 1.7 eV beobachtet [22].

2.3.3 Laserleistungsabhängigkeit

Zur Emission eines Photoelektrons kann auch mehr als ein Photon benötigt werden. Nach Anregung mit dem ersten Photon in einen angeregten Zustand kann, innerhalb eines Laserpulses, ein weiteres

Photon absorbiert werden, das zum Elektronendetachment führt. Ebenso besteht die Möglichkeit, dass vor der Absorption des zweiten Photons ein Relaxationsprozess erfolgt. Aus diesem Grund werden Messungen der Laserleistungsabhängigkeit durchgeführt. Dabei werden Photoelektronen-Flugzeitspektren bei unterschiedlichen Laserleistungen aufgenommen. Die Intensität des Photoelektronensignals wird gegen die Laserleistung aufgetragen. Angepasst werden die Kurven mit Formeln, die dem Lambert-Beer'schen Gesetz ähnlich sind und auf formalkinetischen Herleitungen basieren [89]:

$$N(e^-)_{1h\nu} = I_0[1 - \exp\{-\sigma P\}] \quad (20)$$

$$N(e^-)_{2h\nu} = I_0[1 - (1 + \sigma P) \exp\{-\sigma P\}] \quad (21)$$

$N(e^-)_{1/2h\nu}$ steht für die Anzahl an Photoelektronen bei einer Ein- oder Zwei-Photonen-Abhängigkeit und I_0 entspricht der Ionenintensität in der Abzugsregion. Gemessen wird dies über die zeitlich gemittelte Ionenintensität am Detektor. Der Parameter P gibt die über die Dauer eines Spektrums gemittelte Laserleistung an und σ den Absorptionsquerschnitt des Photons. Bei den hier vorliegenden Messungen wird die Annahme getroffen, dass der Absorptionsquerschnitt des ersten und zweiten Photons gleich ist. Das heißt, der Grundzustand und der angeregte Zustand haben das gleiche σ .

2.4. Quantenchemische Rechnungen

Mithilfe von quantenchemischen Berechnungen können experimentelle Befunde ergänzt und besser verstanden werden. So werden beispielsweise im Bereich der Ionenmobilitätsspektrometrie Stoßquerschnitte der Zielmoleküle gemessen. Jedoch können allein durch den Stoßquerschnitt keine Rückschlüsse auf die strukturelle Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls gezogen werden. Deshalb werden zunächst verschiedene Startgeometrien strukturoptimiert (Hartree-Fock, Dichtefunktionaltheorie oder PM7) und von diesen die Stoßquerschnitte berechnet (Projektionsnäherung oder Trajektorienmethode). Stimmen die Berechnung des Stoßquerschnitts einer energetisch günstigen Strukturgeometrie mit dem experimentell gemessenen Wert überein, kann auf die Struktur des Moleküls geschlossen werden. Dabei gibt es verschiedene Methodenkombinationen die Stoßquerschnitte zu berechnen. Sie werden in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

2.4.1 Hartree-Fock-Methode

Grundlage der hier verwendeten quantenmechanischen Methoden ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung [90]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (22)$$

Die Gleichung stellt eine Eigenwertgleichung dar, wobei \hat{H} der Hamilton-Operator auf die Wellenfunktion Ψ (Eigenfunktion) wirkt. Die Energie E wird als Eigenwert bezeichnet. Da diese für Moleküle nicht exakt gelöst werden kann, müssen Näherungen eingeführt werden. In der Born-

Oppenheimer-Näherung wird aufgrund der Tatsache, dass die Atome deutlich schwerer als die Elektronen sind und die Geschwindigkeit der Elektronen größer ist als die der Atome, angenommen, dass sich die Atomkerne an einer fixen Position befinden. Die Schrödinger-Gleichung wird in dem Separationsansatz $\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_K$ in einen Ausdruck für die Kerne und einen Ausdruck für die Elektronen separiert und Ψ_e kann quasi unabhängig von Ψ_K gelöst werden.

Bei Hartree-Fock wird ein Produktansatz verwendet. Dieser wird für Fermionen in Form einer Slater-Determinante umgesetzt, wodurch die Bedingung erfüllt ist, dass das Produkt antisymmetrisch ist [91]:

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (23)$$

Mittels des Variationsverfahrens können die sogenannten Hartree-Fock-Gleichungen abgeleitet werden. Für eine detailliertere Beschreibung dieser Methode wird auf die gängigen Lehrbücher verwiesen.

Im Rahmen des sogenannten Roothaan-Hall-Formalismus werden mithilfe eines *linear combination of atomic orbitals-molecular orbitals* (LCAO-MO)-Ansatzes anstelle der Variation der Atomorbitale Linearkombinationskoeffizienten bestimmt und deren Energie variiert.

$$\Psi_e = \sum c_{ei} \chi_i \quad (24)$$

Eine Linearkombination eines vorgegebenen Satzes an Atomorbitalen (Basisfunktionen) wird als Basisatz bezeichnet. Dieser iterative Roothaan-Hall-Formalismus führt zu den Roothaan-Hall-Gleichungen, welche die Fock-Matrix $F_{\mu\nu}$, die Orbitalenergie ϵ_n , die Überlappungsmatrix $S_{\mu\nu}$ und die Koeffizienten $c_{n\nu}$ enthalten [90]:

$$\sum_{\nu=1}^M (F_{\mu\nu} - \epsilon_n S_{\mu\nu}) c_{n\nu} = 0 \quad (25)$$

Durch Optimieren der Relativkoordinaten wird diejenige Kernanordnung mit der niedrigsten Energie bestimmt. Die Hartree-Fock-Methode geht davon aus, dass die Elektronen nur ein effektives Feld sehen. Die Bewegung der Elektronen ist jedoch korreliert. Beim Vergleich der Energien unterschiedlicher Kandidatstrukturen kann diese Korrelationsenergie entscheidend sein, auch wenn diese die Hartree-Fock-Energie nur um wenige Prozent erniedrigt.

2.4.2 Dichtefunktionaltheorie

In einem anderen Ansatz, der Dichtefunktionaltheorie (DFT), wird die Korrelationsenergie mittels eines Austausch-Korrelationsfunktionals berücksichtigt. Die Energie wird in Abhängigkeit von der Elektronendichte ($E(\rho)$) berechnet, dies wird als Funktional bezeichnet. Das Hohenberg-Kohn-Theorem I sagt aus, dass es zu jeder Grundzustandsdichte ein eindeutiges externes Potential $V_{ext}(\vec{r})$ und eine eindeutig zugeordnete Grundzustandsfunktion gibt [90, 92]:

$$\rho(\vec{r}) \leftrightarrow \Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (26)$$

Um auch nichtklassische Beiträge zur Energie in Form von Funktionalen ausdrücken zu können, wird im Kohn-Sham-Formalismus das System aus N wechselwirkenden Elektronen in ein Referenzsystem aus N nicht wechselwirkenden Elektronen überführt. Dieses fiktive System besitzt die gleiche Zustandsdichte wie das ursprüngliche System, jedoch wird nur eine einzelne Slater-Determinante aus N Elektronenfunktionen (Kohn-Sham-Orbitale) erhalten. Durch Lösen der Einelektronen-Eigenwertgleichung (Kohn-Sham-Gleichung) werden die Kohn-Sham-Orbitale erhalten [93]. Sie minimieren das Energiefunktional über die Elektronendichte (Hohenberg-Kohn-Theorem II) [90, 92]. Mit dieser Näherung werden auch die Funktionale der kinetischen Energie der Elektronen und des Coulombanteils sowie das Austausch-Korrelationsfunktional zugänglich. Letzteres erfasst den Austausch- und Korrelationsanteil der gesamten Elektronenwechselwirkung und kompensiert den Fehler, der durch die Näherung über den Kohn-Sham-Formalismus entstanden ist, ausreichend. Das effektive Potential $V_{eff}(\vec{r})$ enthält unter anderem das externe Potential $V_{ext}(\vec{r})$ und das Austausch- und Korrelationspotential. Auch dieses Verfahren ist iterativ, da in $V_{eff}(\vec{r})$ bereits die Kohn-Sham-Orbitale enthalten sind. Analog zum Roothaan-Hall-Formalismus werden Variationsfunktionen bei einem LCAO-Ansatz vorgegeben und iteriert bis ein definiertes Konvergenzkriterium (SCF) erreicht wird [90].

Bei den Rechnungen zu den M^{II} TPPS-Strukturen wurde das Funktional BP86 und die beiden Basissätze def-SV(P) und TZVPP verwendet. Zur Geometrieoptimierung der H_2 TPPS-Strukturen wurde das BP86-Funktional und der def-SV(P) Basissatz verwendet, wie er im Programmpaket TURBOMOLE implementiert ist.

2.4.3 Parametric Model Number Seven - PM7

Für die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle ist der Aufwand an Rechenleistung für die Verwendung einer *ab initio*-Methode zur Strukturoptimierung aufgrund der Molekülgröße zu hoch. Deshalb werden hierfür semiempirischen Methoden verwendet, bei denen nur die Valenzelektronen betrachtet und die Rechnungen über Näherungen vereinfacht werden. Die meisten semiempirischen Methoden basieren auf der *Zero Differential Overlap* (ZDO) Näherung. Dabei werden alle Produkte für Wellenfunktionen an unterschiedlichen Atomen gleich Null gesetzt und somit die Wechselwirkung zweier Atome vernachlässigt. Der daraus entstehende Fehler wird mit den in den einzelnen Methoden implementierten Parametern, die auf experimentellen Daten oder *ab initio*-Rechnungen basieren, kompensiert. Verwendet werden hierbei Parameter wie das Ionisierungspotential, die Elektronenaffinität der jeweiligen Atomorbitale und experimentell gefundene Strukturdaten wie Standardbindungsenergien und -längen. Eine Verbesserung der Parametrisierung der Methoden ist nach wie vor Gegenstand der Forschung. Basierend auf der NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*)-Näherung können Strukturen mit PM7 (*Parametric Model Number Seven*) gerechnet werden. Dieses Programmpaket ist in MOPAC implementiert [94]. Es gelten die gleichen Näherungen wie in der ZDO-Näherung. Die NDDO-Näherung berücksichtigt nur Ein- und Zwei-Zentren-Integrale, die zum gleichen Zentrum gehören. Als Basisfunktionen werden anstelle von Gaußfunktionen Slaterfunktionen eingesetzt. Diese geben das Verhalten in Kernnähe besser wieder, sind jedoch aufwändiger zu

rechnen. In semiempirischen Methoden kann eine kleine Basis an Slaterfunktionen verwendet werden. Der dadurch entstehende Fehler wird durch die Näherungen gut genug ausgeglichen [91, 95].

2.4.4 Projektionsnäherung

Die Projektionsnäherung ist die einfachste Möglichkeit von einer geometrieoptimierten Struktur den Stoßquerschnitt eines Moleküls zu berechnen. Jedes Atom wird als harte Kugel mit einem element-spezifischen Radius angenommen. Dieser Radius besteht aus dem jeweiligen Atomradius und dem des Stoßgases. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich hierbei um Helium. Der Molekülquerschnitt wird in einer ausreichend hohen Anzahl an verschiedenen Orientierungen in eine Ebene xy projiziert und gemittelt. Diese Methode ist geeignet für konvexe Moleküle, jedoch nicht für konkave Strukturen, da Mehrfachstreuungen nicht erfasst werden können [96, 97].

2.4.5 Trajektorienmethode

Das Harte-Kugel-Modell ist bei höheren Temperaturen eine gute Näherung (etwa ≥ 300 K [98]), da der repulsive Teil des Potentials mit steigender Temperatur zunehmend mehr Gewicht erhält. Bei niedrigen Temperaturen wird allerdings der attraktive Teil des Wechselwirkungspotentials wichtiger. Dieser wird jedoch in der Projektionsnäherung nicht erfasst. Deshalb wird mit einem Lennard-Jones-Potential (n-6-4, meist $n=12$), welches die Wechselwirkungsparameter ε_i für die Potentialtiefe und $r_{min,i}$ für den Gleichgewichtsabstand zwischen dem Stoßgas und dem Atom i enthält, berechnet [99]:

$$U(r) = \sum_i^n \varepsilon_i \left[\left(\frac{r_{min,i}}{r_i} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{min,i}}{r_i} \right)^6 \right] + \frac{\alpha e^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\left(\sum_i^n z_i \frac{r_{x,i}}{r_i^3} \right)^2 + \left(\sum_i^n z_i \frac{r_{y,i}}{r_i^3} \right)^2 + \left(\sum_i^n \frac{r_{z,i}}{r_i^3} \right)^2 \right] \quad (27)$$

Der erste Term enthält das 6-12-Potential und der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung bezüglich der Polarisation des Stoßgases durch das Ion. Dabei entspricht α der Polarisierbarkeit des Badgases. Die Parameter r_i , $r_{x,i}$, $r_{y,i}$ und $r_{z,i}$ beschreiben die Position der Atome relativ zum Stoßgasatom, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, e die Elementarladung und z_i den jeweiligen Ladungszustand des Atoms i . Für jedes Atom i in einem Molekül mit n Atomen wird für die Wechselwirkung zwischen dem Atom und dem Stoßgas ein Kollisionsintegral berechnet. Das Gesamtkollisionsintegral besteht aus einem Mittelwert aller möglichen Kollisionsgeometrien und entspricht dem Stoßquerschnitt [100]. Problematisch bei dieser Methode sind die elementspezifischen Lennard-Jones-Parameter, da diese sind nicht alle bekannt sind und abgeschätzt werden müssen [98, 100].

3 Apparativer Aufbau

Fromherz *et al.* beschrieben 2002 als Erste ein gekoppeltes IMS-MS-PES-Experiment, jedoch mit einer niedrigen zeitlichen Auflösung der Ionenmobilitätsspektrometrie und einer Ionentransmission von unter 1 % [101]. Für die vorliegende Arbeit wurde eine Apparatur verwendet, welche im Jahr 2011 von Dr. Matthias Vonderach *et al.* und Dr. Patrick Weis aufgebaut wurde [102]. Die an dieser Apparatur verwendete Driftzelle besitzt aufgrund von Ionenrichtern eine hohe Transmission ($> 25\%$). Seit 2014 ergänzt zusätzlich ein Photodissoziationsspektrometer [64, 83, 103] die Apparatur und im Rahmen dieser Arbeit konnte sie noch um ein *Trapped Ion Mobility* Spektrometer (TIMS) erweitert werden [72].

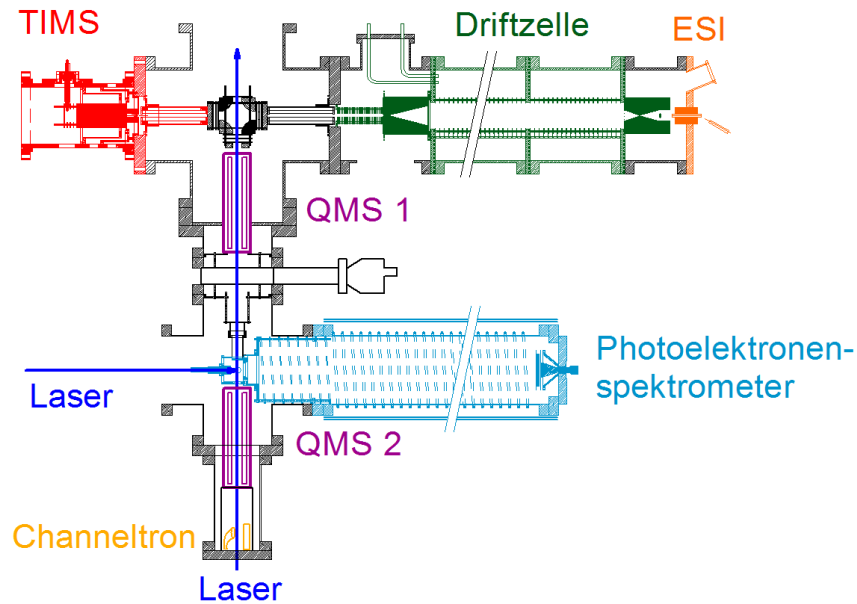


Abbildung 13: Aufbau (T)IMS-MS-PES/PDS-Apparatur

Die (T)IMS-MS-PES/PDS-Apparatur besteht aus einer Elektrospray-Ionisationsquelle (ESI, Kapitel 3.1), einer Driftzelle (Kapitel 3.2), einem Umlenker (Kapitel 3.4), zwei Quadrupolen (QMS, Kapitel 3.5) und einem Photoelektronenspektrometer (Kapitel 3.6). Neu implementiert wurde ein *Trapped Ion Mobility Spectrometer* (TIMS, Kapitel 3.3).

Grundsätzlich werden in der Apparatur durch Elektrospray-Ionisation erzeugte Ionen in einer Driftzelle mittels Ionenmobilitätsspektrometrie zeitlich nach ihrem Stoßquerschnitt und in einem Qua-

drupolmassenfilter nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis aufgetrennt. An diesen konformer- und massenselektierten Ionen können dann Photoelektronen- oder Photodissoziationsspektren gemessen werden. Der komplette Aufbau der verwendeten Apparatur ist in der Abbildung 13 dargestellt. In den folgenden Kapiteln werden die einzelnen Bestandteile näher beschrieben.

3.1 Elektrospray-Ionisation (ESI)

Mit einer ESI-Ionenquelle können auch größere Moleküle, wie beispielsweise Proteine oder DNA Oligonukleotide, als Ionen in die Gasphase transferiert werden [104]. John Fenn etablierte diese Ionisationsmethode 1984 [105] und erhielt im Jahr 2002 dafür den Nobelpreis [106]. Die Grundlagen für seine Arbeit wurden bereits in den 1960er Jahren von Malcolm Dole durchgeführt [107]. Die Analyt-Lösung fließt mithilfe einer Spritzenpumpe kontinuierlich durch die Nadel, an welcher eine Spannung anliegt. Dies führt zu der Bildung eines Taylor-Konus. Aus der Spitze des Konus bilden sich anschließend kleine geladene Tröpfchen, aus welchen die Moleküle des Lösungsmittels verdampfen, wodurch das Tröpfchen eine steigende Anzahl an Ladungen an der Oberfläche erfährt. Ist die Oberflächenladung zu stark und wird das Rayleigh-Limit von

$$q = \sqrt{16\pi\sigma r^3} \quad (28)$$

überschritten, wobei q die Ladung darstellt, σ die Oberflächenspannung und r der Tröpfchenradius, kommt es in der Folge zur Coulomb-Explosion [108] und der Tropfen spaltet sich in mehrere kleinere Tröpfchen auf. Dieser Prozess wiederholt sich so lange, bis unsolvatisierte Analyt-Ionen übrig sind. Dieser Annahme liegt das *Charged Residue Model* [107] zugrunde. Alternativ postuliert das *Ion Evaporation Model* [109], dass sich die Analyt-Ionen bei sehr kleinen Tröpfchen mit einem kritischen Radius von 10 nm, welche durch bereits mehrere Coulomb-Explosionen gebildet wurden, aus dem Tröpfchen emittieren und direkt in die Gasphase übergehen. Um den Verdampfungsprozess zu unterstützen wird Stickstoff in der Nähe der Nadel eingeblasen.

In der hier verwendeten Apparatur wurde folgender ESI-Aufbau realisiert (siehe Abbildung 13): Die Nadel der ESI-Ionenquelle besitzt einen Innendurchmesser von 0.16 mm, an ihr liegt eine Spannung von 2.5 – 3.0 kV an. Über eine 156 mm lange Edelmetallkapillare mit einem Innendurchmesser von 0.5 mm gelangen die Analyt-Ionen in die IMS-PES/PDS-Apparatur. Um die Desolvatation zu verbessern, ist es möglich die Transferkapillare zu heizen. Dies war jedoch bei den hier verwendeten Analyten nicht notwendig und wurde daher in dieser Arbeit nicht genutzt.

Während bei der Elektrospray-Ionisation mit einer Metallkapillare typischerweise Lösungen mit einer Konzentration von etwa 1 mmol verwendet werden, kann bei der nanoElektrospray-Ionisation mit Konzentrationen gearbeitet werden, die um Faktor 10^3 - 10^6 geringer sind [110, 111]. Um dies zu erreichen wird eine Glaskapillare verwendet, bei welcher eine Seite zu einer Spitze gezogen wurde, deren Öffnung in etwa 500 nm groß ist. Dies führt zu Flussraten im Bereich von Nanolitern pro Minute, zu kleineren Tropfen und somit auch zu einer effektiveren Desolvatisierung der Ionen.

Hergestellt werden diese hausintern von der Glasbläserei PARIS am Campus Nord des KITs mithilfe eines Micropipetten Pullers (P-1000 Micropipette Puller, SUTTER INSTRUMENTS, Novato, CA) aus 100 mm langen Borosilicat-Rohlingen (640780, HARVARD APPARATUS, Holliston (Ma)) mit einem Durchmesser von 0.94 mm [112]. Bei den Ionenmobilitätsmessungen über die Driftzelle oder den spektroskopischen Experimenten wurde eine herkömmliche ESI-Quelle verwendet.

3.2 Driftzelle und Ionentrichter

Durch die Transferkapillare gelangen die Ionen in den Eingangstrichter (Abbildung 14), welcher der Driftzelle vorgeschaltet ist und sich in der Vorkammer zur Driftzelle befindet. Der Druck in der Vorkammer liegt leicht über dem der Driftzelle. Die Vorkammer wird durch eine Drehschieberpumpe (EDWARDS, E2M80) ausgepumpt. Hier werden die Ionen akkumuliert, fokussiert und zu einem wohldefinierten Zeitpunkt in die Driftzelle gepulst. Der Eingangstrichter setzt sich aus 100 Messingelektroden zusammen. Die Dicke beträgt 0.5 mm, der Außendurchmesser 43 mm und der Innendurchmesser 25 mm. Dieser verjüngt sich beginnend mit der 19. Elektrode pro Ringelektrode linear um 0.5 mm, bis er schließlich nur noch 2 mm groß ist. Der gesamte Bereich umfasst somit 64 Elektroden. Bei den nachfolgenden 36 Elektroden steigt der Innendurchmesser dann wieder in 0.5 mm-Schritten bis zu einem Durchmesser von 20 mm an. Zur Isolation sind zwischen den Elektroden 0.5 mm dicke Teflonscheiben verbaut [102]. Mittels einer Gleichspannung werden die Ionen durch den Trichter gezogen. Gleichzeitig wird diese überlagert von einer RF-Spannung (500 kHz), wobei benachbarte Elektroden um 180° phasenverschoben sind. Durch diesen Aufbau werden die Ionen auf die Trichterachse gezwungen und es wird eine Transfereffizienz von beinahe 100 % erreicht [68].

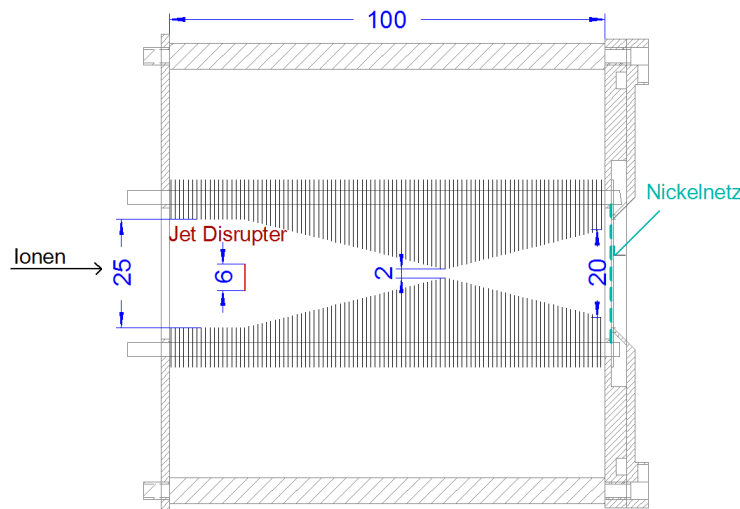


Abbildung 14: Eingangstrichter

Zeichnung des in Kapitel 3.2 des Hauptteils beschriebenen Eingangstrichters. Die in blau beschrifteten Abstände sind im mm angegeben.

Die ESI-Quelle erzeugt einen kontinuierlichen Ionenstrom. Zur Bestimmung der Ionenmobilität und zur zeitlichen Kopplung mit den Spektroskopiemethoden muss jedoch der Eintrittszeitpunkt der Ionen in die Driftzelle genau bekannt sein. Deshalb befindet sich nach der letzten Elektrode ein Nickelnetz (PRECISION EFORMING, MN 49) mit einer Maschenweite von $117.6 \text{ Lines per Inch}$ und 84.3% Transmission, das als *Ion Gate* dient. In dem kegelförmigen Raum zwischen der 2 mm Apertur des Ionenstrichters und dem Nickelnetz werden die Ionen gespeichert. Durch Raumladung ist die Anzahl der Ladungen, die pro Zyklus gespeichert werden können, auf < 10000 beschränkt. Während die Analyten akkumuliert und gespeichert werden liegen am *Ion Gate* 160 V an. Um die Ionen in die Driftzelle zu pulsen, wird das Potential am *Ion Gate* für $50 \mu\text{s}$ auf etwa 60 V erniedrigt. Zusammen mit den Analyt-Ionen werden über die Transferkapillare auch Neutralteilchen in den Ionenstrichter eingetragen. Diese bilden einen Gasstrom durch den Trichter. Mit einer weiteren Elektrode, die in der Abbildung 14 als *Jet Disrupter* rot markiert ist, wird dieser Gasstrom zerstäubt. Durch ein am *Jet Disrupter* anliegendes Potential werden die geladenen Analyten um die Elektrode herumgeleitet, wohingegen der gerichtete Neutralgasstrom verringert wird und mit einer deutlich geringeren Transmission durch die Apertur in den Akkumulationsbereich gelangt [113]. Die Transmission der Analyt-Ionen wird dabei nicht signifikant vermindert.

An den Eingangstrichter grenzt die Driftzelle, welche aktuell aus vier Teilstücken besteht, wobei ein Teilstück 200 mm lang ist und, wie in Abbildung 15 dargestellt, aus 21 Ringelektroden mit einem Innendurchmesser von 65 mm besteht. Sie sind mit je 9 mm Isolatoren aus Polyetheretherketon dazwischen, aufgereiht auf einem Keramikstab montiert und über je einen $1 \text{ M}\Omega$ Widerstand miteinander verknüpft, wodurch ein homogenes elektrisches Feld erzeugt wird.

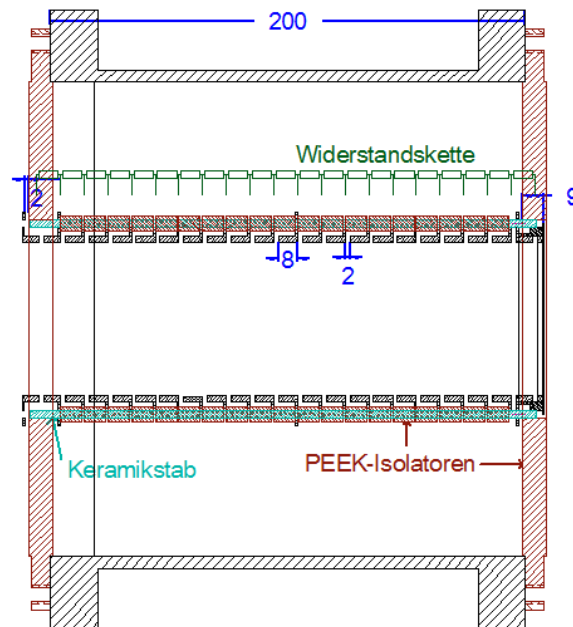


Abbildung 15: Driftzelle

Zeichnung der in diesem Kapitel des Hauptteils beschriebenen Driftzelle. Die in blau beschrifteten Abstände sind in mm angegeben.

Sowohl am Eingang als auch am Ausgang der Driftzelle wird durch Nickelnetze ein Durchgreifen des elektrischen Feldes auf die Ionentrichter verhindert. Als Stoßgas in der Driftzelle kann Stickstoff oder Helium verwendet werden. Typische Driftzellenspannungen bei einer Länge von 800 mm sind für Stickstoff etwa 1600 V und bei Helium maximal 930 V. Die Durchschlagsfestigkeit von Helium ist im verwendeten Druckbereich von 2.3 - 2.6 mbar besonders niedrig, weshalb folglich mit deutlich geringeren Spannungen gearbeitet werden muss. Der Druck wird mit einem MKS Baratron (MKS627A) überwacht. Aufgrund der angelegten Spannungsdifferenz zwischen dem Driftzelleingang und -ausgang wandern die Ionen durch die Driftzelle. Gleichzeitig findet eine Diffusion statt, welche nicht nur eine Komponente in Richtung des elektrischen Feldes besitzt, sondern auch eine parallele Komponente, wodurch sich die Ionenwolke vertikal verbreitert. Um diesen Effekt zu verringern, ist der Driftzelle ein weiterer Ionentrichter nachgeschaltet. Mit diesem Aufbau kann eine Auflösung von etwa 30, bei optimalen Bedingungen von etwa 40 erreicht werden. Im Endtrichter, der sich, wie in Abbildung 16 dargestellt, aus zwei Teilbereichen zusammensetzt, werden die Analyt-Ionen refokussiert. Der erste Teil, bestehend aus 97 nickelbeschichteten Messingelektroden, besitzt einen abnehmenden Innendurchmesser von 50 auf 2 mm. Dieser Teil ist aufgrund von Teflonseparatoren noch gasdicht. Erst im zweiten Teilbereich wird das Heliumgas durch eine Wälzkolbenpumpe (LEYBOLD, Ruvac WAU 501, 505 m³/h + LEYBOLD, Trivac D65B, 65 m³/h) abgepumpt, wodurch ein Druck von 10⁻² mbar erreicht wird. Der innere Durchmesser bleibt in diesem Bereich über 70 Elektroden hinweg konstant bei 8 mm. Alle Elektroden des Endtrichters sind mit der 500 kHz RF-Spannungsversorgung verbunden. Etwa 30 - 70 V_{pp} sind typisch für die untersuchten Analyten. Zusätzlich zur RF-Spannung überlagert ein DC-Spannungsgradient den gesamten Elektrodenstapel. An der ersten Elektrode liegen typischerweise 200 - 250 V an und die Spannungen der letzten Elektrode betragen dann noch etwa 60 - 80 V.

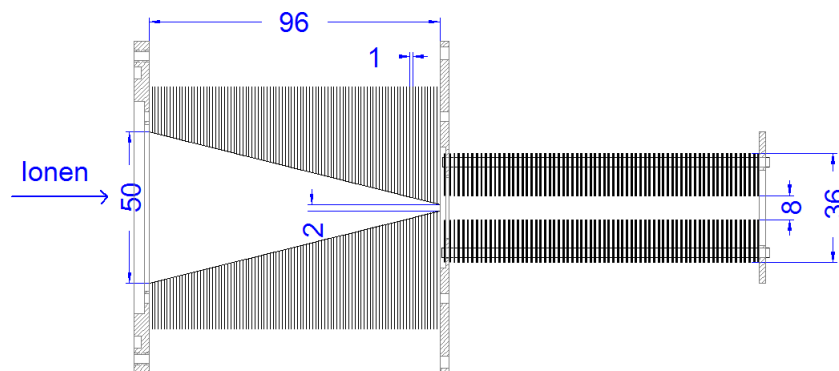


Abbildung 16: Endtrichter

Zeichnung des in diesem Kapitel des Hauptteils beschriebenen Endtrichters. Die in blau beschrifteten Abstände sind im mm angegeben.

3.3 Trapped Ion Mobility Spektrometer (TIMS)

Als Grundlage für den Aufbau des TIMS, welches an die IMS-PES/PDS-Apparatur gekoppelt wurde, dienten die Arbeiten von M. A. Park [32, 71, 114, 115, 116, 117], auf deren Basis BRUKER DALTONICS INC. im Jahr 2016 das kommerzielle timsTOF™-Spektrometer entwickelte [118]. Ebenfalls darauf basierend wurde von Dr. Patrick Weis eine leicht abgeänderte Version gebaut (Abbildung 17 a)) und diese in der vorliegenden Arbeit an der bestehenden IMS-PES/PDS-Apparatur implementiert und getestet. Der TIMS-Analysator, bestehend aus einem Stapel an Ringelektroden, setzt sich aus den drei Bereichen Eingangstrichter (Funnel 1), TIMS-Tunnel und Ausgangstrichter (Funnel 2) zusammen. Durch eine Kapillare, welche im 90°-Winkel zum TIMS-Analysator steht, gelangen die Analyten von der Ionenquelle in den Bereich vor dem Eingangstrichter. Dort werden sie von einem Repeller über einen 10 ms andauernden Rechteckpuls in den Eingangstrichter gepulst. Das Potential des Repellers ist während der Akkumulationsphase hoch und während dem Eluierungsprozess so niedrig, dass keine Ionen um 90° in den Eingangstrichter abgelenkt werden [59].

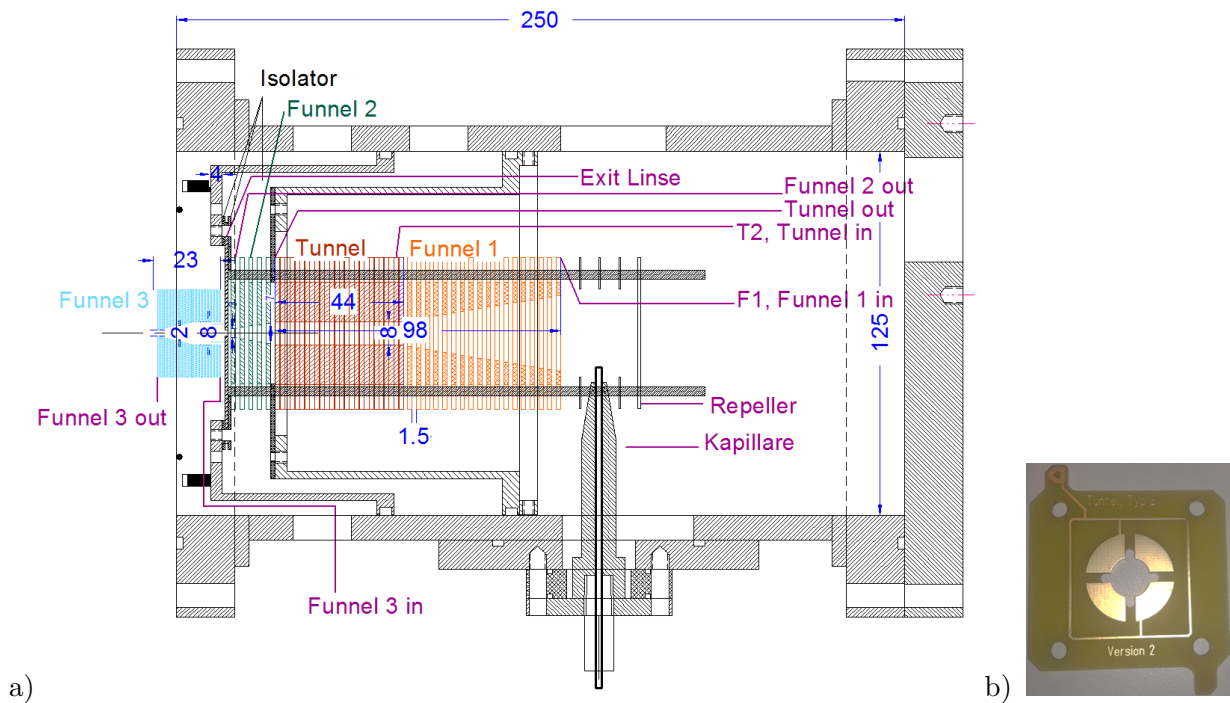


Abbildung 17: Aufbau TIMS, abgeändert nach [119] und Fotografie einer Leiterplatte, welche als TIMS-Tunnelelektrode verwendet wird

In a) ist der Aufbau eines TIMS-Analysators dargestellt. Die in der Skizze blau beschrifteten Abstände sind in mm angegeben und die Zuleitungen der Potentiale in violett eingezeichnet. Hierbei wird die erste Elektrode des Eingangstrichters als *F1, Funnel 1 in* bezeichnet, die zweite Tunnelelektrode als *T2, Tunnel in*, die letzte Tunnelelektrode als *Tunnel out*, die letzte Elektrode des ersten Ausgangstrichters (Funnel 2) als *Funnel 2 out* und eine Elektrode zwischen dem Funnel 2 und Funnel 3 wird als *Exit Linse* bezeichnet. In b) ist die Fotografie einer Leiterplatte, welche als Tunnelelektrode fungiert, abgebildet. Für eine detailliertere Beschreibung wird auf den Haupttext verwiesen.

Sowohl zwischen den Elektroden des Eingangs- wie auch des Ausgangstrichters befinden sich 1.5 mm

dicke Gummiringe als Platzhalter. Damit der Bereich des TIMS-Tunnels nach außen hin gasdicht abgeschlossen ist, befinden sich 0.075 mm breite Scheiben aus isolierendem Kapton zwischen den Elektroden. Die Gesamtlänge von Eingangstrichter (54 mm) und TIMS-Tunnel beträgt 98 mm, davon entfallen 44 mm auf die Länge des TIMS-Tunnels und der Ausgangstrichter ist 13 mm lang. Bis auf unterschiedliche innere Durchmesser sind die in vier elektronisch isolierte Segmente aufgeteilten Elektroden über den gesamten Bereich gleich aufgebaut (Abbildung 17 b)). Der beschriebene Aufbau erlaubt wahlweise das Anlegen eines dipolaren Feldes, welches in gängigen Iontentrichtern Verwendung findet, oder ein quadrupolares Feld. In den Eingangs- und Ausgangstrichtern liegt ein dipolares RF-Feld an, wohingegen im Tunnel ein quadrupolares RF-Feld ausgebildet wird. Dieses quadrupolare Feld dient dazu, die Analyten radial in Richtung der Tunnelachse zu zwingen [71]. Im Eingangstrichter sinkt der Durchmesser von 26 auf 8 mm, die Tunnelelektroden besitzen einen inneren Durchmesser von konstant 8 mm und im Ausgangstrichter wird in 1 mm Schritten von 8 mm auf einen Innendurchmesser von 3 mm reduziert.

Als Badgas können unterschiedliche Gase eingesetzt werden. In der Routine wird hauptsächlich Stickstoff verwendet, allerdings wurde auch Helium getestet. Da der Gaszustrom über das geschlossene Gehäuse der ESI-Quelle erfolgt und das Badgas über die Kapillare in den Analysator strömt, ist Helium bei Analyten mit einer benötigten Sprühspannung über 1.5 kV aufgrund der geringen Durchschlagsfestigkeit von Helium, selbst mit einer nanoESI-Nadel, zu kritisch. Durch die Zugabe des Badgases über die Kapillare bildet der Eingangsbereich des Analysators die erste Pumpstufe bei einem Druck von etwa 3 - 6 mbar. Der Ausgangstrichter wird ungedrosselt abgepumpt und stellt damit eine eigene Pumpstufe dar (2 - 2.5 mbar). Aufgrund der zwei Pumpstufen entsteht ein laminarer Gasstrom durch den TIMS-Analysator in Richtung Spektrometerende [59]. Die Drücke der beiden Stufen werden direkt durch die Regulierung der Pumpleistung der Drehschieberpumpen (EDWARDS, E2M80 und LEYBOLD, Trivac D65B, 65 m³/h; letztere kann bei Bedarf bei hohen Druckdifferenzen von über 6 mbar zwischen beiden Pumpstufen zugeschaltet werden) über ein Schmetterlingsventil in der ersten Pumpstufe eingestellt und mit Baratron (MKS, Druckbereich 10 mbar, Messgenauigkeit 0.12 %) überwacht. Über den Bereich des Eingangstrichters und des Tunnels wird eine RF-Spannung mit einer Frequenz von 850 kHz und einer Amplitude von 300 bis 600 V_{pp} angelegt. Eine weitere, getrennt gesteuerte RF-Spannung ist an den Ausgangstrichter angeschlossen (500 kHz). In den Iontentrichtern ist sie von Elektrode zu Elektrode um 180° phasenversetzt und dient zur Fokussierung der Ionen. Um die Ionen im Tunnelbereich auf Achse zu zwingen und somit diffusionsbedingte Ionenverluste während der Speicherung vorzubeugen, alterniert das RF-Potential nicht zwischen benachbarten Elektroden, sondern zwischen benachbarten Segmenten.

Mittels einer Widerstandskette wird ein DC-Gradient entlang des Analysators aufgebaut. Im Bereich zwischen Repeller und der ersten Elektrode des TIMS-Tunnels liegen 100 kΩ-Widerstände mit einer Toleranz von 1 %. Beginnend ab der zweiten Tunnelelektrode (T2) steigen die Widerstände von 0 auf 33 kΩ (Toleranz 1 %) und bleiben dann konstant bis zum Tunnelende bei 33 kΩ. Dies führt zu dem zuvor in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Potentialgradienten, entlang dem sich die Ionen aufreihen. Die zu einem definierten Zeitpunkt stattfindende Erhöhung der Spannung am Tunneleingang

(T2) verursacht die Elution der Ionen, beginnend mit denjenigen mit dem größten Stoßquerschnitt. Das zeitliche Profil des Potentialanstiegs an T2 wird durch einen Rampengenerator (KEYSIGHT TECHNOLOGIES, Waveform Generator, Serie 33500 B) eingestellt. Somit lässt sich die Dauer der Rampe sowie ihre Steigung genau definieren. Der Generator gibt eine Spannung zwischen -5 und +5 V aus. Durch eine zweistufige Verstärkung mit den Faktoren 2.8 und 5 in der Powersupply kann eine Ausgangsspannung zwischen 0 und 138.6 V erreicht werden. Alle notwendigen Powersupplies für die DC- und RF-Spannungen wurden von Klaus Stree im Institut gebaut. Die zeitliche Abstimmung zwischen dem Repeller und dem Beginn der Rampe, sowie die Frequenz der Scans wird über einen Delaygenerator (SRS, DG535) realisiert. Typischerweise wurde bei diesen Experimenten für die Dauer der Ionenakkumulation und -speicherung ein Zeitraum von 10 ms gewählt und für die Rampe eine Dauer zwischen 40 ms bis hin zu 800 ms.

Mit dem Ziel einer noch höheren Auflösung und einer in Zukunft möglichen Zwischenspeicherung der Ionen im TIMS-Tunnel wurde im Rahmen dieser Arbeit eine zweite Version entwickelt und getestet. Der längere Analysator ist im Ergebnisteil Kapitel 5.4.5 dieser Arbeit genauer beschrieben und in Abbildung 99 dargestellt.

3.4 Führungsquadrupol und Umlenker

Im Anschluss an den Ausgangstrichter der Driftzelle und auch nach dem zweiten Funnel des TIMS befinden sich Quadrupole zur Führung der Ionen in Richtung eines 90°-Umlenkens. An diesem werden die Analyten in Richtung Quadrupol-Massenspektrometer gelenkt, wohingegen der verbliebene Neutralgasstrom nicht sensitiv auf die elektrischen Felder reagiert. Der Umlenker besteht aus einem senkrecht stehenden Quadrupol, dessen Innenflächen hyperbolisch geformt sind. Typische Spannungen sind etwa ± 100 V und $\pm(60 - 90)$ V für die jeweils gegenüberliegenden Stäbe. Benachbarte Stäbe besitzen eine entgegengesetzte Polarität. Der Druck beträgt in dieser Pumpstufe 10^{-6} mbar, ausgepumpt wird der Bereich von einer Diffusionspumpe (DIP 3000, LEYBOLD, 3000 L/s + Trivac S65B).

3.5 Linearer Quadrupol-Massenanalysator

Nach dem Umlenker gelangen die Ionen in das erste der beiden Quadrupol-Massenfilter (EXTREL, 150 QC, Frequenz 0.88 MHz). Hier können die Analyt-Ionen nach Masse-zu-Ladung (m/z)-Verhältnis getrennt werden. Dabei kann eine Auflösung von etwa 200 erreicht werden. Die beiden in der IMS-PES/PDS-Apparatur verbauten Quadrupole können Massen bis maximal 4000 u/C trennen [83] und setzen sich, wie in Abbildung 18 skizziert, aus vier quadratisch angeordneten Stabelektroden zusammen. An ihnen liegt eine Wechselspannung V mit einer Frequenz ω und eine Gleichspannung U an. Die jeweils gegenüberliegenden Elektroden besitzen das gleiche Potential, benachbarte ein entgegengesetztes Potential. Für das Gesamtpotential Φ_0 gilt: $\Phi_0 = U + V \cos(\omega t)$. Daraus lässt sich unter Berücksichtigung der Kraft des elektrischen Feldes und der Beschleunigung der Ionen die

folgenden Bewegungsgleichungen (Paul-Gleichungen) ableiten:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2}(U + V \cos \omega t)x = 0 \quad (29)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{e}{mr_0^2}(U + V \cos \omega t)y = 0 \quad (30)$$

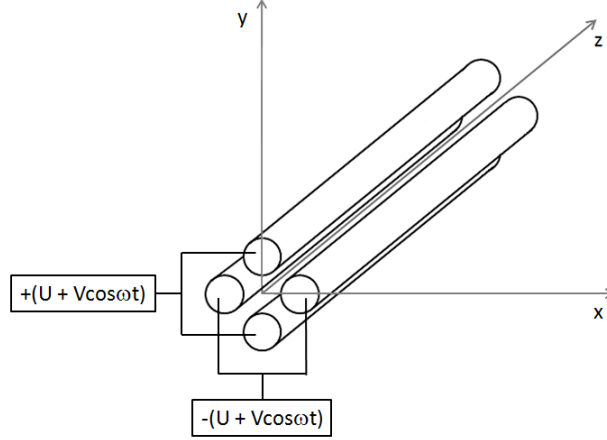


Abbildung 18: Schema linearer Quadrupol, gezeichnet nach [120].

Mit der Substitution $\tau = \frac{\omega t}{2}$, $a_x = -a_y = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2}$ und $q_x = -q_y = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2}$ werden die Mathieu-Gleichungen erhalten [120]:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cos 2\tau)x = 0 \quad (31)$$

$$\frac{d^2y}{d\tau^2} - (a_y + 2q_y \cos 2\tau)y = 0 \quad (32)$$

Die Lösung dieser Gleichungen liefert nur für bestimmte Werte von a und q (und damit U und V) stabile Trajektorien. Somit beschreibt ein Ion mit einem bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis bei gegebenem U und V eine stabile Trajektorie durch die Stäbe hindurch, wohingegen Ionen mit anderen m/z -Werten gegen die Stäbe prallen, sich entladen und den Quadrupol nicht passieren können [121]. Im Fall der stabilen Trajektorie, bewegen sich die Teilchen in x - und y -Richtung mit einer limitierten Amplitude entlang der z -Richtung durch das Quadrupol. Bei instabilen Trajektorien steigt die Amplitude exponentiell in x - und/oder in y -Richtung und die Analyten prallen an die Stäbe. Ob ein Teilchen eine stabile Bahn beschreibt, ist unabhängig von der Anfangsgeschwindigkeit der Ionen und abhängig von den Parametern a und q . In einem aq -Stabilitätsdiagramm werden stabile und instabile Bereiche graphisch dargestellt (Abbildung 19 a)). Nur in den Bereichen, in welchen die x - und die y -Region stabil sind, kann ein Ion den Quadrupol passieren. Sie sind mit I-IV gekennzeichnet. Die Stabilitätsregion I im Bereich $0 < a, q < 1$ ist in Abbildung 19 b) nochmal vergrößert dargestellt.

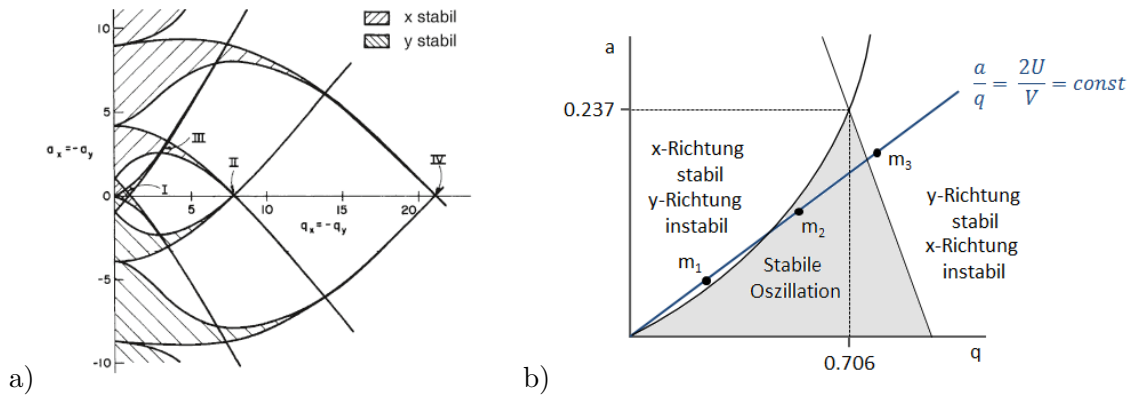


Abbildung 19: Stabilitätsdiagramm und die Vergrößerung der Stabilitätsregion I, angelehnt an [121]

a) Das Stabilitätsdiagramm eines Quadrupols. Entnommen mit Genehmigung aus Literatur [122]. Copyright 2005, John Wiley and Sons. In b) ist die Vergrößerung der Stabilitätsregion I abgebildet.

Da sich im Quotienten $\frac{a}{q}$ die Massen herauskürzen und dieser $\frac{2U}{V}$ entspricht, liegen alle Massen auf dieser Geraden, jedoch befinden sich nicht alle Massen innerhalb des Bereichs mit stabilen Oszillationen. In der Spitze des hellgrauen Bereichs bei den Werten $a = 0.237$ und $q = 0.706$ wird die größte Auflösung erreicht (Abbildung 19b)). Erfolgt eine Veränderung von U und V synchron, das heißt bei konstantem $\frac{a}{q}$, so sind jeweils unterschiedliche Massenbereiche stabil. Ein Quadrupol-Massenspektrometer scannt die Spannungen bei gleichzeitiger Detektion des Ionensignals. Bei Radiofrequenz-Quadrupolen, welche der Ionenführung dienen, bleibt $U = 0$ und der transmittierte $\frac{m}{z}$ -Bereich ist sehr groß.

3.6 Photoelektronenspektrometer

Die massen- und mobilitätsselektierten Ionen können unter Bestrahlung von Laserlicht Elektronen emittieren, deren Energie bei der Photoelektronenspektroskopie gemessen wird. Dazu wird ein Flugzeitelektronenspektrometer verwendet, das auf dem Prinzip der „magnetischen Flasche“ von Kruit und Read basiert [123]. Wie in Abbildung 20 a) schematisch gezeigt, passieren Elektronen in einem inhomogenen Magnetfeld eine definierte Flugstrecke zwischen der Abzugsregion, in der sie von den Anionen abgelöst werden, bis hin zu einem Detektor. Das Ablösen der Elektronen geschieht in einer Region, in welcher die magnetische Feldstärke so hoch ist, dass die Elektronen, welche kugelförmig aus dem Analyten emittiert werden, in die Richtung des Magnetfeldes geführt werden. Ihre Trajektorien auf dem Weg zum Detektor beschreiben aufgrund der Lorentzkraft $\vec{F}_L = e\vec{v} \times \vec{B}$ Spiralbahnen um die Magnetfeldlinien. Innerhalb der Flugstrecke nimmt die Feldstärke des Magnetfeldes ab und es wird uniform. Es findet eine Entspiralisierung der Trajektorien und somit eine Parallelisierung zu den Magnetfeldlinien statt, denn im schwächeren Magnetfeld nimmt die Geschwindigkeitskomponente parallel zum Magnetfeld zu. Da die Gesamtgeschwindigkeit konstant bleibt und die Impulserhaltung gilt, sinkt die senkrechte Geschwindigkeitskomponente. Durch das Parallelisieren und Entspiralisieren nimmt die zeitliche Unschärfe bei der Detektion der Elektronenflugzeiten zu. Ein weiterer limitierender Faktor ist die Dopplerverbreiterung aufgrund der Geschwindigkeit der

Analyt-Ionen [124]. Insgesamt wird mit dem hier verwendeten Aufbau bei einer kinetischen Energie der Photoelektronen von 1 eV typischerweise eine Auflösung ($\frac{\Delta E_{Kin}}{E_{Kin}}$) von 3 % erreicht [102].

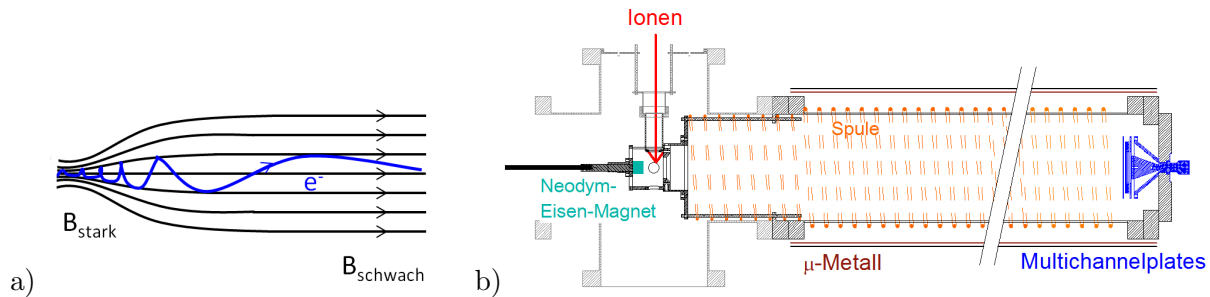


Abbildung 20: Schema der magnetischen Flasche und Aufbau des Flugzeit-Photoelektronenspektrometers

a) zeigt die Flugbahnen der Elektronen innerhalb des inhomogenen Magnetfeldes der „magnetischen Flasche“. In b) ist der apparative Aufbau des Photoelektronenspektrometers an der IMS-PES/PDS-Apparatur abgebildet. Ein Neodym-Eisen-Bor-Magnet lenkt die in alle Raumrichtungen emittierten Elektronen in Richtung des Flugrohres. Dieses ist mit einer Spule umwickelt, die ein schwaches Magnetfeld erzeugt, welches durch μ -Metall von äußeren Feldern abgeschirmt wird. Als Detektoren werden Multichannelplates verwendet.

Die Länge des hier verwendeten Flugrohres beträgt 120 cm. Vier Neodym-Eisen-Bor-Permanentmagnete (IBS MAGNET, NE105) erzeugen das starke Magnetfeld in der Abzugsregion; das schwache Feld in der Flugstrecke kommt durch eine Spule um das Flugrohr zustande (Abbildung 19 b)). Um das Flugrohr gegen Magnetfelder von außen abzuschirmen, ist es von zwei 1 mm dicken μ -Metall-Schichten ummantelt und Helmholtz-Spulen schirmen die Abzugsregion ab. Die Elektronen werden am Ende des Flugrohres durch zwei Multikanalplatten detektiert. Die Signalverstärkung erfolgt durch einen TA 1800 Vorverstärker (FAST COMTEC). Mit einem hochauflösenden Zwei-Kanal-Zähler (P7888-2, FAST COMTEC) werden die Daten digital mit einer Auflösung von 2 ns ausgelesen [102]. Durch ein Linsensystem ionenstrahlaufrwärts kann die Ionenwolke in der Abzugs-(Detachment)region fokussiert werden, um einen möglichst großen Überlappungsgrad zwischen Ionen und Laserstrahl zu erreichen. Eine Turbomolekularpumpe (LEYBOLD, TD700 RS485) pumpt die Abzugsregion bis zu einem Druck von 10^{-7} mbar im experimentellen Betrieb aus. Als Detachmentlaser wird zum einen ein mit 30 Hz gepulster Nd:YAG-Laser von SPECTRA-PHYSICS (LAB150-30) mit den Wellenlängen 532 nm (2.33 eV), 355 nm (3.49 eV), 266 nm (4.66 eV) und 213 nm (5.82 eV) verwendet und zum anderen ein bei einer Repetitionsrate von 20 Hz durchstimmbares Nd:YAG-OPO-System im Bereich von 415 - 600 nm (2.99 - 2.07 eV) von CONTINUUM. Da nur jeder zweite Laserschuss auf Ionen trifft, wird abwechselnd ein Spektrum mit Photoelektronen des Analyten und ein Photoelektronenspektrum des Untergrundes aufgezeichnet, siehe Kapitel 4.2.1. Das Photoelektronensignal des Untergrundes wird von dem des Spektrums des Analyten subtrahiert.

3.7 Detektion der Ionen und Photoelektronen

Mittels einer Konversionsdynode und einem Channeltron werden die Ionen nach dem zweiten Quadrupol-Massenfilter detektiert. Anionen werden von der Konversionsdynode, welche im Be-

reich von 5 - 7 kV betrieben wird, angezogen und schlagen kationische Sekundärteilchen heraus. Bei Kationen kann der Nachweis durch eine negative Spannung an der Konversionsdynode verstärkt werden. Diese lösen, wie in Abbildung 21 gezeigt, im Channeltron eine Elektronenkaskade aus.

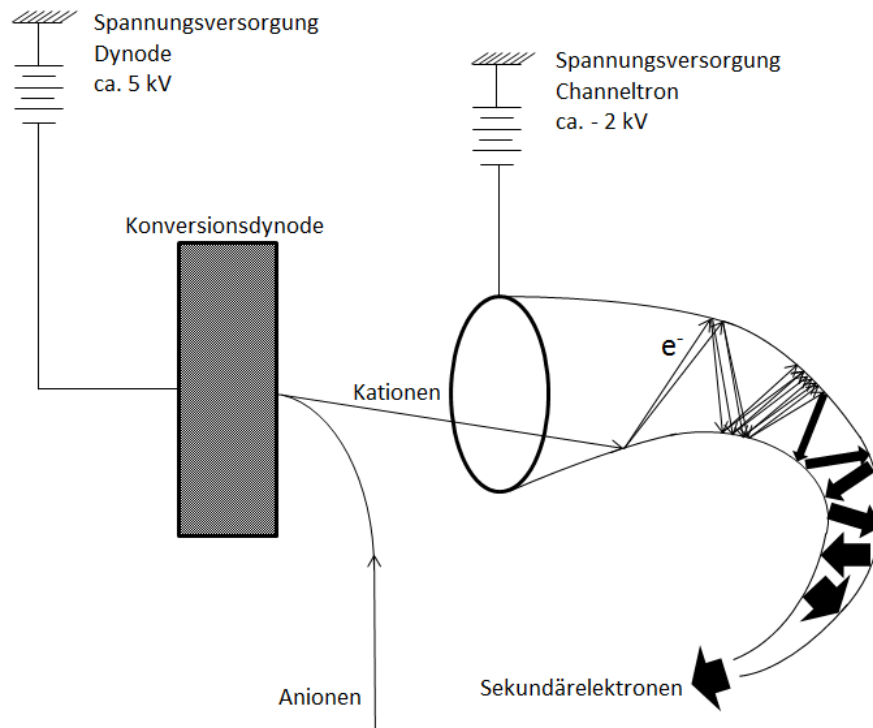


Abbildung 21: Konversionsdynode mit Channeltron [64]

Die Oberfläche des Channeltrons besteht aus 3 Komponenten. Die oberste Schicht besteht aus einer emittierenden Siliziumoxidschicht, darunter folgt eine leitende Bleioxidschicht, welche auf einem bleidotierten Glassubstrat aufliegt [120, 125]. Durch den hornartigen Aufbau wird eine Signalverstärkung um einen Faktor von bis zu 10^8 erreicht. An der IMS-PES/PDS-Apparatur wird dieses Signal entweder ohne weitere Verstärkung an einem Oszilloskop (TDS 2014, Tektronix) oder mit einem Vorverstärker (TA 1800, FAST COMTEC mit Verstärkung um Faktor 10) über einem Zwei-Kanal-Zähler (P7888-2, FAST COMTEC) ausgelesen.

Für die Detektion der Photoelektronen ist eine höhere zeitliche Auflösung erforderlich, als es mit einem Channeltron mit einer zu großen Öffnung der Fall wäre. Dies wird durch zwei gestapelte Mikrokanalplatten (*engl.* = *micro-channel plates* = MCP) mit einem Gesamtdurchmesser von 50 mm erfüllt [68]. Ausgelesen werden die MCPs ebenfalls mit dem Zwei-Kanal-Zähler mit einer Auflösung von 2 ns. Eine Mikrokanalplatte besteht aus einem Feld an schräg angeordneten Elektronenvervielfacherkanälen. Durch die Stapelung zweier Platten kann eine Signalverstärkung mit einem Faktor $10^6 - 10^7$ erreicht werden [120].

3.8 Lasersysteme

An der Apparatur kommen zwei Lasersysteme zum Einsatz. Das erste Lasersystem ist ein Nd:YAG von SPECTRA-PHYSICS (Quanta Ray®, LAB150-30) mit einer Repetitionsrate von 30 Hz und einer Pulsdauer von 8 - 10 ns. Die Laserleistung bei 1064 nm beträgt etwa 17 W, nach Frequenzverdopplung an einem Second Harmonic Generator Typ II (SHG) bei 532 nm etwa 4 W und nach dem Third Harmonic Generator (THG) bei 355 nm 1 W. Statt dem THG kann über eine bewegliche Plattform zur Generierung der Wellenlänge 266 nm ein Fourth Harmonic Generator (FHG) platziert werden (0.3 W). Außerhalb des Lasergehäuses kann ein weiterer β -Bariumborat-Kristall (BBO) montiert werden, um durch das Mischen der vierten Harmonischen mit der Fundamentalen die fünfte Harmonische bei 213 nm mit einer Laserleistung von 17 mW zu erhalten. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein neuer Kristall beschafft. Der alte Kristall erreichte einen Output von maximal 12 mW, der neue hingegen bis zu 17 mW. An einem Pellin-Broca-Prisma werden die Wellenlängen voneinander separiert und nach einem weiteren Prisma durch eine Apertur auf einen definierten Durchmesser von 5 mm begrenzt. Die Eintrittsfenster in Richtung der Detachmentregion des Photoelektronenspektrometers bestehen aus MgF_2 .

Im zweiten Lasersystem wird ein optisch parametrischer Oszillator (OPO, CONTINUUM Panther™) mit der dritten Harmonischen (355 nm) des Nd:YAG-Lasers (CONTINUUM Powerlight 8030, Precision II Serie) bei 20 Hz gepumpt. Zu Beginn dieser Arbeit wurde der Pumplaser noch mit einer Repetitionsrate von 30 Hz betrieben, dabei erwies sich der Laser jedoch als zu instabil. Die Pulsbreite sollte laut Hersteller 3 - 7 ns betragen. Die Messung der Pulsbreite mit einer schnellen Photodiode ergab jedoch eine Pulsbreite von 8 - 10 ns. Der OPO besteht aus einem nichtlinearen β -Bariumborat-Kristall Typ II. Dieser konvertiert, mittels einer Drei-Wellen-Wechselwirkung unter Einhaltung des Energieerhaltungssatzes $E_p = E_s + E_i$, ein 355 nm Pumpphoton in ein Signal-Photon und ein Idler-Photon mit niedrigerer Photonenenergie, auch Komplementärwelle genannt. Für einen genaueren Einblick in die Prozesse der nichtlinearen Optik wird auf Lehrbücher verwiesen [126, 127]. In Abbildung 22 ist der Strahlengang zur Erzeugung der Signal- und Idler-Strahlung skizziert. Zunächst wird der OPO-Pumpstrahl mit der Wellenlänge 355 nm über dichroitische Spiegel, an welchen die Wellenlängen 1064 nm und 532 nm abgetrennt werden, durch einen Abschwächer gelenkt, an welchem die Pumplaserleistung einstellt werden kann, ohne dabei den Pumplaser zu beeinflussen. Mittels einer Teleskopeinrichtung wird der Strahl in Richtung OPO fokussiert. Nicht in Signal oder Idler konvertierte Pumpstrahlung wird an einem für 355 nm nicht transmittierenden Spiegel (Position 8 in Abbildung 22) reflektiert, von Spiegel 7 transmittiert und von Spiegel 5 erneut in den OPO-Kristall reflektiert. Dies erhöht die Konversionseffizienz. Je nach Winkel zwischen der optischen Achse des BBO Typ II und dem Pumpstrahl kann nach der Doppelbrechung im Kristall eine Signal-Wellenlänge zwischen 400 - 700 nm erzeugt werden. Die Einstellung des Winkels erfolgt über einen Steppermotor. Im Rahmen der Experimente der hier vorliegenden Arbeit wurde ein Wellenlängenbereich zwischen 415 - 600 nm genutzt, da bei größeren oder kleineren Wellenlängen die Laserleistung zu gering ist. Durch die, je nach Wellenlänge, unterschiedlichen Winkel entsteht ein

Strahlversatz, welcher weitestgehend durch einen weiteren Kristall nach dem OPO (Kompensator-kristall) kompensiert wird. An Spiegel 9 und dem Auskoppelspiegel wird die Signal-Strahlung von der Idler-Strahlung abgetrennt. Über den ersten Spiegel nach der OPO-Einheit nach dem Signal-Ausgang wird der von dem Kompensator-kristall nicht ausgeglichene wellenlängenabhängige Strahlversatz korrigiert.

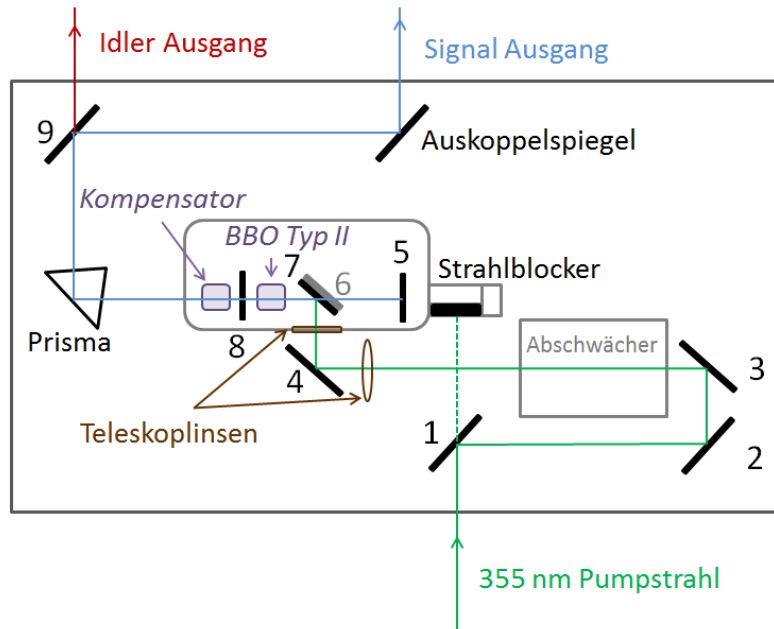


Abbildung 22: Schema des hier verwendeten CONTINUUM Panther™ OPO-Lasers

Nummer	Beschreibung des optischen Elements
1 - 5	Dichroitische Spiegel (maximale Reflektion für 355 nm)
6	IR-Filter
7	Dichroitischer Spiegel, reflektiert 355 nm (HR 45°)
8	Dichroitischer Spiegel - transparent für Signal und Idler, reflektiert 355 nm
9	Spiegel, durchlässig für Idler, reflektiert Signal

Dieser Spiegel ist mit zwei Picomotoren ausgestattet und kann automatisiert über eine von Holger Halberstadt in der Abteilung geschriebenen LabView-Software betrieben werden. Eine Zylinderlinse gleicht die horizontale Strahldivergenz aus und fokussiert den Laserstrahl in Richtung Ionenstrahl. Die Leistung des Pumplasers liegt bei 1064 nm bei 17.5 W und bei 355 nm maximal bei 4.5 bis 5.1 W. Allerdings wird die Leistung durch einen Strahlabschwächer auf maximal 3.5 W reduziert, um bereits bestehende Schäden am OPO-Kristall nicht zu verstärken. Mit den aktuellen Optiken wird nach dem Teleskopaufbau noch eine Leistung des Pumpstrahls von 2.5 W gemessen. Aufgrund von Schäden wird der Strahl durch die Optiken um etwa 1 W abgeschwächt. Die Kurve mit dem aktuellen wellenlängenabhängigen Output des OPO ist in Abbildung 23 b) neben der im Benutzerhandbuch

von CONTINUUM dargestellten Sollkurve (Abbildung 23 a)) gezeigt.

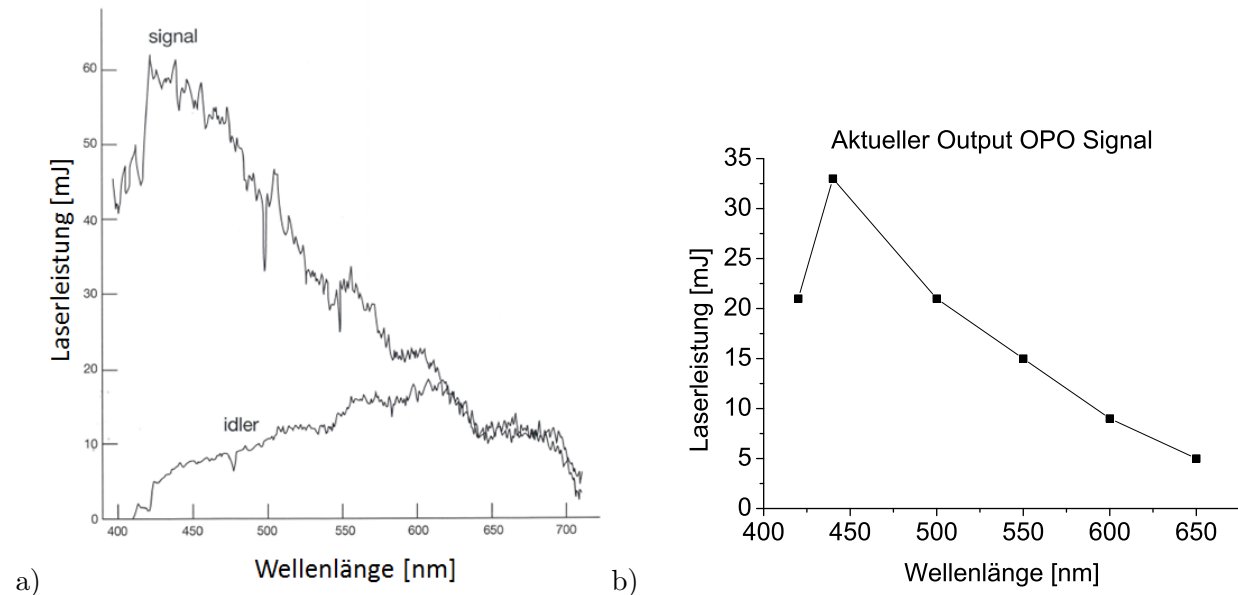


Abbildung 23: Verlauf der CONTINUUM OPO-Laserleistung für Signal und Idler in Abhängigkeit der Wellenlänge

a) Leistung laut Spezifikation, abgeändert nach Literatur [128] und b) aktuell verminderte Leistung durch altersbedingte Verschleißschäden an den Optiken.

3.9 Zeitliche Steuerung des Experiments

Die ESI-Ionenquelle erzeugt ein kontinuierliches Signal, jedoch werden für die Bestimmung von Ionenmobilitäten sowie der Aufnahme von Photoelektronen- oder Photodissoziationspektren gepulste Ionenpakete benötigt. Es ist für die Photoelektronenspektroskopie notwendig, das Ionensignal und den Laserpuls zu synchronisieren. Deshalb wird der Startzeitpunkt der Ionen zu Beginn der Driftzelle, welcher über ein gepulst betriebenes Nickelnetz „*Ion Gate*“ gesteuert wird, und auch der Zeitpunkt, zu dem der *Q-Switch* des Lasers öffnet, vom Zeitgeber gesteuert. Dieser Zeitgeber arbeitet mit der selben Repetitionsrate wie der Laser. Im Fall des CONTINUUM-OPO-Systems sind das 20 Hz. Bei der Photoelektronenspektroskopie mit Wellenlängen unter 400 nm entsteht zusätzlich ein Untergrundsignal im Spektrum, welches nicht von den Photoelektronen der Analyten stammt. Aus diesem Grund wird abwechselnd ein Spektrum aufgenommen, bei dem der Laser auf Ionen trifft und ein Spektrum ohne Ionen (es entsteht ein Spektrum ausschließlich aus Untergrundsignal). Realisiert wird dies, indem die Repetitionsrate des Lasers doppelt so hoch wie die des *Ion Gates* ist. Somit trifft nur jeder zweite Laserpuls auf Ionen. Die zeitliche Steuerung des Experiments geschieht über Zeitgeber, auch Delaygeneratoren genannt (SRS DG535). Die Einstellung an dem Zeitgeber für die Messung von PES mit dem CONTINUUM-OPO-Lasersystem sind in Abbildung 24 in einem Triggerschema zusammengefasst. Die Ionen werden zu dem Zeitpunkt t_0 (Kanal A am Zeitgeber) in die Driftzelle injiziert. Hierzu wird das Potential des *Ion Gates* für 50 μs (Kanal B= $t_0 + 50 \mu\text{s}$)

von 160 V auf 60 V erniedrigt. Gesteuert wird dies, indem der Puls AB mit der Repetitionsrate 20 Hz vom Zeitgeber erst an einen Analogschalter (im Triggerschema grau hinterlegt) geleitet wird, der als Eins-zu-eins-Frequenzteiler fungiert.

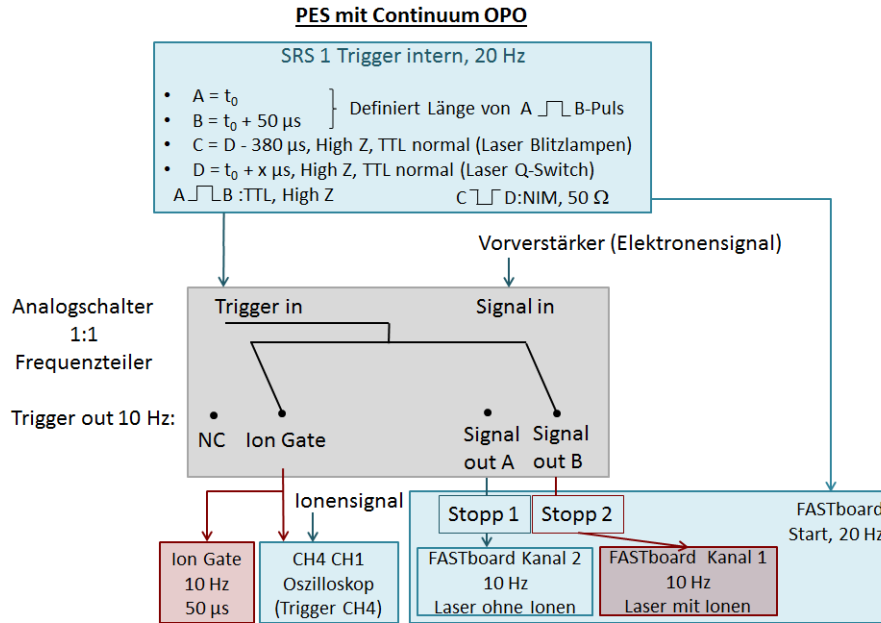


Abbildung 24: Triggerschema Photoelektronenspektroskopie mit OPO

Für Details wird auf den Haupttext in diesem Kapitel verwiesen.

Der Frequenzteiler gibt dann jeden zweiten Puls mit 10 Hz an das *Ion Gate* weiter. Der Laser wird extern über die Kanäle C und D am Zeitgeber gesteuert. Hierbei ist Kanal D in Abhängigkeit von t_0 gesetzt ($D = t_0 - x$), wodurch die Synchronisation zwischen Ionen- und Lasersignal entsteht. Dieser Kanal steuert den *Q-Switch* des Lasers und somit den Startzeitpunkt des Lasers. Das x steht hierbei für die Ankunftszeit der Ionen am Detektor. Empirisch wurde ermittelt, dass die Ionen $55 \mu\text{s}$ Flugzeit zwischen der Detachmentregion und dem Detektor benötigen. Im Messbetrieb wird der Laser deshalb auf $x - 55 \mu\text{s}$ eingestellt. Die Blitzlampen zünden bevor der *Q-Switch* öffnet. Dadurch wird im Lasermedium die Besetzungsinversion aufgebaut. Bei dem CONTINUUM-OPO-Lasersystem beträgt der optimale zeitliche Versatz zwischen dem *Q-Switch* und dem Zünden der Blitzlampen $380 \mu\text{s}$. Diese Verzögerung wird über den Kanal C am Zeitgeber gesteuert ($C = D - 380 \mu\text{s}$).

An dem Frequenzteiler erfolgt ebenfalls die zeitliche Steuerung des Startzeitpunkts des Zwei-Kanal-Zählers zur Aufsummierung der beiden Photoelektronenspektren. Dieser ist an den Startpunkt des Lasers gekoppelt und wird ebenfalls über den Kanal D ausgegeben. Dadurch beginnt die Aufzeichnung eines PES in dem Moment, in welchem der Laser pulst. Das Signal zum Stoppen eines Spektrums erhält der Zwei-Kanal-Zähler für jeden Kanal frequenzhalbiert mit 10 Hz vom Frequenzteiler. So wird das Photoelektronensignal abwechselnd in beiden Kanälen aufgezeichnet. Auf einem Kanal wird nur das Untergrundsignal an Photoelektronen erfasst und auf dem zweiten Kanal das

Photoelektronensignal, bei dem der Laser die Ionen trifft. Der Untergrund wird bei der Auswertung der Spektren anschließend subtrahiert. Es bleiben diejenigen Photoelektronen, die vom Analyten stammen, übrig.

Das analoge Triggerschema für den SPECTRA-PHYSICS Laser befindet sich im Anhang. Der größte Unterschied ist, neben der Frequenz, mit der die beiden Laser betrieben werden, die Verzögerung zwischen Blitzlampen und *Q-Switch*.

3.10 Hochauflösende Massenspektrometrie - Orbitrap

Für die Messung von hochaufgelösten Massenspektren wurde zusätzlich ein LTQ Orbitrap XLTM der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC verwendet. Der Orbitrap-Massenanalysator wurde von A. Makarov entwickelt und im Jahr 1999 der Öffentlichkeit präsentiert [129, 130]. Als Grundlage dient das Prinzip der Kingdon-Falle [120, 130]. Hierbei umgibt eine zylindrische Elektrode einen elektrisch geladenen Draht.

Über Elektrospray-Ionisation in die Gasphase transferierte Analyt-Ionen gelangen mit Hilfe von Multipolen in die lineare Quadrupolionenfalle (*engl.* = *Linear Trap Quadrupol*, LTQ), welche mit $3 \cdot 10^{-3}$ Torr Helium gefüllt ist. Dort sind *Collision Induced Dissociation* Experimente (CID) möglich. Die Quadrupolionenfalle besteht hier aus hyperbolisch geformten Stäben und die Fallengeometrie ist gestreckt. Gespeicherte Analyten können senkrecht in 2 Richtungen aus der Falle hin zu 2 Detektoren (Konversionsdynode und Elektronenmultiplier) ausgestoßen werden. Die Schlitze, durch welche die Ionen gepulst werden, verursachen Feldinhomogenitäten, die durch einen größeren Abstand zwischen Stab und Fallenachse minimiert werden [120].

Werden die Ionen nicht in der LTQ, sondern in der Orbitrap analysiert, findet zunächst eine Speicherung in einem gekrümmten, mit Stickstoff gefüllten RF-Quadrupol, genannt C-Trap, statt. Anschließend werden die Ionen als Ionenpaket in die Orbitrap gepulst. Der Orbitrap-Analysator setzt sich aus einer spindelförmigen inneren Elektrode, siehe Abbildung 25 und einer in zwei Hälften geteilten äußeren Elektrode, deren Durchmesser in der Mitte größer ist als an den Enden, zusammen. Die Analyten werden mit einem Hochspannungspuls mit der Dauer von mehreren hundert Nanosekunden aus der C-Trap in die Orbitrap zwischen die innere und äußere Elektrode tangential injiziert. Zeitgleich wird das Potential zwischen den Elektroden erhöht (*electrodynamic squeezing*) und die Ionen werden durch das radiale elektrische Feld eingefangen. Durch das elektrische Feld wirkt eine Kraft in Richtung der Zentralelektrode auf die Analyten, deren tangentiale Geschwindigkeit eine entgegen gerichtete Zentrifugalkraft bewirkt. Sie beginnen um die innere Elektrode in Kreisbahnen von einem Ende der Falle zum anderen zu oszillieren, wobei sie aufgrund der konischen Form der Falle in Richtung Mitte der Achse gezwungen werden. Bei dieser axialen Oszillation erzeugen sie in den beiden äußeren Elektrodenhälften einen zeitabhängigen Bildstrom [120, 129]. Schematisch dargestellt wird dies in Abbildung 25.

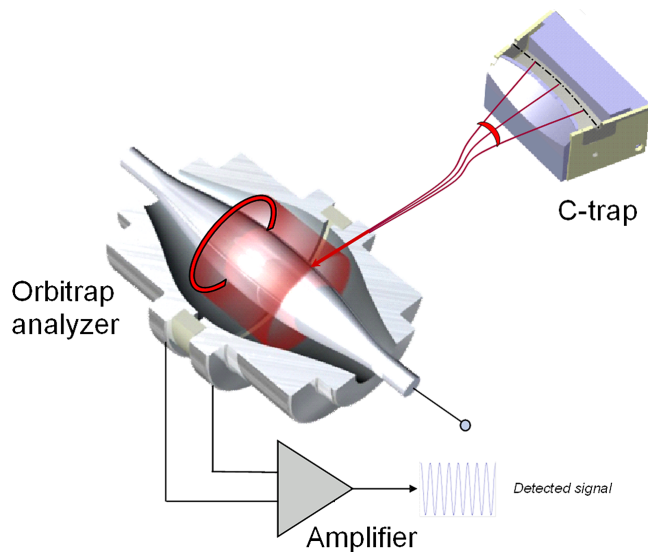


Abbildung 25: Schema der C-Trap und Orbitrap

In der schematischen Darstellung der Ionendetektion in einem Orbitrap-Analysator sind die Ionentrajektorien in rot eingezeichnet. Nachgedruckt mit Genehmigung von R. A. Zubarev, A. Makarov, *Anal. Chem.* **2013**, 85, 5288-5296. Copyright 2013 *American Chemical Society*. Entnommen aus [129].

Die Frequenz dieser axialen Oszillation ω_z ist, wie in Gleichung (33) gezeigt, abhängig vom Masse-zu-Ladung-Verhältnis (m/z) der Ionen und der Feldkrümmung k [120, 130]:

$$\omega_z = \sqrt{\frac{kz}{m}} \quad (33)$$

Die Oszillationsfrequenz wird durch eine schnelle Fourier Transformation des zeitabhängigen Bildstroms errechnet. Die Auflösung ergibt sich aus der Gleichung:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2\omega_z} \sqrt{\frac{kz}{m}} \quad (34)$$

Das LTQ Orbitrap XL Massenspektrometer erreicht eine Auflösung von maximal 100000, mit anderen Varianten, wie beispielsweise dem High Field Orbitrap Massenanalysator, können Auflösungen von über 600000 erreicht werden [131].

4 Durchführung

4.1 Messung der Ionenmobilität und Bestimmung eines Stoßquerschnitts

4.1.1 In der Driftzelle

In einer Driftzelle wird die Ionenmobilität eines Analyten anhand einer „*first principle*“-Messung, bei welcher keine Kalibration notwendig ist, direkt über die Aufnahme von Ankunftszeitverteilungen ermittelt. Hierzu werden deren Maxima bei konstantem Stoßgasdruck, aber unterschiedlichen Driftzellspannungen bestimmt. Besteht die Driftzelle aus vier Elementen mit je 20 cm, dann wird die Spannung zwischen 600 V und 940 V variiert. Obwohl bei höheren Spannungen eine höhere Auflösung erreicht werden kann, ist die Spannung nach oben limitiert, da sonst aufgrund der geringen Spannungsdurchschlagsfestigkeit von Helium Spannungsüberschläge in der Driftzelle auftreten würden. In Abbildung 26 a) ist anhand von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ ein Ensemble an Ankunftszeitverteilungen dargestellt. Bei jeder Bestimmung einer Mobilität werden 8 bis 10 Ankunftszeitverteilungen aufgenommen. Anschließend werden die Maxima gegen das Verhältnis $\frac{r}{U}$ aufgetragen. Um einen Stoßquerschnitt zu ermitteln, wurden an mindestens 3 unterschiedlichen Tagen bei unterschiedlichen Driftzelldrücken zwischen 2.3 mbar und 2.6 mbar mindestens insgesamt 10 Stoßquerschnitte bestimmt und deren Mittelwert gebildet.

Mögliche systematische Fehler werden von den Messungen der Driftzellparameter verursacht. Vor allem die Kalibration der Drucksensoren und der Thermometer fallen hier ins Gewicht, aber auch Wasser im Stoßgas muss ausgeschlossen werden. Um dort einen Trend oder Probleme mit den Sensoren auszuschließen, werden, zusätzlich zu den Analyten mit unbekanntem Stoßquerschnitt, Testmoleküle mit bekanntem Stoßquerschnitt gemessen. Dies geschieht regelmäßig und bei langen Messserien mit vielen Stoßquerschnittsbestimmungen alle 3 Tage. Verwendet werden hierzu anionische CsI-Cluster (meist $[\text{CsI}_2]^-$), deren Stoßquerschnitte bekannt sind [132]. Bei Kationen wird Bradykinin verwendet. Die Bradykinin-Stoßquerschnitte werden mit den Literaturwerten von der Gruppe von Michael Bowers verglichen [133]. Die CsI-Cluster-Werte mit denen, die seit 2012 an dieser Apparatur gemessen werden. Alle $[\text{CsI}_2]^-$ -Stoßquerschnitte seit 2012 werden in einer Übersichtstabelle erfasst und mithilfe einer Zielwertkarte zur besseren Erkennung von Ausreißern graphisch dargestellt. Sollten die $[\text{CsI}_2]^-$ -Stoßquerschnitte um mehr als die zweifache Standardabweichung abweichen, werden die Messungen von diesem Tag nicht verwendet. Alternativ zu CsI-Clustern kann auch Leucin-Enkephalin verwendet werden [134].

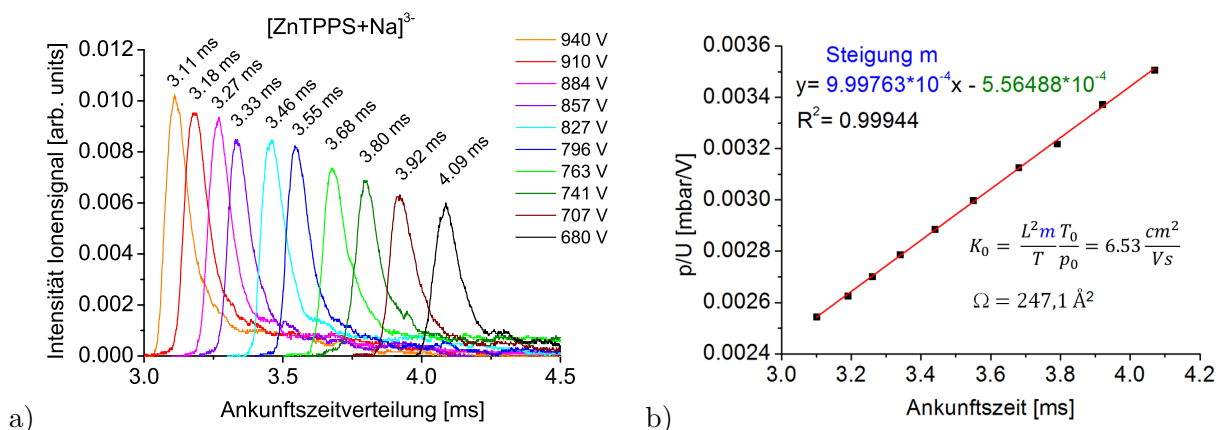


Abbildung 26: Prinzip IMS am Beispiel von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$

Die Ionenmobilität eines Analyten wird bestimmt, indem bei etwa 10 verschiedenen Driftzellspannungen U eine Ankunftszeitverteilung aufgenommen wird. Exemplarisch ist das in Abbildung 26 a) für $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ in Helium dargestellt. Durch die Auftragung des Verhältnisses von Druck zu Driftzellspannung $\frac{p}{U}$ gegen die Ankunftszeit t_d , wird eine Gerade mit der Steigung m und dem y-Achsenabschnitt b erhalten. Der Achsenabschnitt entspricht der Flugzeit der Ionen, die diese vom Ausgang der Driftzelle bis zum Detektor benötigen. In diesem Beispiel sind es 0,557 ms. Aus der Geraden wird über die Gleichung (6) die Mobilität in den Stoßquerschnitt umgerechnet.

Die Bestimmung der Stoßquerschnitte unterliegt neben den systematischen auch zufälligen Fehlern. Aus den mindestens zehn einzelnen Stoßquerschnitten wird der Mittelwert und die Standardabweichung gebildet. Auf dieser Grundlage wird der zufällige Fehler für die Monomere, Dimere und Trimere auf 1,5 % und für die Tetramere auf 2 % geschätzt.

Für alle hier gemessenen Monomere, Dimere und Trimere wird ein Gesamtfehler von maximal 2 %, für Tetramere ein Fehler von 5 % abgeschätzt. Es soll hierbei beachtet werden, dass die 5 % aus einer konservativen Einschätzung hervorgehen, die deshalb so vorgenommen wurde, weil das Ionensignal meist sehr gering ausfällt und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis sehr schlecht ist. Es wird außerdem angenommen, dass es bei den Tetrameren mehrere Isomere gibt, die jedoch mit der Driftzelle nicht auflösbar sind und der angegebene Wert einen Mittelwert darstellt.

4.1.2 In einem TIMS

In einem TIMS-Analysator können Stoßquerschnitte nicht direkt bestimmt werden, da unter anderem die Strömungsgeschwindigkeit des Stoßgases unbekannt ist. Zunächst wird die Ankunftszeitverteilung der Ionen in die Tunnelspannung, welche zum Zeitpunkt des Elutionsprozesses anliegt, umgerechnet. Dabei wird die Transferzeit, welche die Ionen vom Tunnelausgang bis zum Detektor benötigen, vernachlässigt. Die im Tunnel anliegende Spannung ist zu jedem Zeitpunkt bekannt, da die vom Rampengenerator ausgegebene Spannung am Tunneleingang und die Spannung am Ende des Tunnels über den gesamten Scan hinweg aufgezeichnet werden. Zur Ermittlung konkreter Stoßquerschnitte wird mit geeigneten Substanzen kalibriert, deren Stoßquerschnitte bekannt sind. Es wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Tunnelspannung und dem Stoßquerschnitt erhalten.

Wichtig ist, dass bei der Kalibration dieselbe Scanrate der Tunnelspannung verwendet wird, wie bei der Messung der Ionen mit dem zu bestimmenden Stoßquerschnitten.

Die hierbei erhaltenen Stoßquerschnitte werden mit einem Fehler von 2 % angegeben.

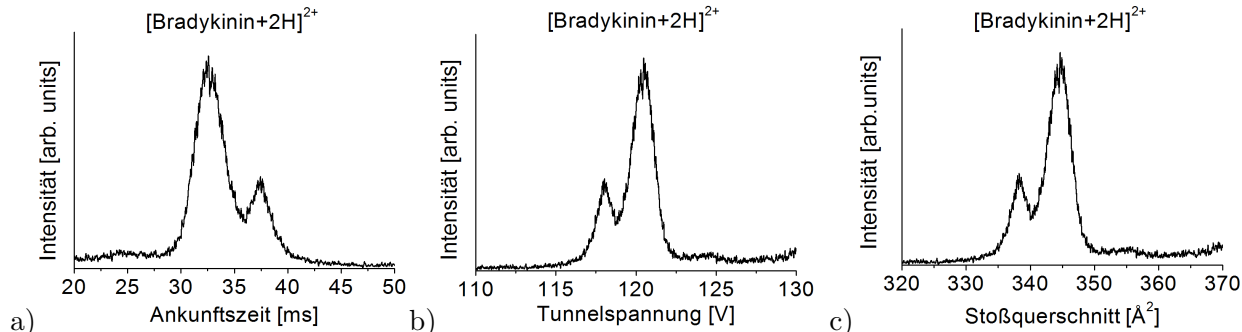


Abbildung 27: Schema Berechnung Stoßquerschnitt mit TIMS

Ablauf der Auswertung einer TIMS-Messung anhand von [Bradykinin+2H]²⁺ als Beispiel: Zunächst wird die Zeit erfasst, wann die Ionen am Detektor ankommen, dies entspricht Abbildung 27 a). Da der zeitliche Verlauf der Tunnelspannung aufgezeichnet wird, kann anhand des Rampenprofils die Tunnelspannung zum Zeitpunkt der Ionendetektion berechnet werden und b) wird erhalten. Im letzten Schritt wird gemessen, bei welcher Tunnelspannung Kalibranten mit bekannten Stoßquerschnitten eluieren. Durch den linearen Zusammenhang zwischen der Tunnelspannung und dem Stoßquerschnitt können die Stoßquerschnitte der Analyten bestimmt werden.

4.2 Photoelektronenspektroskopie

4.2.1 Aufnahme eines Photoelektronenspektrums

Ein Problem der Photoelektronenspektroskopie im Ionenstrahl ist die geringe Ionendichte. Photoelektronen entstehen auch durch Ionisation von neutralen Restgasmolekülen im Vakuum und durch Streulicht, das auf Metalloberflächen trifft und Photoelektronen auslöst. Beides wird als Hintergrundsignal detektiert und dies verfälscht die Messung. Dieses Problem wird behoben, indem ein Zwei-Kanal-Zähler, welcher die an den Multikanalplatten detektierten Photoelektronen mit einer Genauigkeit von 2 ns ausliest, in einem Kanal nur die Hintergrund-Photoelektronen detektiert und im anderen Kanal die Photoelektronen vom Hintergrund plus den Analyt-Ionen. Anschließend wird die Differenz gebildet. In Abbildung 28 a) ist dies anhand des Beispiels [IrBr₆]²⁻ dargestellt. Das *Ion Gate* pulst die Ionen dazu mit der halben Frequenz der Repetitionsrate des Lasers. Aus der Differenz der beiden Kanäle wird das Flugzeitspektrum gebildet (Abbildung 28 b)). Mit einem von Dr. O. T. Ehrler geschriebenen Programm wird die Flugzeit t der Photoelektronen in die kinetische Energie der Elektronen umgerechnet. Verwendet wird dabei folgende Formel:

$$E_{Kin} = \frac{B}{(t - t_0)^2} + E_0 \quad (35)$$

Die Gerätekonstanten B , t_0 und E_0 werden durch die Kalibration des Flugzeitspektrometers ermittelt. Im nachfolgenden Unterkapitel 4.3.2 wird darauf genauer eingegangen. Bei der Umrechnung der Zeitdomäne in die Energiedomäne werden, aufgrund des quadratischen Beitrags der Zeit, langsame

Elektronen gegenüber den schnelleren in einer zu niedrigen Intensität in der Energiedomäne wiedergegeben. Deshalb werden die Peakhöhen mithilfe einer Jacobi-Transformation angepasst (Abbildung 28 c)) [68], sodass die Signalintegrale konstant bleiben. Hierfür wird die Formel zur Berechnung der kinetischen Energie der Elektronen nach der Zeit differenziert und der folgende Zusammenhang erhalten [135]:

$$I(E) \sim I(t)(t - t_0)^3 \quad (36)$$

Eine Umrechnung der kinetischen Energie der Elektronen in deren Bindungsenergie (Abbildung 28 d)) erfolgt gemäß Gleichung (15).

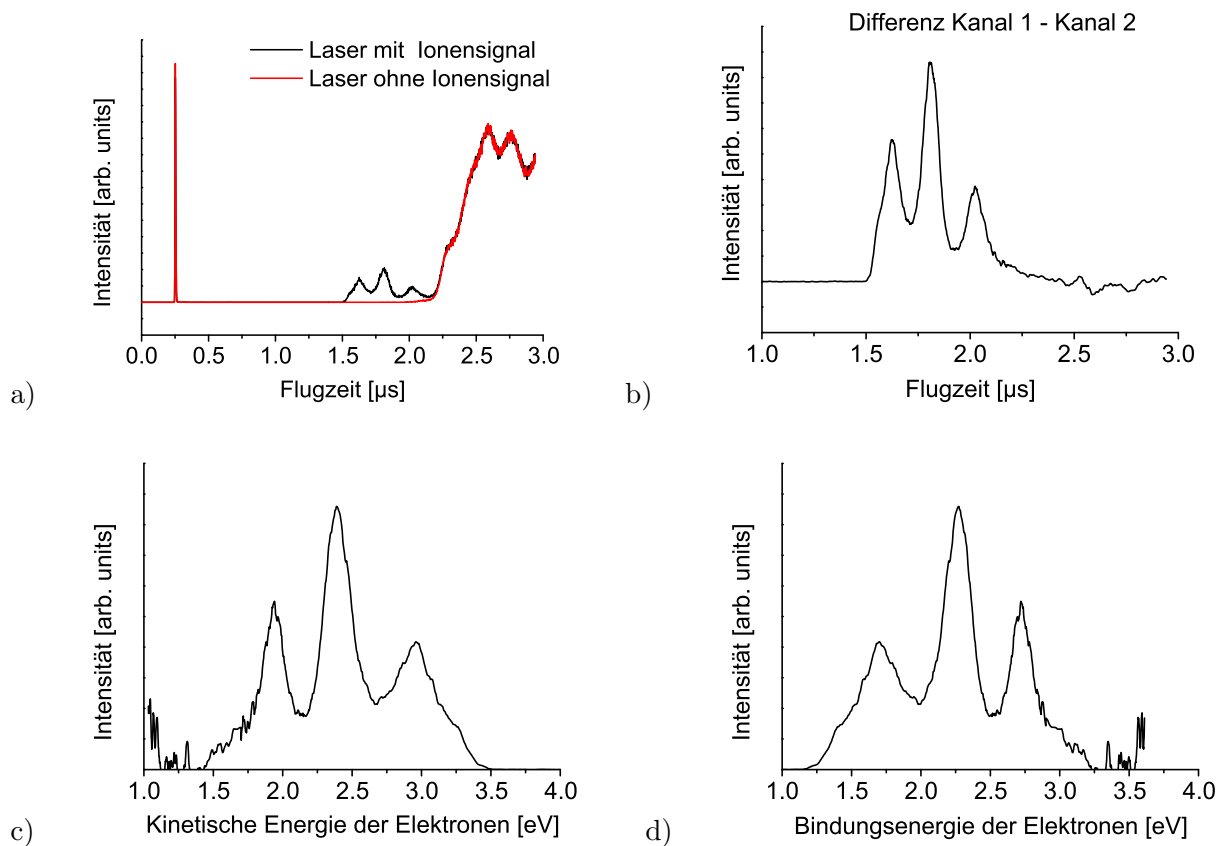


Abbildung 28: Schema Aufnahme PES $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ bei 266 nm

In Abbildung 28 a) sind die Rohdaten der Photoelektronenspektren von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ bei 266 nm aufgetragen. Dabei ist das Untergrundsignal an Photoelektronen in rot dargestellt, in schwarz das Signal mit Photoelektronen, die von den Analyt-Ionen stammen. Aus diesen beiden Spektren wird die Differenz gebildet und das Flugzeitspektrum der Analyt-Photoelektronen (b)) berechnet. In c) ist das Ergebnis der Umrechnung der Flugzeit in die kinetische Energie der Photoelektronen abgebildet. d) Über die Formel $\text{EBE} = h\nu - E_{kin}$ wird die Bindungsenergie der Photoelektronen berechnet.

4.2.2 Kalibration des Photoelektronenspektrometers

Mit Hilfe von Substanzen, deren Photoelektronenspektren bekannt sind, wird das Flugzeitelektronenspektrometer kalibriert. Verwendet werden hauptsächlich $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ -Ionen mit m/z 335. Bei Bedarf kann die Kalibration für langsame Elektronen mit einer kinetischen Energie von unter 1 eV mit C_{60}^- (m/z 720) erweitert werden. Die an der IMS-PES(PDS)-Apparatur tatsächlich gemessenen Flugzeiten werden gegen die kinetischen Energien der Elektronen, welche im Fall von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ bereits von Wang *et al.* [136] und für C_{60}^- von Ehrler *et al.* [137] veröffentlicht wurden, aufgetragen. Durch Anpassung der Datenpunkte mit Gleichung (35) werden die gerätespezifischen Korrekturfaktoren B , t_0 und E_0 erhalten. Hierbei korrigiert der Term E_0 mögliche Störfelder im Flugrohr und die Nachbeschleunigung der Elektronen vor dem Detektor und B die tatsächliche Flugrohrlänge.

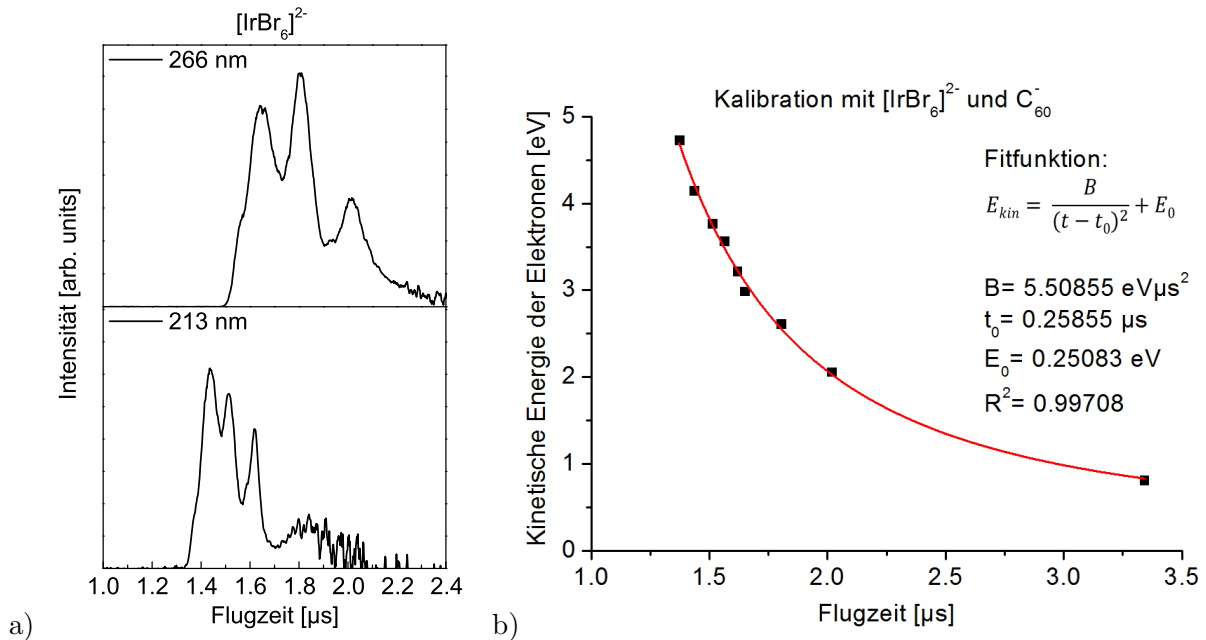


Abbildung 29: Kalibration des PES mit $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ und C_{60}^-

In Abbildung 29 a) sind die Photoelektronenspektren von $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ bei 213 nm und 266 nm abgebildet. Als Kalibrationspunkte werden die drei Maxima und die Schulter vor dem ersten Maximum verwendet (jeweils für beide Anregungswellenlängen). Die dazugehörige Kalibrationskurve ist in b) abgebildet. Das Korrelationsquadrat R^2 beträgt 0.99708 und die ermittelten Kalibrationsparameter lauten: $B = 5.50855 \text{ eV}\mu\text{s}^2$, $t_0 = 0.25855 \mu\text{s}$ und $E = 0.25083 \text{ eV}$.

Idealerweise wäre B über $B = \frac{1}{2}m_eL^2$ genau bekannt, wobei m_e der Masse eines Elektrons und L der Länge des Flugrohrs entspricht. Messunsicherheiten bezüglich der Länge werden so jedoch genau erfasst. Der Parameter t_0 erfasst Fehler bezüglich der zeitlichen Synchronisation des Experiments, wobei die elektronische Verzögerung zwischen dem Laser Q -Switch und dem tatsächlichen Start des Zwei-Kanal-Zählers den größten Anteil beisteuert. Ebenfalls, jedoch mit geringerem Beitrag, ist die Dauer, die der Laserpuls vom Q -Switch bis hin zur Detachmentregion benötigt, in t_0 beinhaltet. Es ist zu beachten, dass die später beschriebenen Photoelektronenspektren mit zwei unterschied-

lichen Lasersystemen aufgenommen wurden, einem Nd:YAG Laser (Quanta Ray®, LAB150-30) von SPECTRA-PHYSICS und einem durchstimmbaren Nd:YAG-OPO-System von CONTINUUM. Die Kalibration erfolgte mit dem Quanta Ray® Laser, da hier bei 266 nm eine deutlich höhere Laserleistung erreicht werden kann. Um den zeitlichen Versatz zwischen beiden Lasersystemen zu ermitteln, wurden mit beiden Systemen Spektren bei 532 nm aufgenommen. Der gemessene Versatz ist in Abbildung 30 dargestellt, er beträgt 80 - 90 ns. Nach einem Servicetermin im Januar 2018, bei dem die Lasereinstellungen verändert wurden, beträgt der Versatz zwischen den beiden Lasern 105 ns. Dieser Versatz wird in t_0 berücksichtigt und somit korrigiert.

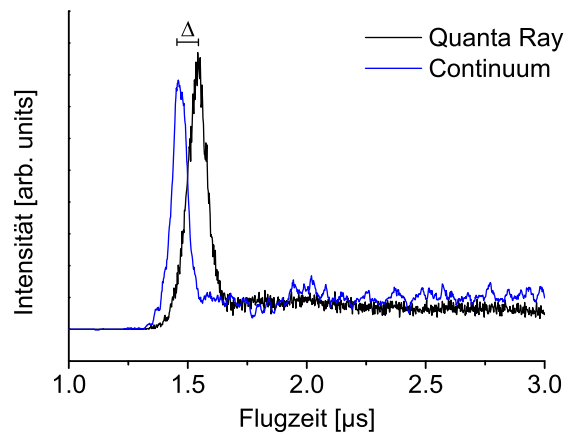


Abbildung 30: Zeitlicher Versatz zwischen der Messung der Photoelektronen mit dem CONTINUUM und dem Quanta Ray Lasersystem

Photoelektronenspektren von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm. In blau das Flugzeitspektrum nach Anregung mit dem CONTINUUM Nd:YAG-OPO-Lasersystem und in schwarz nach Anregung über die zweite Harmonische des Nd:YAG-Lasers von SPECTRA-PHYSICS. Beide Spektren wurden mit den gleichen zeitlichen Einstellungen an dem Zeitgeber gemessen. Der durch die unterschiedliche Trigger-Elektronik der beiden Lasersysteme verursachte Versatz Δ der beiden Spektren wird am Maximum des ersten Peaks abgelesen und mithilfe des Parameters t_0 der Kalibrationsparameter korrigiert.

4.2.3 Messung und Auswertung eines wellenlängenabhängigen PES-Konturplots

Ein PES-Konturdiagramm (Konturplot, siehe Abbildung 31 b)) zeigt die Intensität der Photoelektronen mit unterschiedlichen kinetischen Energien in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge. Dafür werden jeweils im Abstand von 5 nm Photoelektronenspektren aufgenommen. Jede Wellenlänge wird an unterschiedlichen Tagen mindestens zweimal gemessen. Der Laser wird hierbei kollinear eingestrahlt. Das Erstellen eines Konturplots bedingt zunächst eine Normierung der Einzelspektren auf verschiedene relevante Variablen.

Wie in Abbildung 31 a) gezeigt ist, findet bei der Bestrahlung der Ionen eine Photodepletion statt, wodurch das Ionensignal, welches am Detektor aufgezeichnet wird, geringer ist als das eigentliche Ionensignal in der Detachmentregion. Dieser Effekt ist, bedingt durch die Form der Soret-Bande, je nach Wellenlänge unterschiedlich stark ausgeprägt. Werden Wellenlängen verwendet, bei denen das

Analytmolekül stark absorbiert, kann es neben dem Ablösen von Photoelektronen auch zur Photodepletion kommen. Um die Spektren im Konturdiagramm diesbezüglich zu normieren, wird vor jeder PES-Messung das Ionensignal einmal mit und einmal ohne Laserbestrahlung, jeweils in Form einer Ankunftszeitverteilungen, aufgenommen. Anschließend werden die jeweiligen Maxima der Ankunftszeitverteilung ermittelt und aus dem Verhältnis der Maxima ein Faktor bestimmt. Während der Messung eines Photoelektronenspektrums wird die Intensität des Ionensignals (mit Laserbestrahlung) im Abstand von 30 Sekunden (zum Teil auch mit kürzeren Abständen) aufgezeichnet. Aus allen aufgezeichneten Intensitätsmaxima wird anschließend der Mittelwert gebildet. Mithilfe des zuvor ermittelten Faktors kann auf die Ionenintensität vor der Bestrahlung zurückgerechnet werden. Auch die Laserleistung wird während einer Messung permanent überwacht und ein Mittelwert gebildet. Dieser Mittelwert und auch die Dauer einer Messung (wobei die Spektren innerhalb eines Konturdiagramms alle gleich lange aufgezeichnet werden sollten) gehen in die Normierung mit ein. Dadurch sind die einzelnen Spektren im Diagramm vergleichbar. Die normierten Spektren (Intensität der PE im Spektrum/Dauer/Mittelwert der Laserleistung/nach Depletion zurückgerechnete Ionenintensität) werden auf 0.05 eV-Intervalle interpoliert, um in dem Programm Origin ein Konturdiagramm erstellen zu können.

Diese Messmethode wurde im Laufe dieser Arbeit systematisch weiterentwickelt, um die Spektren untereinander bestmöglich zu normieren. Das in diesem Abschnitt beschriebene Verfahren entspricht dem Stand der letzten Messungen.

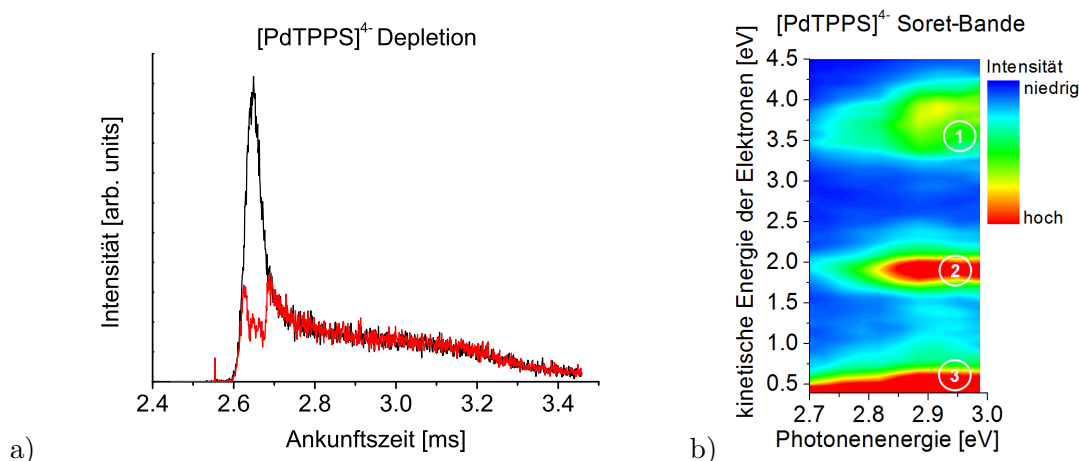


Abbildung 31: Ankunftszeitverteilung von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ mit und ohne Laserpuls bei 416 nm und Konturplot
a) Ankunftszeitverteilungen von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ mit (rot) und ohne (schwarz) Laserpuls bei einer Anregungswellenlänge von 416 nm. In der roten Kurve ist eine Depletion zu sehen. Die Ionen, welche photodepletieren, werden nicht mehr detektiert. In b) ist der fertige Konturplot von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ im Bereich der Soret-Bande gezeigt.

4.2.4 Fehlerabschätzung

Für die PES, welche mit dem SPECTRA-PHYSICS Nd:YAG-Laser mit den Wellenlängen 213 nm, 266 nm, 355 nm und 532 nm gemessen sind, wird ein Fehler bezüglich der kinetischen Energie der

Photoelektronen und der Elektronenbindungsenergie von ± 0.1 eV angegeben. Dieser Fehler stammt aus der Unsicherheit der Kalibration. Da für repulsive Coulomb-Barrieren zwei unterschiedliche Spektren einbezogen werden, addieren sich die Fehler der beiden Spektren zu einem Größtfehler von ± 0.2 eV.

Die Fehlerangabe der mit dem CONTINUUM Nd:YAG-Laser gemessenen Spektren gestaltet sich hingegen komplizierter, da der zuvor beschriebene Versatz in der Schaltung des *Q-Switches* ebenfalls korrigiert werden muss. Zurückzuführen ist dieser Versatz auf die unterschiedlich schnelle Elektronik der beiden Laser. Eine Korrektur erfolgt über die Änderung des t_0 -Parameters in den Kalibrationsparametern. Da eine Änderung von etwa 20 ns bereits einen Fehler von etwa 0.1 eV verursacht, wird der daraus resultierende Fehler auf ± 0.1 eV abgeschätzt. Der Gesamtfehler der angegebenen Energien beträgt somit ± 0.2 eV. Wie in Abbildung 29 b) zu sehen ist, verläuft die Kalibrationskurve bei geringen Flugzeiten steiler als bei langen Flugzeiten. Eine geringe Änderung der Flugzeit hat in diesem Bereich einen größeren Einfluss auf die berechnete kinetische Energie als bei längeren Flugzeiten. Deshalb wird für die Photoelektronen mit hohen kinetischen Energien - konservativ wird hier die Grenze bei etwa 3.5 eV gesetzt - ein Fehler von ± 0.3 eV angegeben.

Bei den Messungen der Laserleistungsabhängigkeit ist auf der Abszissenachse der Photonenfluss in mJ pro cm² angegeben. Die an der Achse angegebenen Werte sind mit einem konstanten Faktor fehlerbehaftet, wobei dieser Fehler für alle Werte gleich groß ist. Die Laserleistung kann nicht direkt in der Abzugsregion gemessen werden, sondern lediglich vor dem Eintrittsfenster und nach dem Austrittsfenster. Da der Laserstrahl nicht an jedem Fenster zu 100 % transmittiert wird und Verluste beim Durchgang durch die Aperturen im Inneren des Geräts auftreten, kann der tatsächliche Photonenfluss nur abgeschätzt werden. Darauf wird in dieser Arbeit verzichtet und stattdessen die Laserleistung nach dem Austrittsfenster gemessen und auf der Achse aufgetragen. Vergleichsmessungen vor dem Eingangsfenster und nach dem Ausgangsfenster bei verschiedenen Laserleistungen ergaben einen Intensitätsverlust an Laserleistung von etwa Faktor 5.

Wird mit steigendem Photonenfluss keine Sättigung, das heißt wird der Bereich des Wendepunkts der Anpassungsfunktion nicht erreicht, sind die Parameter σ und I_0 nicht eindeutig bestimmt. Ursächlich hierfür ist die Korrelation der Parameter σ und I_0 in der Gleichung 21. Meist wird für σ ein relativ kleiner Wert und für I_0 ein großer Wert erhalten.

Die Problematik wurde erkannt und die Exponentialfunktion aus Gleichung 21 in eine Taylorreihe überführt, welche nach dem zweiten Glied abgebrochen wird und so folgende Funktion erhalten wird:

$$f(x) = I_0 \frac{\sigma^2}{2} x^2 = Cx^2 \quad (37)$$

Diese Anpassungsfunktion hängt nur noch von einem Parameter ab, der eindeutig bestimmbar ist. Werden die Datenpunkte, wie im Anhang Kapitel 7.2 Abbildung 104 anhand einer Laserleistungsabhängigkeit von [ZnTPPS]⁴⁻ bei 556 nm exemplarisch dargestellt, mit Gleichung 37 beziehungsweise 21 angepasst wird, so stimmen die beiden Kurven praktisch überein.

Analog kann bei einer Ein-Photonen-Anpassungsfunktion (Gleichung 20) bei einem zu kleinen Photonfluss nur das Produkt σI_0 eindeutig bestimmt werden.

5 Ergebnisse

Im Folgenden werden zunächst die Massenspektren der untersuchten M^{II} TPPS-Lösungen mit $M^{II} = \text{Zn}^{II}$, Pd^{II} und Cu^{II} sowie einer H_2 TPPS-Lösung beschrieben. Anschließend werden die Ionenmobilitätsmessungen und die Strukturbestimmung der einzelnen M^{II} TPPS- und H_2 TPPS-Monomere und Oligomere erläutert. Ein weiterer Bestandteil der hier vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der elektronischen Struktur der Porphyrine. Hierfür wurden Photoelektronenspektren gemessen, welche in Kapitel 5.3 beschrieben werden. Desweiteren wurde eine neue Ionenmobilitätsmethode an der IMS-PES/PDS-Apparatur implementiert und getestet. Auf diesen Teil wird in Kapitel 5.4 eingegangen.

5.1 Massenspektren

5.1.1 Zn^{II} TPPS

Zunächst wurde an einem LTQ Orbitrap XLTM-Massenspektrometer von THERMO FISHER SCIENTIFIC jeweils ein Massenspektrum der zu untersuchenden M^{II} TPPS-Lösung aufgenommen. Bei allen Massenspektren, die an der LTQ Orbitrap XLTM aufgenommen wurden, sind die gleichen Bedingungen an der ESI-Ionenquelle verwendet worden, wie danach auch an der IMS-PES/PDS-Apparatur. Die Nadelspannung betrug 3 kV und gesprüht wurde eine 1 mmolare M^{II} TPPS-Lösung aus Methanol und Wasser im Verhältnis 6:1. Für die ZnTPPS-Lösungen wurde eine geringere Konzentration von 0.7 mmol gewählt, da sich in der IMS-PES/PDS-Apparatur bei ZnTPPS-Lösungen mit einer Konzentration von $c = 1$ mmol häufig Spannungsüberschläge ereignen. Dieses Problem konnte mit der geringeren Konzentration behoben werden. Da die Auflösung der Orbitrap deutlich höher ist als bei den Quadrupolen in der IMS-PES/PDS-Apparatur, kann mithilfe der Orbitrap anhand der Isotopenmuster geprüft werden, ob überlagerte Signale von monomeren und dimeren Einheiten mit dem gleichen Masse-zu-Ladung-Verhältnis vorliegen. Das Massenspektrum von Zn^{II} -*meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin, kurz ZnTPPS ($\text{ZnC}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Na}_4$), ist in Abbildung 32 dargestellt. Die gleich aufgebauten Massenspektren der Kupfer- und Palladiumanaloga sind im Anhang Kapitel 7.3 zu finden. Im Folgenden werden die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse meist als m/z abgekürzt und, wie von der IUPAC empfohlen, dimensionslos angegeben [138].

Im unten stehenden Massenspektrum dominieren die Signale der Monomere. So ist das Hauptsignal das vierfach negativ geladene Monomer $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei m/z 248. In deutlich geringeren Mengen wird das einfach protonierte $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ mit einem m/z von 331 nachgewiesen. Bedingt durch den

Syntheseprozess liegen die Metalloporphyrin-Multianionen überwiegend als Natriumsalze vor, weswegen bei den Monomeren noch das $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ (m/z 339) und $[\text{ZnTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$ bei m/z 520 nachgewiesen werden. Weitere, vermutlich per Selbstassemblierung in Lösung entstandene Oligomere [12, 14] existieren ebenfalls in der Gasphase. Jedoch sind ihre Signale teilweise mit denen der Monomere oder weiteren Oligomeren überlagert. Im Speziellen sind das die Dimere $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ bei m/z 411, $[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ (m/z 520) und $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ bei m/z 701 sowie die beiden Trimere $[(\text{ZnTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ (m/z 629) und $[(\text{ZnTPPS})_3+8\text{Na}]^{4-}$ (m/z 791).

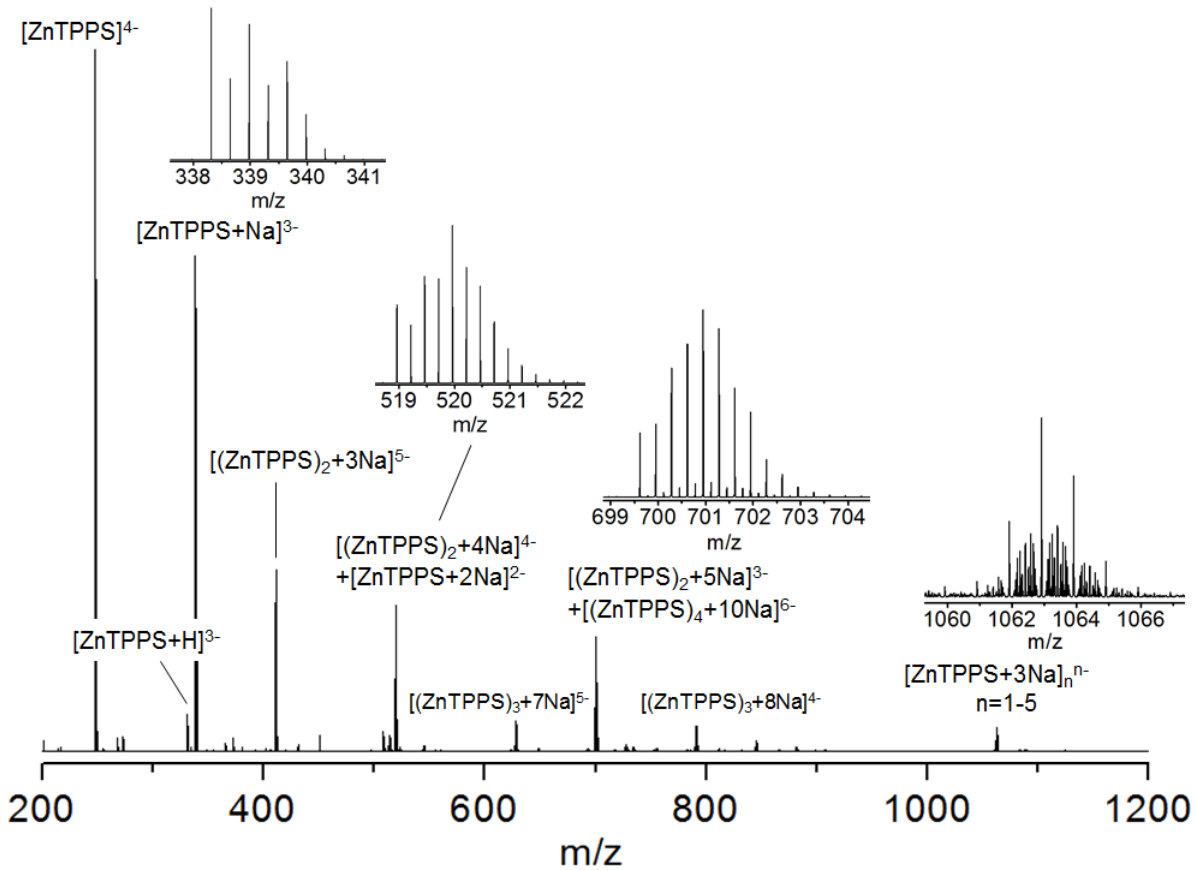


Abbildung 32: ESI-Orbitrap-Massenspektrum von ZnTPPS

Das Massenspektrum einer 0.7 millimolaren ZnTPPS-Lösung in Wasser/Methanol im Verhältnis 1:6 wurde an einem hochauflösenden LTQ Orbitrap XLTM Massenspektrometer der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC aufgenommen. Neben den Monomeren $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ gibt es in der Gasphase oligomere Strukturen wie Dimere ($[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$, $[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$), Trimere ($[(\text{ZnTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_3+8\text{Na}]^{4-}$) und das Tetramer $[(\text{ZnTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$. Es ist zu beachten, dass sich das $[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und das $[\text{ZnTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$ überlagern. Aufgrund der hohen Auflösung des Massenspektrometers mit bis zu 100000 kann dies im Isotopenmuster jedoch unterschieden werden. Das Gleiche gilt für das $[(\text{ZnTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$. Bei m/z 1063 befindet sich ein Signal, welches aus vielen Strukturen überlagert wird, wobei es sich um $[\text{ZnTPPS}+3\text{Na}]^{3-}$, $[(\text{ZnTPPS})_2+6\text{Na}]^{2-}$, $[(\text{ZnTPPS})_3+9\text{Na}]^{3-}$, $[(\text{ZnTPPS})_4+12\text{Na}]^{4-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_5+15\text{Na}]^{5-}$ handelt. Weitere Oligomere, die nur in Spuren im Spektrum vorhanden sind, werden nicht näher benannt.

Das Signal bei m/z 520 stellt eine Mischung aus zweifach negativ geladenem Monomer und dem vierfach negativen Dimer dar. Die Simulationen der Isotopenmuster der beiden Spezies sind dem Anhang beigefügt. Analoges gilt ebenso für das dreifach negative Dimer bei m/z 701, welches mit dem sechsfach negativ geladenen Tetramer überlagert vorliegt. Das Tetramer kommt allerdings in deutlich geringeren Mengen vor. Bei m/z 1063 überlappen viele Signale mit geringer Intensität bestehend aus $[\text{ZnTPPS}+3\text{Na}]_n^{n-}$ mit $n=1-5$. Das sechsfach geladene Dimer konnte auch mit sehr milden Bedingungen an der Ionenquelle (ESI, 2 kV Sprühspannung an der ESI-Nadel) nicht erzeugt werden, da die repulsiven Coulomb-Kräfte vermutlich zu stark sind.

5.1.2 H_2TPPS

Neben den Metallporphyrinen wurde auch die freie Base des TPPS ($\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_{12}$) untersucht.

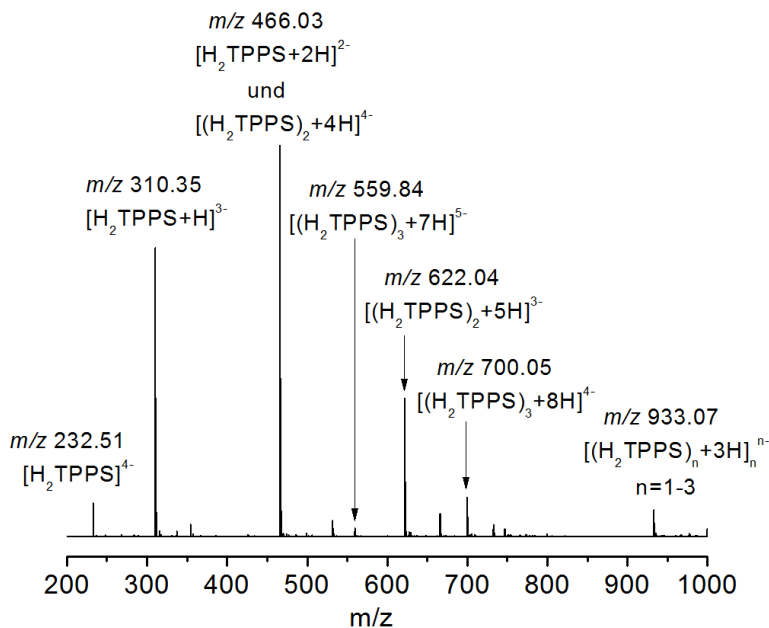


Abbildung 33: ESI-Orbitrap-Massenspektrum H_2TPPS

Das Massenspektrum einer 0.5 mmolaren H_2TPPS -Lösung in Wasser/Methanol im Verhältnis 1:6 wurde an einem hochauflösenden LTQ Orbitrap XL^{TM} Massenspektrometer der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC aufgenommen. Neben den Monomeren $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$, $[\text{H}_2\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{H}_2\text{TPPS}+2\text{H}]^{2-}$ liegen auch die Dimere $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+4\text{H}]^{4-}$ und $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+5\text{H}]^{3-}$ und die Trimere $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ und $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ vor. Bei einem m/z 933 überlagern die Signale von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_n+3\text{H}]_n^{n-}$. Die Signale des vierfach negativ geladenen Dimers und des zweifach negativen Monomers überlagern, wobei $[\text{H}_2\text{TPPS}+2\text{H}]^{2-}$ die dominierende Spezies im Massenspektrum darstellt.

Wie in dem Massenspektrum in Abbildung 33 zu sehen ist, liegen neben den Monomeren $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$ (m/z 233), $[\text{H}_2\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$ (m/z 310) und $[\text{H}_2\text{TPPS}+2\text{H}]^{2-}$ (m/z 466) auch die beiden Dimere $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+4\text{H}]^{4-}$ (m/z 466) und $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+5\text{H}]^{3-}$ (m/z 622), sowie die Trimere bei m/z 560 $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ und m/z 700 $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ vor. Bei einem m/z 933 überlagern die Signale von $[\text{H}_2\text{TPPS}+3\text{H}]^{3-}$, $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+6\text{H}]^{2-}$ und $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+9\text{H}]^{3-}$. Das vierfach negativ geladene

Dimer und das zweifach negative Monomer besitzen das gleiche m/z . Die dominierende Spezies im Massenspektrum stellt $[\text{H}_2\text{TPPS}+2\text{H}]^{2-}$ dar.

5.2 Ionenmobilität

In Lösung wurden das wasserlösliche 5,10,15,20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$ bereits hinsichtlich der Aggregation von Ribó *et al.* [139] und Ohno *et al.* untersucht [15]. Ribó *et al.* fanden per UV-Vis-Spektroskopie Anhaltspunkte, die bei Konzentrationen ab $c = 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und höher auf die Bildung kleiner, aggregierter Spezies, den J- (über die Ecken verknüpfte Ketten) und H-Aggregaten (koplanar gestapelt), hindeuten. Zum einen zeigt sich dies im Aussehen des Spektrums - das Maximum der Soret-Bande ist mit steigender Konzentration immer weiter blauverschoben und eine neue Bande bei 489 nm entsteht - zum anderen zeigt die Lösung gelartiges Verhalten [139]. Auch Ohno *et al.* berichten von zusätzlichen Banden bei 491 nm und 707 nm, welche bei hohen Konzentrationen beobachtet werden [15]. Von mesoskopischen, selbstassemblierten Aggregaten und Makrozyklen wird in der Literatur ebenfalls berichtet [13, 14].

In kondensierter Phase werden diese Strukturen schon seit längerem untersucht, jedoch beeinflusst hier das Lösungsmittel mitunter die Struktur des Analyten. Um diesen Einfluss zu eliminieren, können, wie in dieser Arbeit, die Stoßquerschnitte in der Gasphase gemessen werden. Die hier in der Gasphase isoliert gemessenen Stoßquerschnitte der Moleküle der $\text{M}^{\text{II}}\text{-meso-tetra}(4\text{-sulfonatophenyl})\text{porphyrine}$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_{12}\text{Na}_4$) mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}$ wurden mit den Stoßquerschnitten von quantenchemisch optimierten Strukturkandidaten verglichen und so die Strukturen der Moleküle bestimmt [28]. Alle quantenchemischen Rechnungen zu den $\text{M}^{\text{II}}\text{TPPS}$ wurden von Dr. Patrick Weis durchgeführt. Diese Ergebnisse, welche im nachfolgenden Kapitel 5.2.1 vorgestellt werden, wurden 2016 im *Journal of Physical Chemistry A* publiziert [28].

5.2.1 $\text{M}^{\text{II}}\text{TPPS}$

In Abbildung 34 sind die Ankunftszeitverteilungen (ATD) der gemessenen $\text{Zn}^{\text{II}}\text{TPPS}$ -Spezies dargestellt. Als Stoßgas wurde Helium verwendet. Die ATD der $\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPPS}$ - und $\text{Pd}^{\text{II}}\text{TPPS}$ -Monomere und -Oligomere befinden sich im Anhang. Dabei ist die Abweichung von der erwarteten Gauss-Form auffallend. Bei allen Porphyrinen wird an dieser Apparatur ein Tailing des Peaks beobachtet. Teilweise kann dies diskriminiert werden, indem die RF-Spannungen am Eingangs- und Ausgangstrichter der Driftzelle so weit wie möglich reduziert werden. Gänzlich kann dieses Artefakt jedoch nicht eliminiert werden. Andere, weniger anisotrope und eher kugelförmige Moleküle, wie beispielsweise C_{60}^- , CsI_2^- oder auch Bradykinin $[\text{BK}+\text{H}]^+$, zeigen dieses nicht. Der Einfluss der RF-Spannungen in den Ionentrichtern auf die zeitliche Position des Maximums ist jedoch gering und stellt keinen störenden Einfluss dar. Der Stoßquerschnitt wird dadurch nicht verfälscht. Die Ankunftszeitverteilungen der Dimere und Trimere erscheinen auch ohne das Tailing teilweise etwas breiter als die der Monomere. Dadurch kann für die Oligomere nicht ausgeschlossen werden, dass sich unter einem Peak mehr als ein Isomer befindet. Sind bei gleichem m/z zwei unterschiedlich große Spezies vorhanden, wie dies in Abbildung 34 e) der Fall ist, dann zeigt die Ankunftszeitverteilung eine bimodale Verteilung; hier

$[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und $[(\text{ZnTPPS})+2\text{Na}]^{2-}$. Obwohl bei der Driftzellen-IMS der kleinere Analyt zuerst eluiert, ist hier zu beachten, dass nach dem Größe-zu-Ladung-Verhältnis getrennt wird und das vierfach negativ geladene Dimer einen Stoßquerschnitt besitzt, der weniger als doppelt so groß ist wie der des $[(\text{ZnTPPS})+2\text{Na}]^{2-}$. Deshalb ist die Driftzeit des Dimers geringer. Genauso verhält es sich bei $[(\text{ZnTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ (Abb. 34 f)). Das Tetramer⁶⁻ liegt in einer so geringen Intensität vor, dass der Fehler der Stoßquerschnitte von 2 auf 5 % erhöht wurde.

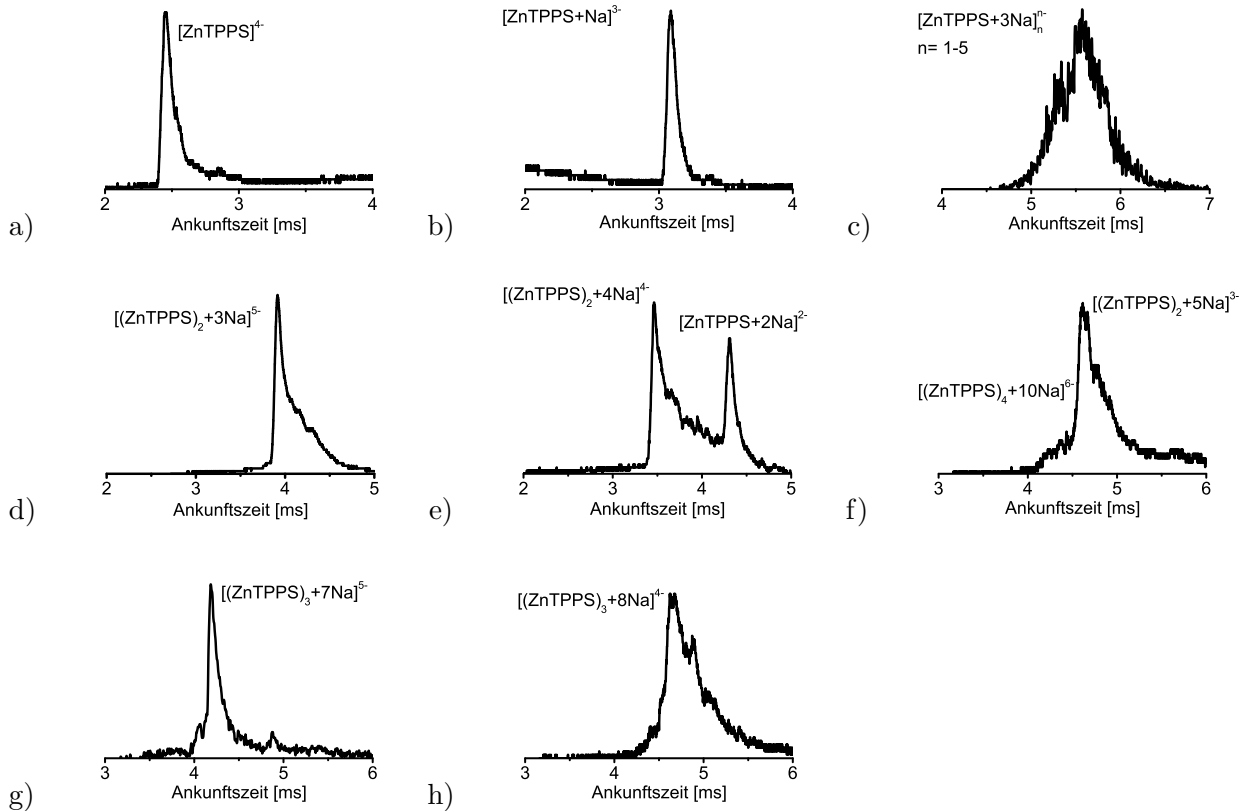


Abbildung 34: Ankunftszeitverteilungen von ZnTPPS-basierten Multianionen

Abbildung 34 zeigt die Ankunftszeitverteilungen (ATD) von a) $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, b) $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, c) $[\text{ZnTPPS}+3\text{Na}]_n^{n-}$, wobei bei letzterer ATD die einzelnen Isomere in der Driftzelle nicht aufgelöst werden können. In d) ist das $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ abgebildet und in e) $[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und $[\text{ZnTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$, welche bei dem gleichen m/z vorliegen. In f) liegen $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ bei dem gleichen m/z vor, wobei das Dimer das dominierende Isomer darstellt. Die Ankunftszeitverteilungen der Trimeren $[(\text{ZnTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_3+8\text{Na}]^{4-}$ sind in g) und h) gezeigt. Als Stoßgas in der Driftzelle wurde Helium verwendet.

Bei den beiden Trimeren in Abbildung 34 g) und h) wird jeweils nur ein Stoßquerschnitt ermittelt, obwohl die Ankunftszeitverteilung bei möglichst hoher Auflösung und somit bei möglichst großer Driftzellspannung mehrere Isomere vermuten lässt. Da im Laufe einer Mobilitätsmessung die Driftzellspannung schrittweise reduziert wird und die Auflösung sinkt, konnte von diesen weiteren Signalen keine exakte Mobilität bestimmt werden. Lediglich bei $[(\text{CuTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ war dies für ein zweites Signal möglich. Bei m/z 1063 sind mit geringer Intensität etwa 5 Spezies überlagert,

welche auch über die Driftzelle mit einer Auflösung von etwa 30 - 40 nicht auftrennbar sind. Daher konnte hier keine Mobilitätsbestimmung durchgeführt werden. Eine Übersicht über die experimentellen Stoßquerschnitte ist in Tabelle 1 dargestellt.

Die Strukturkandidaten wurden anhand von PM7, wie es in MOPAC implementiert ist, optimiert. Für die Monomere und Dimere wurden ebenfalls DFT-Rechnungen in TURBOMOLE mit dem Funktional BP86 und den Basissätzen def-SV(P) und TZVPP durchgeführt. Dies wurde für ZnTPPS forciert, da Zn^{II} eine geschlossene Elektronenkonfiguration (d^{10}) besitzt, was für DFT-Rechnungen hinsichtlich des Rechenaufwandes günstiger ist als offenschalige Systeme. Die Stoßquerschnitte (*engl.* = *collision cross sections*, CCS) der Strukturkandidaten wurden sowohl mit der Projektionsnäherung (PA) wie auch mit der Trajektorienmethode (TM) berechnet. Für die M^{II}TPPS -Systeme wird der Fokus im Folgenden auf die TM gelegt, da hier, wie in Kapitel 2.4.5 erläutert, genauere quantitative Ergebnisse erwartet werden. Für die Strukturen der PdTPPS- und CuTPPS-Isomere stimmen die Struktur motive mit dem für ZnTPPS überein [28]. Die geeigneten Kandidatstrukturen wurden durch den Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen Stoßquerschnitten ermittelt.

	M= Zn, Ω [\AA^2]	M= Pd, Ω [\AA^2]	M= Cu, Ω [\AA^2]
[MTPPS] $^{4-}$	257 ± 5	256 ± 5	256 ± 5
[MTPPS+H] $^{3-}$	257 ± 5	255 ± 5	256 ± 5
[MTPPS+Na] $^{3-}$	253 ± 5	251 ± 5	249 ± 5
[(MTPPS) $_2$ +3Na] $^{5-}$	476 ± 10	478 ± 10	472 ± 10
[(MTPPS) $_2$ +4Na] $^{4-}$	370 ± 7	378 ± 8	372 ± 7
[(MTPPS) $_2$ +5Na] $^{3-}$	359 ± 7	366 ± 7	368 ± 7
[(MTPPS) $_3$ +7Na] $^{5-}$	581 ± 12	573 ± 11	1. 587 ± 12 2. 563 ± 11
[(MTPPS) $_3$ +8Na] $^{4-}$	477 ± 10	484 ± 10	479 ± 10
[(MTPPS) $_4$ +10Na] $^{6-}$	661 ± 35	676 ± 35	661 ± 35

Tabelle 1: Experimentelle Stoßquerschnitte Ω der M^{II}TPPS -Monomere und -Oligomere mit M= Zn, Pd, und Cu [28]

5.2.1.1 M^{II}TPPS -Monomere

Für die monomeren TPPS-Tetraanionen $[\text{M}^{II}\text{TPPS}]^{4-}$ wurden experimentell die Stoßquerschnitte $257 \pm 5 \text{\AA}^2$ für $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, $256 \pm 5 \text{\AA}^2$ für $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ und $256 \pm 5 \text{\AA}^2$ für $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ bestimmt. Die Ähnlichkeit der Stoßquerschnitte zeigt, dass das Metallzentrum die Gesamtstruktur des Porphyrins nicht beeinflusst. Im Vergleich dazu ergaben die Projektionsnäherungen der PM7-optimierten Strukturen einen Stoßquerschnitt von 249\AA^2 . Dieser Wert ist um 3 % kleiner als die experimentellen Befunde. Neben den 2 % Fehler der Messung kann noch ein Fehler in der Geometrieoptimierung hin-

zukommen. Der Abstand der Schwefelatome, anhand dessen der Durchmesser der TPPS-Monomere ermittelt wurde, ist bei PM7 etwa 2 % kleiner (19.04 Å) als bei den auf Basis der Dichtefunktionaltheorie berechneten Molekülen (19.38 Å), womit ein Stoßquerschnitt von 253 Å² für [ZnTPPS]⁴⁻ erhalten wurde. Die Abweichung zu den experimentellen Stoßquerschnitten beträgt dann noch 1.5 %. Mögliche Fehlerquellen der Projektionsnäherung sind die Vernachlässigung der attraktiven ladungsinduzierten Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem Helium als Stoßgas mit dem Analyt-Ion sowie die Atomradien im Harte-Kugel-Modell. Diese Radien wurden bei der Entwicklung des Programms für kationische Systeme genutzt [100, 140]. Bei der Trajektorienrechnung hingegen werden weitreichende attraktive Wechselwirkungen und repulsive Wechselwirkungen mit kurzer Reichweite bei der Berechnung der Stoßquerschnitte berücksichtigt. Für jedes der 12 Sauerstoffatome des TPPS wird je eine Ladung von $-\frac{1}{3}$ angenommen, alle anderen Atome bleiben neutral. Mit den in MOBCAL implementierten Element spezifischen Atomparametern [100] wurde ein Stoßquerschnitt von 271 Å² für [ZnTPPS]⁴⁻ erhalten. Dieser Wert weicht um 5 % vom experimentellen Wert und 8 % von den PA-CCS ab. Der Grund dafür liegt an den in MOBCAL vordefinierten Lennard-Jones Radien, welche auf Strukturen aus Kraftfeldrechnungen basieren und ebenfalls für Kationen kalibriert wurden [100].

Da die Struktur eines vierfach negativ geladenen, monomeren Metalloporphyrins bekannt ist [141, 142], wurde der experimentell ermittelte CCS verwendet, um die in der Projektionsnäherung und der Trajektorienrechnung implementierten Atomradien neu zu kalibrieren. Hierbei wurde der Parameter r_0 des Lennard-Jones Potentials jedes Elements um den Faktor 0.92 skaliert. Die neu angenommenen Atomradien in der Trajektorienrechnung lauten: 2.19 Å für Wasserstoff, 2.80 Å für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Natrium sowie 3.22 Å für Schwefel und Zink, Palladium oder Kupfer. Um bei den Oligomeren die theoretischen Stoßquerschnitte, erhalten durch PA und TM, besser vergleichen zu können, wurden auch die Harte-Kugel-Radien der Projektionsnäherung mit dem Faktor 1.02 skaliert, wodurch die PA-CCS ebenfalls bis auf 1 Å² die experimentellen Werte wiedergeben. Die kalibrierten PA-Radien betragen jetzt 2.28 Å für Wasserstoff, 2.80 Å für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Natrium sowie 3.62 Å für Schwefel und die zweiwertigen Übergangsmetalle. Eine Übersicht der rekalierten Atomradien, welche zur Berechnung der Stoßquerschnitte mittels der Projektionsnäherung und der Trajektorienmethode verwendet wurden, sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Element	r_0 (PA) [Å]	r_0 (TM) [Å]
H	2.28	2.19
C, N, O, Na	2.80	2.80
S, Zn, Pd, Cu	3.62	3.22

Tabelle 2: Verwendete Atomradien r_0 in Å in den Lennard-Jones Parametern

Tabelliert sind die an [ZnTPPS]⁴⁻ kalibrierten Atomradien r_0 , welche zur Berechnung der Stoßquerschnitte mit der Projektionsnäherung und der Trajektorienmethode verwendet wurden.

Im Folgenden werden PM7-optimierte Strukturen verwendet und nur für die Dimere DFT-optimierte

Geometrien, da die DFT-Rechnungen für Trimere und Tetramere aufgrund der Molekülgröße nicht möglich waren.

Für die sodiierten, dreifach negativ geladenen TPPS-Monomere wurden für $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ der Stoßquerschnitt $253 \pm 5 \text{ \AA}^2$ gemessen, für $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ $251 \pm 5 \text{ \AA}^2$ und für $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ $249 \pm 5 \text{ \AA}^2$. Im Gegenzug zu den protonierten Spezies $[\text{M}^{II}\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$ (für $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ $257 \pm 5 \text{ \AA}^2$, für $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ $255 \pm 5 \text{ \AA}^2$ und für $[\text{CuTPPS}+\text{H}]^{3-}$ $256 \pm 5 \text{ \AA}^2$) sind die sodiierten M^{II}TPPS -Trianionen kleiner als die Tetraanionen. Normalerweise wären in diesem Fall größere Stoßquerschnitte zu erwarten, da im Vergleich zu den tetraanionischen Monomeren ein Atom zusätzlich vorhanden ist. Auch die Rechnungen geben diesen experimentellen Befund zunächst nicht wider. Wird bei der Trajektorienrechnung dem Natriumatom eine Ladung +1 und jedem Sauerstoff $-\frac{1}{3}$ zugeteilt, beträgt der TM-CCS 260 \AA^2 . Dieser Wert wird bei der Annahme, dass die Sulfonatgruppe von Natrium als Gegenion vollständig neutralisiert wird, noch kleiner und stimmt mit 256 \AA^2 innerhalb von 1 % Abweichung mit dem experimentellen Wert überein. Offensichtlich scheint die Ladung des Na^+ in der Wechselwirkung mit Helium signifikant abgeschwächt zu sein.

5.2.1.2 M^{II}TPPS -Dimere

Das Signal des dreifach negativ geladenen Dimers mit fünf Natrium-Gegenionen $[(\text{M}^{II}\text{TPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ besitzt das gleiche m/z wie das $[(\text{M}^{II}\text{TPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$, jedoch liegt das trianionische Dimer in deutlich höherer Intensität vor. Die experimentell bestimmten Stoßquerschnitte der Komplexe betragen $359 \pm 7 \text{ \AA}^2$ für $\text{M}^{II} = \text{Zn}$, $366 \pm 7 \text{ \AA}^2$ für Pd und $368 \pm 7 \text{ \AA}^2$ für Cu als Metallzentrum. Zur Berechnung der theoretischen Stoßquerschnitte wurden 20 Kandidatstrukturen auf PM7 und DFT-Level optimiert und deren Grundzustandsenergien berechnet.

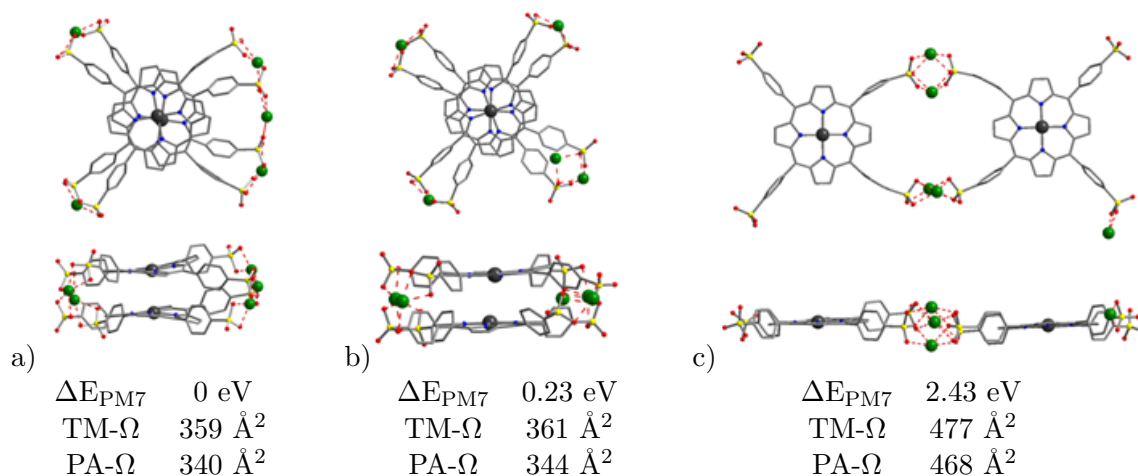


Abbildung 35: Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ -Konformeren [28]

Das Zentralatom Zink ist in grau gezeichnet, Natrium in grün, Schwefel in gelb, Sauerstoff in rot und Stickstoff blau. Im Experiment wurde ein Stoßquerschnitt von 359 \AA^2 bestimmt. Als Hauptstrukturmotiv werden die gestapelten Strukturen a) und b) zugeordnet. Die Energien (ΔE_{PM7}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Die Stoßquerschnitte der Strukturen mit den niedrigsten Energien wurden mit den experimentellen Werten verglichen. Sie sind in Abbildung 35 dargestellt. Struktur 35 a) wird von PM7 und DFT als die Struktur mit der niedrigsten Energie (0 eV) berechnet. Dies gilt für Zn, Pd und Cu, wodurch verdeutlicht wird, dass das Zentralatom, sofern divalente Zentralmetalle verglichen werden, keinen oder nur einen geringen Einfluss auf die Struktur besitzt. Die beiden Porphyrinringe sind gestapelt angeordnet und bilden die dimere Einheit eines H-Aggregats. Die fünf Natrium-Ionen ziehen über ihre ionischen Wechselwirkungen mit den anionischen Sulfonatgruppen die Ringe zusammen. Daraus resultiert ein Abstand zwischen den beiden Zinkatomen von 3.8 Å. Von den acht Sulfonatgruppen wechselwirken vier mit drei Natrium-Kationen. Die verbleibenden zwei Natrium-Ionen verbrücken je zwei Sulfonatgruppen. Struktur b) ist der von a) ähnlich. Allerdings ist der Abstand zwischen den Natrium-Kationen insgesamt ein bisschen größer, da drei Natrium-Kationen mit je zwei Sulfonatgruppen interagieren und die übrigen zwei Sulfonatgruppen mit zwei Natrium-Ionen wechselwirken. Der TM-CCS ist innerhalb des Fehlers für Struktur a) von 359 Å² und b) von 361 Å² gleich. Sie stimmen fast exakt mit den experimentellen Stoßquerschnitten überein. Mittels Ionenmobilität in der Driftzelle können die beiden Strukturen nicht unterschieden werden und daher sind beide mögliche Gasphasenstrukturen. Im Gegenzug dazu kann eine koplanare Struktur, wie in Abbildung 35 c) gezeigt, welche einem dimeren J-Aggregat entsprechen würde, ausgeschlossen werden. Der theoretische Stoßquerschnitt von c) beträgt laut Trajektorienrechnung 477 Å² und die Energie ist deutlich höher als bei den Strukturen a) und b); 2.43 eV berechnet mit PM7 und 3.43 eV nach Berechnung mit DFT.

In der Ankunftszeitverteilung des vierfach negativ geladenen Dimers mit vier Natrium-Gegenionen [(M^{II}TPPS)₂+4Na]⁴⁻ ist ebenfalls eine bimodale Verteilung zu sehen, wobei der zweite Peak dem monomeren Dianion [M^{II}TPPS+2Na]²⁻ zugeordnet wird. Die in der Driftzelle gemessenen Stoßquerschnitte des [(M^{II}TPPS)₂+4Na]⁴⁻ sind für M^{II} = Zn 370 Å², M^{II} = Pd 378 Å² und M^{II} = Cu 372 Å². Innerhalb des Fehlers von 2 % sind die Stoßquerschnitte gleich. Die dazu berechneten Strukturen, welche in Abbildung 36 dargestellt sind, präferieren auch hier eine gestapelte Anordnung. Bei der energetisch günstigsten Struktur a) verbrückt je ein Natrium zwei Sulfonatgruppen. Der TM-CCS weicht mit 368 Å² weniger als 1 % vom experimentellen Befund ab. Die zweite gestapelte Struktur b) ähnelt dem Strukturmotiv a) des [(ZnTPPS)₂+5Na]³⁻. Durch das fehlende Natrium-Kation erfährt eine Sulfonatgruppe keine ionische Wechselwirkung mit Natrium. Dadurch sind im Vergleich zur Struktur a) des gleichen Moleküls die attraktiven, ionischen Wechselwirkungen geringer und somit die Energie höher (0.95 eV PM7, mit DFT BP86, def-SV(P) 0.99 eV und BP86, TZVPP 0.88 eV). Die berechneten Stoßquerschnitte sind beinahe identisch. Hier können ebenfalls die beiden gestapelten Strukturen nicht per IMS unterschieden werden. Das koplanare Strukturmotiv wird hier ausgeschlossen, da es laut der PM7-Rechnung mit 1.27 eV energetisch ungünstiger ist. Bei den DFT-Rechnungen (BP86) ist dieser Wert sogar noch höher (2.59 und 2.01 eV, def-SV(P) und TZVPP). Aus der Trajektorienrechnung resultiert für dieses Motiv ein Stoßquerschnitt, der um etwa 100 Å² über dem von Struktur a) und dem experimentellen Wert liegt.

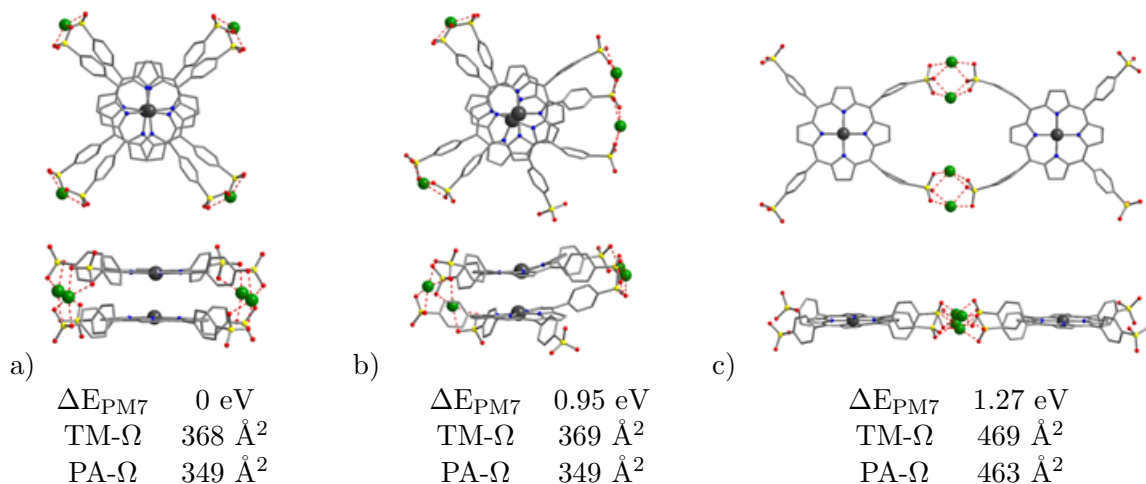


Abbildung 36: Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(ZnTPPS)_2+4Na]^{4-}$ -Konformeren [28]

Zink ist in grau gehalten, Natrium in grün, Schwefel in gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff blau. Experimentell wurde in der Driftzelle ein Stoßquerschnitt von 370 \AA^2 bestimmt. Als Hauptstrukturmotiv werden die gestapelten Strukturen a) und b) zugeordnet. Die Energien (ΔE_{PM7}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Bei den dimeren Pentaanionen wurden experimentell für $[(ZnTPPS)_2+3Na]^{5-}$ der Stoßquerschnitt 476 \AA^2 , für $[(PdTPPS)_2+3Na]^{5-}$ 478 \AA^2 und für $[(CuTPPS)_2+3Na]^{5-}$ 472 \AA^2 ermittelt. Eine Geometrieoptimierung erfolgte für etwa 25 Kandidatstrukturen, wobei bei PM7-Rechnungen eine koplanare Struktur, welche einem J-Aggregat entspricht, die günstigste Energie mit 0 eV aufweist (Struktur a) in Abbildung 37). Die beiden Porphyrinringe sind in einer koplanaren Anordnung über Natriumatome an jeweils zwei Sulfonatgruppen verknüpft. Auf einer Seite sind zwei Sulfonatgruppen über zwei Natrium-Kationen verbrückt und bei den anderen beiden Sulfonatgruppen über ein Natrium-Gegenion. Von dieser Struktur stimmt der TM-CCS mit 477 \AA^2 gut mit den experimentellen Daten überein. Die gewinkelte Struktur b) ist mit PM7 gerechnet energetisch um 0.32 eV ungünstiger. Allerdings stimmt dieser Befund nicht mit den DFT-Ergebnissen überein. Laut DFT-Rechnungen ist diese Struktur etwas günstiger (BP86, def-SV(P) 0.23 eV, BP 86, TZVPP 0 eV) als Struktur a) (BP86, def-SV(P) 0.36 eV, BP 86, TZVPP 0.17 eV). Für die gestapelte Struktur c) ist die Diskrepanz zwischen den mit PM7 und den mit DFT berechneten Werten noch deutlicher. Diese gestapelte Struktur wird deutlich von DFT bevorzugt (PM7 0.95 eV, BP86, def-SV(P) 0 eV). An drei Ecken wird der Porphyrinstapel von den Natriumatomen verbunden, doch an der vierten Ecke, der Sulfonatgruppe ohne Natriumgegenion, stoßen sich die Sulfonatgruppen ab und der Stapel wird auseinander gedrückt. Die Stoßquerschnitte der Trajektorienmethode (397 \AA^2) sind deutlich kleiner als die experimentellen Werte, somit kann diese Struktur ausgeschlossen werden. Das heißt, PM7 sagt die korrekte Struktur voraus und DFT mit dem BP86-Funktional und dem def-SV(P) Basissatz nicht. In diesem Fall scheinen die DFT-Rechnungen einen Basissatz Superpositionsfehler aufzuweisen und daher werden Bindungen als zu stark eingestuft. Als Konsequenz wurden die DFT-Rechnungen mit der größeren Basis TZVPP wiederholt. Mit diesem Basissatz stellen Struktur b)

(BP 86, TZVPP 0 eV) und c) (BP 86, TZVPP 0.01 eV) die günstigsten Strukturen dar.

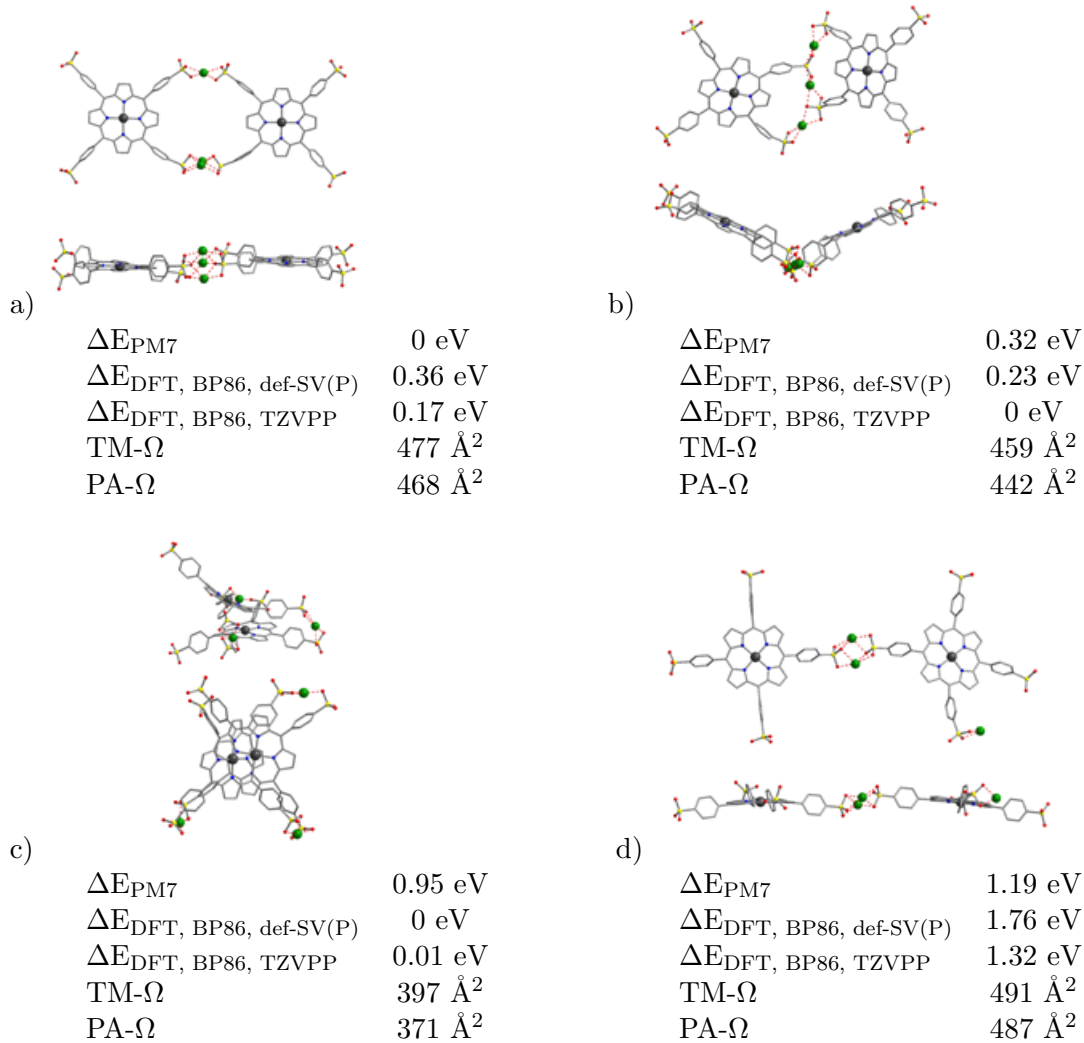


Abbildung 37: Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(ZnTPPS)_2+3Na]^{5-}$ -Konformeren [28]

Das Zentralatom Zink ist grau dargestellt, Natrium grün, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff blau. Im Experiment wurde ein Stoßquerschnitt von 476 Å² bestimmt. Als Hauptstrukturmotiv wird die koplanare Struktur a) zugeordnet. Die Energien (ΔE_{PM7} und ΔE_{DFT}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Noch immer wird Struktur a) nicht favorisiert, auch wenn die Energiedifferenz zwischen dem PM7- und dem DFT-Ergebnis geringer ausfällt (BP 86, TZVPP 0.17 eV). Teilweise, jedoch nicht gänzlich, kann der Basissatz-Superpositionsfehler durch einen größeren Basissatz vermindert werden. Eine weitere koplanare Struktur d), bei welcher zwei Sulfonatgruppen über zwei Natrium-Kationen verbunden sind und das dritte Natriumatom an einer einzelnen Sulfonatgruppe lokalisiert ist, weist einen Stoßquerschnitt auf, der Struktur a) relativ ähnlich ist. Allerdings ist dieses Strukturmotiv energetisch um 1.19 eV (PM7) ungünstiger. Dies bestätigen auch die DFT-Rechnungen mit Ener-

gien von 1.76 eV mit BP86, def-SV(P) und 1.32 eV mit BP86, TZVPP. Aus diesem Grund wird diese Struktur ausgeschlossen. Prinzipiell ist es jedoch durchaus möglich, dass in den Rechnungen, welche für 0 K ausgeführt werden, Struktur motive energetisch etwas ungünstiger sind, die Isomere aber dennoch in der Gasphase existieren, da die Messungen bei Raumtemperatur erfolgen. Je höher die Energie des lokalen Minimums ist, desto unwahrscheinlicher wird dies jedoch.

Durch Mischen zweier unterschiedlicher M^{II} TPPS-Lösungen war es möglich, gemischt metallische Dimere zu erhalten. Aufgrund von ähnlichen Molmassen und der Überlappung der Isotopenmuster sind gemischte Cu-/Zn-Dimere bei der Massenselektion mit Quadrupolen nicht von den homometallischen Dimeren unterscheidbar. Für die Kombinationen Pd/Zn und Pd/Cu war es jedoch möglich, Stoßquerschnitte der fünffach und dreifach negativ geladenen Dimere zu messen. Wie in Tabelle 3 gezeigt, sind die Stoßquerschnitte der heterometallischen Dimere vergleichbar mit denen der homometallischen Dimere. Somit wird für die gemischt metallischen Dimere die gleiche Struktur angenommen. Von den homo- und heterometallischen Dimeren^{3-/5-} wurden von Dr. Patrick Jäger Photodissoziationsspektren im Bereich von 410 nm bis maximal 650 nm aufgenommen [112, 143].

	Ω [\AA^2] M= 2 Zn	Ω [\AA^2] M= 2 Pd	Ω [\AA^2] M= 2 Cu	Ω [\AA^2] M= Pd & Cu	Ω [\AA^2] M= Pd & Zn
$[(M^{II}TPPS)_2+3Na]^{5-}$	476 ± 10	478 ± 10	472 ± 9	478 ± 10	480 ± 10
$[(M^{II}TPPS)_2+5Na]^{3-}$	359 ± 7	366 ± 7	368 ± 7	361 ± 7	363 ± 7

Tabelle 3: Experimentelle Stoßquerschnitte Ω der gemischten M^{II} TPPS-Dimere

5.2.1.3 M^{II} TPPS-Trimere

Für das $[(M^{II}TPPS)_3+8Na]^{4-}$ wurden in der Driftzelle die Stoßquerschnitte 477 \AA^2 für $M^{II} = \text{Zn}$, 484 \AA^2 für Pd und 479 \AA^2 für Cu gemessen. Die Werte sind denen des fünffach negativ geladenen Dimers sehr ähnlich, obwohl eine Porphyrineinheit mehr vorhanden ist. Die Trimere sind zu groß, um DFT-Rechnungen mit einem hinreichend großen Basissatz durchführen zu können. Allerdings konnte bei den Dimeren bereits gezeigt werden, dass die PM7-Methode plausible Ergebnisse erzielt. Die energetisch bevorzugte Struktur, gezeigt in Abbildung 38 a), ist ein kompakter Stapel aus parallel übereinander liegenden Porphyrinen, welcher einem H-Aggregat ähnelt, wobei sich zwischen den Sulfonatgruppen je ein Natrium-Kation befindet. Der TM-CCS beträgt 481 \AA^2 , was einer Abweichung von unter 1 % vom experimentellen Ω entspricht. Bei der Struktur b) wird die Symmetrie des Porphyrinstapels gebrochen, die Energie ist um 1.52 eV höher und der Stoßquerschnitt ist um 10 \AA^2 bei der Trajektorienrechnung größer als bei dem Strukturmotiv a). Das Strukturmotiv c) wird völlig ausgeschlossen. Diese koplanare Struktur besitzt einen mehr als 200 \AA^2 größeren Stoßquerschnitt als Motiv a) und ist energetisch um 1.70 eV ungünstiger. Für den TM-CCS wurde ein Wert von 691 \AA^2 berechnet, womit der TM-CCS 31 % größer ist als der experimentelle Wert.

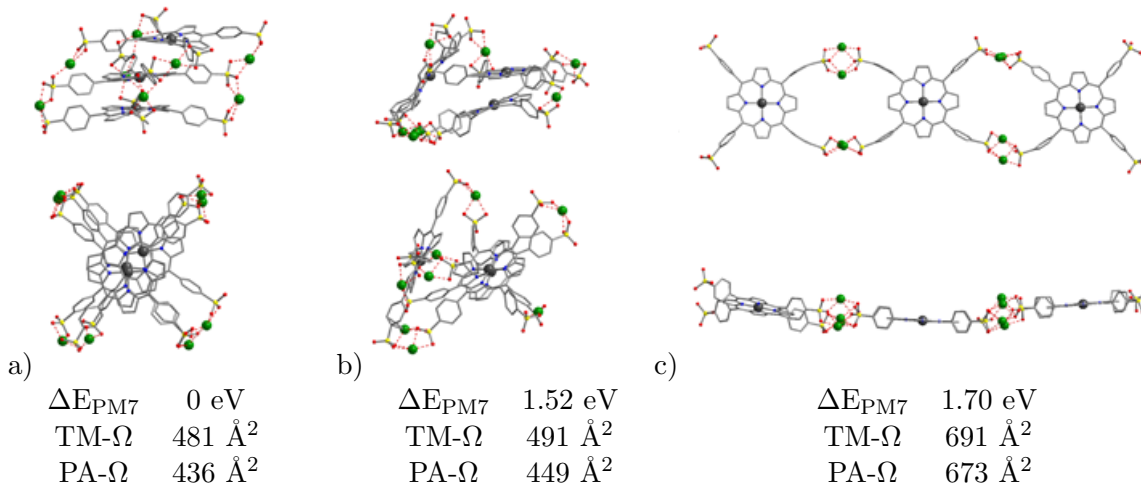


Abbildung 38: Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(ZnTPPS)_3+8Na]^{4-}$ -Konformeren [28]

Das Zentralatom Zink ist in grau gezeichnet, Natrium in grün, Schwefel in gelb, Sauerstoff in rot und Stickstoff blau. Experimentell wurde ein Stoßquerschnitt von 477 Å² bestimmt. Die gestapelte Struktur a) wird dem Hauptisomer zugeordnet. Die Energien (ΔE_{PM7}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Die fünffach negativ geladenen Trimere mit sieben Natrium-Gegenionen besitzen die folgenden experimentellen Stoßquerschnitte: $[(ZnTPPS)_3+7Na]^{5-}$ 581 Å², $[(PdTPPS)_3+7Na]^{5-}$ 573 Å² und 563 und 587 Å² für $[(CuTPPS)_3+7Na]^{5-}$. Nur bei $[(CuTPPS)_3+7Na]^{5-}$ konnten zwei Isomere gemessen werden. Bei den Trimeren mit Zink und Palladium als Zentralatom können bei sehr hohen Driftzellspannungen (> 900 V) zwar mehrere Isomere beobachtet werden, diese sind allerdings bei geringeren Spannungen nicht mehr gut genug aufgelöst und es konnte keine plausible Ionenmobilität bestimmt werden. Alle gemessenen Stoßquerschnitte sind deutlich größer als die der vierfach negativ geladenen Trimere. In Abbildung 39 a) ist die Struktur mit der niedrigsten Energie gezeigt. Sie besitzt einen TM-CCS von 567 Å². Zwei der Porphyrine sind leicht verdreht zueinander gestapelt, wobei sich zwischen den Sulfonatgruppen je ein Natrium-Kation befindetet. Der dritte Porphyrinring ist über zwei Sulfonatgruppen mit einem der gestapelten Ringe über Natrium-Ionen verbunden und klappt weg von dem Stapel. Das siebte Natrium-Kation verbrückt zwei Sulfonatgruppen in der Ringebene des sich auf der Gegenseite zu dem wegklappenden Ringsystems befindlichen Porphyrinrings, wodurch der Abstand der Sulfonatgruppen verkleinert wird. Ähnlich sieht auch Struktur c) aus. Hier ist jedoch das zuletzt beschriebene Natrium-Ion nicht in der Ringebene der beiden gestapelten Porphyrine angeordnet, sondern wechselwirkt mit einer vom Stapel abgewandten Sulfonatgruppe des weggeklappten Porphyrinrings. Energetisch ist diese Struktur laut PM7-Rechnungen 0.34 eV ungünstiger und der Stoßquerschnitt etwas größer (TM-CCS: 583 Å²). Beide Struktur motive sind daher denkbar und möglicherweise sind es genau diese beiden Strukturen, die für $[(CuTPPS)_3+7Na]^{5-}$ aufgelöst werden konnten. Das Strukturmotiv b) besitzt einen zu großen Stoßquerschnitt, um in Betracht gezogen zu werden. Die Trajektorienrechnung ergab einen Stoßquerschnitt von 691 Å². Ebenfalls kann eine noch kompaktere Struktur als a) oder c) ausgeschlossen werden, denn diese Struktur d) hat einen zu kleinen Stoßquerschnitt (TM-CCS: 495 Å²) und die Energie ist um

1.02 eV höher.

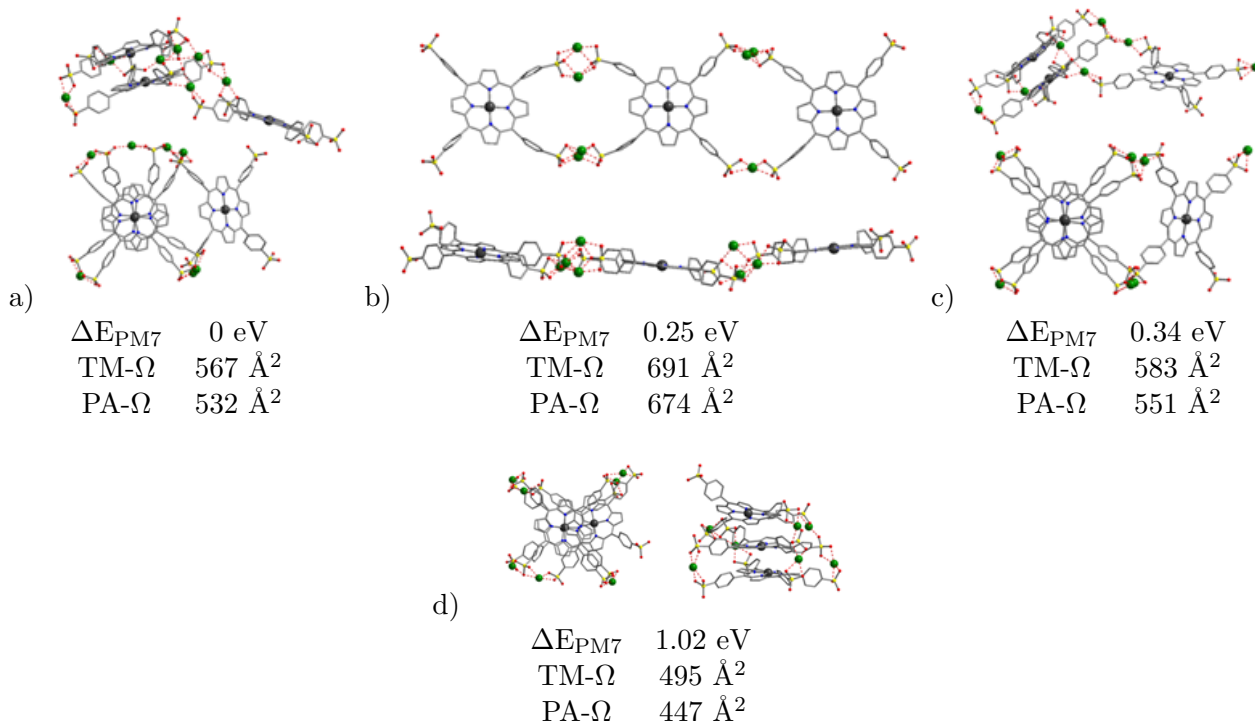


Abbildung 39: Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(ZnTPPS)_3+7Na]^{5-}$ -Konformeren [28]

Zink ist in grau gehalten, Natrium grün, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau. Experimentell wurde in der Driftzelle ein Stoßquerschnitt von 581 Å² bestimmt. Als Hauptstrukturmotiv werden die Strukturen a) und c) zugeordnet. Die Energien (ΔE_{PM7}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

5.2.1.4 M^{II}TPPS-Tetramer

Der Stoßquerschnitt für das sechsfach negativ geladene Tetramer mit zehn Natrium-Gegenionen konnte für alle drei Zentralatome bestimmt werden. Dieser beträgt für $[(ZnTPPS)_4+10Na]^{6-}$ und $[(CuTPPS)_4+10Na]^{6-}$ 661 Å² und für $[(PdTPPS)_4+10Na]^{6-}$ 676 Å². Aufgrund der geringen Signalintensität wird der Fehler mit 5 % angegeben. Diejenigen mit PM7 geometrieoptimierten Strukturen mit den geringsten Energien sind in Abbildung 40 gezeigt. Energetisch am günstigsten ist Struktur a). Hier sind drei der vier Porphyrinringe gestapelt angeordnet, wohingegen der vierte Ring über je ein Natrium-Ion zwischen zwei Sulfonatgruppen verbunden ist und von der gestapelten Struktur weg orientiert ist. Diese Struktur ähnelt der des $[(M^{II}TPPS)_3+7Na]^{5-}$. Die Trajektorienmethode ergab einen Stoßquerschnitt von 694 Å². Diese Struktur und ebenso Struktur c) passen innerhalb des Fehlers zu den gemessenen Stoßquerschnitten. Struktur c) und a) sind sich sehr ähnlich, der TM-Stoßquerschnitt von Struktur c) ist mit 672 Å² etwas kleiner als für Struktur a). Die koplaren Strukturen b) und d) können bedingt durch ihre zu großen Stoßquerschnitte ausgeschlossen werden (TM-CCS 914 Å² für Struktur b) und 879 Å² für Struktur d)). Eine möglichst kompakte Struktur, bei der alle vier Porphyrine einen Stapel bilden, wird aufgrund eines viel zu kleinen

TM-Stoßquerschnitts von 597 \AA^2 ausgeschlossen.

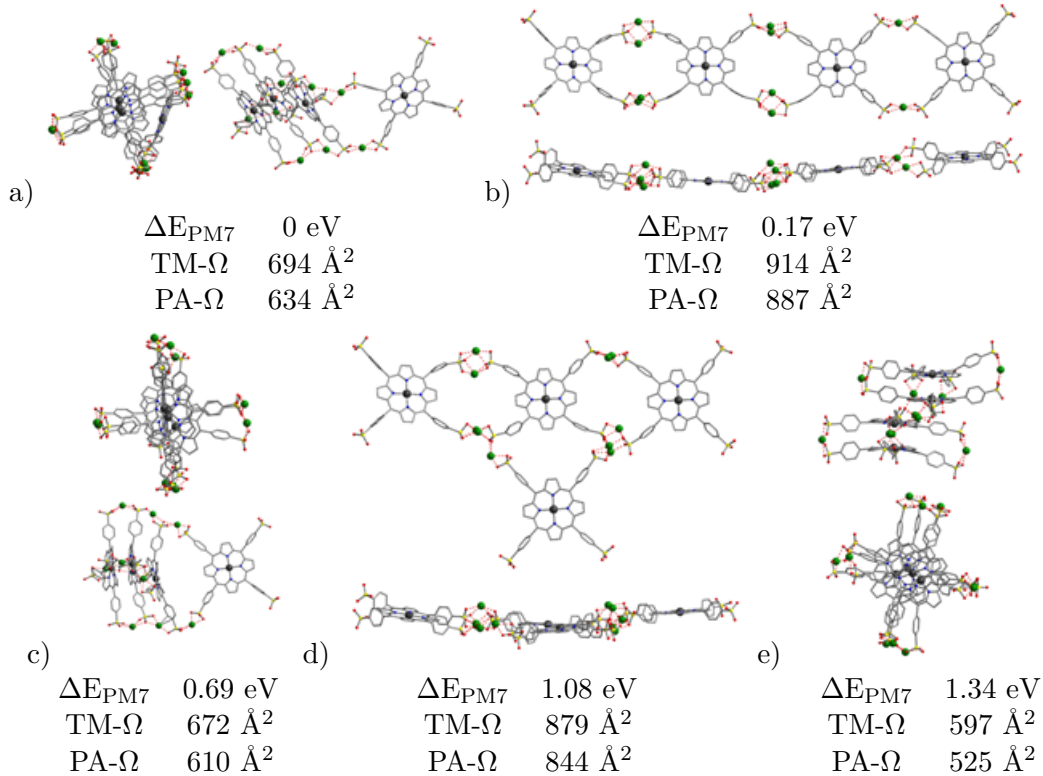


Abbildung 40: Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(ZnTPPS)_4+10Na]^{6-}$ -Konformeren [28]

Das Zentralatom Zink ist in grau gezeichnet, Natrium in grün, Schwefel in gelb, Sauerstoff in rot und Stickstoff blau. Im Experiment konnten Stoßquerschnitte nur für Cu- und Pd-Tetramere bestimmt werden. Für $M^{II} = Pd$ wurde 676 \AA^2 und für Cu 661 \AA^2 gemessen. Als Hauptstrukturmotive werden die gestapelten Strukturen a) und c) zugeordnet. Die Energien (ΔE_{PM7}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Werden abschließend die berechneten Stoßquerschnitte der Projektionsnäherung und der Trajektorienmethode, bei denen in beiden Fällen mit den an $[ZnTPPS]^{4-}$ rekalierten Atomradien gerechnet wurde, verglichen, so lautet das Fazit wie folgt: Je größer das untersuchte System ist, desto stärker weicht die Projektionsnäherung von der Trajektorienmethode ab. Bei den Dimeren befindet sich diese Abweichung im Bereich von $\sim 20 \text{ \AA}^2$. Schon für ein System in der Größe eines $M^{II}TPPS$ -Dimers ist die Projektionsnäherung nicht mehr geeignet. Die Differenz der beiden Methoden erhöht sich beim Tetramer bis auf $\sim (30 - 60) \text{ \AA}^2$.

Bereits in früheren Arbeiten an der IMS-PES/PDS-Apparatur wurden die Strukturen der TPPS Di- und Trimeren mit trivalenten Metallzentren bestimmt. Diese unterscheiden sich von den zuvor beschriebenen Strukturen mit divalenten Zentren. Für die $M^{III} = Mn$ und Fe bestimmen bei den Dimeren und Trimeren ionische Wechselwirkungen zwischen den Sulfonatgruppen und dem positiven Metallzentrum die Struktur [22, 26, 83]. Allerdings wurden für diese beiden Metalle zuvor die protonierten Spezies untersucht und erst später der Einfluss des Gegenions auf die Struktur. Schrittweise

wurden die Protonen gegen Natrium ausgetauscht und die Stoßquerschnitte per *Travelling Wave Ionenmobilitätsspektrometrie* (TWIMS) untersucht [144]. Durch die stärkeren ionischen Wechselwirkungen sind die sodiierten Strukturen im Vergleich zu den protonierten Molekülen kompakter, was zeigt, dass das Gegenion einen starken Einfluss auf die Struktur ausübt.

5.2.2 H₂TPPS

Die Ankunftszeitverteilungen der gemessenen H₂TPPS-Spezies sind in Abbildung 41 dargestellt. Wie zuvor schon bei den M^{II}TPPS, weicht die ATD von der erwarteten Gauss-Form ab und besitzt ein Tailing. Für eine detaillierte Beschreibung dieses Artefakts wird auf das Kapitel 5.2.1 verwiesen. Bei dem monomeren Tetraanion (Abbildung 41 a)) ist der Effekt stärker ausgeprägt als bei [H₂TPPS+H]³⁻ (b)) und [H₂TPPS+2H]²⁻ (c)). Für die Oligomere kann nicht ausgeschlossen werden, dass mehr als nur ein Isomer zu einem Peak beiträgt. Sind bei gleichem *m/z* ein Monomer und doppelt geladene Dimer vorhanden, dann zeigt die Ankunftszeitverteilung eine bimodale Verteilung. Dies ist beispielsweise bei [(H₂TPPS)₂+4H]⁴⁻ und [H₂TPPS+2H]²⁻ der Fall (Abbildung 41 c)). Neben dem [(H₂TPPS)₂+4H]⁴⁻ konnte auch die Ionenmobilität von [(H₂TPPS)₂+5H]³⁻ (Abbildung 41 d)) untersucht werden. Bei den Trimeren wurden die Stoßquerschnitte des Tetraanions [(H₂TPPS)₃+8H]⁴⁻ (e)) und des Pentaanions [(H₂TPPS)₃+7H]⁵⁻ (f)) gemessen.

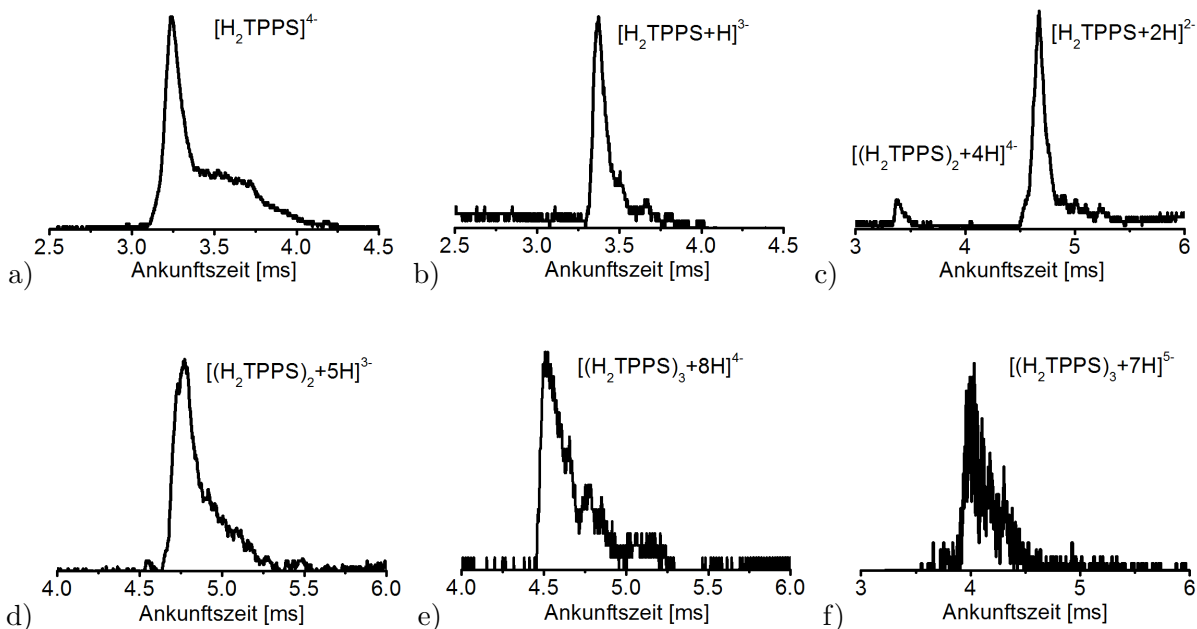


Abbildung 41: Ankunftszeitverteilungen von H₂TPPS-basierten Multianionen

Gezeigt sind die Ankunftszeitverteilungen von a) [H₂TPPS]⁴⁻ und b) [H₂TPPS+H]³⁻. In c) ist die ATD von [(H₂TPPS)₂+4H]⁴⁻ und [H₂TPPS+2H]²⁻, welche bei dem gleichen *m/z* vorliegen, abgebildet. In d) ist die ATD von [(H₂TPPS)₂+5H]³⁻ zu sehen und die Ankunftszeitverteilungen der Trimere [(H₂TPPS)₃+8H]⁴⁻ und [(H₂TPPS)₃+7H]⁴⁻ sind in e) und f) gezeigt. Die IMS-Messungen wurden in der Driftzelle mit Helium als Stoßgas durchgeführt.

Für die Trimere wird, aufgrund der geringen Ionensignalintensität und der hohen Wahrscheinlich-

keit, dass hier mehrere Isomere überlagern, ein Fehler von 4 % angegeben.

Die anhand von Messungen in der Driftzelle ermittelten Stoßquerschnitte sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Zur Bestimmung möglicher Strukturkandidaten und deren Stoßquerschnitte wurde analog zu den $M^{II}TPPS$ in Kapitel 5.2 1 vorgegangen. Zunächst wurden die Strukturen mit PM7, wie es in MOPAC implementiert ist, optimiert. Zusätzlich wurde für die Monomere und Dimere auch eine Strukturoptimierung mit DFT-Rechnungen in TURBOMOLE mit BP86 und def-SV(P) durchgeführt. Bei den Dimer-Strukturen gab es jedoch Konvergenzprobleme, weshalb mit einer sehr hohen Dämpfung (40) gearbeitet wurde. Auch für die H_2TPPS -Strukturen wurden die Stoßquerschnitte mit der Projektionsnäherung und der Trajektorienmethode anhand von $[ZnTPPS]^{4-}$ -Daten rekaliбриerten Lennard-Jones-Parameter r_0 (wie in Tabelle 2 aufgelistet), berechnet.

	CCS [\AA^2]
$[H_2TPPS]^{4-}$	257 ± 5
$[H_2TPPS+H]^{3-}$	253 ± 5
$[H_2TPPS+2H]^{2-}$	252 ± 5
$[(H_2TPPS)_2+4H]^{4-}$	356 ± 11
$[(H_2TPPS)_2+5H]^{3-}$	352 ± 11
$[(H_2TPPS)_3+7H]^{5-}$	550 ± 22
$[(H_2TPPS)_3+8H]^{4-}$	454 ± 18

Tabelle 4: Experimentelle Stoßquerschnitt Ω der H_2TPPS -Monomere und -Oligomere

5.2.2.1 H_2TPPS -Monomere

Da die Struktur der H_2TPPS -Monomere im Wesentlichen bekannt ist [141, 142, 145], wurde für das $[H_2TPPS]^{4-}$ nur eine Struktur geometrioptimiert, bei welcher die Phenylgruppen aus der Ringebene heraus rotiert sind. Diese Struktur ist in Abbildung 42 a) dargestellt. Für die PM7-optimierte Struktur wird mit der Projektionsnäherung ein Stoßquerschnitt von 257 \AA^2 und mit der Trajektorienmethode von 258 \AA^2 berechnet. Beide Stoßquerschnitte stimmen gut mit dem experimentellen Wert von 257 \AA^2 überein. Bei der DFT-Struktur beträgt der PA-CCS 261 \AA^2 und der TM-CCS 260 \AA^2 . Diese Werte stimmen innerhalb von 1 - 2 % mit dem experimentellen Wert überein.

Im Fall des $[H_2TPPS+H]^{3-}$ (Abbildung 42 b)) sind die berechneten Stoßquerschnitte der PM7-Struktur mit der Projektionsnäherung annähernd gleich groß wie für das Tetraanion. Der PA-CCS beträgt 257 \AA^2 . Mit der Trajektorienmethode ist er geringfügig kleiner und liegt bei 256 \AA^2 . Bei der mit DFT optimierten Struktur sind die Stoßquerschnitte sowohl mit der Projektionsnäherung (260 \AA^2) wie auch der Trajektorienmethode (258 \AA^2) etwas kleiner als bei $[H_2TPPS]^{4-}$. Dieser Befund spiegelt die Tendenz der Beobachtung im Experiment wider, bei welcher der Stoßquerschnitt des $[H_2TPPS+H]^{3-}$ mit 253 \AA^2 kleiner ist als der des $[H_2TPPS]^{4-}$ mit 257 \AA^2 , wobei der Stoßquerschnitt im Experiment stärker abnimmt als bei den berechneten Stoßquerschnitten. Wie bereits bei den $M^{II}TPPS$ -Monomeren diskutiert, ist dieser Effekt überraschend, da durch das

zusätzliche Proton bei $[\text{H}_2\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$ eher eine Zunahme des Stoßquerschnitts zu erwarten wäre. Auch bei den an dieser Stelle beschriebenen Berechnungen der Stoßquerschnitte wurden, analog zu den $[\text{M}^{\text{II}}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}$, jedem Sauerstoffatom eine negative Partialladung von $-\frac{1}{3}$ zugeteilt und angenommen, dass das Proton die Sulfonatgruppe vollständig neutralisiert.

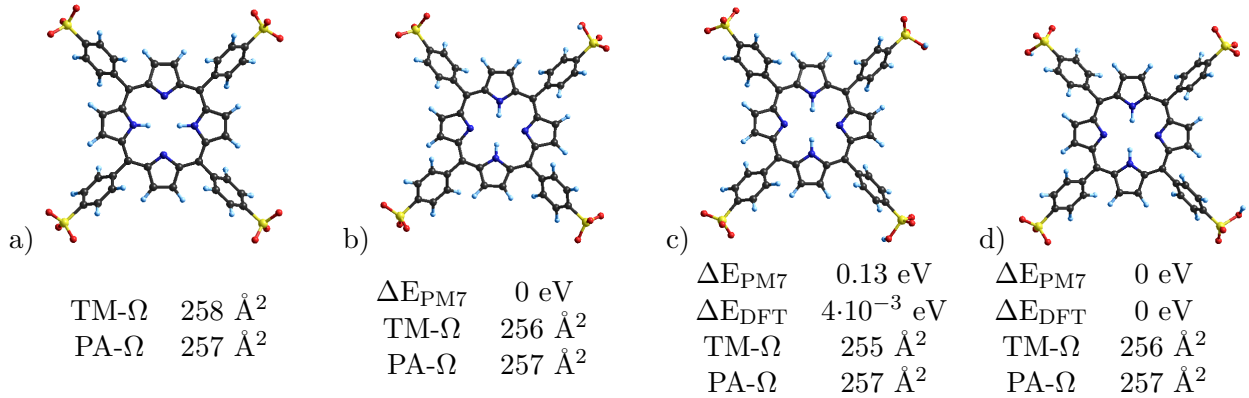


Abbildung 42: Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen der H_2TPPS -basierten Monomere

Abbildung 42 a) zeigt die berechnete Struktur von $[\text{H}_2\text{TPPS}]^{4-}$. Der in der Driftzelle gemessene Stoßquerschnitt beträgt 257 \AA^2 . In b) ist das theoretische Strukturmotiv von $[\text{H}_2\text{TPPS}+\text{H}]^{3-}$ zu sehen. Experimentell wurde in der Driftzelle ein Stoßquerschnitt von 253 \AA^2 bestimmt. Die Abbildungen c) und d) zeigen Isomere von $[\text{H}_2\text{TPPS}+2\text{H}]^{2-}$. In c) sind die protonierten Sulfonatgruppen benachbart angeordnet und in d) diagonal zueinander. Der experimentelle Stoßquerschnitt beträgt 252 \AA^2 . Die angegebenen Stoßquerschnitte wurden anhand der PM7-Strukturen errechnet. Wasserstoff ist in hellblau gehalten, Kohlenstoff schwarz, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau. Die Energien (ΔE_{PM7} und ΔE_{DFT}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Für das $[\text{H}_2\text{TPPS}+2\text{H}]^{2-}$ wurden 2 unterschiedliche Isomere berechnet. Beide sind in Abbildung 42 c) und d) gezeigt. Sie unterscheiden sich in der Position der Wasserstoff-Gegenionen. Bei Struktur c) sind die beiden Protonen an benachbarten Sulfonatgruppen lokalisiert und bei d) an den diagonal zueinander angeordneten Sulfonatgruppen. Sowohl bei PM7 wie auch bei DFT wird die diagonale Anordnung tendenziell bevorzugt. Befinden sich die Protonen an Sulfonatgruppen auf der selben Seite des Porphyrins, so ist die Energie der Struktur bei PM7 0.13 eV und bei DFT $4 \cdot 10^{-3}$ eV höher. Die Stoßquerschnitte der PM7-Struktur liegen laut der Projektionsnäherung bei 257 \AA^2 und der Trajektorienmethode bei 255 \AA^2 . Auch hier besitzt die DFT-Struktur größere Stoßquerschnitte (PA-CCS: 260 \AA^2 und TM-CCS: 258 \AA^2) als die PM7-Struktur. Aufgrund des zu geringen Energieunterschieds und der fast gleichen Stoßquerschnitte kann nicht unterschieden werden, welche der beiden Strukturen in der Gasphase vorliegt und es gibt möglicherweise beide.

5.2.2.2 H_2TPPS -Dimere

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Stoßquerschnitte möglicher Dimer-Strukturen berechnet. Dafür wurden für das $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+5\text{H}]^{3-}$ sieben mögliche Strukturkandidaten mit PM7 und DFT strukturoptimiert und deren Stoßquerschnitte mit der Projektionsnäherung und der Trajektorien-

methode berechnet. Davon sind vier der Strukturen in Abbildung 43 gezeigt. Der experimentell ermittelte Stoßquerschnitt beträgt 352 \AA^2 .

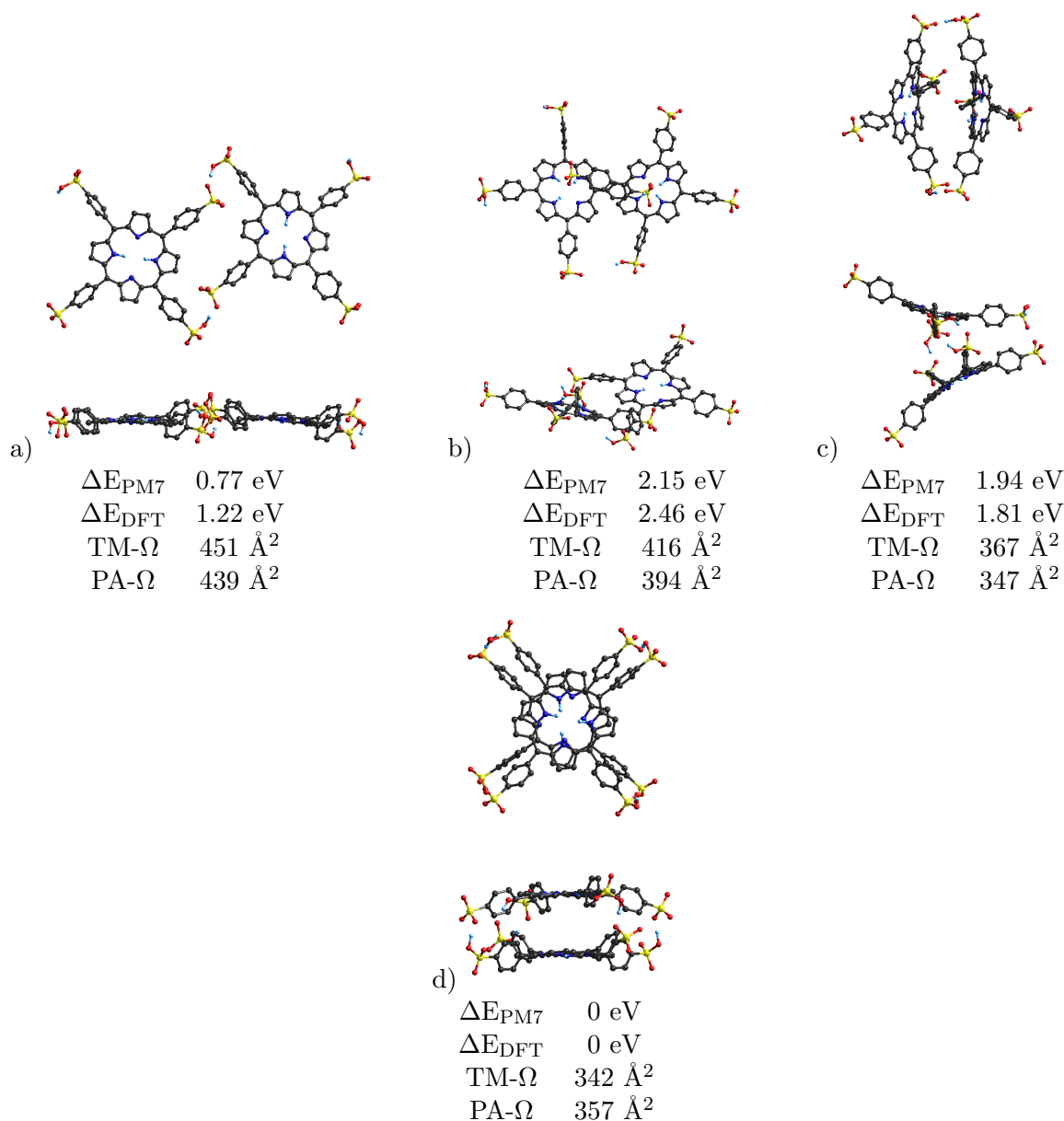


Abbildung 43: Mit dem PM7- & DFT-Verfahren berechnete Strukturen von $[(H_2TPPS)_2+5H]^{3-}$ -Konformeren

Gezeigt werden vier Kandidatstrukturen von $[(H_2TPPS)_2+5H]^{3-}$. Wasserstoff ist in hellblau gehalten, Kohlenstoff schwarz, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau. Die angegebenen Stoßquerschnitte wurden anhand der PM7-Strukturen errechnet. Der experimentelle Stoßquerschnitt beträgt 352 \AA^2 . Als Hauptisomer wird die gestapelte Struktur d) ermittelt. Die Energien (ΔE_{PM7} und ΔE_{DFT}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Im Strukturmotiv a) sind die beiden Porphyrinringe koplanar angeordnet, wobei jeweils ein Proton zwei Sulfonatgruppen verbrückt, welche einander zugewandt sind und drei Protonen sind an

Sulfonatgruppen lokalisiert, welche nach außen gerichtet sind. Die mit PM7 berechneten Stoßquerschnitte weichen um 82 und 99 Å² von dem gemessenen Stoßquerschnitt ab (PA-CCS: 439 Å² und TM-CCS: 451 Å²). Ein vergleichbares Ergebnis wird auch mit den DFT-optimierten Strukturen erhalten (PA-CCS: 444 Å² und TM-CCS: 450 Å²). Dieses Strukturmotiv kann daher für das [(H₂TPPS)₂+5H]³⁻ ausgeschlossen werden. Ein Strukturmotiv, wie es bei den M^{III}TPPS-Dimeren zu finden ist [22, 83, 26], wurde bei Struktur b) überprüft. Hierbei wechselwirkt die Sulfonatgruppe des einen Ringsystems mit dem Zentrum des zweiten Porphyrins. Diese Anordnung ist laut PM7 2.15 eV und laut DFT 2.46 eV ungünstiger als eine gestapelte Anordnung in d). Die Stoßquerschnitte der PM7-Struktur weichen mit PA (394 Å²) um 12 % und mit der TM (416 Å²) um 18 % vom experimentellen Wert ab. Auch diese Struktur wird klar ausgeschlossen. Die Protonen bei Struktur c) sind auf drei statt vier Ecken der gestapelten Porphyrin-Ringe verteilt, sodass sich an einer Ecke zwei Sulfonatgruppen voneinander abstoßen. Hierbei weichen die optimierten Strukturen von PM7 und DFT stark voneinander ab. In der DFT-Rechnung entfernen sich die Sulfonatgruppen stärker voneinander als bei PM7. Dieser Effekt wirkt sich auch auf die berechneten Stoßquerschnitte aus. Für die PM7-Struktur wird über die PA ein Stoßquerschnitt von 347 Å² erhalten und mit TM ein Wert von 367 Å², wobei diese Struktur 1.94 eV ungünstiger ist als Struktur d). Dagegen wird für die DFT-Struktur ein PA-CCS von 391 Å² und ein TM-CCS von 410 Å² berechnet. Diese ist um 1.82 eV ungünstiger als Struktur d), bei welcher die Wasserstoff-Atome auf alle Sulfonatgruppen verteilt sind. Aufgrund der hohen Energiedifferenz zu d) wird Struktur c) ausgeschlossen. Eine möglichst kompakte Struktur wurde im zuvor bereits erwähnten Strukturmotiv d) berechnet. Hierbei sind die Porphyrin-Einheiten gestapelt und leicht verdreht zueinander angeordnet und stellen ein H-Aggregat dar [14]. Sowohl PM7 wie auch DFT sagen diese Struktur als die energetisch günstigste der getesteten Strukturen voraus. Bei der PM7-optimierten Struktur weicht der berechnete Stoßquerschnitt mit der PA (342 Å²) um 3 % vom experimentellen Wert ab und mit der Trajektorienmethode, welche einen Stoßquerschnitt von 357 Å² berechnet, um 1 %. Aus den DFT-optimierten Strukturen resultieren tendenziell größere Stoßquerschnitte: Der PA-CCS beträgt 351 Å² und der TM-CCS 366 Å². Aufgrund dieser Ergebnisse wird davon ausgegangen, dass die Gasphasen-Struktur von [(H₂TPPS)₂+5H]³⁻ einer gestapelten Struktur, welche möglichst kompakt angeordnet ist, entspricht. Die übrigen Struktur motive sind der Vollständigkeit halber im Anhang Kapitel 7.5 in Abbildung 114 abgebildet.

Auch für das [(H₂TPPS)₂+4H]⁴⁻ wurden sechs Kandidatstrukturen berechnet, wovon drei möglichst unterschiedliche Struktur motive im folgenden Abschnitt diskutiert werden. Die Strukturen dazu sind in Abbildung 44 gezeigt. Eine der koplanaren Dimer-Strukturen fragmentierte während der DFT-Optimierung in zwei Monomere. Diese Struktur wird im weiteren Verlauf nicht genauer betrachtet. Die koplanare Struktur a), bei welcher die beiden Porphyrinringe über drei Protonen verbunden sind und ein Proton an einer äußeren Sulfonatgruppe lokalisiert ist, besitzt eine um 0.99 eV ungünstigere PM7-Struktur als die energetisch günstigste gestapelte Anordnung (Struktur c)). Der Stoßquerschnitt der PM7-Struktur beträgt laut der Projektionsnäherung 447 Å² und laut der Tra-

jektorienmethode 455 \AA^2 . Die DFT-Struktur von Strukturmotiv a) ist 1.95 eV ungünstiger. Mit der PA wird ein Stoßquerschnitt von 456 \AA^2 und der TM ein Wert von 463 \AA^2 erhalten. Diese Struktur weicht durchschnittlich etwa um mehr als 90 \AA^2 vom experimentellen Wert mit 356 \AA^2 ab. Deshalb und aufgrund der Tatsache, dass es energetisch deutlich günstigere Strukturen gibt, wird ein koplanares Strukturmotiv ausgeschlossen. Als weiteres mögliches Strukturmotiv wurde eine Dimer-Struktur berechnet, bei welcher die Sulfonatgruppe eines Porphyrins in das Zentrum des zweiten Porphyrinrings verbrückt ist (Isomer b)). Hierbei ist die PM7-Struktur 1.89 eV und die DFT-Struktur 2.74 eV ungünstiger als die gestapelte Dimer-Struktur in c). Für die PM7-Struktur werden mit der PA der Stoßquerschnitt 388 \AA^2 und der TM ein Wert von 411 \AA^2 erhalten. Bei der DFT-Struktur sind die berechneten Stoßquerschnitte, wie auch bei den vorherigen Strukturen, etwa $2 - 3 \%$ größer (PA-CCS: 398 \AA^2 und TM-CCS 422 \AA^2). Dies entspricht bei der PA einer Abweichung gegenüber des experimentellen Wertes von 9% (PM7) und 12% (DFT) und bei der TM von 15% (PM7) und 19% (DFT). Dieses Strukturmotiv wird ebenfalls als mögliches Isomer in der Gasphase ausgeschlossen.

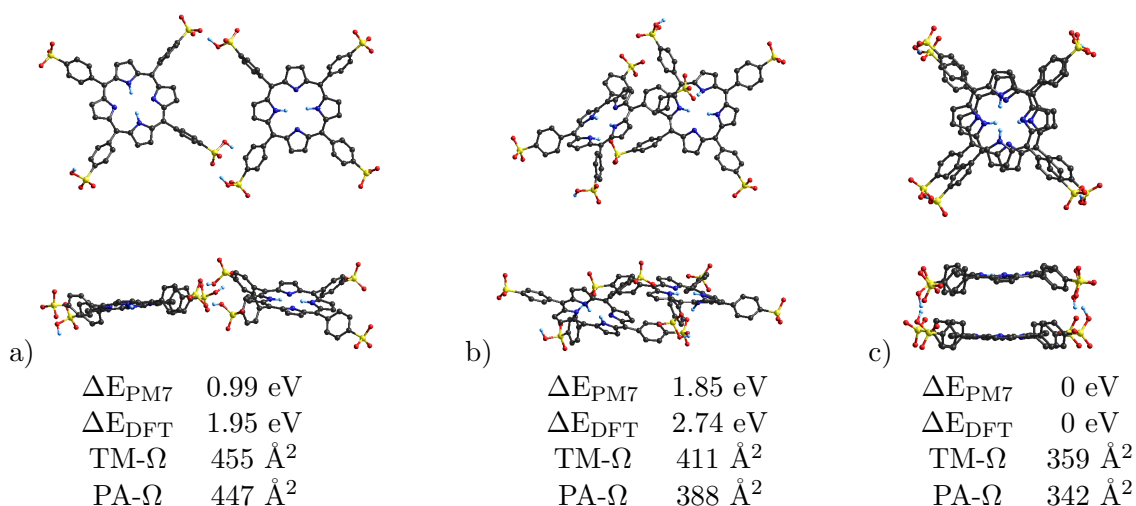


Abbildung 44: Mit dem PM7- & DFT-Verfahren berechnete Strukturen von $[(H_2TPPS)_2+4H]^{4-}$ -Konformeren

Wasserstoff ist in hellblau gehalten, Kohlenstoff schwarz, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau. Die angegebenen Stoßquerschnitte wurden anhand der PM7-Strukturen errechnet. Der experimentelle Stoßquerschnitt beträgt 356 \AA^2 . Als Hauptisomer wurde Struktur c) bestimmt. Die Energien (ΔE_{PM7} und ΔE_{DFT}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Das Strukturmotiv c) stellt eine gestapelte Orientierung der Porphyrinringe dar. An jeder Ecke sind die Sulfonatgruppen über Protonen verknüpft. Laut der PM7-Rechnung ist diese Struktur die energetisch günstigste Struktur. Der PA-CCS beträgt 342 \AA^2 und der TM-CCS 359 \AA^2 . Dies stellt eine Abweichung von 4 und 1% dar. Wird die Struktur mit DFT optimiert, dann stellt sie ebenfalls die günstigste Struktur dar. Der PA-CCS mit 356 \AA^2 stimmt mit dem experimentellen Wert überein und der TM-CCS ist mit 373 \AA^2 um 5% größer als der gemessene Stoßquerschnitt. Dieses Motiv stellt eine mögliche Struktur des $[(H_2TPPS)_2+4H]^{4-}$ in der Gasphase dar. Somit wird angenommen,

dass $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+4\text{H}]^{4-}$ in der Gasphase in Form einer gestapelten Anordnung vorliegt. Vergleicht man die mit DFT berechneten Energien des monomeren Dianions mit dem dimeren Tetraanion, so wird bei den gestapelten Strukturen ein Energiegewinn durch die Dimerisierung von 0.02 eV beobachtet.

5.2.2.3 H_2TPPS -Trimere

Für das $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ wurden fünf verschiedene Kandidatstrukturen getestet. Da das Molekül zu groß ist, um die Struktur mit DFT zu optimieren, wurde die Strukturoptimierung nur mit PM7 durchgeführt. Drei dieser Strukturen werden im Folgenden diskutiert und sind in Abbildung 45 dargestellt. Die beiden übrigen Strukturen sind im Anhang in Kapitel 7.5 in Abbildung 116 abgebildet. In Struktur a) sind zwei der drei Porphyrinringe gestapelt angeordnet und der dritte Ring ist vom Stapel weggeklappt, wobei er über zwei Sulfonatgruppen an zwei Ecken mit dem Stapel verbunden ist. Diese Struktur stellt die energetisch günstigste der fünf Strukturkandidaten dar. Jedoch sind die Stoßquerschnitte mit einem PA-CCS von 532 \AA^2 um 17.2 % und einem TM-CCS von 561 \AA^2 um 23.6 % größer als der experimentelle Wert mit 454 \AA^2 . Aufgrund des zu großen Stoßquerschnitts wird dieses Strukturmotiv als mögliche Gasphasenstruktur von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ ausgeschlossen.

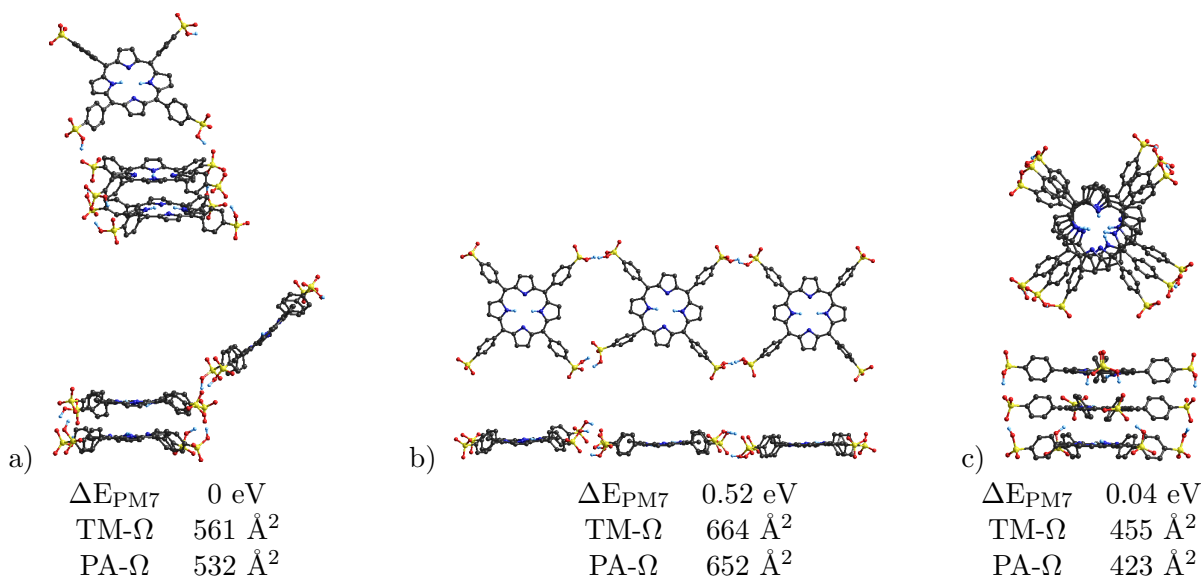


Abbildung 45: Mit dem PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ -Konformeren. Gezeigt werden mögliche Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$. Wasserstoff ist in hellblau gehalten, Kohlenstoff schwarz, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau. Der experimentelle Stoßquerschnitt von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ beträgt 454 \AA^2 . Als Hauptisomer wird eine gestapelte Struktur wie in c) angenommen. Die Energien (ΔE_{PM7}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Eine koplanare Struktur, wie sie in Abbildung 45 b) dargestellt ist, besitzt eine PA-CCS von 652 \AA^2 und einen TM-CCS von 664 \AA^2 . Dieses Strukturmotiv ist 0.52 eV ungünstiger als Struktur a) und kann daher eindeutig als Strukturmotiv ausgeschlossen werden. Sind die Porphyrinringe wie bei der Struktur in Abbildung 45 c) gestapelt angeordnet, so nehmen die Ringe eine zueinander leicht

verdrehte Position ein, welche einem H-Aggregat entspricht [14]. Mit der Projektionsnäherung wird ein Stoßquerschnitt von 423 \AA^2 berechnet, mit der Trajekorienmethode 455 \AA^2 . Die Trajekorienmethode stimmt innerhalb von 1 % Abweichung mit dem gemessenen Stoßquerschnitt von 454 \AA^2 überein. Energetisch ist diese Struktur um 0.04 eV ungünstiger als Struktur a). In Anbetracht der Größe des Moleküls ist dieser Unterschied allerdings verschwindend gering. Aufgrund der guten Übereinstimmung des TM-CCS wird angenommen, dass das Hauptisomer in der Gasphase eine kompakte, gestapelte Struktur einnimmt.

Für das $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ wurden 8 mögliche Struktur motive berechnet. Hierbei kann die kompakteste Struktur, wie in Abbildung 46 a) dargestellt, als mögliche Gasphasen-Struktur ausgeschlossen werden. In der Driftzelle wurde ein Stoßquerschnitt von 550 \AA^2 ermittelt. Dieses Strukturmotiv ergibt deutlich zu kleine Stoßquerschnitte. Der PA-CCS beträgt 431 \AA^2 und der TM-CCS 469 \AA^2 .

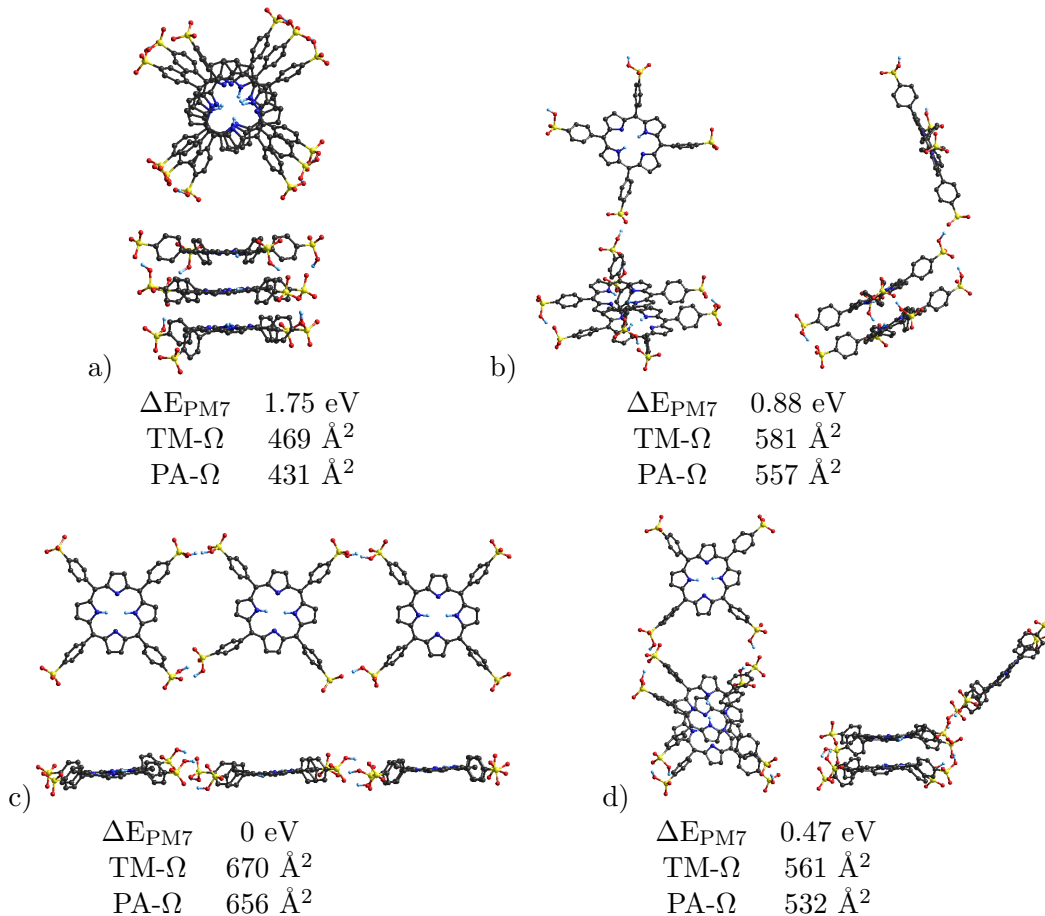


Abbildung 46: Mit dem PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ -Konformeren

Dargestellt sind eine Auswahl an Kandidatstrukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$. Als Hauptisomer wird ein Strukturmotiv, welches dem von d) ähnlich ist, vermutet. Wasserstoff ist in hellblau gehalten, Kohlenstoff schwarz, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau. Der experimentelle Stoßquerschnitt von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ beträgt 550 \AA^2 . Die Energien (ΔE_{PM7}) werden relativ zum stabilsten Konformer angegeben.

Auch hinsichtlich der mit PM7 berechneten Energie stellt diese Struktur mit einer Energiedifferenz zu Struktur c) von 1.75 eV die ungünstigste der getesteten Kandidaten dar. Wird der Stapel geöffnet und einer der drei Porphyrinringe klappt etwa im 90°-Winkel vom Stapel weg, vergrößert sich der Stoßquerschnitt. Die dritte Porphyrineinheit ist hierbei nur über eine Sulfonatgruppe mit den beiden gestapelten Porphyrinringen verbunden. In Abbildung 46 b) ist diese Struktur dargestellt. Mit der Projektionsnäherung wird für dieses Motiv ein Stoßquerschnitt von 557 \AA^2 berechnet und mit der Trajektorienmethode ein Wert von 581 \AA^2 . Dies entspricht einer Abweichung zum gemessenen Wert von 1.3 % (PA) und 5.6 % (TM). Diese Struktur ist 0.88 eV ungünstiger als die energetisch bevorzugte Struktur c). Die koplanare Struktur, wie sie in Abbildung 46 c) dargestellt ist, stellt zwar unter den bisher berechneten Strukturen die energetisch günstigste Struktur dar, jedoch sind die Stoßquerschnitte im Vergleich zum Experiment deutlich zu groß. Mit der PA wurde ein Stoßquerschnitt von 656 \AA^2 ermittelt und mit der TM ein CCS von 670 \AA^2 . Diese Werte weichen um über 100 \AA^2 vom experimentellen Wert ab, weshalb dieses Strukturmotiv ebenfalls ausgeschlossen wird. Eine Abwandlung von dem Strukturmotiv b) ist in Abbildung 46 d) dargestellt. Hierbei ist der Winkel zwischen den beiden gestapelten Porphyrinringen und dem weggeklappten dritten Ring größer. Der weggeklappte Porphyrinring ist über zwei Sulfonatgruppen mit den anderen beiden gestapelten Ringen verbunden. Der PA-CCS dieser Struktur beträgt 532 \AA^2 und der TM-CCS 561 \AA^2 . Somit weicht der PA-CCS um 3.3 % und der TM-CCS um 2.0 % vom experimentellen Wert ab. Diese Struktur ist energetisch günstiger als b), jedoch beträgt die Energiedifferenz zur koplanaren Struktur in c) noch 0.47 eV. Da die energetisch favorisierte Struktur jedoch deutlich zu groß ist, wird vermutet, dass ein Strukturmotiv, wie es in d) gezeigt ist, das Hauptisomer darstellt. Wie anhand der ATD in Abbildung 41 f) zu erkennen ist, liegen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ mehrere Isomere vor, welche in der Driftzelle jedoch nicht einzeln aufgelöst werden können. Deshalb ist geplant weitere Messungen mit einem *Trapped Ion Mobility Spectrometer* (TIMS) durchzuführen, welches eine Auflösung besitzt, die etwa um den Faktor 7 - 10 größer ist als bei einer Messung in der Driftzelle [30, 31, 118].

Wie zuvor schon bei den $M^I\text{TPPS}$, stellt PM7 mit den korrigierten Lennard-Jones-Parametern in Kombination mit der Trajektorienmethode ein wertvolles Werkzeug zur Strukturoptimierung von Porphyrin-Oligomeren und der Berechnung ihrer Stoßquerschnitte dar. Erstaunlicherweise weichen die experimentellen Stoßquerschnitte der PM7-Strukturen selbst bei den Dimeren um weniger als 2 % und bei den Trimeren um weniger als 3 % von den mit der TM berechneten Werten ab. Die Projektionsnäherung erwies sich erneut als zu ungenau. Für eine detailliertere Ermittlung der Trimer-Strukturen sollten die Ionenmobilitätsmessungen mit einem TIMS wiederholt werden, da die Auflösung dort mit $R \sim 200$ deutlich größer ist (die Driftzelle erreicht eine Auflösung von ~ 30).

5.3 Photoelektronenspektroskopie an Porphyrin-Multianionen

Obwohl Porphyrine und ihre spektroskopischen Eigenschaften in Lösung bereits gut untersucht sind, gibt es dennoch kaum experimentelle Daten über die Eigenschaften isolierter Porphyrin-Monomere und -Oligomere in der Gasphase.

Die folgenden Photoelektronenspektren (PES) wurden mit zwei unterschiedlichen experimentellen Anordnungen aufgenommen. Die Anregung bei Messungen im UV-Bereich erfolgte senkrecht zum Ionenstrahl. Bei den Konturplots innerhalb der Soret- und Q-Bande strahlte der Laser koaxial und gegenläufig auf der Achse des Ionenstrahls ein. Um Artefakte aufgrund von diesem Aufbau auszuschließen, wurden ergänzende Messungen bei einzelnen Wellenlängen im sichtbaren Bereich auch senkrecht zum Ionenstrahl durchgeführt.

5.3.1 $[\text{PdTPPS}]^{4-}$

Für das vierfach negativ geladene PdTPPS-Monomer wurde von Dr. Ulrike Schwarz eine ADE von 0.0 ± 0.1 eV bestimmt [83]. Ermittelt wurde dies aus Spektren, welche bei 213 nm (5.8 eV) und 266 nm (4.7 eV) aufgenommen wurden (siehe Abbildung 47). Im Gegensatz zu dem Spektrum bei 266 nm zeigt das Spektrum bei 213 nm eine bimodale Form. Mit einer Anregungsenergie von 5.82 eV werden auch Elektronen aus einem tiefer liegenden Zustand aus dem Molekül abgelöst. Eine Anregungsenergie von 4.66 eV reicht dazu nicht aus. Wahrscheinlich regt ein Photon mit der Wellenlänge 266 nm die Elektronen aus einem tiefer liegenden Molekülorbital bis in die Nähe des Maximums der Coulomb-Barriere an, weshalb im Spektrum ein schwach ausgeprägtes Signal dieser Elektronen zu sehen ist. Aus diesen beiden Spektren kann die RCB auf 3.5 ± 0.2 eV abgeschätzt werden.

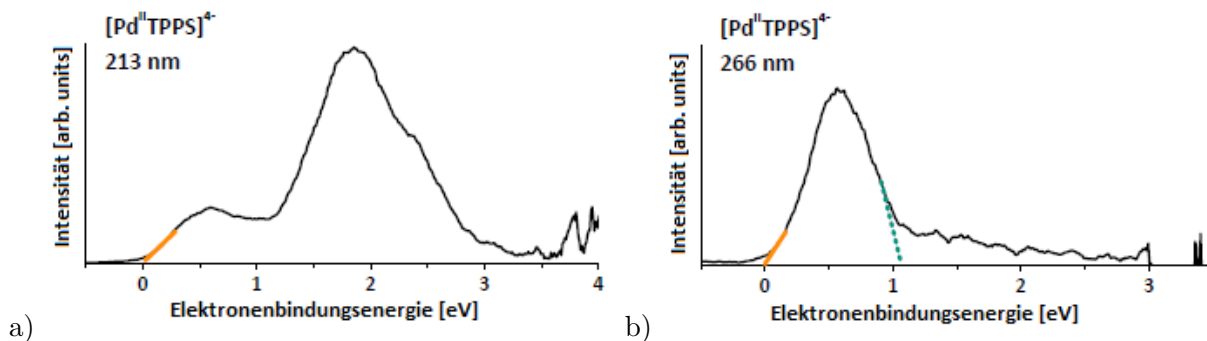


Abbildung 47: PES von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ bei 213 nm und 266 nm

Photoelektronenspektren von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ bei 213 nm und 266 nm, entnommen aus [29, 83]. Daraus kann die Untergrenze der RCB abgeschätzt werden: $\text{RCB} \approx 4.7 \text{ eV} - 1.2 \text{ eV} = 3.5 \pm 0.2 \text{ eV}$.

Bedingt durch die Höhe der repulsiven Coulomb-Barriere ist zunächst nicht zu erwarten, dass Photoelektronen (PE) bei einer Wellenlänge über 355 nm (3.5 eV) beobachtet werden können. Jedoch werden auch innerhalb der Soret- und sogar innerhalb der Q-Bande Photoelektronen detektiert [29]. Für die Aufnahme der PES im Bereich der Soret-Bande von 415 - 460 nm (3.0 - 2.7 eV) und 500 -

560 nm (2.5 - 2.2 eV) wurde ein durchstimmbarer Nd:YAG-OPO Laser verwendet und Photoelektronenspektren im Abstand von 5 nm gemessen.

Bei den hier in Form eines Konturdiagramms dargestellten Spektren (siehe Abbildung 49) mit einer Anregungswellenlänge innerhalb der Soret- (Anregung von S_0 - in S_2 -Zustand) und Q-Bande (Anregung von S_0 - in S_1 -Zustand) wurde die Überlappung zwischen der Ionenwolke und dem Laserpuls vergrößert, indem der Laserstrahl koaxial und gegenläufig zum Ionenstrahl eingestrahlt wurde. Die Ionenwolke mit einer zeitlichen Breite bis zu 1 ms umfasst eine räumliche Ausdehnung von mehreren zehn Zentimetern. Der Laserpuls mit einer Pulsbreite von 8 - 10 ns regt mit dieser experimentellen Anordnung auch diejenigen Ionen an, welche sich noch vor der Abzugsregion befinden. Wenn der Laserpuls die Ionen stromaufwärts vor der Abzugsregion des Photoelektronenspektrometers trifft, können bei $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ Photoelektronen detektiert werden, welche das Molekül erst verzögert emittiert.

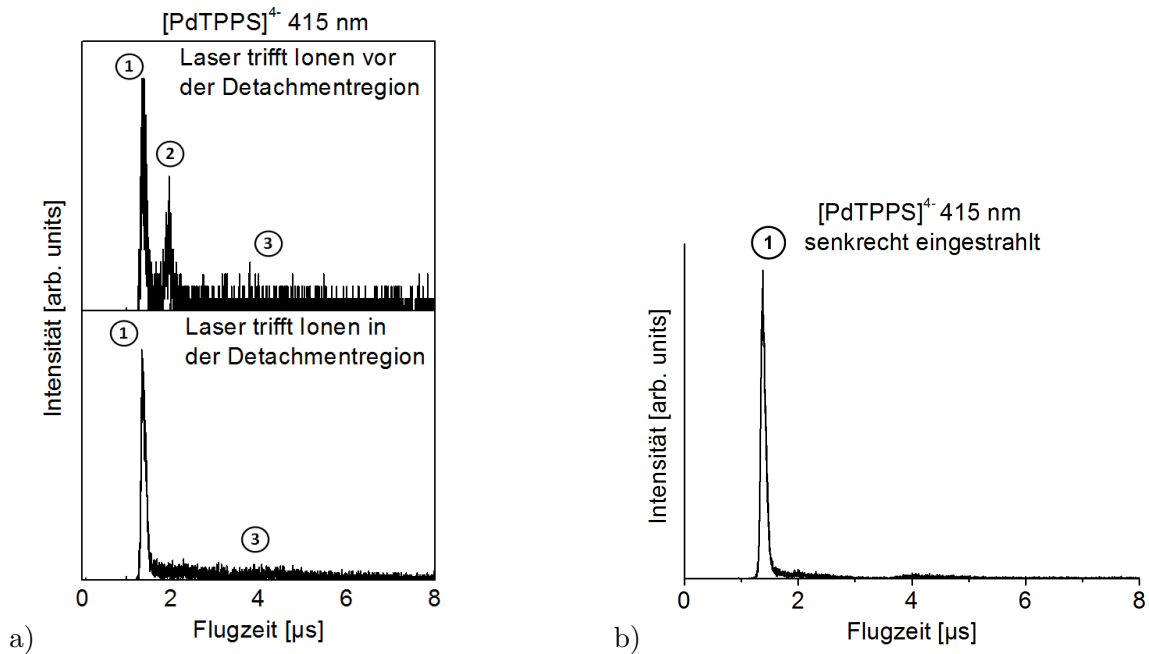


Abbildung 48: $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ -Photoelektronen-Flugzeitspektren: a) Unterschiedliches Timing zwischen Ionen- und Laserpuls bei koaxialer Versuchsanordnung und b) bei senkrechter Einstrahlung des Laser (relativ zum Ionenstrahl)

a) PE-Flugzeitspektren (siehe Definition im Haupttext) von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ bei 415 nm (~ 3.0 eV) koaxial eingestrahlt (siehe Abbildung 13); mit zwei unterschiedlichen zeitlichen Einstellungen bezüglich der Ankunftszeit der Ionen. Unteres Spektrum: Der Laserpuls trifft die Ionenwolke hauptsächlich auf Höhe der Abzugsregion. Im Spektrum ist ein scharfes Signal ① und ein sehr breit verteiltes Signal zu sehen ③. Oberes Spektrum: Im Vergleich zum unteren Spektrum erreicht die Ionenwolke bei gleichem Lasertiming den Detektor erst 40 μs später. Dadurch wird ein weiteres Signal ② detektierbar. b) Flugzeitspektren von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ bei 415 nm senkrecht eingestrahlt. Im Vergleich zu den Spektren, bei denen der Laserstrahl koaxial zu dem Ionenstrahl verläuft, weist dieses Spektrum deutlich weniger Signal bei Flugzeiten über 2 μs auf.

Das betrifft allerdings nur Photoelektronen, die das Molekül genau in der Abzugsregion verlas-

sen. Alle Photoelektronen, die davor oder danach abgelöst werden, erfahren kein Magnetfeld und gelangen somit nicht in Richtung Detektor. Die Auswirkung der unterschiedlichen zeitlichen Abstimmung zwischen dem Ionen- und dem Laserpuls ist in Abbildung 48 a) in Form von entsprechenden Photoelektronen-*Flugzeitspektren* dargestellt. Im unteren Spektrum trifft der Laserstrahl die Ionen in der Detachmentregion, im oberen Spektrum erreichen die Ionen den Detektor 40 μs später. Das Timing des Lasers bleibt unverändert, wodurch der Laser die Ionen im oberen Bild bereits vor der Detachmentregion anregt. Dadurch tritt ein weiteres Photoelektronensignal bei etwa 1.9 - 2.0 μs auf. Dieses Signal wird nachfolgend Signal ② genannt.

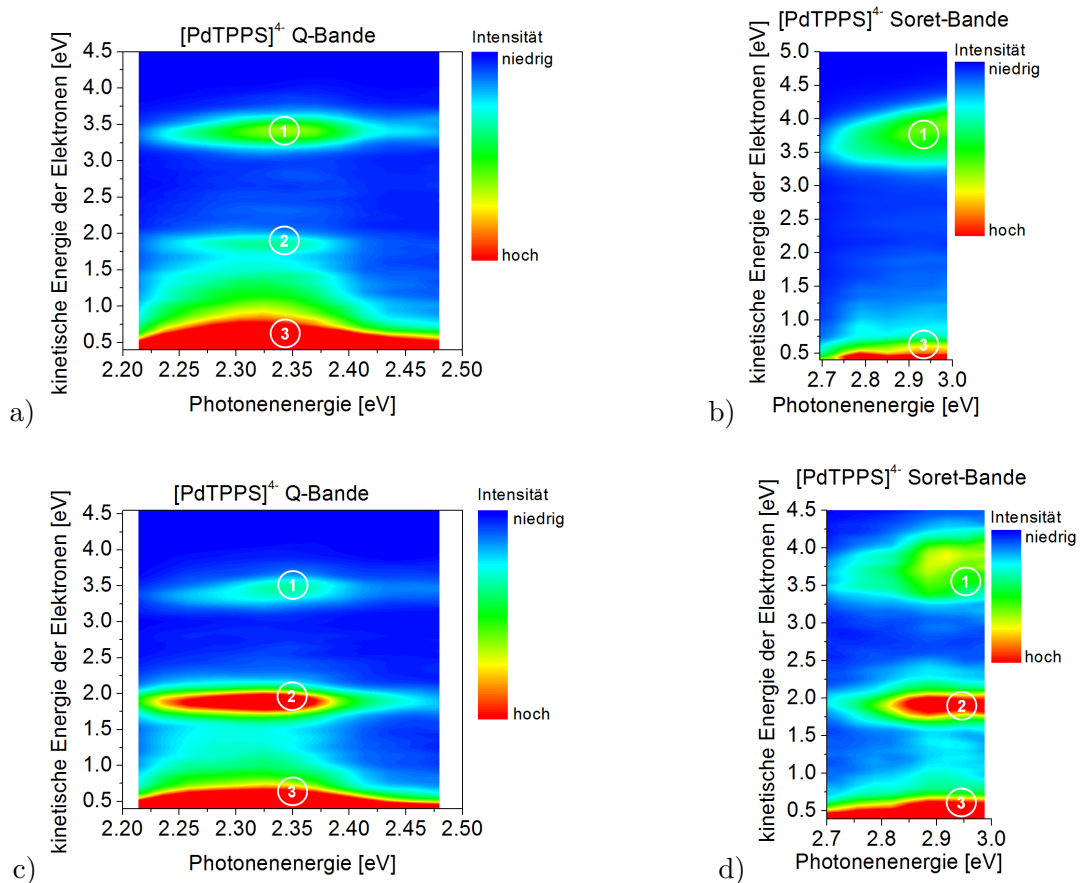


Abbildung 49: Konturdiagramme von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$

PES des $[\text{PdTPPS}]^{4-}$: Konturdiagramme der Photoemission bei variabler Laserwellenlänge innerhalb der Soret- und Q-Bande, gemessen bei paralleler Anregung. Die Intensität an Photoelektronen steigt von blau nach rot. Die Farbskala verläuft linear zur Photoelektronenintensität. In den oberen Abbildungen a) und b) trifft der Laserpuls die Ionenwolke in dem Moment, in welchem sich das Maximum der Ankunftszeitverteilung in der Detachmentregion befindet. Die Signale ① und ③ dominieren in diesen Spektren. Bei den unteren beiden Spektren c) und d) befindet sich der Großteil der Ionen zum Zeitpunkt der Anregung knapp vor der Detachmentregion. Dadurch wird ein zusätzliches Signal ② deutlich sichtbar und die Spektren bestehen aus drei Signalen. Die emittierten Photoelektronen werden in drei Kategorien eingeteilt: ① Elektronen mit hohen kinetischen Energien > 3.4 eV, ② niederenergetische Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von etwa 1.9 eV und ③ Photoelektronen, welche verzögert emittiert werden und im Konturdiagramm unterhalb von 1.0 eV erscheinen.

In beiden Spektren wird sowohl ein Signal bei 1.3 - 1.4 μs beobachtet, im Folgenden als ① bezeichnet, als auch eine kontinuierliche Photoelektronenverteilung hin zu langen Flugzeiten (Signal ③). Diese breite Verteilung der Photoelektronen von Signal ③ hinsichtlich ihrer Flugzeit ist nicht auf die unterschiedliche kinetische Energie der Photoelektronen zurückzuführen, sondern auf die Breite der Ankunftszeitverteilung der Ionenwolke, welche Elektronen aus langlebigeren Zuständen emittiert. Während die Ionenwolke die Abzugsregion durchläuft werden kontinuierlich Elektronen emittiert. Da der Startzeitpunkt des Zwei-Kanal-Zählers mit dem *Q-Switch* des Lasers synchronisiert ist, wird nicht die Zeit erfasst, die ein Ion benötigt, um in die Abzugsregion zu gelangen [29]. Es werden nur diejenigen Photoelektronen detektiert, die innerhalb der Detachmentregion emittiert werden. Als Vergleich dazu ist in Abbildung 48 b) ein Photoelektronenspektrum nach Anregung mit 415 nm und senkrechter Einstrahlung des Lasers gezeigt. In diesem Spektrum dominiert Signal ①.

In den Konturplots der Soret- und Q-Bande in Abbildung 49 ist die kinetische Energie der Photoelektronen gegen die Anregungswellenlänge aufgetragen. Das Signal ① stammt von Photoelektronen mit einer hohen kinetischen Energie, welche größer ist als die Anregungsenergie. Dies spricht für einen Zwei-Photonen-Prozess. Eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit wurde ebenfalls durch eine Messung der Laserleistungsabhängigkeit bestätigt. In Abbildung 50 sind die Kurven der Laserleistungsabhängigkeit gezeigt. Sowohl in der Soret- (Abbildung 50 a)) als auch in der Q-Bande (Abbildung 50 b)) werden mindestens zwei Photonen benötigt, um diese Photoelektronen abzulösen. Das Signal ② besitzt eine kinetische Energie von etwa 1.9 ± 0.2 eV und zeigt keine Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Deshalb wird hier davon ausgegangen, dass die Elektronen aus einem angeregten Zustand durch die repulsive Coulomb-Barriere tunneln. In der Laserleistungsabhängigkeit wurde in beiden Banden eine Ein-Photonen-Abhängigkeit nachgewiesen. Aufgrund der Jacobi-Transformation ist die Intensität von Signal ③ im Konturdiagramm relativ zu den anderen beiden Signalen hoch. Wie in Abbildung 50 d) gezeigt ist, besitzt dieses Signal eine Ein-Photonen-Abhängigkeit [29].

In einem Photodissoziationsspektrum, welches im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls an der hier verwendeten Apparatur aufgenommen wurde, liegt die Soret-Bande bei < 415 nm (> 3.0 eV) und das Maximum der Q-Bande bei etwa 528 nm (~ 2.3 eV). Dieses Spektrum ist im Anhang Kapitel 7.6 in Abbildung 118 dieser Arbeit beigefügt. Für Informationen zu der Theorie der Photodissoziation und dem Aufbau des Experiments wird auf die Dissertation von Dr. Ulrike Schwarz verwiesen [83]. In der Publikation von P. Jäger *et al.* ist ein analoges Photodissoziationsspektrum gezeigt, welches an einer anderen Apparatur im Action-Modus aufgenommen wurde. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind beide Spektren vergleichbar [29].

Zeitaufgelöste spektroskopische Untersuchungen von ähnlichen Metalloporphyrinen in Lösung zeigen, dass die Innere Konversion (IC) vom $S_2 \rightarrow S_1$ und das *Intersystem Crossing* von $S_1 \rightarrow T_1$ auf einer Zeitskala im sub-Nanosekunden-Bereich verlaufen [5, 146]. Je schwerer das Metall im Zentrum

des Porphyrins ist, desto schneller ist die Geschwindigkeit des ISC. Bei PdTPP in Lösung beträgt diese $500 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ [146]. In der Gasphase wurden mit zeitaufgelöster fs-Spektroskopie von Dr. Marc-Oliver Winghart und Aron Veensta für $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ nach Anregung mit 400 nm ($\sim 3.1 \text{ eV}$) drei verschiedene Lebensdauern τ erhalten. Hierbei wird die erste Lebensdauer $\tau_1 = 57 \pm 4 \text{ fs}$ der IC von S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand zugeordnet. Die zweite Lebensdauer τ_2 , für welche eine Rotations-Dephasierung vermutet wird, beträgt $1.3 \pm 0.1 \text{ ps}$. Der dritten Lebensdauer $\tau_3 = 31 \pm 6 \text{ ps}$ wird eine S_2 -Tunnelemission zugeordnet [147].

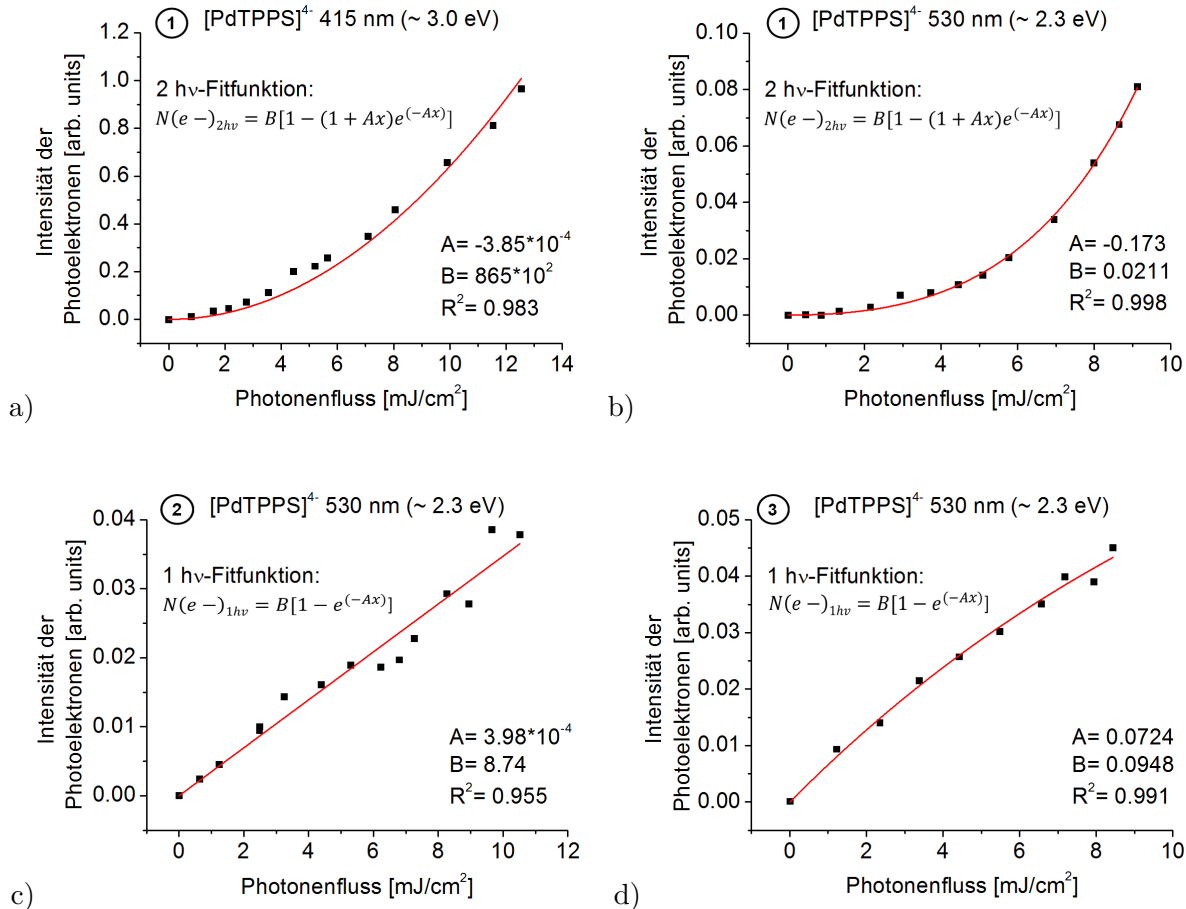


Abbildung 50: Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ [29]

Auftragung der Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit des Photonenflusses: Signal ① zeigt die Photoelektronen mit einer hohen kinetischen Energie, gemessen in der a) Soret-Bande (415 nm) und b) Q-Bande (530 nm). Das Signal ②, angeregt bei 530 nm, ist in c) gezeigt und die verzögert emittierten Elektronen von Signal ③, ebenfalls in der Q-Bande gemessen, ist in d) dargestellt. Die Formel $N(e^-)_{1hv} = B[1 - e^{-Ax}]$ wird für eine Ein-Photonen-Anpassung (Fit) verwendet und die Formel $N(e^-)_{2hv} = B[1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ für eine Zwei-Photonen-Anpassung. Dabei steht B für die Intensität des Ionensignals in der Abzugsregion I_0 , A für den Absorptionsquerschnitt des Photons σ und x für den Photonenfluss. Für Signal ① wird ein Zwei-Photonen-Prozess beobachtet und für Signal ② und ③ ein Ein-Photonen-Prozess. In Abbildung c) sind die Parameter A und B, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, korreliert und nicht eindeutig bestimmbar, da mit steigendem Photonenfluss keine Sättigung erreicht wird.

Das Signal ① wird folgendem Prozess zugeordnet: Zunächst findet eine Anregung in den S_2 -Zustand

mit anschließender schneller Relaxation in den S_1 -Zustand statt. Daraufhin erfolgt eine weitere Anregung mit einem zweiten Photon innerhalb des 8 - 10 ns breiten Laserpulses, welche zum Ablösen des Photoelektrons führt. Eine Anregung mit dem zweiten Photon aus dem S_2 -Zustand wird ausgeschlossen, denn die kinetische Energie der Photoelektronen entspricht nicht der doppelten Anregungsenergie. Dies müsste, bedingt durch die ADE mit 0.0 ± 0.1 eV, bei einer Anregung aus dem S_2 -Zustand der Fall sein. Aufgrund der Breite des Signals wird vermutet, dass dieser Peak aus zwei Spezies besteht (Abbildung 49 b) und d)). In der zweiten Spezies wird das Photoelektron wahrscheinlich nach Anregung mit einem zweiten Photon aus dem T_1 -Zustand emittiert. Bei einer Anregung innerhalb der Q-Bande findet zunächst eine Anregung in den S_1 -Zustand statt. Ein Teil der Moleküle geht über ISC in den T_1 -Zustand über. Das Detachment der Photoelektronen mit dem zweiten Photon erfolgt aus diesen Zuständen.

Für das Signal ② wird angenommen, dass zunächst eine Anregung innerhalb der Soret-Bande in den S_2 -Zustand mit anschließender Relaxation in den S_1 -Zustand erfolgt. Von diesem angeregten Zustand aus findet ein Tunneln durch die RCB statt (*excited-state electron tunneling detachment* (ESETD) [29, 148]). Innerhalb der Q-Bande wird direkt in den S_1 -Zustand angeregt mit anschließendem Tunneln.

Auch Signal ③ wird einem Tunnelprozess zugeordnet. Hierbei tunneln die Elektronen aus dem langlebigen T_1 -Zustand. In wässriger Lösung ist für PdTPPS eine Triplet Lebensdauer von 0.35 ms bekannt [149]. Das Phosphoreszenz-Spektrum einer wässrigen PdTPPS-Lösung weist Maxima bei 695 nm (1.8 eV) und 760 nm (1.6 eV) auf [149]. Bei Aufsummierung aller Signale in einem Flugzeitspektrum, in welchem der Laser parallel eingestrahlt wird, zeigt sich, dass dieses Signal ③ einen Anteil von mehr als 50 % beisteuert. Wird der Laser senkrecht eingestrahlt ist der Anteil deutlich geringer und Signal ① dominiert [29]. Der Vergleich ist in Abbildung 48 a) und b) verdeutlicht.

Auf Basis dieser Messungen kann ein Jablonski-Diagramm abgeleitet werden, wie es in Abbildung 51 b) gezeigt ist. Mit blauen Pfeilen sind die Anregungen in der Soret-Bande und in grün die Anregungen in der Q-Bande skizziert. Für das Signal ① wird eine Zwei-Photonen-Anregung aus dem S_1 - und aus dem T_1 -Zustand angenommen. Bei dem Signal ② handelt es sich um ein Tunnelprozess aus dem angeregten S_1 -Zustand und bei Signal ③ um Tunnelelektronen aus dem langlebigen T_1 -Zustand. Es wird kein Signal beobachtet, das entweder bei etwa 2.5 - 3.0 eV liegt und einem Tunnelprozess aus dem S_2 -Zustand entspricht oder einem Signal, das auf Photoelektronen, welche nach Anregung mit einem zweiten Photon aus dem S_2 -Zustand abgelöst werden, zurückzuführen ist. Folglich wird davon ausgegangen, dass die Relaxation $S_2 \rightarrow S_1$ deutlich schneller als die Pulsbreite des Laserpulses von 8 - 10 ns abläuft. Die Relaxationsgeschwindigkeit k_{IC} von $S_2 \rightarrow S_1$ muss daher in der Größenordnung von ns^{-1} oder größer sein. Prozesse auf dieser Zeitskala sind mit diesem Experiment nicht direkt messbar. Mithilfe einer Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten kann eine Simulation der Summe der beiden Tunnelsignale erstellt werden [29]. Diese Simulation wurde von Dr. Patrick Weis durchgeführt. Für PdTPP in Lösung ist aus Fluoreszenzmessungen eine Lebensdauer des ersten angeregten Singulett-Zustandes im sub-ns-Bereich bekannt [5]. Des Weiteren gelten

folgende Annahmen: Da die T_1 -Tunnel-Photoelektronen eine Abklingzeit von etwa $10 \mu\text{s}$ aufweisen, wird eine Geschwindigkeit für das Triplett-Tunneln $k_{T_1,tunnel} < 0.1 \mu\text{s}^{-1}$ angenommen. Dieses Signal besitzt einen Anteil von etwa 50 % im Spektrum und das Tunnelsignal aus dem Singulett etwa 10 %. Daraus wird auf ein Verhältnis zwischen der S_1 -Tunnelgeschwindigkeitskonstante $k_{S_1,tunnel}$ und der des ISC in den T_1 k_{ISC} von ungefähr 1:5 geschlossen. Das Tunnelsignal aus dem S_1 -Zustand mit einer Halbwertsbreite von ungefähr $0.1 \mu\text{s}$ ist sehr scharf und weist kein deutliches Tailing auf. Aufgrund dessen werden die Geschwindigkeitskonstanten $k_{S_1,tunnel} > 1 \mu\text{s}^{-1}$ und $k_{ISC} > 5 \mu\text{s}^{-1}$ angenommen. Innerhalb der Soret-Bande kann mit dem parallel verlaufenden Laserstrahl eine Depletion von mehr als 80 % erreicht werden. Ein exemplarisches Spektrum davon, aufgenommen bei 416 nm, ist in Kapitel 4.3.3 abgebildet. Die ausgeprägte Depletion führt zu der Schlussfolgerung, dass die Relaxation in den Grundzustand auf der Zeitskala von wenigen zehn Mikrosekunden vernachlässigbar gering ausfällt, wodurch $k_{T_1,relax}$ deutlich kleiner als $k_{T_1,tunnel}$ sein muss. Bei der Simulation wurde dann die k_{ISC} auf $10 \mu\text{s}^{-1}$ angepasst, da mit $5 \mu\text{s}^{-1}$ der simulierte Peak bei etwa $2 \mu\text{s}$ etwas zu breit erscheint. Das mit diesen Parametern simulierte Tunnelsignal ist unter Abbildung 51 a) zu sehen. Dieses stimmt gut mit dem gemessenen Flugzeitspektrum überein.

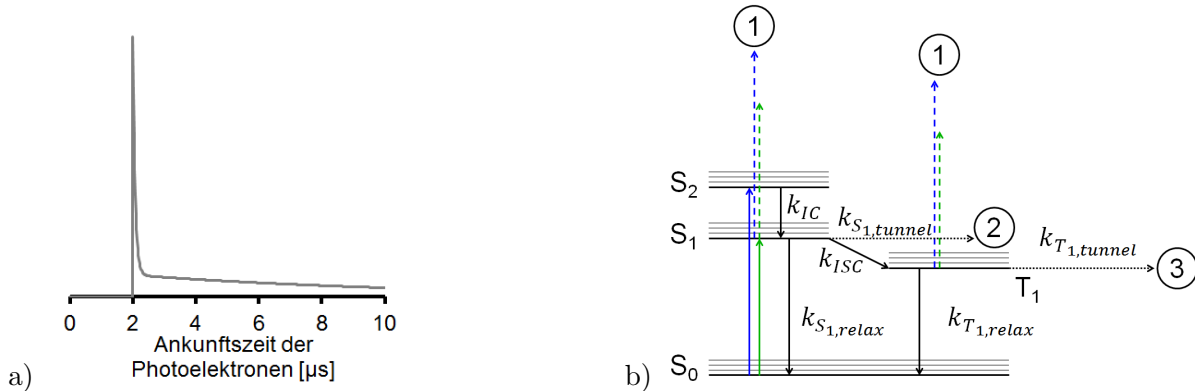


Abbildung 51: Simuliertes PE-Flugzeitspektrum (nur Tunnelelektronen) und abgewandeltes Jablonski-Diagramm [PdTPPS]⁴⁻

a) Simuliertes PE-Flugzeitspektrum der Tunnelelektronen - unter Berücksichtigung der Parameter: $k_{S_1,tunnel} = 1 \mu\text{s}^{-1}$, $k_{S_1,relax} = 1 \mu\text{s}^{-1}$, $k_{ISC} = 10 \mu\text{s}^{-1}$, $k_{T_1,tunnel} = 0.1 \mu\text{s}^{-1}$ und $k_{T_1,relax} = 0.01 \mu\text{s}^{-1}$ [119]. Startbedingungen: Alle [PdTPPS]⁴⁻ befinden sich in dem angeregten Zustand S_1 nach koaxialer Bestrahlung. Mit diesen Parametern tunneln laut Simulation 8 % der Photoelektronen aus dem S_1 -Zustand, wodurch der scharfe Peak bei etwa $2 \mu\text{s}$ entsteht. Der Anteil an T_1 -Tunnelsignal beträgt 76 % und 16 % relaxieren in den Grundzustand.

b) In dem um Tunnelprozesse ergänzten Jablonski-Diagramm von [PdTPPS]⁴⁻ sind die Anregungen in der Soret-Bande bei 415 - 460 nm in blau und diejenigen innerhalb der Q-Bande im Wellenlängenbereich von 500 - 560 nm in grün dargestellt [29].

5.3.2 [ZnTPPS]⁴⁻

Für das vierfach negativ geladene Monomer des ZnTPPS wurden die in Abbildung 52 dargestellten Spektren mit der zweiten bis fünften Harmonischen des Nd:YAG-Lasers senkrecht zum Ionenstrahl aufgenommen. Bei einer Anregungswellenlänge von 213 nm ($\sim 5.8 \text{ eV}$) weist das Spektrum 3 Signale auf, wobei die niederenergetische Flanke der Abschätzung der adiabatischen Detachmentenergie

dient. Diese liegt bei 0.1 ± 0.1 eV.

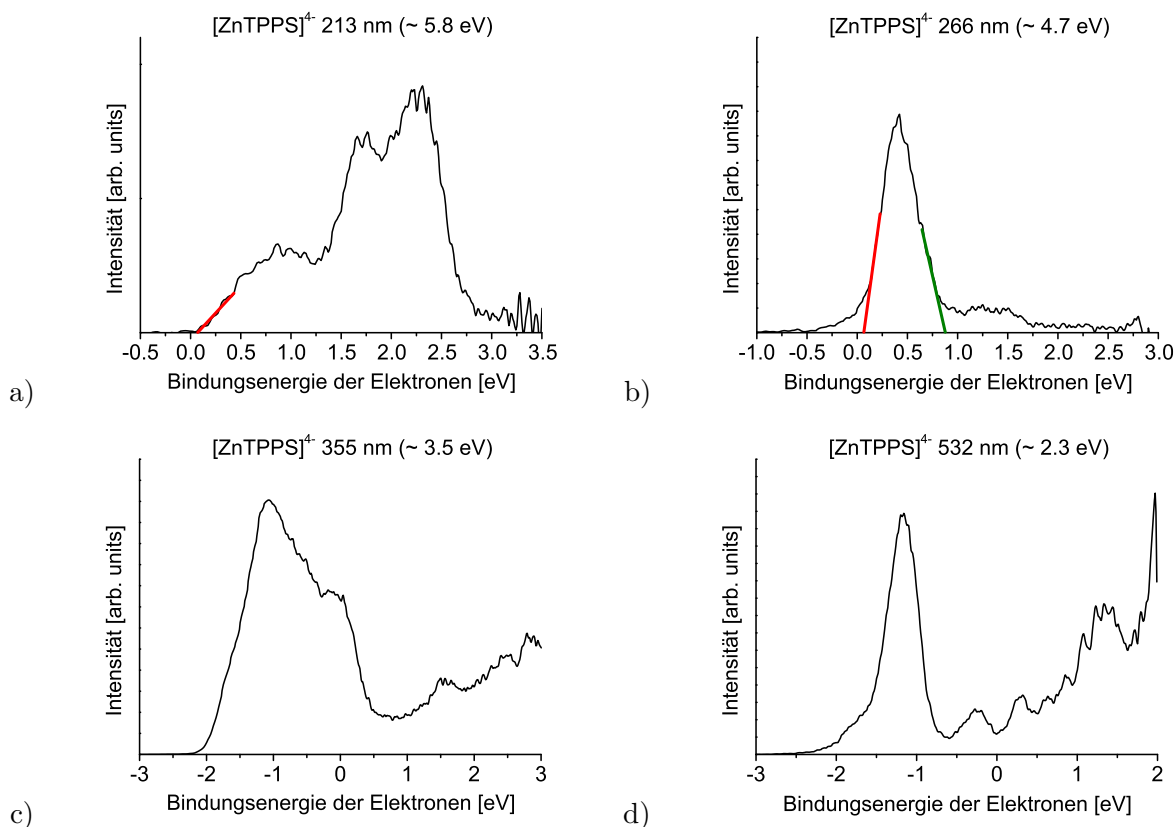


Abbildung 52: Photoelektronenspektren des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$

Photoelektronenspektren des vierfach negativ geladenen ZnTPPS-Monomers: a) 213 nm (~ 5.8 eV), b) 266 nm (~ 4.7 eV), c) 355 nm (~ 3.5 eV) und d) 532 nm (~ 2.3 eV). In rot sind die linearen Extrapolationen der adiabatischen Detachmentenergien eingezeichnet und in grün die Extrapolation, die zur Abschätzung der repulsiven Coulomb-Barriere dient. Die RCB beträgt 3.8 ± 0.2 eV.

Mithilfe des elektrostatischen Modells kann die Ionisierungsenergie von ZnTPPS berechnet werden. In diesem Modell wird zur Vereinfachung angenommen, dass das Elektron aus dem Molekülzentrum und somit vom Zn-Atom emittiert wird und die negativen Ladungen der Sulfonatgruppen am Schwefel lokalisiert sind, weshalb anhand der Molekülstruktur zunächst die Zn-S-Abstände ermittelt wurden. Anhand der Gleichung 18 in Kapitel 2.3.2 wird mit einem Zn-S-Abstand, welcher aus einer mit PM7 geometrieoptimierten Struktur erhalten wird und in allen vier Fällen ~ 9.69 Å beträgt, eine elektrostatische Destabilisierungsenergie von 5.9 eV berechnet. Bei einer Detachmentenergie von 0.1 eV resultiert daraus eine Ionisierungsenergie (IE) von 6.0 eV. Werden in Gleichung 18 die Zn-S-Abstände der mit DFT-optimierten Struktur eingesetzt (~ 9.53 Å), so wird eine IE von 6.1 eV erhalten. Zum Zeitpunkt der Anfertigung der hier vorliegenden Arbeit ist eine experimentell bestimmte IE des neutralen ZnTPPS in der Literatur nicht bekannt. Khandelwal *et al.* bestimmten die Ionisierungsenergie des unsulfonierten, neutralen ZnTPP auf 6.42 eV [88]. Da die Sulfonatgruppen das ZnTPPS-Kation nach der Ionisierung vermutlich stabilisieren würden, ist die Differenz zwischen

dem durch die hier vorliegenden Messungen errechneten Wert für ZnTPPS und dem von Khandelwal *et al.* bestimmten Wert für ZnTPP erklärbar und die beiden Ergebnisse stimmen gut überein. Die beiden anderen Signale stammen von Photoelektronen aus tiefer liegenden Orbitalen.

In dem Spektrum bei 266 nm mit einer Anregungsenergie von ~ 4.7 eV sind diese fester gebundenen Elektronen nur in geringer Intensität zu sehen. Daraus kann die Coulomb-Barriere auf 3.8 ± 0.2 eV abgeschätzt werden. Im 266 nm-Spektrum kann die geringe Intensität des Photoelektronensignals bei einer Bindungsenergie > 1.0 eV dadurch erklärt werden, dass Elektronen aus einem tiefer liegenden Orbital in einen angeregten Zustand gehoben werden, der nah am Maximum der Coulomb-Barriere angesiedelt ist und dann aus diesem Zustand heraus tunneln. Obwohl dies zu erwarten wäre, sind die Maxima der ersten Peaks bei 213 nm und 266 nm nicht exakt gleich (213 nm: 1. Maximum bei ~ 0.9 eV, 266 nm: ~ 0.4 eV). Im Spektrum a) überlappen die drei Signale stark und dies führt wahrscheinlich zu einer Verschiebung des Maximums hin zu höheren Bindungsenergien. Bei einer Anregungswellenlänge von 355 nm werden Photoelektronen mit einer hohen kinetischen Energie detektiert. Umgerechnet in die Bindungsenergie (Abbildung 52 c) wird ersichtlich, dass die Bindungsenergie dieser Elektronen unterhalb der zuvor bestimmten ADE liegt und negativ ist. Dies, und die Tatsache, dass die Anregungsenergie pro Photon geringer ist als die Coulomb-Barriere, deutet auf einen Zwei-Photonen-Prozess hin. Eine Laserleistungsabhängigkeit bei 355 nm bestätigt dies [150]. Die Kurven dazu befinden sich im Anhang Kapitel 7.7. Für das Signal bei hohen Bindungsenergien wird auf eine Aussage bezüglich der Laserleistungsabhängigkeit verzichtet, da in diesem Bereich Photoelektronen vom Untergrund zur Intensität beitragen und nicht gesichert zwischen diesen und denjenigen Photoelektronen des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ unterschieden werden kann. Auch im Spektrum bei 532 nm befindet sich ein Signal mit einer negativen Bindungsenergie bei -1.2 eV, welches aus einer Zwei-Photonen-Anregung resultieren muss [150]. Vermutlich stellt dieses Signal die Überlagerung von mindestens zwei Signalen dar. Die weiteren Signale bei -0.2 eV, 0.3 eV und möglicherweise auch bei ~ 1.3 eV stammen entweder aus Tunnelprozessen oder ebenfalls aus Zwei-Photonen-Prozessen.

Zur Bestimmung der energetischen Lage der Soret- und Q-Bande wird das Maximum der Banden im Photodissoziationsspektrum von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, welches von Dr. Patrick Jäger in einem FT-ICR-Massenspektrometer gemessen wurde und im Anhang Kapitel 7.6 abgebildet ist, bestimmt. Das PDS wurde im Bereich von 410 - 650 nm aufgenommen. In diesem Wellenlängenbereich wird nur die niederenergetische Flanke der Soret-Bande erfasst, das Maximum befindet sich bei < 415 nm (> 3.0 eV). Innerhalb der Q-Bande werden zwei Maxima beobachtet. Diese befinden sich bei 554 nm (~ 2.2 eV) und 588 nm (~ 2.1 eV) [112, 143].

Im folgenden Abschnitt werden wellenlängenabhängige Photoelektronenspektren innerhalb der Soret-Bande und später auch PES bei einzelnen Wellenlängen in der Q-Bande diskutiert: Bei den wellenlängenabhängigen PES in der Soret-Bande wurde der Laserstrahl koaxial und gegenläufig zum Ionenstrahl eingekoppelt. Innerhalb der Soret-Bande wurde ein Konturplot von 415 - 460 nm im

Abstand von 5 nm gemessen (Abbildung 53).

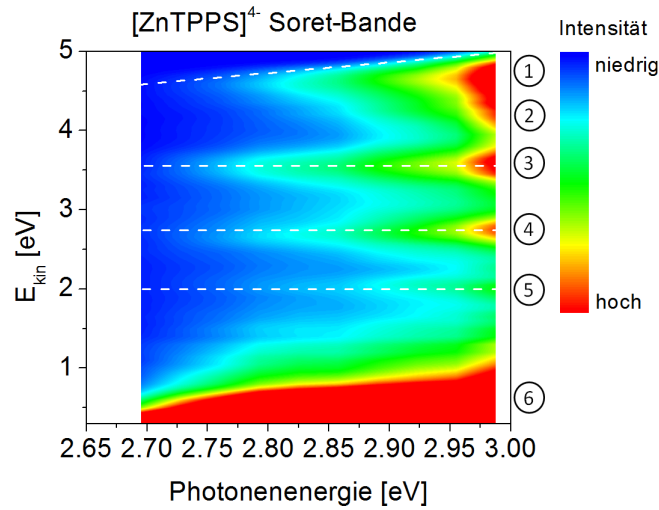


Abbildung 53: Konturplot [ZnTPPS]⁴⁻

Im Konturplot des [ZnTPPS]⁴⁻ ist die Elektronenemission nach Anregung im Bereich der Soret-Bande zwischen 415 - 460 nm abgebildet. Dabei wurde der Laserstrahl parallel zum Ionenstrahl eingekoppelt. Es sind sechs verschiedene Arten von Photoelektronen zu sehen: ① und ② bei etwa 4 bis 5 eV, ③ bei ungefähr 3.5 eV, ④ bei 2.7 eV, ⑤ bei etwa 2.0 eV und unter ⑥ stark verzögert emittierte Elektronen mit nominell geringen kinetischen Energien. Die Intensität skaliert innerhalb der angegebenen Farbskala linear.

In diesem Konturplot treten im Vergleich zu [PdTPPS]⁴⁻ zusätzliche Signale auf. Normalerweise ist bei den Photoelektronenspektren der [M^{II}TPPS]⁴⁻ mit M^{II} = Zn, Pd und Cu keine Abhängigkeit vom Zentralmetall zu erwarten, da die Photoelektronen nicht vom Metall, sondern vom konjugierten π -System des Porphyrins stammen [7].

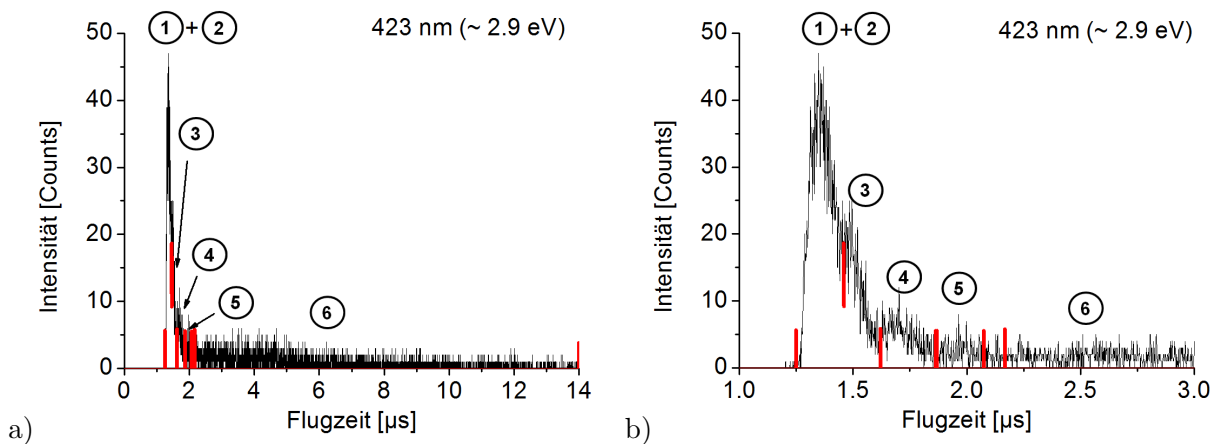


Abbildung 54: Photoelektronen (PE)-Flugzeitspektren von [ZnTPPS]⁴⁻ bei 423 nm

Exemplarische PE-Flugzeitspektren von [ZnTPPS]⁴⁻ bei einer Anregungswellenlänge von 423 nm (~ 2.9 eV). Unter a) ist das Spektrum im Ganzen zu sehen und bei b) ein Ausschnitt, um die Grenzen besser sehen zu können. Die Grenzen der einzelnen Integrale sind folgende: ① + ② 1.250 - 1.460 μs, ③ 1.460 - 1.620 μs, ④ 1.620 - 1.864 μs, ⑤ 1.868 - 2.074 μs und ⑥ 2.168 - 13.95 μs.

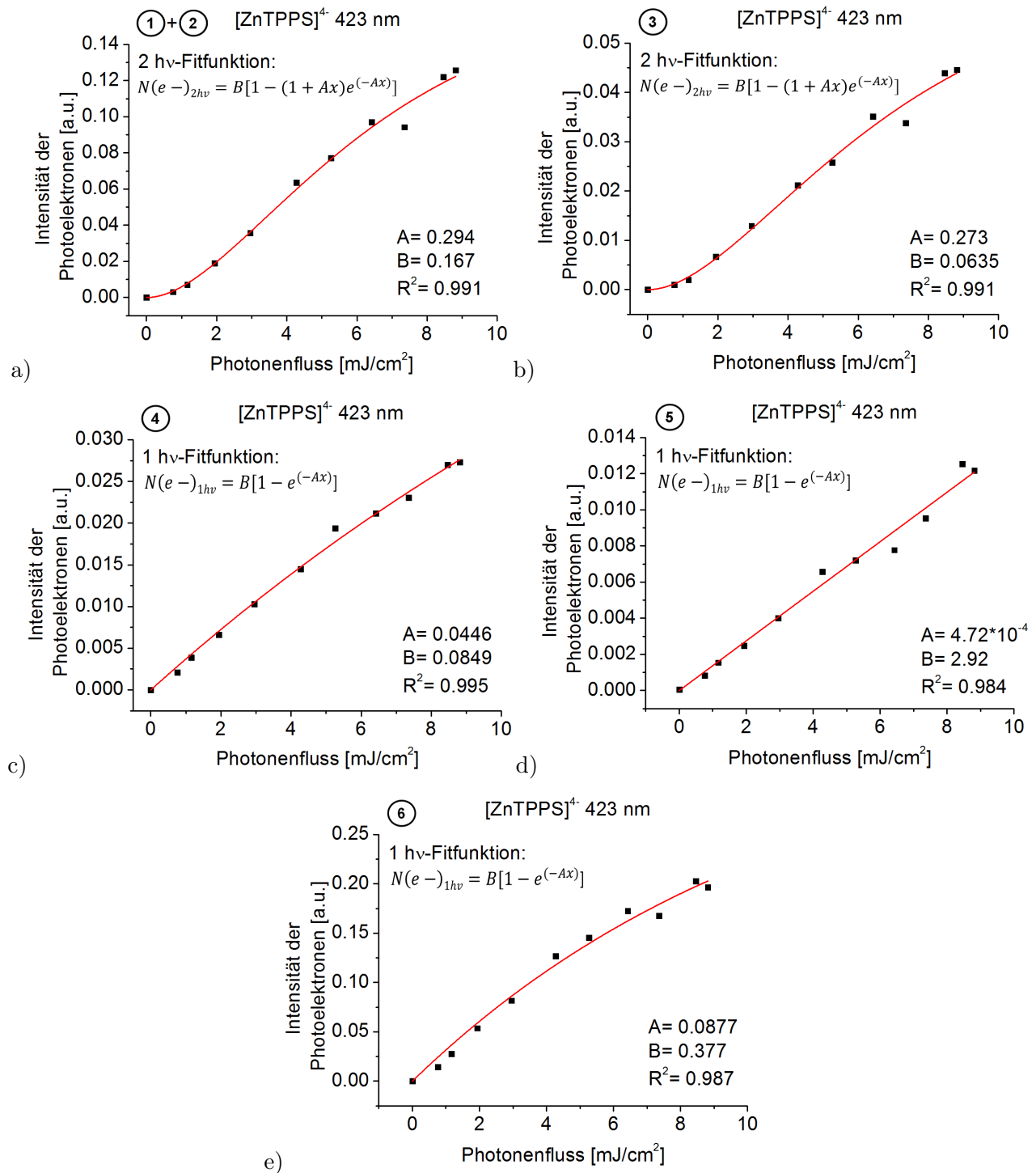


Abbildung 55: Laserleistungsabhängigkeiten $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 423 nm (~ 2.9 eV)

Die Intensität der PE im Spektrum, welche aus dem Integral des jeweiligen Signals im PE-Flugzeitspektrum stammt (siehe Konturplot Abbildung 53 und PE-Flugzeitspektren Abbildung 54) und anschließend auf die Akkumulationsdauer des Flugzeitspektrums und das vorhandene Ionensignal normiert wird, aufgetragen gegen den Photonfluss des Lasers. Für eine Ein-Photonen-Anpassung wird die Formel $N(e^-)_{1hv} = B[1 - e^{-Ax}]$ mit $B = I_0$ und $A = \sigma$ und für eine Zwei-Photonen-Anpassung die Formel: $N(e^-)_{2hv} = B[1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ verwendet. Die Signale ① bis ③ zeigen eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit und die Signale ④ bis ⑥ deuten auf eine Ein-Photonen-Abhängigkeit hin. In Abbildung d) sind die Parameter A und B, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, korreliert und nicht eindeutig bestimmbar, da mit steigendem Photonfluss keine Sättigung erreicht wird.

In Bezug auf die PES bei 213 nm, 266 nm und 355 nm trifft dies auch zu [83]. Das Metall scheint jedoch einen starken Einfluss auf die Relaxationsdynamik des Moleküls auszuüben. So unterscheiden sich beispielsweise ZnTPPS und PdTPPS in wässriger Lösung durch die unterschiedliche Lebensdauer des Triplett-Zustands (ZnTPPS: $\tau_{Triplet} = 1.4$ ms und PdTPPS: $\tau_{Triplet} = 0.35$ ms) und die bei ZnTPPS stärker ausgeprägte Fluoreszenz [149]. Die Photoelektronen im Konturplot werden in sechs Signale aufgeteilt. Die Signale ① bis ③ sind Photoelektronen zuzuordnen, deren kinetische Energie größer ist als die Photonenenergie der Anregungswellenlänge. Sie resultieren also aus Zwei-Photonen-Absorptionen. Bewiesen wird dies zusätzlich durch Laserleistungsabhängigkeiten. Gezeigt werden diese in Abbildung 55 a) und b). Aufgrund der starken Überlappung der Signale ① und ② sind die Integrationsgrenzen so gewählt, dass beide Signale zu einem zusammengefasst sind. Zur Verdeutlichung der Integrationsgrenzen sind die Flugzeitspektren inklusive der gewählten Grenzen in Abbildung 54 dargestellt, wobei in b) das Spektrum im Bereich von 1.0 - 3.0 μs vergrößert dargestellt ist. Prinzipiell ist es nicht sinnvoll bei überlappenden Signalen die Integrationsgrenzen bei einem fixen und definierten Wert zu setzen. Da allerdings für alle drei Signale die gleiche Laserleistungsabhängigkeit zu erwarten ist, wird die Kurve nicht verfälscht. Neben der Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit innerhalb der Soret-Bande wurde solch eine Messung auch innerhalb der Q-Bande durchgeführt (Abbildung 56 und 57). Die Ergebnisse dieser Messung fließen im Folgenden in die Diskussion der einzelnen Signale mit ein.

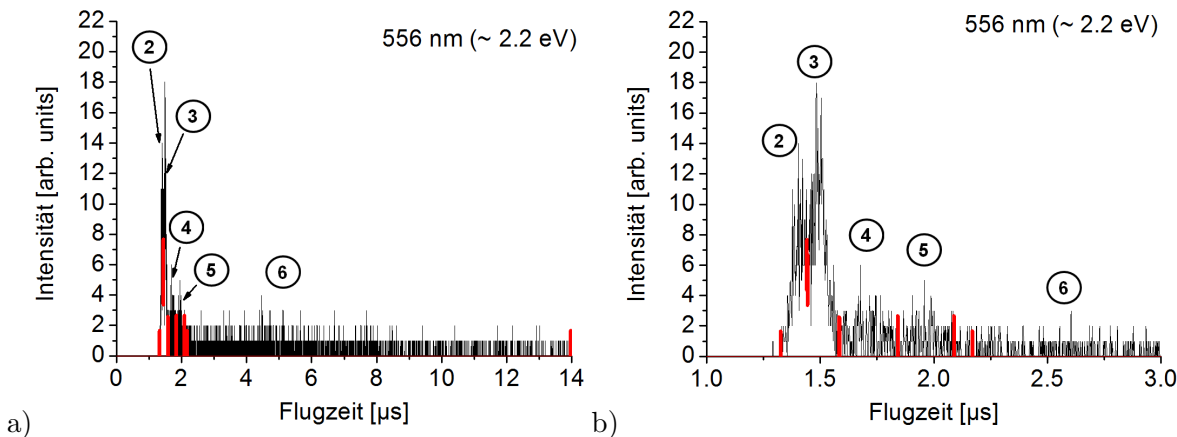


Abbildung 56: Photoelektronen-Flugzeitspektrum von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 556 nm

Das Flugzeitspektrum von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ wurde bei einer Anregungswellenlänge von 556 nm (~ 2.2 eV) aufgenommen. Bei a) ist das Spektrum im Ganzen zu sehen, bei b) eine Vergrößerung des Bereichs von 1.0 bis 3.0 μs . Folgende, in rot eingezeichnete Grenzen der einzelnen Integrale wurden ausgewählt: ② 1.326 - 1.442 μs , ③ 1.444 - 1.584 μs , ④ 1.582 - 1.842 μs , ⑤ 1.840 - 2.088 μs und ⑥ 2.170 - 13.95 μs .

Zudem werden die Spektren der Q-Bande im Anschluss kurz erläutert. Für Signal ① konnte innerhalb der Q-Bande keine Abhängigkeit bezüglich der Laserleistung ermittelt werden, da die Photoelektronen vermutlich im Bereich von ~ 4.0 eV überlagert mit Signal ② und ③ vorliegen. Das Flugzeitspektrum, in welchem die gewählten Integrationsgrenzen rot eingezeichnet sind, ist in Abbildung 56 gezeigt.

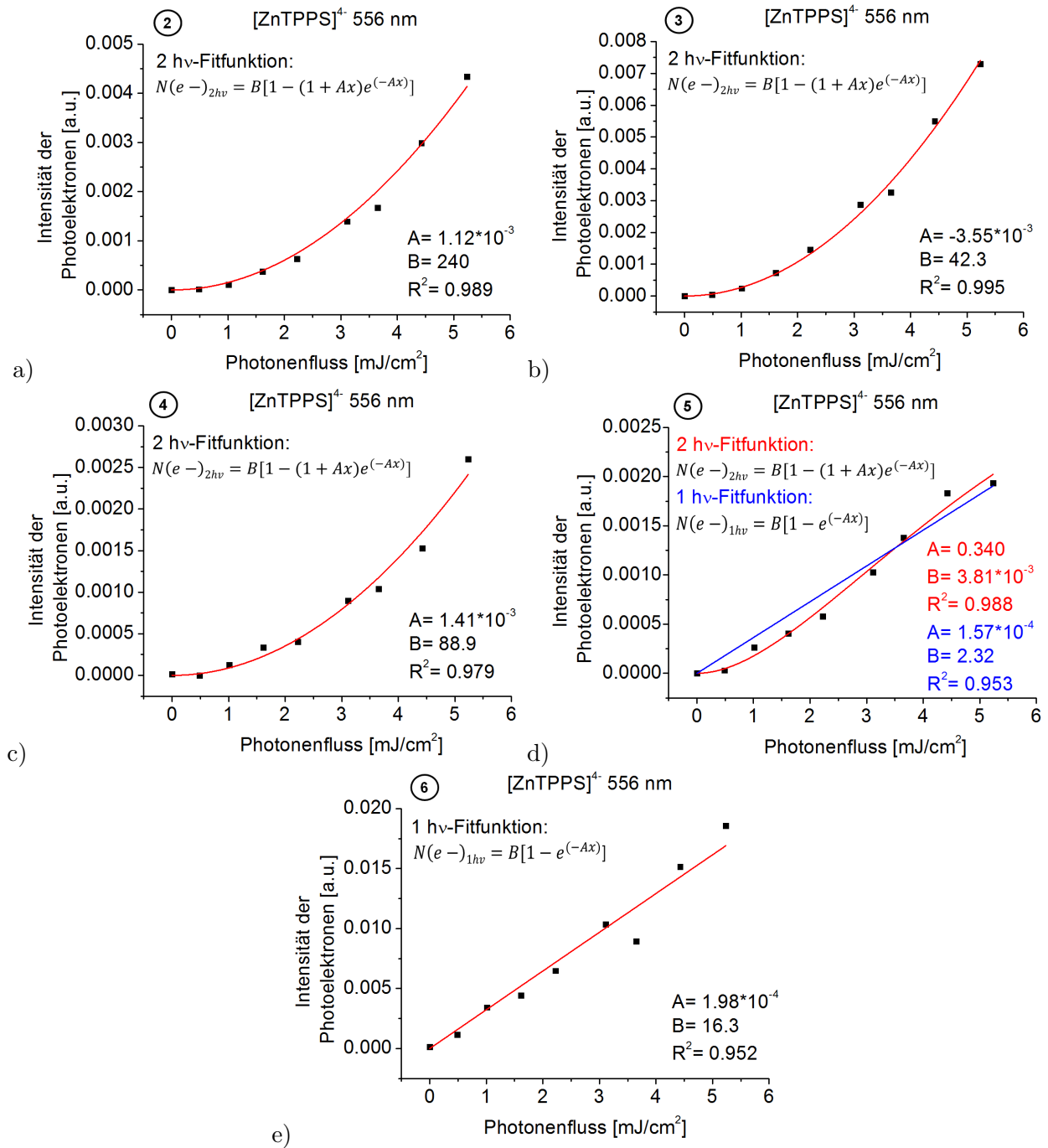


Abbildung 57: Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 556 nm

Die Intensität der Photoelektronen von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ im Spektrum, aufgetragen gegen den Laserphotonenfluss bei 556 nm (siehe Abbildung 56). Für eine Ein-Photonen-Anpassung wird die Formel $N(e^-)_{1h\nu} = B[1 - e^{-Ax}]$ mit $B = I_0$ und $A = \sigma$ und für eine Zwei-Photonen-Anpassung die Formel: $N(e^-)_{2h\nu} = B[1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ verwendet. Die Signale 2 bis 4 zeigen einen Zwei-Photonen-Prozess. Bei Signal 5 in d) ist die Zwei-Photonen-Anpassung in rot eingezeichnet. Da die Krümmung im unteren Teil der Kurve relativ zu den Signalen 2 bis 4 schwach ausgeprägt ist, wurde zum Vergleich eine Ein-Photonen-Anpassung in blau eingezeichnet. Tendenziell wird Signal 5 in der Q-Bande eher einem Zwei-Photonen-Prozess zugeordnet. Das Signal 6 deutet auf eine Ein-Photonen-Abhängigkeit hin. In den Abbildungen a) - c) und e) sind die Parameter A und B, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, korreliert und nicht eindeutig bestimmbar, da mit steigendem Photonfluss keine Sättigung erreicht wird.

Für ② und ③ wird ein Zwei-Photonen-Prozess ermittelt, deshalb wird auch für ① von einer Zwei-Photonen-Anregung in der Q-Bande ausgegangen.

Die hochenergetische Flanke von Signal ① im Konturdiagramm innerhalb der Soret-Bande sinkt in Richtung geringerer Photonenenergie. Im Konturplot ist dies durch die weiße gestrichelte Linie verdeutlicht. Allerdings ist eine wellenlängenabhängige Verschiebung des Maximums innerhalb des Diagramms nicht zu erkennen. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass im Bereich von Signal ① und ② mehr als zwei Photoelektronensignale vorliegen. Eine Steigung von ~ 1 spricht dafür, dass nur eines der beiden Photonen zur Steigung beiträgt. Analog zum $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ wird davon ausgegangen, dass die Information bezüglich der Energie des ersten Photons verloren geht, da zunächst in den S_2 -Zustand angeregt wird und anschließend eine schnelle Relaxation in den S_1 -Zustand stattfindet. Innerhalb des Laserpulses wird ein weiteres Photon absorbiert, dies führt zur Emission eines Elektrons aus dem S_1 -Zustand. Die kinetische Energie der Photoelektronen in Signal ② ist etwa 0.5 eV geringer als die der Elektronen aus Signal ①. Allerdings ist die genaue Lage dieses Signals nur schwer erkennbar. Auch kann aufgrund der hier vorliegenden Datenlage keine zuverlässige Aussage bezüglich der Steigung im Konturdiagramm getroffen werden. Lediglich aus der Lage wird geschlossen, dass hier erneut zunächst mit einem Photon eine Anregung in den S_2 -Zustand erfolgt und dann eine darauf folgende rasche Relaxation in den S_1 -Zustand. Ein Teil der Elektronen im S_1 -Zustand populierte über *Intersystem Crossing* den ersten Triplett-Zustand. Aus diesem Zustand werden über ein zweites Photon die Photoelektronen direkt abgelöst.

Die Prozesse, welche zu Signal ③ beitragen, können zum jetzigen Zeitpunkt nicht genau erklärt werden. Es wird aufgrund der Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit sowohl bei Soret- wie auch bei Q-Banden-Anregung von einem Zwei-Photonen-Prozess ausgegangen (Abbildung 55 b) und Abbildung 57 b)). Die Steigung im Konturdiagramm ist null, was für einen Tunnelprozess spricht. Da die ADE von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 0.1 ± 0.1 eV liegt sollte sich der Zustand, aus welchem die Tunnelemission stattfindet, bei etwa 3.6 eV befinden. Das Signal kann keinem der Zustände S_1 , S_2 oder T_1 zugeordnet werden, da diese energetisch zu niedrig liegen. Signal ③ stammt vermutlich aus einem Zustand, der sich über dem S_2 -Zustand befindet. In der Literatur sind jedoch von ZnTPP in Lösung auch höhere Triplett-Zustände bekannt [151, 152]. Die Maxima im Phosphoreszenzspektrum von ZnTPPS in wässriger Lösung bei Raumtemperatur liegen bei 769 nm (~ 1.6 eV) und 840 nm (~ 1.5 eV) [149]. Der Abstand zwischen den Zuständen T_1 und T_2 beträgt laut den Triplett-Triplett-Absorptionsspektren von L. Pekkarinen *et al.* 840 nm (1.47 eV) [151]. Des Weiteren besitzt das Spektrum einen Triplett-Triplett-Übergang bei 470 nm (2.64 eV). Folglich befindet sich der T_2 -Zustand bei $\sim 3.0 - 3.1$ eV und der T_3 -Zustand bei $\sim 4.1 - 4.2$ eV. Diese höheren Triplett-Zustände würden bezüglich ihrer Lage nicht zu der kinetischen Energie von Signal ③ passen. Aus diesem Grund wird ein Tunnelprozess aus einem angeregten Triplett-Zustand eher ausgeschlossen. B. Abraham *et al.* bestimmten die Relaxationsdynamiken von ZnTPP in THF [152]. Dabei wurde mit der Wellenlänge 420 nm angeregt und während den folgenden 100 fs transiente Spektren im Bereich von 500 - 700 nm gemessen. Daraus ergaben sich fünf Zeitkonstanten: $\tau_1 = 70$ fs ist die Dauer der Relaxation in oder über den S_2 -Zustand, die Innere Konversion von dem S_2 - in den S_1 -

Zustand $\tau_2= 1.8$ ps, die beiden Zeiten $\tau_3= 10$ ps und $\tau_4= 100$ ps wurden Schwingungsrelaxationen zugeordnet und $\tau_5= 1.8$ ns dem ISC in den T_1 -Zustand. Eine direkte Relaxation vom S_2 -Zustand in den S_0 -Zustand wird hier nicht beobachtet. Bei τ_1 wird vermutet, dass Elektronen aus einem dunklen Zustand über dem S_2 -Zustand, S_2' genannt, über innere Konversion in den S_2 -Zustand relaxieren. Über die Existenz von dunklen Zuständen über dem S_2 wird häufiger berichtet [38, 47, 152, 153, 154, 155, 156]. Laut DFT-Rechnungen mit B3LYP/6-31G* von Dr. O. Schalk gibt es in ZnTPP dunkle Zustände bei 3.6 eV und 3.7 eV [154, 155]. Experimentell gab es bereits im Fall von Zink-*meso*-Tetratolylporphyrin (ZnTTP) Beweise für dunkle Zustände bei 3.1 eV [38] und bei ZnTPP im Bereich von ~ 1 eV über dem S_1 -Zustand [153]. Eine Übersicht über die bereits bekannten Energieniveau-Diagramme, sowohl aus zeitabhängigen DFT-Rechnungen (TDDFT) als auch aus experimentellen Befunden, ist in Abbildung 58 gezeigt. Es ist möglich, dass das Signal ③ aus einem Tunnelprozess aus einem dieser Zustände, die über dem S_2 -Zustand liegen, stammt. Hinsichtlich ihrer Energie wären die per DFT erhaltenen Zustände mit 3.6 und 3.7 eV in guter Übereinstimmung mit dem hier beschriebenen Experiment. Allerdings müsste dazu der Tunnelprozess mit der schnellen Relaxation konkurrieren. Da sich die dunklen Zustände knapp unterhalb der RCB befinden wäre dies möglich. Allerdings müsste der Zustand dann langlebig genug zu sein und es stellt sich die Frage, weshalb hier die Regel von Kasha außer Kraft gesetzt wird und die Emission der Elektronen nicht aus dem niedrigsten angeregten Zustand stattfindet [157].

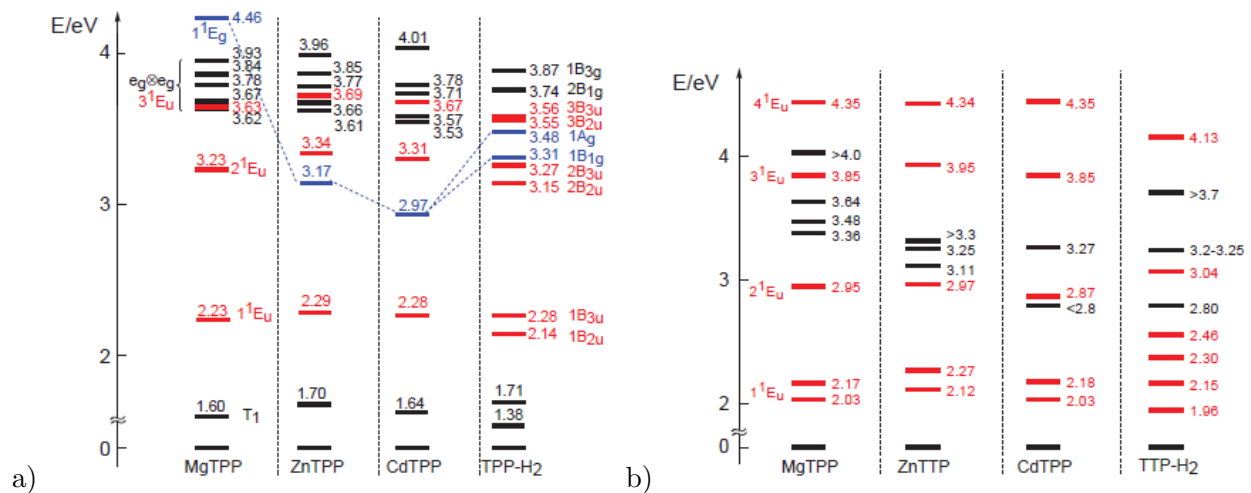


Abbildung 58: Energieniveau-Diagramme von MgTPP, ZnTPP, ZnTTP, CdTPP, H₂TPP und H₂TTP aus quantenchemischen Rechnungen und Experimenten in Lösung [38, 154, 155]

In a) ist das mit TDDFT und B3LYP/6-31G* (3-21G* im Fall von CdTPP) gerechnete Energieniveau-Diagramm von MgTPP, ZnTPP, CdTPP und H₂TPP zu sehen. In b) sind die experimentell gemessenen Zustände von MgTTP, ZnTTP, CdTTP und H₂TTP aufgetragen (TTP= Tetratolyl-Porphyrin). Die hellen Zustände sind in rot gehalten, die dunklen Zustände in schwarz. Der Singulett-Zustand mit gerade Parität in der Nähe des S_2 , hier als 1^1E_g -Zustand bezeichnet und im Text S_2' genannt, ist in blau eingezeichnet. Die Energie dieses Zustandes sinkt mit zunehmender Größe des Metalls im Porphyrinzentrum. [154, 155] Entnommen und modifiziert aus [155].

Möglicherweise ist die Besetzungsdichte ausreichend hoch, sodass ein Teil der Moleküle relaxiert,

während im restlichen Anteil ein Tunnelprozess stattfindet.

Das Signal ④ mit einer $E_{Kin} \sim 2.7$ eV zeigt keine Abhängigkeit von der Photonenenergie der Anregungswellenlänge. Folglich wird auch hier von Tunnelemission ausgegangen. Bei der Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit in der Soret-Bande wurde, wie in Abbildung 55 c) dargestellt, eine Ein-Photonen-Abhängigkeit ermittelt, in der Q-Bande hingegen eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit (Abbildung 57 c)). Diesmal könnte es sich um einen Tunnelprozess aus dem S_2 -Zustand handeln. Dieser steht in direkter Konkurrenz mit dem IC in den S_1 -Zustand. In wässriger Lösung wird der S_2 -Zustand innerhalb von 1.3 ps depopuliert [158]. Bei zeitaufgelösten 400/800 nm Pump-Probe-Photoelektronenspektren in der Gasphase wurde die Lebensdauer des S_2 -Zustandes abgefragt. Diese Messungen wurden von Dr. Marc-Oliver Winghart und Aron Veenstra durchgeführt [147]. Dabei wurden drei Lebensdauern ermittelt: Die erste Lebensdauer $\tau_1 = 103 \pm 11$ fs wird dem IC in den S_1 -Zustand zugeschrieben, die zweite Lebensdauer $\tau_2 = 630 \pm 40$ fs einer möglichen Rotations-Dephasierung und $\tau_3 = 126 \pm 13$ ps einer Tunnelemission aus dem S_2 .

Für die Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von ~ 2.0 eV bei ⑤ wird ein Tunnelprozess aus dem S_1 -Zustand angenommen. Dieser S_1 -Zustand wird nach einer Anregung in den S_2 -Zustand durch anschließende Schwingungsrelaxation besetzt. Bei der Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit wird innerhalb der Soret-Bande ein Ein-Photonen-Prozess nachgewiesen (Abbildung 55 d)). Obwohl dies bei der Anregung innerhalb der Q-Bande ebenfalls zu erwarten wäre, ergab die Messung reproduzierbar tendenziell eher eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit. Das Korrelationsquadrat beträgt 0.988. Wie in Abbildung 57 d) zu sehen ist, verläuft die Kurve nicht ganz so eindeutig wie bei den Signalen ① - ④ und ⑥. Zum Vergleich wurde in diesem Fall auch die Ein-Photonen-Anpassung mit $R^2 = 0.953$ eingezeichnet. Möglicherweise treten in der Q-Bande sowohl Ein- als auch Zwei-Photonen-Prozesse auf. Für die Anregung in den S_1 wäre ein Ein-Photonen-Prozess ausreichend. Angenommen ein Teil der Moleküle wird innerhalb eines Laserpulses (8 - 10 ns) über Schwingungsrelaxation depopuliert, dann wäre ein zweites Photon für die Repopulation des S_1 -Zustandes erforderlich. Dies kann auch über schnelle IC aus dem S_2 -Zustand stattfinden. Das Molekül wäre dann in einem schwingungsangeregten Zustand, was eine Tunnelemission begünstigen könnte.

Das gesamte Signal ⑥ im Bereich < 1.5 eV wird der Tunnelemission aus dem T_1 -Zustand zugeordnet. Mit einem Photon wird innerhalb der Soret-Bande in den S_2 -Zustand angeregt und nach einer schnellen IC in den S_1 -Zustand (welcher bei Q-Banden-Anregung direkt populiert wird) folgt ein ISC-Prozess in den T_1 -Zustand. Eine Ein-Photonen-Abhängigkeit konnte sowohl in der Soret, wie auch in der Q-Bande nachgewiesen werden (Abbildung 55 e) und Abbildung 57 e)). Wie zuvor bei $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ beschrieben, wird dieser Wert (1.5 eV) als Obergrenze der kinetischen Energie der Photoelektronen betrachtet. Im Flugzeitspektrum werden Photoelektronen bis zu 20 μs nach der Bestrahlung gemessen. Da Laser- und Ionenstrahl koaxial und gegenläufig angeordnet sind, werden die ZnTPPS -Tetraanionen auch vor der Abzugsregion beleuchtet. Der Startzeitpunkt der Detektion beginnt mit dem Öffnen des Laser *Q-Switches*. Die im Flugzeitspektrum scheinbar sehr langsamen Elektronen aus dem T_1 -Zustand werden später detektiert. Sie stammen von Ionen, welche wenige μs benötigen um in die Abzugsregion zu gelangen. Es werden nur diejenigen Elektronen

detektiert, die innerhalb der Detachmentregion emittiert werden. Alle T_1 -Tunnelelektronen, die vor oder nach der Abzugsregion aus dem Ion austreten, werden nicht erfasst. Aufgrund der Breite der Ankunftszeitverteilung der $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ durchqueren Ionen im kompletten Detektionszeitraum von $20 \mu\text{s}$ die Abzugsregion und emittieren dabei Tunnelelektronen aus dem T_1 -Zustand. Für ZnTPPS in wässriger Lösung ist eine Triplett-Lebensdauer von 1.4 ms gemessen worden [149]. Das *Intersystem Crossing* vom S_1 -Zustand in den T_1 -Zustand erfolgt bei ZnTPPS in wässriger Lösung innerhalb weniger ns [158]. Dies ist vergleichbar mit den Werten von ZnTPP in Lösung [152, 159].

Ergänzend wurden innerhalb der Q-Bande nicht nur Laserleistungsabhängigkeiten, sondern auch Photoelektronenspektren, gemessen. Diese sind in Abbildung 59 a) gezeigt: Im Bereich von 4.4 bis 5.0 eV sind keine Photoelektronen zu beobachten, wodurch die Theorie bekräftigt wird, dass es sich bei den Signalen ① und ② um Photoelektronen handelt, deren kinetische Energie sich mit der Anregungsenergie eines Photons ändert.

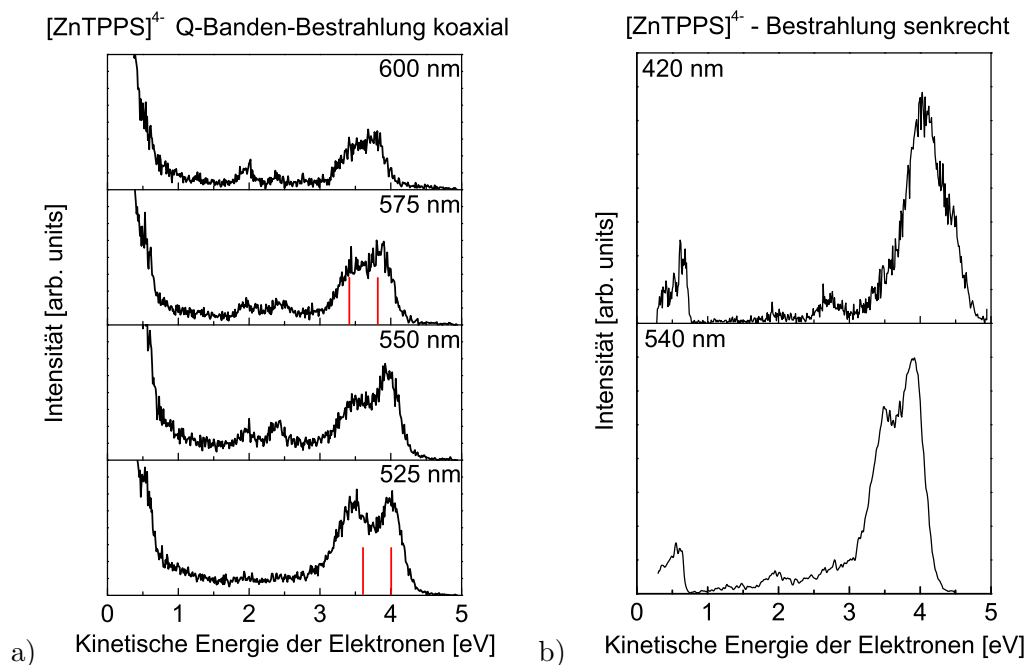


Abbildung 59: PES im Bereich der Q-Bande des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ mit koaxialer Bestrahlung und Vergleich mit senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q-Bande

In a) sind PES von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ in der Q-Bande bei 525 nm ($\sim 2.4 \text{ eV}$), 550 nm ($\sim 2.3 \text{ eV}$), 575 nm ($\sim 2.2 \text{ eV}$) und 600 nm ($\sim 2.1 \text{ eV}$) gezeigt. Als rote Striche sind die Positionen, die für die Signale ① und ② erwartet werden, eingezeichnet. Bei diesen Messungen wurde, wie bei den PES des Konturdiagramms in der Soret-Bande, koaxial zum Ionenstrahl eingestrahlt. In b) wurde der Laser senkrecht zum Ionenstrahl in die Detachmentregion bei 420 nm ($\sim 3.0 \text{ eV}$) und 540 nm ($\sim 2.3 \text{ eV}$) eingestrahlt. Im Vergleich zu den koaxial gemessenen Spektren gibt es hier deutlich weniger T_1 -Tunnelemission und die hochenergetischen Photoelektronen bilden ein sehr breites Signal aus, bei welchem keine Maxima aufgelöst werden können.

Die über direktes Zwei-Photonen-Detachment erhaltenen Photoelektronen aus dem S_1 -Zustand

würden im Spektrum bei einer Anregungswellenlänge von 525 nm (~ 2.4 eV) ungefähr bei 4 eV detektiert werden. Im 575 nm-Spektrum (~ 2.2 eV) wäre eine E_{Kin} bei ~ 3.8 eV zu erwarten. Die über eine direkte Zwei-Photonen-Anregung abgelösten Elektronen aus dem T_1 -Zustand befinden sich im 525 nm-Spektrum bei einer E_{Kin} von ~ 3.6 eV und bei 575 nm-Anregung bei ~ 3.4 eV. Diese Überlegung stimmt gut mit den gemessenen Q-Banden-Spektren überein. Die zu erwartenden kinetischen Energien sind in Form eines roten Balkens in den jeweiligen Spektren bei 525 nm und 575 nm eingezeichnet. Wird der Laserstrahl senkrecht in die Abzugsregion eingekoppelt, so kann der Bereich von 3 bis 5 eV nicht in Form einzelner Signale detektiert werden. Dies ist exemplarisch anhand je einer Wellenlänge in der Soret-Bande (420 nm) und der Q-Bande (540 nm) in Abbildung 59 b) gezeigt. Im Vergleich zu den koaxial gemessenen PES ist deutlich weniger T_1 -Tunnelemission zu sehen.

Aus den bisher aufgestellten Hypothesen bezüglich der $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ -Spektren im Bereich von 415 - 600 nm kann zusammenfassend folgendes Jablonski-Diagramm (Abbildung 60) erstellt werden: Die Photoelektronen bei ~ 4.6 eV (①) stammen aus einem direkten Zwei-Photonen-Detachment aus dem S_1 -Zustand. Das Signal ② bei ~ 4.2 eV resultiert ebenfalls aus direktem Detachment nach einer Zwei-Photonen-Anregung. Diesmal findet das Ablösen der Elektronen aus dem T_1 -Zustand statt. Bei den Photoelektronen mit einer $E_{Kin} \sim 3.6$ eV (③) könnte es sich um Tunnelelektronen aus einem dunklen Zustand (DZ) über dem S_2 -Zustand handeln. Eine weitere Tunnelemission wird möglicherweise bei ④ mit einer $E_{Kin} \sim 2.7$ eV beobachtet. Hierbei tunneln die Photoelektronen aus dem S_2 -Zustand. Signal ⑤ bei ~ 2.0 eV könnte durch S_1 -Tunneln entstehen und Signal ⑥ mit $E_{Kin} < 1.5$ eV durch Tunneln aus dem T_1 -Zustand.

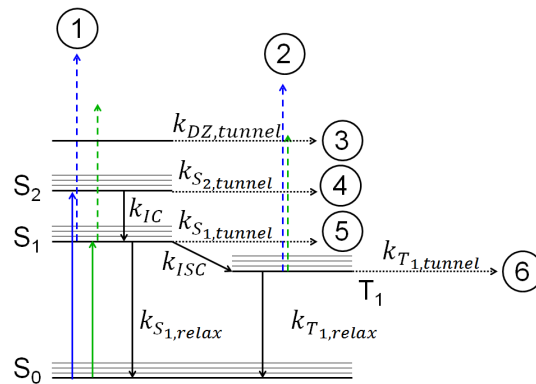


Abbildung 60: Abgewandeltes Jablonski Diagramm von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$

In dem um Tunnel-Prozesse ergänzten Jablonski-Diagramm von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ sind die Anregungen in der Soret-Bande bei 415 - 460 nm in blau und diejenigen innerhalb der Q-Bande im Wellenlängenbereich von 525 - 600 nm in grün dargestellt. Die Tunnelemissionen sind als schwarze horizontale Pfeile eingezeichnet.

5.3.3 $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$

Die UV-Photoelektronenspektren des protonierten, dreifach negativ geladenen ZnTPPS sind denen des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ hinsichtlich der Form sehr ähnlich. Die adiabatische Detachmentenergie, welche aus den Spektren bei 213 nm und 266 nm in Abbildung 61 a) und b) anhand der roten Anpassung abgelesen werden kann, liegt bei 1.7 ± 0.1 eV.

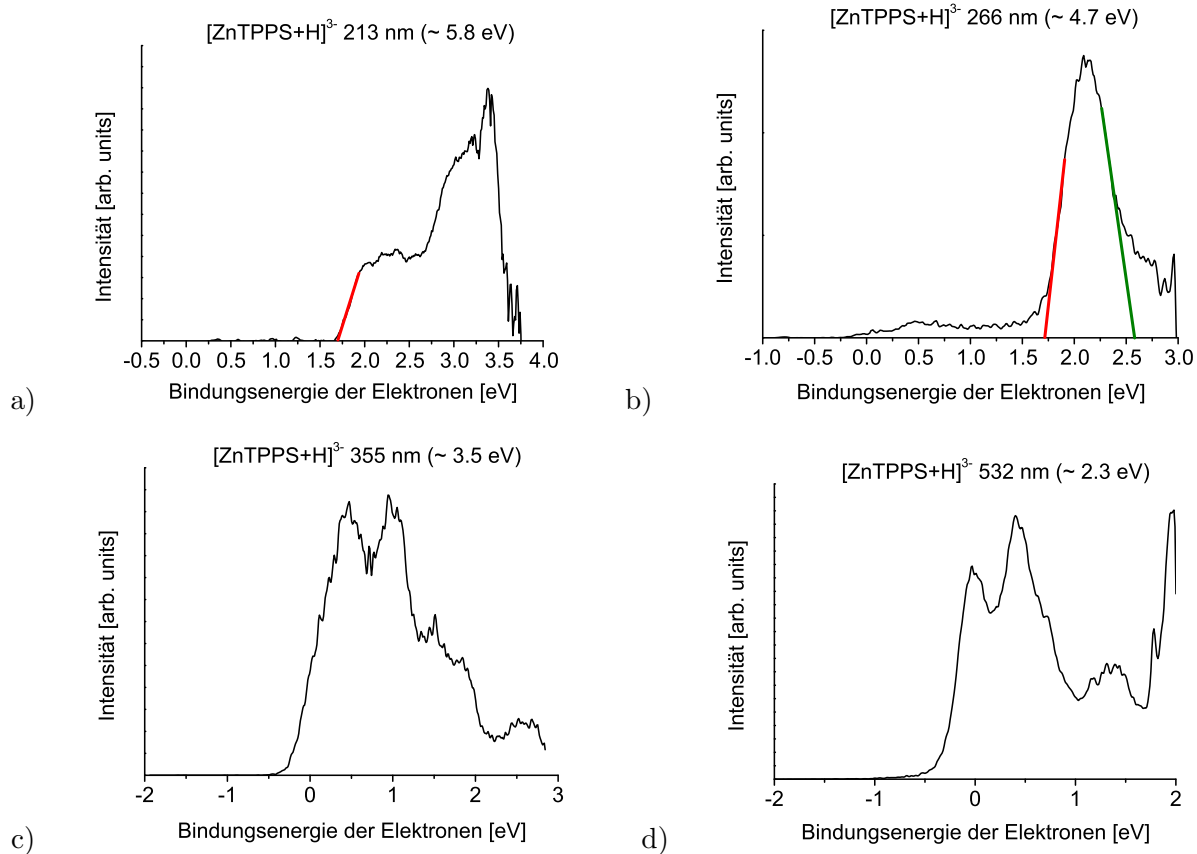


Abbildung 61: Photoelektronenspektren von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$

a) zeigt das Photoelektronenspektrum von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 213 nm (17 mW); In b) sind die PES bei 266 nm (0.3 W), c) bei 355 nm (1.1 W) und in d) bei 532 nm (4.0 W) - jeweils senkrecht zum Ionenstrahl eingestrahlt - gezeigt. Die rot eingezeichnete Linie stellt eine Anpassung der niederenergetischen Flanke zur Bestimmung der ADE dar. Diese beträgt bei $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ 1.7 ± 0.1 eV. Zur Abschätzung der RCB wurde die grüne Anpassung im 266 nm-Spektrum verwendet. Dabei wird eine RCB von 2.1 ± 0.2 eV ermittelt.

Dies entspricht einer Verschiebung gegenüber den Spektren des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ um 1.6 eV. Diese Verschiebung kann anhand des elektrostatischen Modells erklärt werden [22, 86, 87]. Für eine detaillierte Beschreibung wird auf Kapitel 2.3.2 verwiesen. Aus der PM7-geometrieoptimierten Struktur wird ein Zn-S-Abstand von je ~ 9.50 Å und ein Zn-H-Abstand von ~ 10.7 Å ermittelt. Diese Abstände werden in die Gleichung 19 eingesetzt und anschließend die Differenz zwischen den Detachmentenergien des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ (welche in dem vorangegangenen Kapitel berechnet wurde) und des $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ gebildet. Dasselbe wird ebenfalls mit den Abständen aus einer DFT-geometrieoptimierten Struktur

durchgeführt (Zn-S-Abstand: $\sim 9.65 \text{ \AA}$ und ein Zn-H-Abstand von $\sim 9.89 \text{ \AA}$). Daraus resultiert eine theoretisch berechnete Verschiebung der ADE von $\sim 1.4 \text{ eV}$ im Fall der PM7-Struktur und von $\sim 1.5 \text{ eV}$ im Fall der DFT-Struktur. Somit stimmen die theoretische und die experimentelle Verschiebung innerhalb von 0.2 eV (PM7) und 0.1 eV (DFT) überein. Im Spektrum der fünften Harmonischen (213 nm , $\sim 5.8 \text{ eV}$) wird ein Signal bei $> 2.6 \text{ eV}$ beobachtet, welches, im Spektrum der vierten Harmonischen (266 nm , $\sim 4.7 \text{ eV}$) nicht mehr eindeutig auftritt. Daraus kann eine repulsive Coulomb-Barriere von $2.1 \pm 0.2 \text{ eV}$ ($\text{RCB} \approx 4.7 \text{ eV} - 2.6 \text{ eV}$) abgeschätzt werden. Das erste Maximum der beiden Spektren bei $2.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ stellt die vertikale Detachmentenergie dar, welche der wahrscheinlichsten Grundzustandsanregung entspricht. Bei einer Anregungswellenlänge von 266 nm werden ebenfalls Photoelektronen bei Bindungsenergien $< 1.5 \text{ eV}$ beobachtet. Diese stammen wahrscheinlich aus Zwei-Photonen-Prozessen. Bei 213 nm ist die Laserleistung mit $\sim 17 \text{ mW}$ deutlich geringer als bei 266 nm (0.3 W), weshalb keine Zwei-Photonen-Prozesse zu sehen sind. Bei vergleichbarer Laserleistung sollten diese auch bei 213 nm zu beobachten zu sein. Auch in dem Spektrum der dritten Harmonischen (355 nm , $\sim 3.5 \text{ W}$) werden für die Signale zwischen -0.5 und 2.0 eV Zwei-Photonen-Prozesse angenommen. Das Spektrum ist in Abbildung 61 c) dargestellt. Diese Annahme basiert zum einen auf der Tatsache, dass die niederenergetische Flanke mit $-0.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ eine deutlich niedrigere Bindungsenergie aufweist als in den Photoelektronenspektren mit einer höheren Anregungsenergie bei 213 und 266 nm . Zum anderen konnte bei der Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit für die analoge sodiierte Spezies eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit nachgewiesen werden. Diese ist im Anhang Kapitel 7.7 abgebildet. In Abbildung 61 d) ist ergänzend ein Spektrum der zweiten Harmonischen (532 nm) dargestellt. Auch bei den Photoelektronen der ersten beiden Signale, deren Maxima etwa bei 0.0 und 0.4 eV liegen, kann, bedingt durch die niedrige Bindungsenergie, auf einen Zwei-Photonen-Prozess geschlossen werden. Im späteren Verlauf dieses Kapitels wird auf eine Laserleistungsabhängigkeit bei 550 nm eingegangen. Diese bestätigt die Zwei-Photonen-Abhängigkeit.

Anhand des Photodissoziationsspektrums von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ kann die Lage des S_1 - und des S_2 -Zustandes bestimmt werden. In dem von Dr. Patrick Jäger in einem FT-ICR-Massenspektrometer gemessenen Photodissoziationsspektrum, welches im Anhang Kapitel 7.6 abgebildet ist, liegt das Maximum der Soret-Bande bei $< 415 \text{ nm}$ ($> 3.0 \text{ eV}$) und das der Q-Bande bei 553 nm (2.2 eV) [112, 143].

Auch bei den dreifach negativen ZnTPPS-Monomeren werden Photoelektronen nach einer Anregung in der Soret- und Q-Bande beobachtet. Bei den Trianionen ist wie bei dem Tetraanion eine größere Anzahl an Photoelektronensignalen zu sehen. In Abbildung 62 ist ein Konturplot für $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ -Photoelektronen in Abhängigkeit der Anregungsenergie und der kinetischen Energie der Photoelektronen zu sehen. Dafür wurden mit dem durchstimmbaren Nd:YAG-OPO-Laser Photoelektronenspektren im Bereich von $415 - 470 \text{ nm}$ ($\sim 3.0 - 2.6 \text{ eV}$) aufgenommen, wobei der Laserstrahl koaxial und gegenläufig zum Ionenstrahl eingekoppelt wurde. Im Konturdiagramm sind

sechs auswertbare Photoelektronensignale zu sehen. Zur Verdeutlichung der Anzahl der Signale ist in Abbildung 62 b) ein einzelnes Photoelektronenspektrum abgebildet. In diesem sind die einzelnen Signale mit Gauss-Anpassungen unterlegt. Das Signal ① weist bei der Anregungswellenlänge 415 nm (3.0 eV) eine kinetische Energie von etwa 2.9 eV auf. Mit abnehmender Anregungsenergie sinkt die kinetische Energie ebenfalls. Zur Verdeutlichung ist die hochenergetische Flanke mit einer weißen unterbrochenen Linie im Konturdiagramm gekennzeichnet. Sie besitzt eine Steigung von ungefähr 1. Da die Lage der Maxima der weiteren Signale ② - ⑤ unabhängig von der Anregungsenergie ist - woraus auf Tunnelprozesse geschlossen werden kann - überlappen die Signale ① und ② mit abfallender Photonenenergie immer mehr und ① ist nicht mehr als einzelnes Signal zu erkennen. Die kinetischen Energien der Signale ② - ⑤ sind: ② \sim 2.5 eV, ③ \sim 2.0 eV, ④ \sim 1.6 eV und ⑤ \sim 1.0 - 0.6 eV.

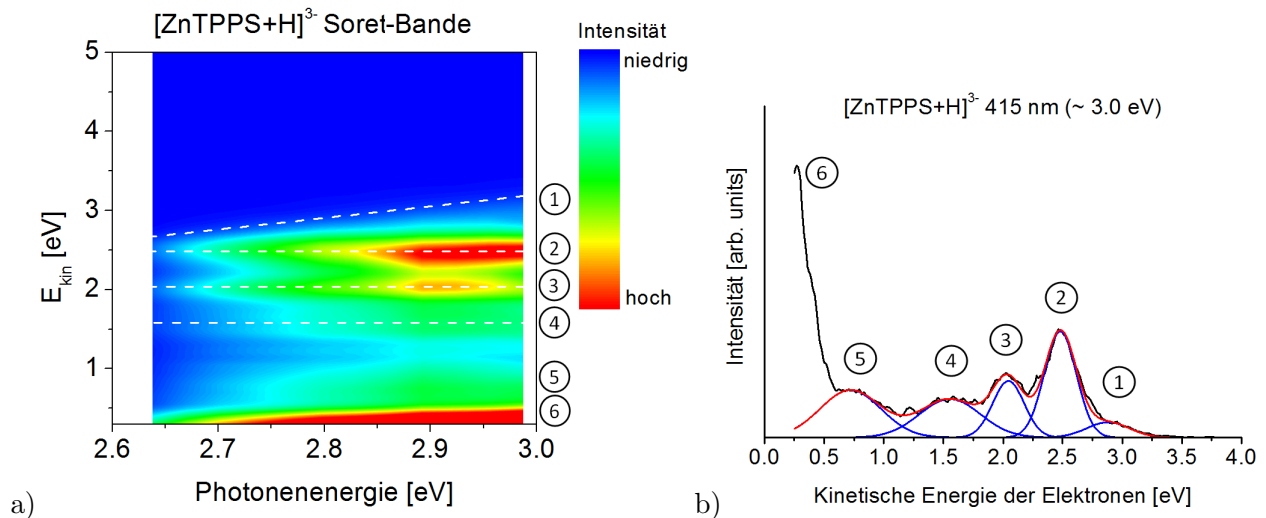


Abbildung 62: Konturplot von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ im Bereich der Soret-Bande und einzelnes PES bei 415 nm

Das Konturdiagramm in a) zeigt die Photoemission nachdem $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ -Ionen im Bereich der Soret-Bande von 415 bis 470 nm (\sim 3.0 - 2.6 eV) angeregt wurden, wobei der Laserstrahl coaxial und gegenläufig zum Ionenstrahl eingekoppelt wurde. In dem Plot sind mindestens sechs verschiedene Spezies an Photoelektronen zu sehen. Das Maximum des Photoelektronensignals ① liegt bei etwa 2.9 eV. Dieses Signal ist nur in den Spektren der blauen Flanke der Soret-Bande deutlich erkennbar. ② liegt bei etwa 2.5 eV, Signal ③ sind Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von ungefähr 2.0 eV, Signal ④ bei 1.6 eV und bei etwa 0.9 eV liegt die Photoelektronenspezies ⑤. Verzögert emittierte Photoelektronen wurden unter Signal ⑥ zusammengefasst. Die Farbskala skaliert linear. In b) ist exemplarisch ein Photoelektronenspektrum von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$, angeregt bei 415 nm (\sim 3.0 eV), abgebildet. In blau sind die Gauss-Anpassungen der einzelnen Signale eingezeichnet. Die rote Kurve stellt das simulierte kumulative Gesamtspektrum der Gauss-Anpassungen dar.

Sowohl in der Soret- als auch in der Q-Bande wurden Laserleistungsabhängigkeiten gemessen. Diese sind in Abbildung 63 dargestellt. Im Vergleich zu den tetraanionischen Monomeren werden deutlich weniger verzögert emittierte Photoelektronen ⑥ detektiert. Deshalb konnte keine Laserleistungsabhängigkeit für diese Elektronen bestimmt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Elektronen von Signal ⑥ mit sehr großen Flugzeiten, analog zu denen in den Spektren der vierfach negativ

geladenen Monomere, aus dem T_1 -Zustand tunneln. Aufgrund der starken Überlappung der Signale ① - ④ konnte keine Laserleistungsabhängigkeit für jedes einzelne Signal getrennt durchgeführt werden. Stattdessen wurde dieser Bereich, welcher, wie in Abbildung 63 a) und c) gezeigt, im Flugzeitspektrum die Spanne von 1.5 - 2.5 μs umspannt, als ein Integral ausgewertet, wie im Folgenden erläutert wird.

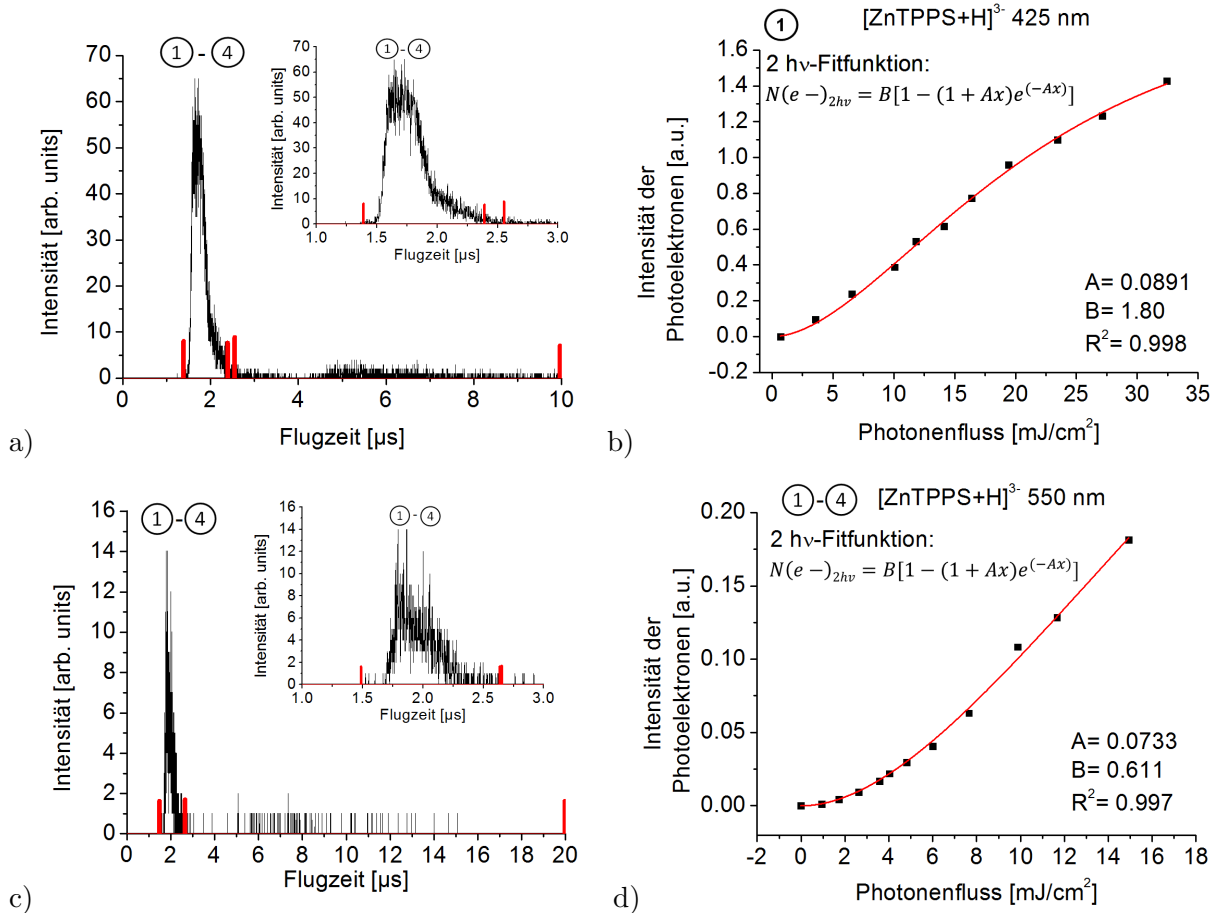


Abbildung 63: PE-Flugzeitspektren und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ bei 425 nm und 550 nm

Die Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit der PES von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ bei einer Anregung mit 425 nm (~ 2.9 eV, gezeigt in a) und b)) und mit 550 nm (~ 2.3 eV, c) und d)) ergibt in beiden Absorptionsbanden eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit. In den Flugzeitspektren der Soret-Bande in a) sind die Integrationsgrenzen von 1.338 - 2.392 μs und der Q-Bande c) von 1.486 - 2.652 μs gewählt. Aufgrund der starken Überlappung der einzelnen Signale und der Annahme, dass diesem Bereich Zwei-Photonen-Prozesse zugrunde liegen müssten, wurde der Bereich als ein Signal betrachtet und integriert. Als Anpassungsfunktion für einen Zwei-Photonen-Prozess wurde die Formel $N(e^-)_{2h\nu} = B[1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ verwendet. B steht für die Ionenintensität in der Abzugsregion (I_0) und A für den Absorptionsquerschnitt des Photons (σ). Im Bereich zwischen 2.7 - 20 μs ist das Photoelektronensignal zu gering, um eine Aussage für diese Photoelektronen treffen zu können.

Für dieses Gesamtintegral wird bei Soret- und Q-Banden-Anregung eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit ermittelt. Im Falle der Anregung mit 425 nm beträgt das Korrelationsquadrat der Zwei-Photonen-Anpassung 0.998 und bei einer Anregung in die Q-Bande bei 550 nm 0.997. Bei der Reduzierung der

Laserleistung sinkt die Intensität des gesamten Photoelektronensignals gleich stark. Außerdem wird für die Elektronensignale in diesem Bereich schon aufgrund der kinetischen Energie der Elektronen ein Zwei-Photonen-Prozess angenommen. Dies führte zu der Vereinfachung, die vier Signale in einem Integral zusammenzufassen. Für das Signal ① im Konturdiagramm wird ein direktes Ablösen eines Elektrons aus einem angeregten Zustand nach Zwei-Photonen-Absorption angenommen. Zwischen der Absorption des ersten und zweiten Photons findet ein Relaxationsprozess statt, weshalb sich die kinetische Energie der Photoelektronen nur in Abhängigkeit der Energie eines Photons ändert.

Die Steigung im Konturdiagramm, gemessen an der hochenergetischen Flanke, ist ~ 1 . Dieses Signal wird folgendermaßen interpretiert: Zunächst wird in den S_2 -Zustand angeregt, dessen Lebensdauer sehr kurz ist. In Lösung wurden für den S_2 -Zustand in ZnTPP Lebensdauern auf einer Zeitskala im Bereich von 1 - 4 ps gemessen [47, 156, 160, 161, 162]. Anschließend erfolgt eine schnelle Relaxation in den S_1 -Zustand. In der Gasphase wurden für $[ZnTPPS]^{4-}$ von Dr. Marc-Oliver Winghart und Aron Veenstra mit zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie ein transientes Signal gemessen, welches dem IC von S_2 -Zustand in S_1 -Zustand zugeordnet wurde. Die Abklingzeit betrug 103 ± 11 fs [147]. Vom S_1 -Zustand aus findet ein ISC in den T_1 -Zustand statt. Bereits bei Zn als zentrales Metall wurde in der Literatur von einem geringen *heavy atom effect* berichtet, der sich in Form einer Erhöhung der Geschwindigkeit des ISC auswirkt [5, 6, 161]. Die Photoemission findet dann aus dem T_1 -Zustand nach Absorption eines zweiten Photons statt.

Zusätzlich zu dem Konturdiagramm innerhalb der Soret-Bande wurden auch PES innerhalb der Q-Bande, welche in Abbildung 64 a) dargestellt sind, gemessen. In den PES nach Q-Banden-Anregung ist das Signal ① auf den ersten Blick nicht zu finden. Es ist unter den anderen Signalen ② - ④ verborgen. Im Spektrum bei 525 nm (~ 2.4 eV) befindet sich das Signal ① bei $E_{Kin} \sim 2.4$ eV, bei 550 nm (~ 2.3 eV) liegt es im Bereich von $E_{Kin} \sim 2.3$ eV, im Spektrum der Anregungswellenlänge 575 nm (~ 2.2 eV) bei $E_{Kin} \sim 2.2$ eV und im 600 nm-Spektrum (~ 2.1 eV) bei einer kinetischen Energie von 2.1 eV. Die erwartete Lage von Signal ① ist in Abbildung 64 a) jeweils als roter Balken eingezeichnet.

Das Signal ② weist ebenfalls eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit in der Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit auf. Wird jedoch das Maximum der kinetischen Energie der Photoelektronen gegen die Photonenenergie der Anregungswellenlänge aufgetragen, ist die daraus resultierende Steigung des Signals im Konturplot nahezu null. Daraus wird die Hypothese erstellt, dass es sich hierbei um einen Tunnelprozess handelt. Mit dem ersten Photon wird innerhalb der Soret-Bande in den S_2 -Zustand angeregt, woraufhin eine schnelle Relaxation in den S_1 erfolgt. In den Q-Banden-Spektren befindet sich das Signal ② nahezu an der gleichen Position wie in den PES nach Soret-Banden-Anregung. Wird die Q-Bande mit in die Auftragung der E_{Kin} in Abhängigkeit der Photonenenergie einbezogen, wird eine Steigung von < 0.2 erhalten. Dies bestätigt die Hypothese, dass Signal ② aus einem Tunnelprozess resultiert. Bei einer Anregung innerhalb der Q-Bande erfolgt der direkte Übergang in den S_1 -Zustand und der Relaxationsschritt entfällt. Für den darauffolgenden Prozess

bestehen zwei Möglichkeiten: Die erste Option ist eine Anregung mit dem zweiten Photon aus dem S_1 -Zustand in einen dunklen Zustand über dem S_2 -Zustand. Wie zuvor bei $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ erläutert, finden sich für ZnTPP in Lösung Hinweise in der Literatur, dass es über dem S_2 -Zustand weitere dunkle, das heißt aus dem S_0 -Zustand nicht direkt anregbare Zustände gibt, in welche mit einem zweiten Photon aus dem S_1 -Zustand angeregt werden kann [38, 47, 152, 153, 154, 155, 156].

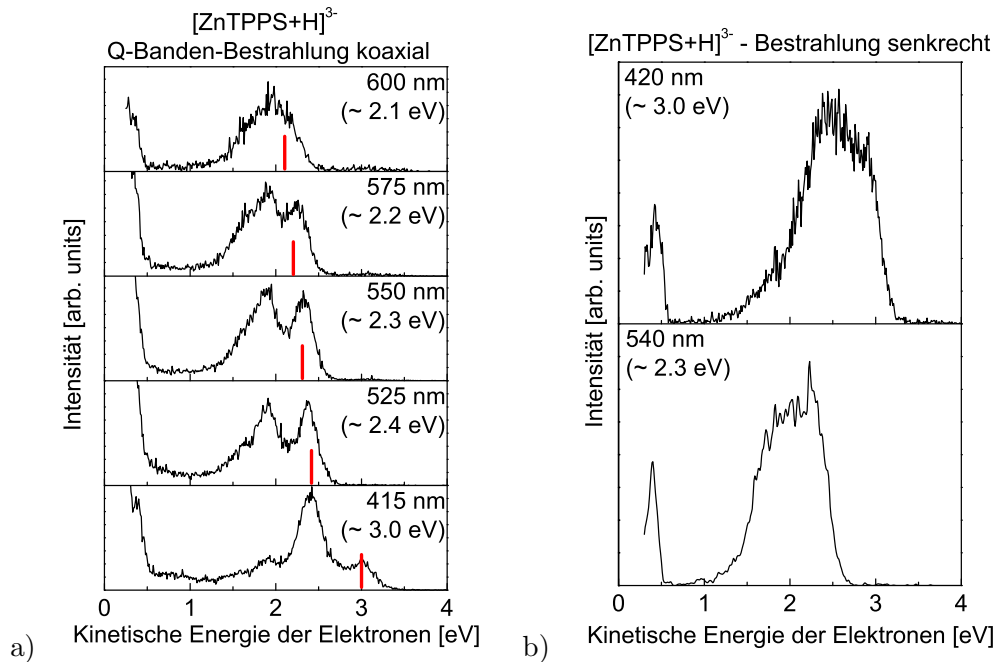


Abbildung 64: PES im Bereich der Q-Bande des $[\text{ZnTPPS+H}]^{3-}$ mit koaxialer Bestrahlung und Spektren nach senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q- Bande

In Abbildung 64 a) sind die Q-Banden-PES von $[\text{ZnTPPS+H}]^{3-}$ bei 525 nm (~ 2.4 eV), 550 nm (~ 2.3 eV), 575 nm (~ 2.2 eV) und 600 nm (~ 2.1 eV) gezeigt. Die für das Signal ① erwartete Position ist als roter Strich eingezeichnet. Bei diesen Messungen wurde, wie bei den PES des Konturdiagramms in der Soret-Bande, koaxial zum Ionenstrahl eingestrahlt. In b) wurde der Laser mit den Wellenlängen 420 nm (~ 3.0 eV) und 540 nm (~ 2.3 eV) senkrecht zum Ionenstrahl in die Detachmentregion eingestrahlt. Im Vergleich zu den koaxial gemessenen Spektren ist der Anteil an T_1 -Tunnelemission deutlich geringer. Die hochenergetischen Photoelektronen bilden ein breites Signal, bei welchem keine einzelnen Maxima aufgelöst werden können.

Laut DFT-Rechnungen mit B3LYP/6-13G* von Dr. Oliver Schalk besitzen diese dunklen Zustände eine Energie von 3.6 eV, 3.7 eV, 3.8 eV, 3.9 eV und 4.0 eV [38, 154, 155]. Im Experiment wurden im Fall von ZnTTPP dunkle Zustände bei 3.1 eV, 3.3 eV und einer Energie > 3.3 eV gefunden [38]. In Anbetracht dessen, dass die RCB eine Höhe von 2.1 ± 0.2 eV besitzt und die ADE des protonierten ZnTPPS-Trianiens 1.7 ± 0.1 eV beträgt, ist es möglich auch einen Tunnelprozess aus den energetisch hoch liegenden dunklen Zuständen zu beobachten. Offensichtlich wird mit dem zweiten Photon das Elektron nicht direkt aus dem S_1 -Zustand abgelöst, denn in den Photoelektronenspektren ist in dem für diesen Prozess zu erwartenden Bereich mit einer kinetischen Energie bei 3.5 eV kein Signal zu sehen. Dieser Wert resultiert aus folgender Überlegung: Der S_1 -Zustand liegt bei ~ 2.2 eV und von dort aus wird mit ~ 3.0 eV erneut angeregt. Abzüglich der ADE mit ~ 1.7 eV wird ein

kinetische Energie von 3.5 eV erwartet. Es ist möglich, dass das Elektron in einen dieser dunklen Zustände angeregt wird und von dort aus die Tunnelemission stattfindet. Dazu müsste allerdings die Lebensdauer von diesem Zustand lange genug sein. Für das Signal ② würde der Zustand höher als 3.7 eV liegen und wäre entweder genau an der Obergrenze der RCB oder knapp darüber. Eine zweite Option nach der Absorption des ersten Photons wäre eine schnelle innere Konversion in den S_1 -Zustand mit anschließendem ISC in den T_1 -Zustand. Das zweite Photon würde dann die Elektronen aus dem T_1 -Zustand anregen. Das Phosphoreszenzspektrum von ZnTPPS in wässriger Lösung bei Raumtemperatur besitzt Maxima bei 769 nm (~ 1.6 eV) und 840 nm (~ 1.5 eV) [149]. Aus den in der Literatur bekannten Triplett-Triplett-Absorptionsspektren können die Energien der höheren Triplett-Zustände erhalten werden [5, 151, 163]. Der zweite Triplett-Zustand befindet sich 1.5 eV über dem T_1 -Zustand [151, 163], der T_3 -Zustand 2.6 - 2.7 eV über dem T_1 -Zustand [5, 151, 163] und ein vierter Triplett-Zustand besitzt eine Differenz zum T_1 -Zustand von 3.1 eV [5]. Das heißt, der T_1 -Zustand befindet sich bei 1.5 - 1.6 eV, der T_2 bei 3.0 - 3.1 eV, der T_3 bei 4.1 - 4.2 eV und der T_4 bei ~ 4.5 eV. Ein Vergleich der Lage der Energieniveaus mit der kinetischen Energie der Photoelektronen von Signal ② zeigt, dass die Energie des zweiten Triplett-Zustandes zu niedrig ist. Da die ADE $\sim 1.7 \pm 0.1$ eV beträgt, wäre für Photoelektronen, welche durch Tunnelemission aus dem T_2 -Zustand entstehen, eine E_{Kin} im Bereich von 1.2 - 1.5 eV zu erwarten. Die kinetische Energie von Photoelektronen aus dem T_3 -Zustand läge im Bereich von 2.3 - 2.6 eV. Dies wäre in guter Übereinstimmung mit der Lage von Signal ②. Jedoch befindet sich der Zustand knapp über der RCB, welche aus Sicht des Trianions eine Höhe von 3.8 ± 0.2 eV aufweist. Würde sich der T_3 -Zustand nur sehr knapp unterhalb oder auf Höhe der RCB-Oberkante befinden, so wäre die Wahrscheinlichkeit für einen Tunnelprozess sehr hoch, vorausgesetzt der Zustand wäre langlebig genug. Diese postulierte Langlebigkeit steht in Widerspruch zur Regel von Kasha, wonach der emittierende Zustand mit einer bestimmten Multiplizität immer der am niedrigsten angeregte Zustand mit dieser Multiplizität ist [157]. Allerdings gibt es in der Literatur durchaus bekannte Ausnahmen dieser Regel, bei denen verschiedene Moleküle Emissionen aus Zuständen über dem niedrigsten angeregten Zustand zeigen [164, 165, 166]. Angenommen, die Besetzungsdichte wäre ausreichend hoch, könnten in einem Teil der Moleküle Tunnelprozesse stattfinden, während in den restlichen Molekülen Relaxationsprozesse auftreten. Ein Argument, welches gegen einen Tunnelprozess aus dem T_3 -Zustand spricht, ist, dass dieses Signal auch in den Q-Banden Spektren in Abbildung 64 a) vorhanden ist. Die Anregungsenergie innerhalb der Q-Bande mit 2.4 - 2.1 eV sollte jedoch nicht ausreichen um den T_3 -Zustand so effektiv zu besetzen ($\Delta T_1-T_3 \sim 2.6 - 2.7$ eV). Deshalb wird eher vermutet, dass die erste Option, die Anregung in einen hochenergetischen dunklen Zustand > 3.7 eV über dem S_2 -Zustand, aus welchem die Photoelektronen tunneln, die wahrscheinlichere ist. In dem in Abbildung 65 gezeigten Jablonski-Diagramm wird dieser Zustand als DZa abgekürzt. Auch dieser Zustand müsste langlebig genug sein und der Tunnelprozess aus diesem eine Ausnahme der Kasha-Regel darstellen. Angenommen die Besetzungsdichte dieses Zustandes ist ausreichend hoch, dann kann ein prozentualer Anteil der Moleküle statt zu relaxieren eine Tunnelemission ausweisen. Ein ähnlicher Prozess wird auch für das Signal ③ vermutet. Auch hier wurde eine Zwei-Photonen-

Abhängigkeit gefunden. Jedoch ist die kinetische Energie der Photoelektronen unabhängig von der Anregungsenergie. Hier wird in der Soret-Bande erneut eine Anregung mit dem ersten Photon in den S_2 -Zustand mit anschließender schnellen IC in den S_1 -Zustand vermutet. Dann folgt möglicherweise durch die weitere Absorption eines Photons eine Anregung in den Bereich der dunklen Zustände. Durch einen Relaxationsprozess wird ein Zustand mit etwa 3.7 eV populiert, aus welchem dann die Tunnelemission stattfindet. Auch Signal ③ befindet sich in der Q-Bande an der gleichen Position wie in der Soret-Bande. Dieser Zustand wird im Jablonski-Diagramm als DZb bezeichnet.

Im Fall von Signal ④ könnte die gleiche Zwei-Photonen-Absorption stattfinden wie bei ② und ③. Dabei wird durch Relaxation aus den hochenergetischen dunklen Zuständen auch ein Zustand knapp über der Soret-Bande populiert. Die Existenz und die Eigenschaften dieses Zustandes werden in der Literatur vielfach diskutiert [38, 47, 152, 154, 155, 156, 161]. Es gibt mehrere Hinweise darauf, dass es einen dunklen Zustand knapp über dem S_2 -Zustand gibt, der durch Anregung aus dem S_1 -Zustand besetzt wird. Da keine direkte Anregung aus dem Grundzustand möglich ist, wird für diesen dunklen Zustand eine gerade Parität vermutet. Teilweise wird er als S_2' oder S_n bezeichnet. Die Bezeichnung S_2' wird im Rahmen dieser Arbeit übernommen. Der Abstand zwischen dem S_2 -Zustand und S_2' -Zustand soll laut Literatur [153] 0.14 - 0.16 eV betragen. O. Schalk *et al.* führten Pump-Probe-Messungen an ZnTTP durch, wobei innerhalb der Q-Bande eine Pumpwellenlänge von 546 nm (~ 2.3 eV) verwendet wurde und der Probepuls im Bereich von 950 - 1350 nm variiert wurde [38]. Dabei wurde ein Absorptionsmaximum bei 1250 nm (~ 1.0 eV) bestimmt. Es findet eine resonante Anregung aus dem S_1 in einen Zustand über dem S_2 bei ~ 3.3 eV statt. Dabei könnte es sich um den S_2' -Zustand handeln. Laut TDDFT-Rechnungen B3LYP/6-13G* von X. Liu *et al.* befindet sich der S_2' im Fall von ZnTPP bei 3.3 eV [167]. Wäre dieser Zustand langlebig genug und die Besetzungsdichte ausreichend hoch, könnte es zur Tunnelemission aus diesem Zustand kommen. Eine weitere Voraussetzung für eine effiziente Tunnelgeschwindigkeit wäre, dass die Kasha-Regel hier ebenfalls bei einem Großteil der Moleküle außer Kraft gesetzt wird.

Die Photoelektronenspezies in Signal ⑤ wird einem Tunnelsignal aus dem S_1 -Zustand zugeordnet. Für ZnTPP wird in diversen Lösungsmitteln eine Fluoreszenz-Lebensdauer, beziehungsweise eine S_1 -Lebensdauer im Bereich von wenigen ns gemessen [5, 6, 47, 156, 153, 159, 161, 168]. Das Gleiche gilt für ZnTPPS in wässriger Lösung [158].

Das Signal ⑥ entspricht, wie bei den vorherigen Konturplots auch, einer Tunnelemission aus dem T_1 -Zustand.

Im Jablonski-Diagramm in Abbildung 65 sind die Prozesse in einer Übersicht zusammengefasst, wobei für Signal ② von einem Tunnelprozess aus einem dunklen Zustand ausgegangen wird.

In Abbildung 64 b) ist je ein Photoelektronenspektrum aus der Soret- und aus der Q-Bande gezeigt, bei welchem der Laserstrahl senkrecht zum Ionenstrahl direkt in der Detachmentregion eingekoppelt wurde. Die einzelnen Signale sind dabei nicht aufgelöst. Der Anteil an T_1 -Tunnelemission ist gegenüber den koaxial gemessenen Spektren erheblich geringer.

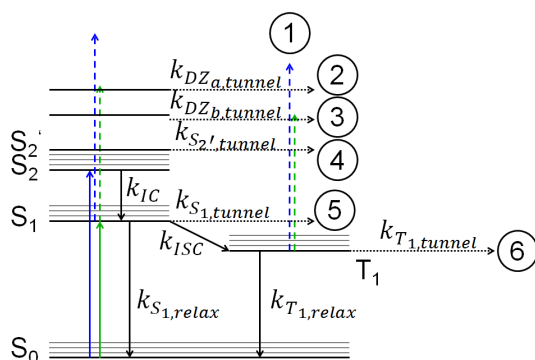


Abbildung 65: Abgewandeltes Jablonski-Diagramm für [ZnTPPS+H]³⁻

In dem um die Tunnelsignale ergänzten Jablonski-Diagramm von [ZnTPPS+H]³⁻ sind die Anregungen innerhalb der Soret-Bande in blau und innerhalb der Q-Bande in grün eingezeichnet. Signal ① ist einem Zwei-Photonen-Detachment aus dem T₁-Zustand zugeordnet. Für die Signale ② - ④ werden Tunnelprozesse aus dunklen Zuständen über dem S₂-Zustand vorgeschlagen. Signal ⑤ wird einem Tunnelprozess aus dem S₁-Zustand zugeordnet und ⑥ der Tunnelemission aus dem T₁.

5.3.4 [ZnTPPS+Na]³⁻

Analog zu den [ZnTPPS+H]³⁻-Spektren im UV-Bereich wurden ebenfalls die Photoelektronenspektren von [ZnTPPS+Na]³⁻ bei 213 nm (~ 5.8 eV), 266 nm (~ 4.7 eV), 355 nm (~ 3.5 eV) und ergänzend bei 532 nm (~ 2.3 eV) unter senkrechter Bestrahlung des Ionenstrahls gemessen. In Abbildung 66 sind die erhaltenen Spektren dargestellt. Die Lage der Signale ist innerhalb des Fehlers vergleichbar mit denen des [ZnTPPS+H]³⁻. Aus dem 213 nm-Spektrum wird für das [ZnTPPS+Na]³⁻ eine ADE von 1.7 ± 0.1 eV bestimmt. Im 266 nm-Spektrum ist die Bestimmung durch eine Schulter in Richtung geringerer Bindungsenergien erschwert. Mit der in rot eingezeichneten linearen Anpassung der vorderen Flanke wird eine ADE von 1.8 ± 0.1 eV erhalten. Für das [ZnTPPS+H]³⁻ wurde ein Wert von 1.7 eV gemessen, somit sind die Werte innerhalb des Fehlers konsistent. Mithilfe des elektrostatischen Modells [22, 86, 87] kann diese Verschiebung anhand geometrieoptimierter Strukturen berechnet werden. Aus der mit PM7 optimierten Struktur wird ein Zn-S-Abstand von je ~ 9.45 Å und ein Zn-Na-Abstand von ~ 11.2 Å ermittelt. Im Fall der DFT-Struktur beträgt der Zn-S-Abstand von je ~ 9.64 Å und der Zn-Na-Abstand von ~ 9.81 Å. Die jeweiligen Abstände einer Struktur werden in die Gleichung 19 eingesetzt. Anschließend wird die Differenz zwischen den Detachmentenergien des [ZnTPPS]⁴⁻ (welche in dem vorangegangenen Kapitel berechnet wurde) und des [ZnTPPS+Na]³⁻ berechnet. Daraus resultiert eine theoretisch berechnete Verschiebung der ADE von ~ 1.3 eV im Fall der PM7-Struktur und von ~ 1.5 eV im Fall der DFT-Struktur. Somit stimmen die theoretische und die experimentelle Verschiebung innerhalb von 0.4 eV (PM7) und 0.2 eV (DFT) überein. In der DFT-Struktur wirkt sich, im Gegensatz zu der PM7-Struktur, eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Natrium, welches an einer Sulfonatgruppe lokalisiert ist und der benachbarten Sulfonatgruppe in Form einer leichten Krümmung der Phenylsulfonsäure-Gruppe in Richtung der zweiten Sulfonatgruppe aus. Dadurch ist der Zn-Na-Abstand in der DFT-Struktur um ~ 14 % kleiner als bei der PM7-Struktur. Dies wirkt sich um +0.1 eV auf die theoretische

Verschiebung aus.

Das Photoelektronenspektrum in Abbildung 66 a) bei 213 nm besitzt ein erheblich schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als das analoge $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ -Spektrum. Ursächlich hierfür ist der BBO-Kristall zur Erzeugung der fünften Harmonischen (213 nm). Im Sommer 2016 wurde ein neuer Kristall in den Strahlengang eingebaut, wodurch die Laserleistung bei 213 nm von etwa 10 - 12 mW auf 16 - 18 mW gesteigert werden konnte und die darauffolgenden Spektren ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen.

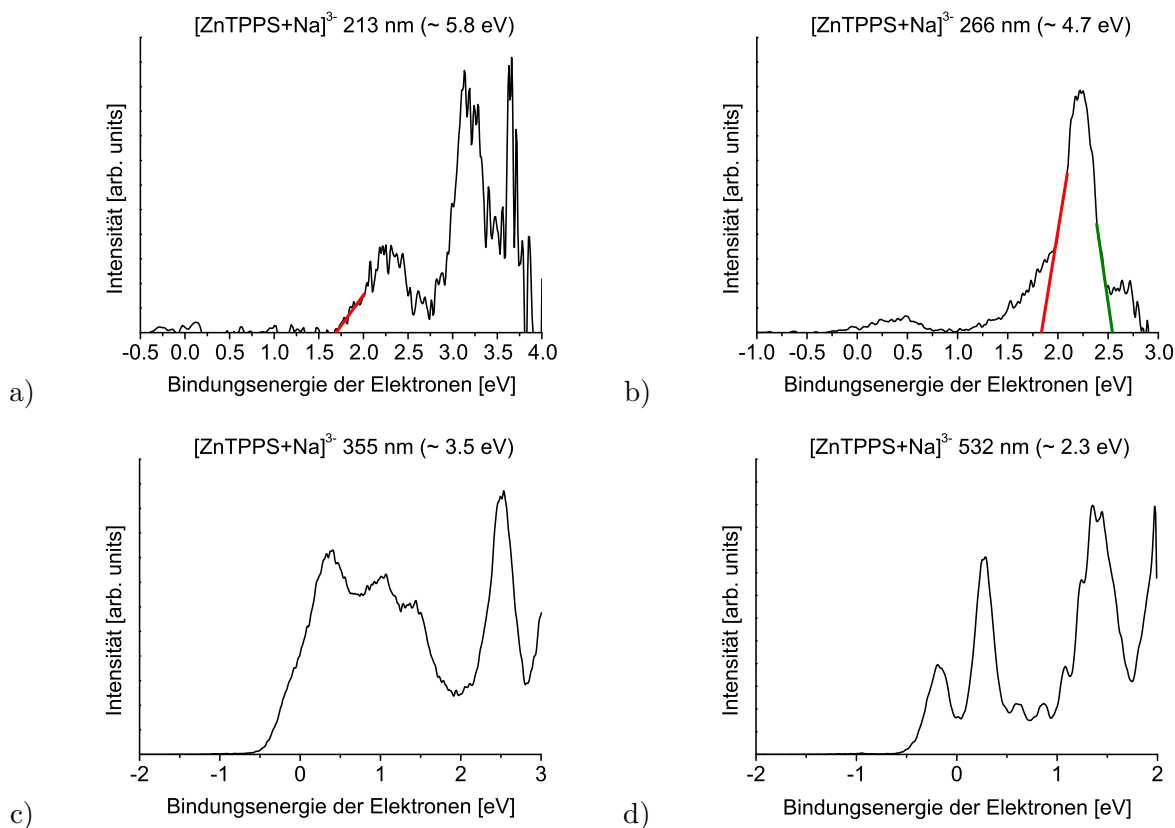


Abbildung 66: Photoelektronenspektren von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$

In a) ist das Photoelektronenspektrum von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei einer Anregungswellenlänge von 213 nm (~ 5.8 eV) gezeigt. In b) wurden die Ionen bei 266 nm (~ 4.7 eV) angeregt, in c) bei 355 nm (~ 3.5 eV) und d) bei 532 nm (~ 2.3 eV). Die ADE wurde anhand der rot eingezeichneten Linie an der niederenergetischen Flanke abgelesen. Sie beträgt bei $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ 1.7 ± 0.1 eV. Die grüne Anpassung im 266 nm-Spektrum wurde zur Abschätzung der RCB von 2.1 ± 0.2 eV verwendet.

Aus den beiden PES bei 213 nm und 266 nm kann eine RCB von 2.1 ± 0.2 eV abgeschätzt werden. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem protonierten ZnTPPS-Trianiion. Im 266 nm-Spektrum (Abbildung 66 b)) wird das Photoelektronensignal < 1.0 eV erneut einem Zwei-Photonen-Prozess zugeordnet. Diese Prozesse sind im 213 nm-Spektrum vermutlich aufgrund der geringen Laserleistung nicht zu sehen. Die Signale bei 355 nm (Abbildung 66 c)) stellen ebenfalls Zwei-Photonen-Prozesse dar. Belegt wird dies durch eine Messung der Laserleistung, welche im An-

hang in Kapitel 7.7 abgebildet ist. Da die drei Signale mit den Maxima bei etwa 0.4 eV, 1.0 eV und 1.4 eV stark überlappen, wurden die Integrationsgrenzen bei der Bestimmung der Intensitäten im Flugzeitspektrum so gewählt, dass die drei Signale in zwei Bereiche unterteilt werden. Beide Bereiche weisen eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit auf. Würden in diesem Bereich Ein- und Zwei-Photonen-Prozesse überlappen, wäre anzunehmen, dass die anschließende Anpassung der Kurven - bestehend aus der Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit des Photonenflusses - mit einer Ein- oder Zwei-Photonen-Anpassung nicht so eindeutig wäre, wie es hier der Fall ist ($R^2 > 0.99$). Das Signal mit dem Maximum bei ungefähr 2.5 ± 0.1 eV stellt ebenfalls einen Zwei-Photonen-Prozess dar. Die Intensität dieses Signals unterscheidet sich deutlich von dem bei $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$. Auch das $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ -Spektrum bei 532 nm unterscheidet sich bezüglich der Intensitätsverhältnisse von dem des $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$. Das intensivste Signal liegt bei etwa 1.4 ± 0.1 eV. Dieses Photoelektronensignal ist bei $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ nur schwach ausgeprägt. Die beiden Signale mit geringeren Elektronenbindungsenergien mit den Maxima bei -0.2 ± 0.1 eV und 0.3 ± 0.1 eV werden, wie zuvor auch in dem $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ -Spektrum, Zwei-Photonen-Prozessen zugeordnet.

Analog zu dem protonierten ZnTPPS-Trianiion wurde auch von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ ein Konturplot innerhalb der Soret-Bande von 415 - 465 nm (~ 3.0 - 2.7 eV) gemessen. Dieser ist in Abbildung 67 gezeigt. Im Wesentlichen unterscheidet sich der Plot bezüglich der Lage und der Steigung der Signale nicht von den $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ -Signalen. Bis auf die Spezies ①, welche eine Steigung von ~ 1 besitzt, sind alle anderen Signale unabhängig von der Anregungsenergie.

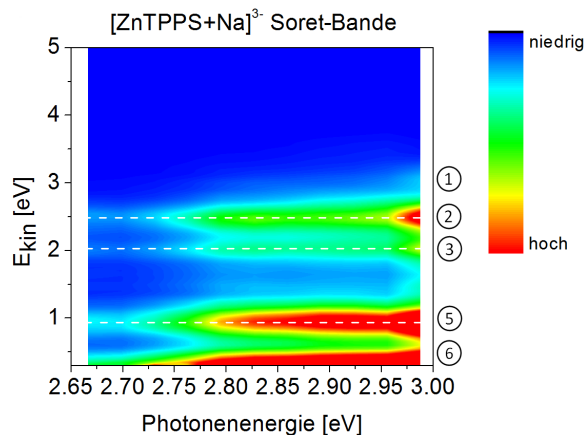


Abbildung 67: Konturplot von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ im Bereich der Soret-Bande

Der Konturplot zeigt die Intensität der Photoelektronen in Abhängigkeit der Anregungsenergie und der kinetischen Energie der Photoelektronen für $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ -Ionen im Bereich der Soret-Bande von 415 bis 465 nm (~ 3.0 - 2.7 eV). Dabei wurde der Laserstrahl koaxial und gegenläufig zum Ionenstrahl eingekoppelt. Die Farbgebung des Konturdiagramms skaliert linear mit der Intensität der Photoelektronen. In dem Diagramm sind mindestens fünf verschiedene Photoelektronensignale zu sehen. ① Photoelektronen bei etwa 3.0 eV, welche nur in der blauen Flanke des Diagramms zu sehen sind, ② Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von ungefähr 2.5 eV, ③ Photoelektronen mit $E_{Kin} \sim 2.0$ eV, das dominierende Photoelektronensignal ⑤ bei 0.9 eV und verzögert emittierte Photoelektronen. Letztere wurden unter Signal ⑥ zusammengefasst. Das Signal bei ~ 1.6 eV ist sehr gering, weshalb dieses hier nicht diskutiert wird.

Allerdings sind in dem Bereich von ~ 1.6 eV deutlich weniger Photoelektronen zu beobachten als bei $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$. Ein weiterer deutlicher Unterschied liegt in den veränderten Intensitätsverhältnissen. Die Photoelektronenspezies ① bei etwa 3.0 eV, ② bei einer kinetischen Energie von ungefähr 2.5 eV und ③ bei ~ 2.0 eV sind schwächer ausgeprägt als bei dem protonierten Trianion, wohingegen die Signale ⑤ bei ungefähr 0.9 eV und ⑥ die dominierenden Spezies darstellen. Der Austausch des Protons gegen das Natrium-Gegenion scheint daher einen starken Einfluss auf die Relaxationsdynamik auszuüben.

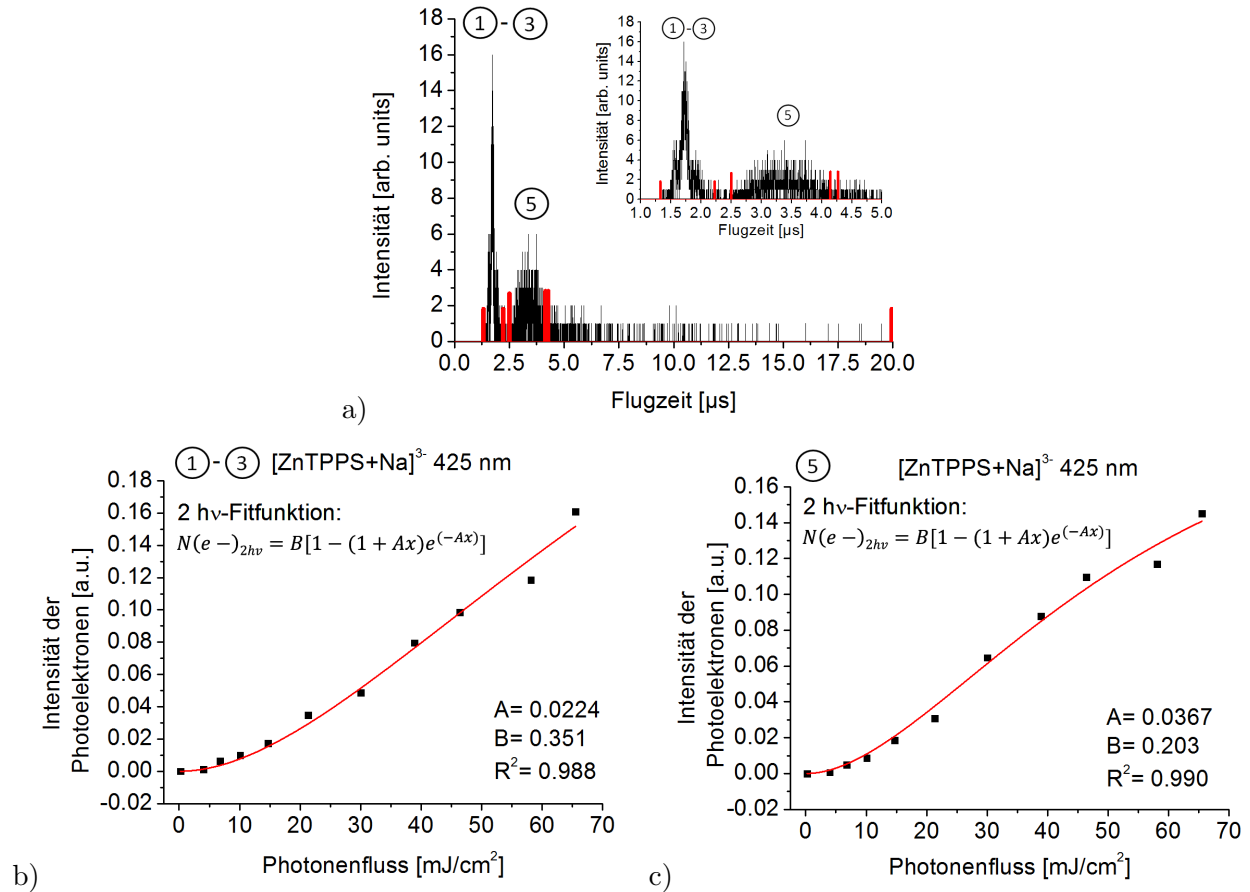


Abbildung 68: PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 425 nm

Die Laserleistungsabhängigkeit der Photoelektronensignale von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ wurde bei einer Anregung mit 425 nm (~ 2.9 eV) bestimmt. In a) ist das PE-Flugzeitspektrum mit den Integrationsgrenzen von 1.322 - 2.222 μs und 2.502 - 4.144 μs abgebildet. Der Bereich von 1.0 - 5.0 μs ist zusätzlich vergrößert dargestellt. Aufgrund der starken Überlappung der einzelnen Signale und der Annahme, dass diesem Bereich Zwei-Photonen-Prozesse zugrunde liegen müssten, wurden der Bereich von 1.322 - 2.222 μs als ein Signal betrachtet und integriert. Als Anpassungsfunktion für die Zwei-Photonen-Prozesse wurde die Formel $N(e^-)_{2h\nu} = B[1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ verwendet, wobei B für die Intensität des Ionensignals in der Abzugsregion I_0 steht und A für den Absorptionsquerschnitt des Photons σ . Die Signalintensität der verzögert emittierten Photoelektronen ist zu gering, um eine zuverlässige Aussage bezüglich der Laserleistungsabhängigkeit treffen zu können.

Die Lage des S₁- und S₂-Zustands bei [ZnTPPS+Na]³⁻ kann aus den Maxima der Soret- und Q-Banden aus Photodissoziationsspektren ermittelt werden. Das Photodissoziationsspektrum von [ZnTPPS+Na]³⁻, gemessen von Dr. Patrick Jäger in einem FT-ICR-Massenspektrometer, ist im Anhang Kapitel 7.6 abgebildet. Das Maximum der Soret-Bande befindet sich bei < 415 nm (> 3.0 eV) und das der Q-Bande bei 555 nm (~ 2.2 eV) [112, 143].

Bei den hier untersuchten Laserleistungsabhängigkeiten in der Soret-Bande bei 425 nm (~ 2.9 eV) wurden die Signale im Bereich von 1.3 - 2.2 μs als ein Integral zusammengefasst. Die Integrale im Flugzeitspektrum sind in Abbildung 68 a) dargestellt. Die Bereiche der schnellen Photoelektronen von 1.3 - 2.2 μs und der Elektronen bei 2.5 - 4.4 μs sind zusätzlich vergrößert abgebildet. Für das Gesamtintegral aller Photoelektronen in diesem Bereich (① - ③) wurden eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit bestimmt (Abbildung 68 b). Das Korrelationsquadrat der Zwei-Photonen-Anpassung beträgt 0.988. Auch das Photoelektronensignal von 2.5 - 4.4 μs (⑤) in Abbildung 68 c) weist eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit auf (R²= 0.990).

Bei der Messung der Laserleistungsabhängigkeit innerhalb der Q-Bande bei 550 nm (~ 2.3 eV) wurden alle Photoelektronen, welche in dem Zeitfenster von 1.558 - 2.300 μs detektiert wurden, als ein Gesamtintegral (① - ③) erfasst. Ein Flugzeitspektrum von [ZnTPPS+Na]³⁻ nach Anregung mit 550 nm ist in Abbildung 69 a) exemplarisch dargestellt. Die Integrationsgrenzen sind hierbei in rot eingezeichnet. Das Gesamtintegral weist eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit auf, wobei das Korrelationsquadrat einen Wert von 0.993 erreicht. Der Bereich der Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von etwa 0.9 eV stellt das Integral von Signal ⑤ mit den Grenzen 2.454 - 3.600 μs dar. Werden die normierten Integrale der Photoelektronensignale gegen den Photonenfluss aufgetragen, so wird eine sehr flache Kurve erhalten. Der Verlauf der Kurven ist reproduzierbar und kann nicht mit der Funktion für einen Zwei-Photonen-Prozess angepasst werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um eine Anregung mit mehr als zwei Photonen. Auch in der Q-Bande konnte im Bereich der verzögert emittierten Photoelektronen, bedingt durch die geringe Signalintensität, keine zuverlässige Abhängigkeit der Laserleistung ermittelt werden.

Zur Ergänzung wurden innerhalb der Q-Bande drei Photoelektronenspektren bei den Wellenlängen 525 nm (~ 2.4 eV), 550 nm (~ 2.3 eV) und 575 nm (~ 2.2 eV) aufgenommen (Abbildung 70 a)). Bis auf die Photoelektronen von ① befinden sich alle Signale an der gleichen Position wie im Konturplot. Dies spricht für Tunnelprozesse aus Zuständen, die sowohl durch Soret- wie auch durch Q-Banden-Anregung populiert werden. Es wird angenommen, dass in [ZnTPPS+Na]³⁻ die gleichen Zustände wie in [ZnTPPS+H]³⁻ vorliegen und an den Relaxationsprozessen beteiligt sind. Allerdings unterscheiden sich die Relaxationsdynamiken, wodurch sich die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Spezies stark von denen bei [ZnTPPS+H]³⁻ unterscheiden. Im Fall einer senkrechten Einkopplung des Laserstrahls relativ zum Ionenstrahl werden die Signale ① - ③ nicht mehr aufgelöst (Abbildung 70 b)).

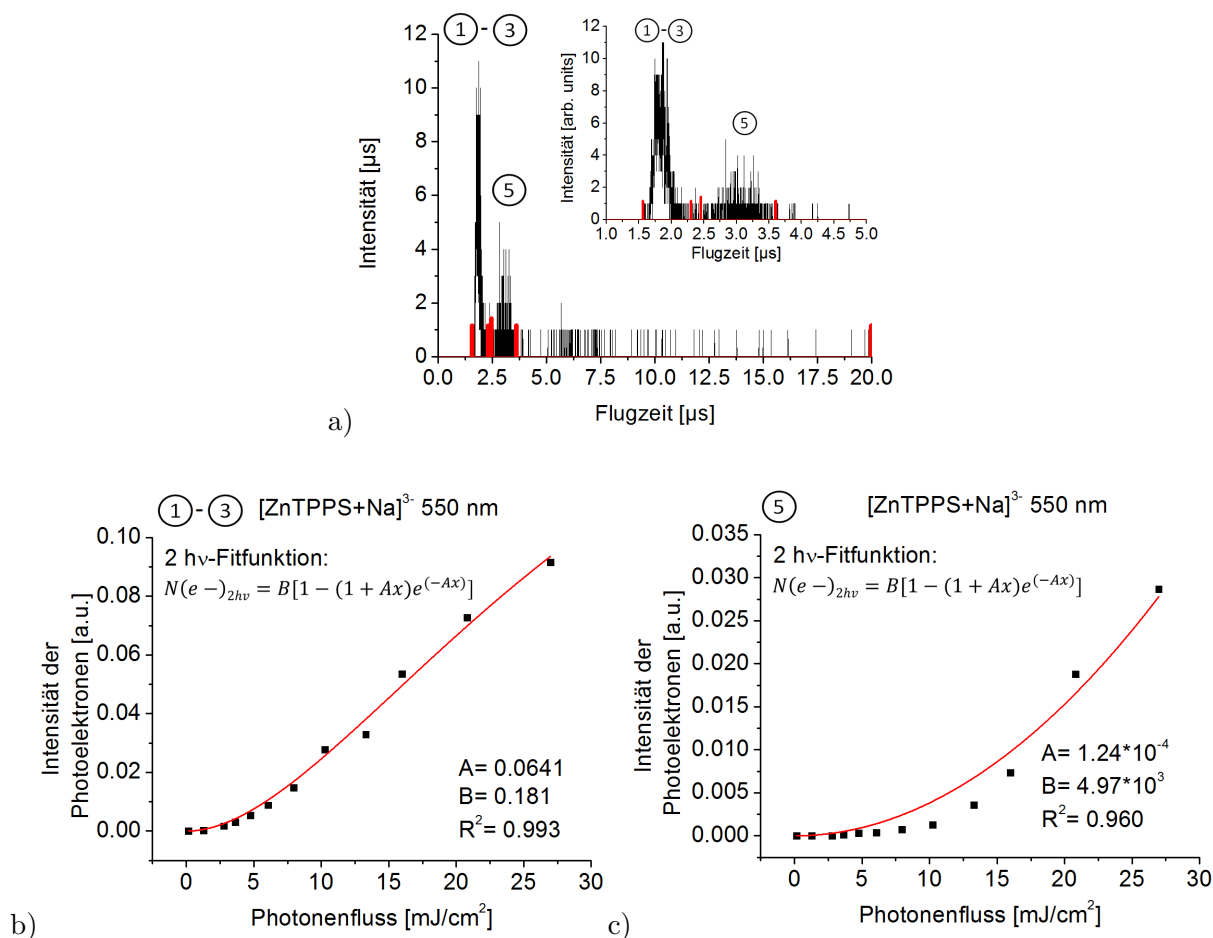


Abbildung 69: PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 550 nm (~ 2.3 eV)

a) zeigt das PE-Flugzeitspektrum von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ im Bereich der Q-Bande bei 550 nm. Die Integrationsgrenzen sind als rote Striche eingezeichnet und lauten: ① - ③ 1.558 - 2.300 μs und ⑤ 2.454 - 3.600 μs . Aufgrund der starken Überlappung der einzelnen Signale und der Annahme, dass diesem Bereich Zwei-Photonen-Prozesse zugrunde liegen müssten, wurde der Bereich von 1.558 - 2.300 μs als ein Signal betrachtet und integriert. Der Bereich von 1.0 - 5.0 μs ist zusätzlich vergrößert dargestellt. Als Funktion für die Anpassung der Zwei-Photonen-Prozesse wurde die Formel $N(e^-)_{2h\nu} = B[1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ verwendet, wobei B für die Intensität des Ionensignals in der Abzugsregion I_0 steht und A für den Absorptionsquerschnitt des Photons σ . Die Laserleistungsabhängigkeit zeigt für die Signale ① - ③ im Bereich der Integrationsgrenzen von 1.558 - 2.300 μs eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit. Die Zwei-Photonen-Anpassung ist für Signal ⑤ nicht geeignet. Vermutlich werden diese Photonen nach einer Anregung mit mehr als zwei Photonen emittiert. Es kann keine zuverlässige Aussage bezüglich der Laserleistungsabhängigkeit der verzögert emittierten Photoelektronen getroffen werden, da die Signalintensität der Photoelektronen zu gering ist.

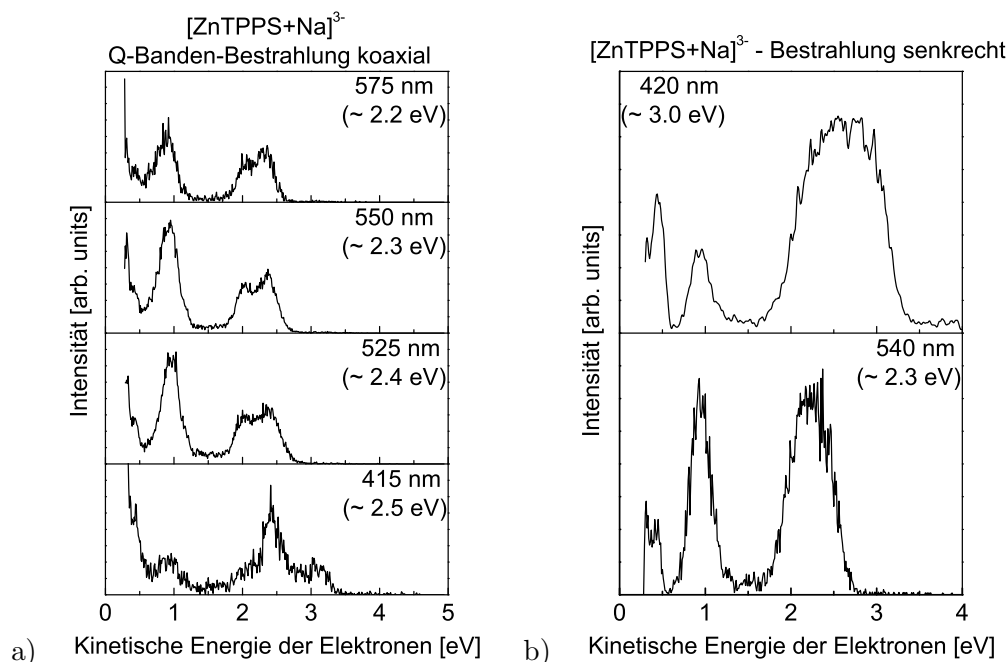


Abbildung 70: PES von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ im Bereich der Q-Bande mit koaxialer Bestrahlung und Spektren nach senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q-Bande

a) zeigt die Q-Banden-Spektren von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 525 nm (~ 2.4 eV), 550 nm (~ 2.3 eV) und 575 nm (~ 2.2 eV). Bei diesen Messungen wurde analog zu den PES des Konturdiagramms in der Soret-Bande koaxial und gegenläufig zum Ionenstrahl eingestrahlt. Das Signal bei ~ 1 eV dominiert innerhalb der Q-Bande. In b) wurde der Laser mit den Wellenlängen 420 nm (~ 3.0 eV) und 540 nm (~ 2.3 eV) senkrecht zum Ionenstrahl in die Detachmentregion eingestrahlt. Im Vergleich zu den koaxial gemessenen Spektren ist der Anteil an T_1 -Tunnelemission deutlich geringer. Die hochenergetischen Photoelektronen bilden ein breites Signal, bei welchem keine einzelnen Maxima aufgelöst werden können.

Zusammenfassend werden analog zu $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ folgende Prozesse als Möglichkeit erachtet: Signal ① besitzt eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit, wobei sich die kinetische Energie der Photoelektronen nur in Abhängigkeit der Energie eines Photons ändert. Nach Anregung in den S_2 -Zustand folgt ein IC in den S_1 -Zustand mit anschließendem ISC in den T_1 -Zustand. Dort wird innerhalb eines Laserpulses ein zweites Photon absorbiert, wodurch ein direktes Ablösen eines Elektrons stattfindet. Den Signalen ② und ③ werden Tunnelprozesse aus dunklen Zuständen über dem S_2 -Zustand zugeordnet. Diese werden im Jablonski-Diagramm, welches in Abbildung 71 gezeigt ist, als DZa und DZb bezeichnet. Diese Zustände werden besetzt, indem zunächst mit dem ersten Photon in den S_2 -Zustand angeregt wird; es folgt eine Relaxation in den S_1 -Zustand und eine erneute Anregung aus dem S_1 -Zustand mit einem zweiten Photon in den Bereich der dunklen Zustände. Für eine weitere Erläuterung dieser Zustände wird auf das vorangegangene Kapitel verwiesen. Ein weiterer Tunnelprozess aus dem S_1 -Zustand führt zu den Photoelektronen der Spezies ⑤ und aus der Tunnelemission aus dem T_1 -Zustand resultieren die verzögert detektierten Photoelektronen ⑥. Die Entstehung und Detektion dieser Elektronen wird ausführlich in Kapitel 5.3.1 behandelt. Aus diesem Grund wird für weitere Erläuterungen auf dieses Kapitel verwiesen.

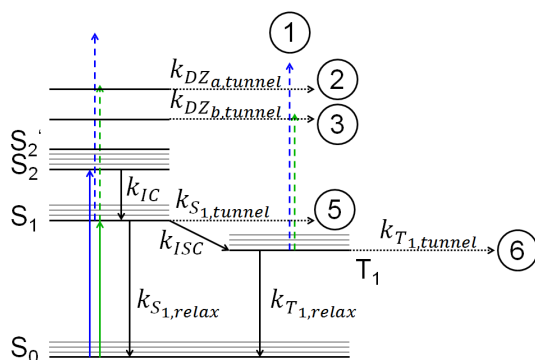


Abbildung 71: Abgewandeltes Jablonski-Diagramm von [ZnTPPS+Na]³⁻

In dem um die Tunnelsignale ergänzten Jablonski-Diagramm von [ZnTPPS+Na]³⁻ sind die Anregungen innerhalb der Soret-Bande in blau und innerhalb der Q-Bande in grün eingezeichnet. Signal ① ist einem Zwei-Photonen-Detachment aus dem T₁-Zustand zugeordnet. Für die Signale ② und ③ werden Tunnelprozesse aus dunklen Zuständen über dem S₂-Zustand vorgeschlagen. Signal ⑤ wird einem Tunnelprozess aus dem S₁-Zustand zugeordnet und ⑥ der Tunnelemission aus dem T₁-Zustand.

Aktuell gibt es noch keine Daten aus Experimenten mit zeitaufgelöster fs-Photoelektronenspektroskopie bezüglich der Relaxationskinetiken von isolierten ZnTPPS-Trianionen mit unterschiedlichen Gegenionen. Es wäre jedoch für die Zukunft interessant noch weitere ZnTPPS- und PdTPPS-Trianionen systematisch zu untersuchen, um so den Einfluss des Kations besser verstehen zu können. Die Messung der Relaxationsdynamiken mittels zeitaufgelöster fs-Photoelektronenspektroskopie wäre eventuell hilfreich. In ersten Versuchen von Aron Veenstra und Dr. Marc-Oliver Winghart stellte es sich aber heraus, dass zu viele verschiedene Zwei-Photonen-Prozesse in einer Messung überlagert vorliegen, weshalb keine verwertbaren Ergebnisse erhalten werden konnten [169].

5.3.5 [PdTPPS+Na]³⁻

Für das [PdTPPS+Na]³⁻ wurden im UV- und im Vis-Bereich Photoelektronenspektren gemessen. Die Spektren der vierten und fünften Harmonischen (266 nm (~ 4.7 eV) und 213 nm (~ 5.8 eV)) des Nd:YAG-Lasers sind im Vergleich zu den Spektren des [PdTPPS]⁴⁻ um +1.7 eV verschoben (Abbildung 72). Die ADE von [PdTPPS+Na]³⁻ beträgt laut dem Spektrum mit der Anregungswellenlänge 213 nm 1.7 ± 0.1 eV. In diesem Spektrum tritt, wie in Abbildung 72 a) gezeigt, ein zweites Signal mit einem Maximum bei etwa 2.9 ± 0.1 eV auf, welches bei 266 nm nicht mehr als eindeutiges Signal sichtbar ist. Die hochenergetische Flanke im 266 nm-Spektrum endet bei 2.8 eV (grüne, lineare Anpassung in Abbildung 72 b)). Daraus wird eine RCB hinsichtlich eines Elektronenverlustes von etwa 1.9 ± 0.2 eV abgeschätzt ($RCB \approx 4.7$ eV - 2.8 eV). Im 266 nm-Spektrum sind bei einer Elektronenbindungsenergie von 0.0 bis 1.0 eV, dem grau hinterlegten Bereich in Abbildung 72 b), Zwei-Photonen-Prozesse zu beobachten [83]. Die Laserleistung bei der Anregungswellenlänge 213 nm (~ 17 mW $\hat{=} 0.57$ mJ pro Puls) ist deutlich geringer als bei 266 nm (0.3 W $\hat{=} 10$ mJ pro Puls). Deshalb sind im Spektrum der fünften Harmonischen (213 nm) keine Zwei-Photonen-Prozesse zu sehen.

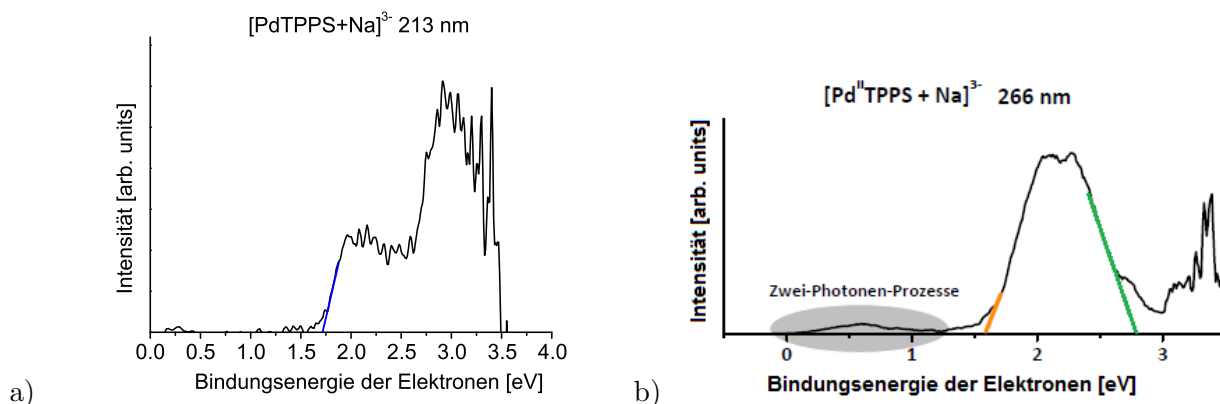


Abbildung 72: PES von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 213 nm und 266 nm

Photoelektronenspektren von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, angeregt in a) mit 213 nm (~ 5.8 eV) und in b) mit 266 nm (~ 4.66 eV). Das Spektrum b) ist entnommen und modifiziert aus [83].

Zur Bestimmung der energetischen Lage des S_1 - und S_2 -Zustandes werden die Maxima der Soret- und Q-Bande von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ aus dem von Dr. Patrick Jäger in einem FT-ICR-Massenspektrometer gemessenen Photodissoziationsspektrum entnommen. Aus dem Spektrum, welches von 410 - 600 nm (~ 3.0 - 2.1 eV) aufgenommen wurde und im Anhang Kapitel 7.6 abgebildet ist, ist nicht eindeutig ersichtlich, ob lediglich die niederenergetische Flanke der Soret-Bande erfasst wurde oder ob das Maximum zwischen 410 und 415 nm liegt. Deshalb wird das Maximum bei < 415 nm (> 3.0 eV) angegeben. Das Maximum der Q-Bande liegt bei 530 nm (~ 2.3 eV) [112, 143].

Der in Abbildung 73 a) dargestellte Konturplot umfasst innerhalb der Soret-Bande den Wellenlängenbereich von 415 bis 470 nm (~ 3.0 - 2.6 eV). Innerhalb der Q-Bande wurden Spektren bei drei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Diese Spektren sind in Abbildung 76 zu sehen. Auf den ersten Blick ist das Konturdiagramm von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ dem von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ (Kapitel 5.3.4) relativ ähnlich. Allerdings könnte der E_{Kin} -Bereich von 1.7 bis 3.2 eV auf den ersten Blick zunächst als ein Signal erachtet werden. Zur Verdeutlichung, dass hier aber drei Photoelektronensignale zugeordnet werden können, ist in Abbildung 73 b) ein Einzelspektrum von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ mit einer Anregungswellenlänge von 415 nm abgebildet. Die Signale ① bis ③ überlappen so stark, dass für ① und ③ keine einzelnen Maxima ausgebildet werden. Das Maximum von ② befindet sich bei ~ 2.4 eV. In blau sind die simulierten Gauss-Anpassungen der einzelnen Signale eingezeichnet und in rot die kumulative Anpassung der Summe aller blau eingezeichneten Gauss-Kurven. Das Maximum der Gauss-Anpassungen liegt für ① bei ~ 2.7 eV und für ③ bei ~ 2.0 eV. Im Konturdiagramm ist das Photoelektronensignal ⑤ bei ~ 1.0 eV zu sehen. Es ist aber im Vergleich zu den $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ -Spektren nicht das dominierende Signal. In dem Bereich zwischen Signal ③ und ⑤ bei ~ 1.5 eV könnten sich noch Photoelektronen aus einem weiteren Zustand befinden. Jedoch sind es zu wenige Photoelektronen, um dies mit größerer Sicherheit behaupten zu können. Deshalb werden diese Photoelektronen im folgenden Abschnitt nicht weiter diskutiert. Unter Signal ⑥ werden erneut alle verzögert emittierten Elektronen zusammengefasst. Die kinetische Energie

der Photoelektronen von Signal ① verändert sich in Abhängigkeit eines Photons, wodurch dieser Peak nur bei den höheren Photonenenergien im Blauen zu sehen ist. Im Konturdiagramm ist die hochenergetische Flanke dieses Signals durch eine weiße gestrichelte Linie gekennzeichnet.

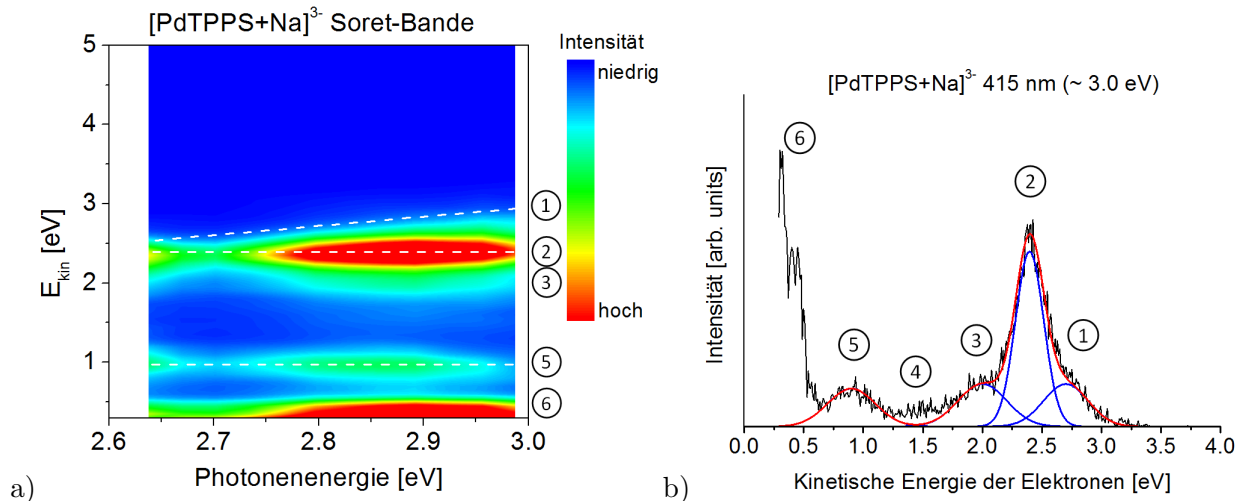


Abbildung 73: Konturplot im Bereich der Soret-Bande und PES bei 415 nm von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$

a) zeigt den Konturplot von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, welcher die Intensität des Photoelektronensignals in Abhängigkeit der Anregungsenergie und der kinetischen Energie der Photoelektronen zeigt. Die Farbskala des Konturdiagramms skaliert linear mit der Elektronenintensität. Der Konturplot wurde von 415 bis 470 nm ($\sim 3.0 - 2.6$ eV) aufgenommen. Hierfür wurde der Laserstrahl coaxial und gegenläufig zum Ionenstrahl eingekoppelt. In dem Diagramm sind mindestens fünf verschiedene Signale an Photoelektronen zu sehen. ① zeigt Photoelektronen bei etwa 2.7 eV, welche mit einer schrägen, weißen gestrichelten Linie markiert sind und nur in der blauen Flanke des Diagramms zu sehen sind, ② das dominierende Photoelektronensignal mit einer kinetischen Energie von ungefähr 2.4 eV, ③ Photoelektronen mit $E_{Kin} \sim 2.0$ eV, ⑤ bei ~ 1.0 eV und verzögert emittierte Photoelektronen. Letztere wurden unter Signal ⑥ zusammengefasst. In b) ist ein Spektrum bei 415 nm dargestellt, in welchem die Signale ① bis ⑤ mit simulierten Gauss-Kurven angepasst wurden. Diese sind in blau eingezeichnet. In rot ist die Summe der blauen Kurven abgebildet.

Bei der Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit konnten die Signale ① - ③ nur zusammen ausgewertet und integriert werden. Die Grenzen der Integrale sind für die Soret-Bande in Abbildung 74 a) und b) eingezeichnet.

Auch innerhalb der Q-Bande wurde die Laserleistungsabhängigkeit bestimmt. Zur Veranschaulichung der Integralgrenzen ist exemplarisch ein Flugzeitspektrum bei 530 nm (~ 2.3 eV) in Abbildung 75 a) und b) dargestellt. Die Ergebnisse der beiden Messungen sind in den Abbildungen 74 und 75 b) und c) gezeigt. In beiden Banden wird für die Signale ① - ③ eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit ermittelt.

Für ① wird analog zu $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ folgender Prozess als möglich erachtet: Es findet ein Zwei-Photonen-Prozess statt, bei dem sich die E_{Kin} der Photoelektronen nur in Abhängigkeit eines Photons ändert. Durch das erste Photon findet eine Anregung in den S_2 -Zustand statt, woraufhin eine schnelle IC in den S_1 -Zustand mit anschließendem ISC in den T_1 -Zustand erfolgt. Dort wird

das Elektron, bedingt durch eine erneute Anregung mit einem zweiten Photon, direkt abgelöst. In Lösung ist die Singulett-Lebensdauer des S_1 -Zustandes in PdTPP (0.065 ns) kürzer als in ZnTPP (2.7 ns) [5]. Je schwerer das Metall im Zentrum des Porphyrins ist, desto eher findet ISC vom S_1 -Zustand in den T_1 -Zustand statt. Gleichzeitig sinkt jedoch die Triplett-Lebensdauer [168]. In wässriger Lösung ist für PdTPPS eine Phosphoreszenz-Lebensdauer von 0.35 ms bekannt [149].

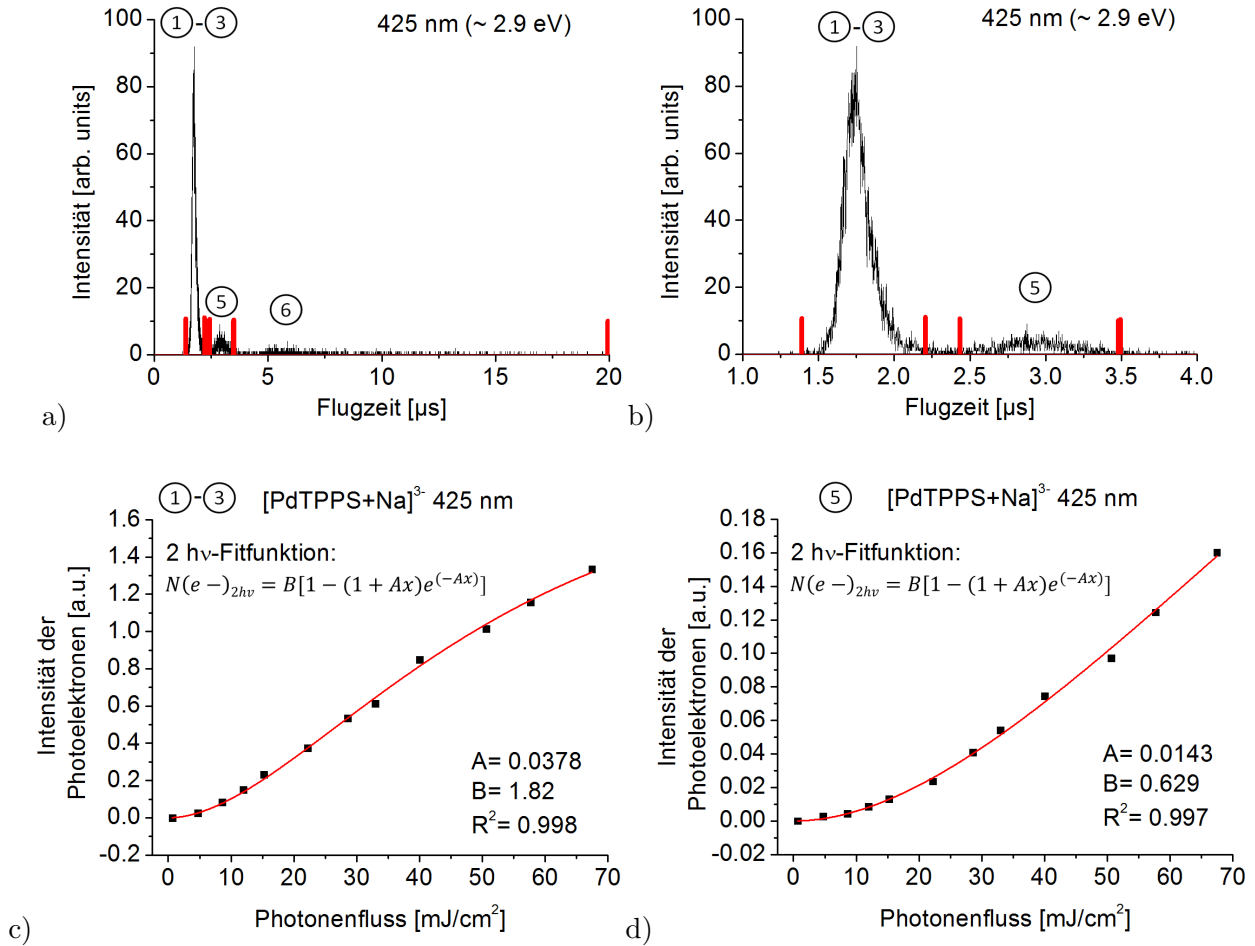


Abbildung 74: PE-Flugzeitspektren und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 425 nm (~ 2.9 eV)

a) stellt exemplarisch ein Flugzeitspektrum von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, gemessen in der Soret-Bande bei der Wellenlänge 425 nm (~ 2.9 eV) dar und in b) wird die Vergrößerung des relevanten Bereichs gezeigt. Als Anpassungsfunktion für einen Zwei-Photonen-Prozess wurde folgende Formel verwendet: $N(e^-)_{2h\nu} = B [1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ mit B für die Intensität des Ionensignals in der Abzugsregion I_0 und A für den Absorptionsquerschnitt des Photons σ . Für diese beiden Signale ① - ③ und ⑤ wurden jeweils eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit bestimmt (c) und d)). Für die verzögert emittierten Elektronen konnte aus den gleichen Spektren keine eindeutige Laserleistungsabhängigkeit bestimmt werden, da die Signalintensität zu niedrig ist. Bei den Grenzen der Integrale wurden folgende Werte gewählt: ① - ③ 1.390 - 2.206 μs und ⑤ 2.434 - 3.480 μs .

Durch zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Dr. Marc-Oliver Winghart und Aron Veents-ta wurden für $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ nach Soret-Banden-Anregung mit 400 nm (~ 3.1 eV) drei verschiedene

Lebensdauern τ erhalten. Hierbei wird $\tau_1 = 57 \pm 4$ fs der IC von S_2 in den S_1 -Zustand zugeordnet. Die zweite Lebensdauer τ_2 , welche der Rotations-Dephasierung zugeordnet wird, beträgt 1.3 ± 0.1 ps. Der dritten Lebensdauer $\tau_3 = 31 \pm 6$ ps wird einer Tunnelemission aus dem S_2 -Zustand zugeordnet [147].

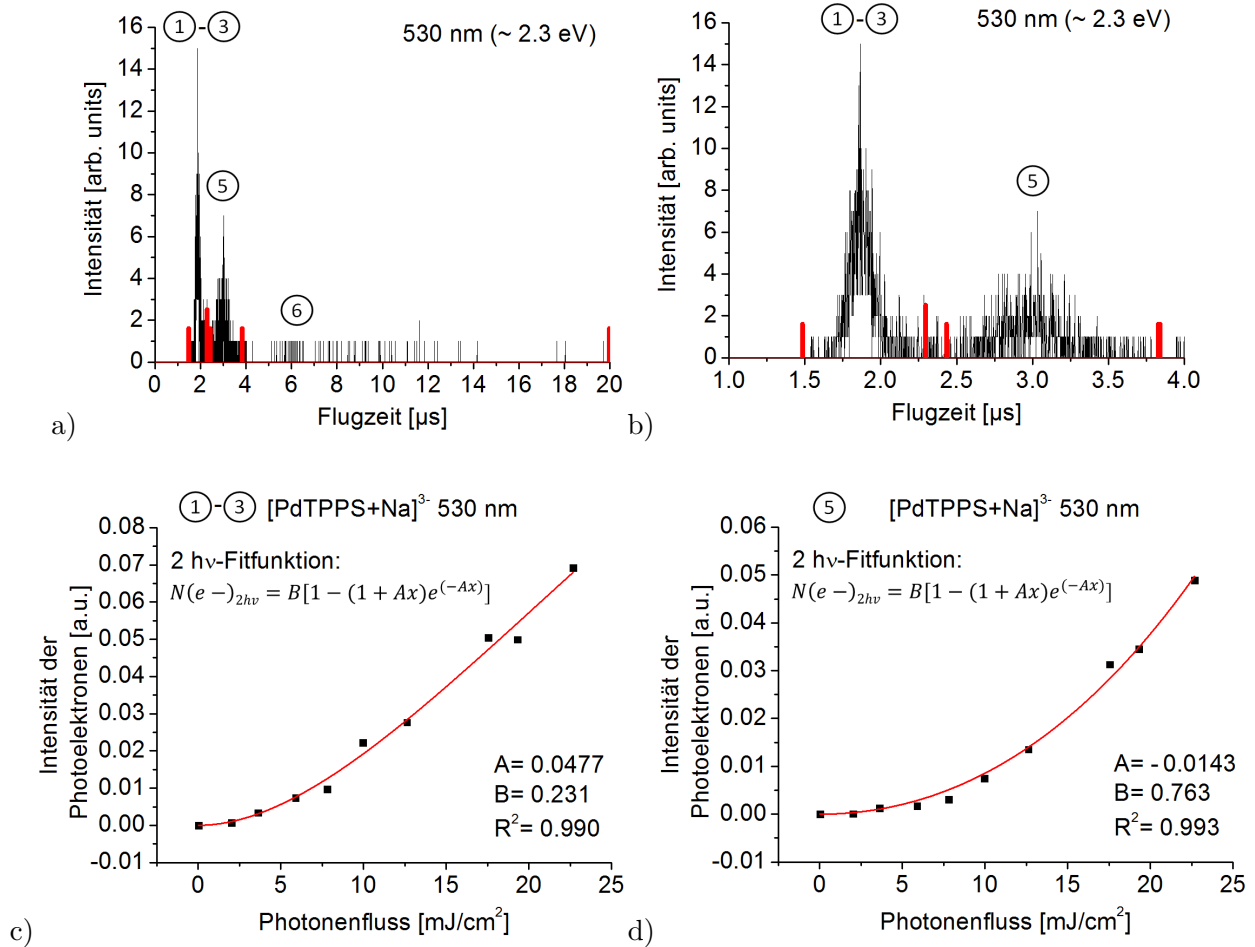


Abbildung 75: PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 530 nm (~ 2.3 eV)

a) stellt das Flugzeitspektrum von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, welches nach Q-Banden-Anregung bei 530 nm (~ 2.3 eV) gemessen wurde, dar. In b) ist die Vergrößerung des relevanten Bereichs abgebildet. Die Grenzen der Intervalle sind folgende: ① - ③ 1.486 - 2.296 μs und ⑤ 2.434 - 3.840 μs . Als Anpassungsfunktion für einen Zwei-Photonen-Prozess wurde die Formel $N(e^-)_{2h\nu} = B[1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ mit $B = I_0$ und $A = \sigma$ verwendet. Für die dargestellten Integralintervalle wurde jeweils eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit bestimmt. Diese Kurven sind in c) und d) abgebildet. Für die verzögert emittierten Elektronen konnte aus den gleichen Spektren keine eindeutige Laserleistungsabhängigkeit bestimmt werden, da die Signalintensität zu niedrig ist.

Die Steigung von Signal ② ist im Konturdiagramm annähernd null, weshalb hier ein Tunnelprozess vermutet wird. Zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit waren keine Informationen über dunkle Zustände in PdTPPS oder PdTPP bekannt. Da allerdings die von A. Harriman publizierten Singulett- und Phosphoreszenz-Lebensdauern τ_S und τ_P von PdTPP und CdTPP ähnlich sind (PdTPP: $\tau_S = 0.065$ ns und $\tau_P = 2.8$ ms, CdTPP: $\tau_S = 0.020$ ns und $\tau_P = 2.4$ ms) [5] wird

auf TDDFT-Rechnungen mit B3LYP/3-12G* von CdTPP von Dr. Oliver Schalk zurückgegriffen [154, 155]. Diese Rechnungen wurden bereits im Zusammenhang mit dunklen Zuständen über dem S_2 bei den ZnTPPS-Monomeren erwähnt. Auch für CdTPP sagen die Rechnungen dunkle Zustände voraus. Es ist denkbar, dass Signal ② durch Tunnelemission aus einem dieser dunklen Zustände heraus entsteht. Dieser würde sich bei ungefähr 4.1 eV befinden. Nach der Regel von Kasha wäre allerdings eine schnelle Relaxation in niedrigere Zustände zu erwarten. Warum dies in diesem Fall nicht zutrifft, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht erklärt werden. Möglicherweise ist die Besetzungsdichte der Zustände hoch genug, dass zwar ein Teil der Moleküle gemäß der Regel von Kasha relaxiert, während der andere Teil tunnelt.

Für Signal ③ wird ebenfalls ein Tunnelprozess nach einer Zwei-Photonen-Absorption angenommen. Diese Tunnelemission findet aus einem Zustand statt, der zwischen der Soret-Bande und dem Zustand von Signal ② bei 3.7 eV liegt.

Die Messungen der Laserleistungsabhängigkeiten ergab auch für Signal ⑤ bei ~ 1.0 eV eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit. Für dieses Signal wird ein Tunnelprozess aus dem S_1 -Zustand angenommen. Für diesen Prozess wäre zunächst eine Ein-Photonen-Abhängigkeit zu erwarten. Es ist jedoch möglich, dass der S_1 -Zustand in einem Teil der Moleküle durch Schwingungsrelaxation und innere Konversion in den S_0 -Zustand schnell depopuliert wird. Würde dieser Prozess innerhalb der Dauer eines Laserpulses (8 - 10 ns) stattfinden, könnte ein zweites Photon absorbiert werden. Das Molekül wäre also zusätzlich stark schwingungsangeregt. Dieser Zustand könnte verstärkt zu einem Tunneln aus dem S_1 -Zustand führen.

Bei den Photoelektronen von Signal ⑥ handelt es sich vermutlich erneut um Tunnelemission aus dem T_1 .

Für das tetrakationische Pd^{II}-5,10,15,20-Tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin wurde von Dr. Eugen Waldt in der Gasphase nach einer Anregung bei 405 nm eine Lumineszenz-Lebensdauer von $\tau = 1.63 \pm 0.05$ ms gemessen. Diese große Lebensdauer deutet auf Phosphoreszenz hin. Da bei der Messung eine monoexponentielle Anpassung möglich war, wird davon ausgegangen, dass es keine Fluoreszenzemission gibt [170].

Zusätzlich zu den Soret-Banden-Spektren wurden auch PES bei drei Wellenlängen innerhalb der Q-Bande bei 510 nm (~ 2.4 eV), 530 nm (~ 2.3 eV) und 550 nm (~ 2.3 eV) gemessen. Diese Spektren sind in Abbildung 76 a) gezeigt. Das Signal ① befindet sich hier zwischen ② und ③. Die zu erwartende Position ist jeweils mit einem roten Strich markiert. Wie bereits erläutert, ändert sich die kinetische Energie dieses Signals mit der Anregungsenergie eines Photons. Befindet sich das Maximum bei der Wellenlänge 415 nm (~ 3.0 eV) bei ~ 2.7 eV, so verschiebt sich das Maximum bei einer Anregung von 510 nm (~ 2.4 eV) hin zu ~ 2.2 eV und bei 550 nm (~ 2.3 eV) zu ~ 2.1 eV. Eine weitere Veränderung gegenüber den Soret-Banden-Spektren sind die Intensitätsverhältnisse. So stellt Signal ⑤ innerhalb der Q-Bande das Hauptsignal im PES dar.

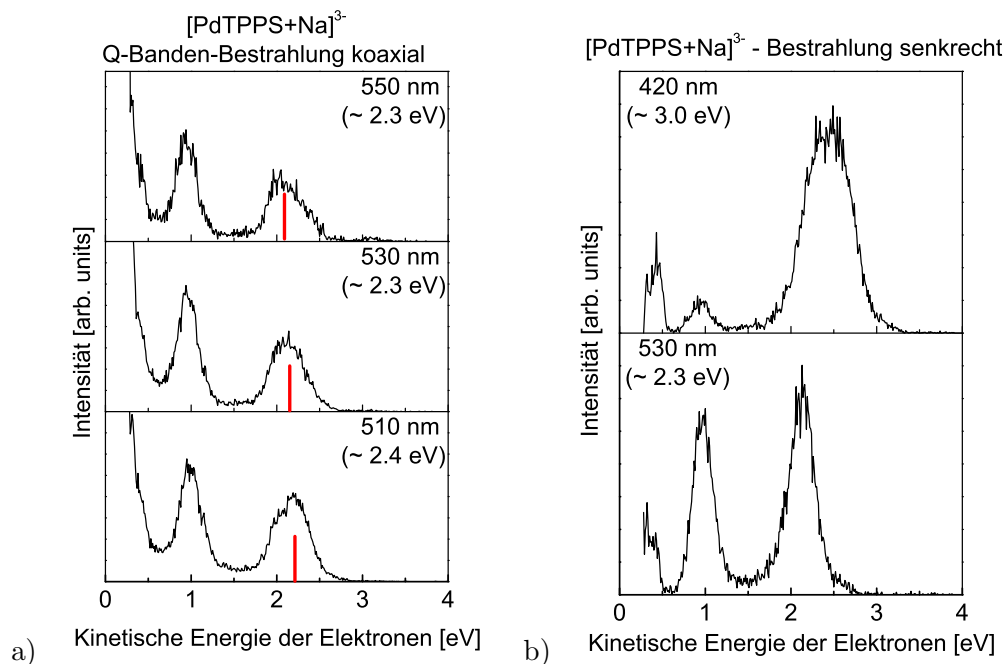


Abbildung 76: PES im Bereich der Q-Bande von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ mit koaxialer Bestrahlung und Vergleich mit senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q-Bande

a) Q-Banden-Spektren von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 510 nm (~ 2.4 eV), 530 nm (~ 2.3 eV) und 550 nm (~ 2.2 eV): Bei diesen Messungen wurde mit dem gleichen Messaufbau wie bei den PES des Konturdiagramms in der Soret-Bande parallel und gegenläufig zum Ionenstrahl eingestrahlt. Das Signal bei ~ 1 eV dominiert innerhalb der Q-Bande. Als roter Balken ist die erwartete Lage von Signal ① eingezeichnet. In b) wurde der Laser mit den Wellenlängen 420 nm (~ 3.0 eV) und 530 nm (~ 2.3 eV) senkrecht zum Ionenstrahl in die Detachmentregion eingestrahlt. Im Vergleich zu den koaxial gemessenen Spektren ist der Anteil an T_1 -Tunnelemission deutlich geringer.

Ergänzend zu den koaxial gemessenen PES wurden in der Soret-Bande bei 420 nm und der Q-Bande bei 530 nm Spektren gemessen, bei welchen der Laser senkrecht zum Ionenstrahl direkt in die Detachmentregion eingestrahlt wurde (Abbildung 76 b)). Hier sind deutlich weniger verzögert emittierte Elektronen zu sehen und die Photoelektronen ① - ③ mit hohen kinetischen Energien stellen ein breites Signal dar.

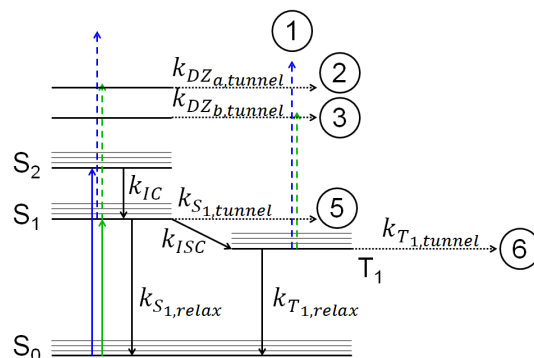


Abbildung 77: Abgewandeltes Jablonski-Diagramm $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$

Als Zusammenfassung der zuvor erläuterten Hypothesen wird folgendes, in Abbildung 77 dargestelltes Jablonski-Diagramm aufgestellt: Signal ① resultiert aus einem direkten Zwei-Photonen Detachment aus dem T_1 -Zustand, die Photoelektronen von ② entstehen durch Tunnelemission aus einem Zustand, der sich über dem S_2 -Zustand befindet, möglicherweise einem dunklen Zustand bei etwa 4.1 eV. Dieser wird über Zwei-Photonen-Anregung populiert. Ein Teil der Elektronen relaxiert in einen tiefer liegenden Zustand, der sich dennoch über dem S_2 -Zustand befindet. Aus diesem heraus tunneln die Elektronen und tragen zu Signal ③ bei. Eine weitere Tunnelemission, diesmal aus dem S_1 -Zustand, führt zu Signal ⑤ und der Tunnelprozess aus dem T_1 -Zustand zu ⑥.

5.3.6 [PdTPPS+Ag]³⁻

Für den zweifach negativ geladenen Tetrakis(μ -pyrophosphito)diplatin(II)-Komplex mit Silber und Wasserstoff als Gegenionen, kurz $[\text{Pt}_2(\mu\text{-P}_2\text{O}_5\text{H}_2)_4+\text{AgH}]^{2-}$, wurde von Dr. Marc-Oliver Winghart ein Quenchen der Tunnelemission aus dem Triplett-Zustand beobachtet [171]. Um zu überprüfen, ob dieser Effekt auch bei einem Porphyrin auftritt, wurde die PdTPPS-Lösung mit Silbernitrat versetzt und dadurch das Silbersalz des Porphyrins erhalten.

Für das $[\text{PdTPPS}+\text{Ag}]^{3-}$ wurden zur Bestimmung der RCB die Wellenlängen 266 und 355 nm verwendet. Bei einer Anregungswellenlänge von 213 nm sind keine Photoelektronen zu sehen, da vermutlich die Laserleistung zu niedrig ist. Im Spektrum der dritten Harmonischen (355 nm) dominieren die beiden Signale mit den Maxima bei 0.3 und 1.0 eV (Abbildung 78 b). Ein drittes Signal bei Bindungsenergien > 1.9 eV ist nur schwach ausgebildet. Dieses stellt jedoch im Spektrum der vierten Harmonischen das Hauptsignal dar (Abbildung 78 a). Daraus wird eine repulsive Coulomb-Barriere von 1.6 ± 0.2 eV abgeschätzt. Beide Spektren sind vergleichbar mit den entsprechenden Spektren des $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ [83] und dieser Wert ist innerhalb des Fehlers konsistent mit dem des $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$. Ebenfalls analog zu dem sodiierten dreifach negativ geladenen PdTPPS-Monomer resultieren die Signale mit dem Maximum von 0.4 ± 0.1 eV im Spektrum bei 266 nm und einem Maximum von 0.3 ± 0.1 eV im Spektrum mit der Anregungswellenlänge 355 nm wahrscheinlich aus Zwei-Photonen-Prozessen. Die ADE, welche durch eine lineare Anpassung (im 266 nm-Spektrum rot eingezeichnet) ermittelt wird, beträgt 1.7 ± 0.1 eV. In Abbildung 78 c) sind die Flugzeit-Photoelektronenspektren der beiden Moleküle bei einer Anregung mit 415 nm gezeigt. Der Laserstrahl wurde hierbei parallel zum Ionenstrahl eingekoppelt. Nach Integration der T_1 -Tunnelelektronen wurde kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Spektren festgestellt. Der Austausch von Natrium gegen Silber als Gegenion scheint den T_1 -Tunnelprozess nicht zu quenchen. Allerdings fehlt im $[\text{PdTPPS}+\text{Ag}]^{3-}$ -Spektrum das Signal bei etwa 2.5 - 3.5 μs . Dieses Signal wird bei $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ der Tunnelemission aus dem S_1 -Zustand zugeordnet.

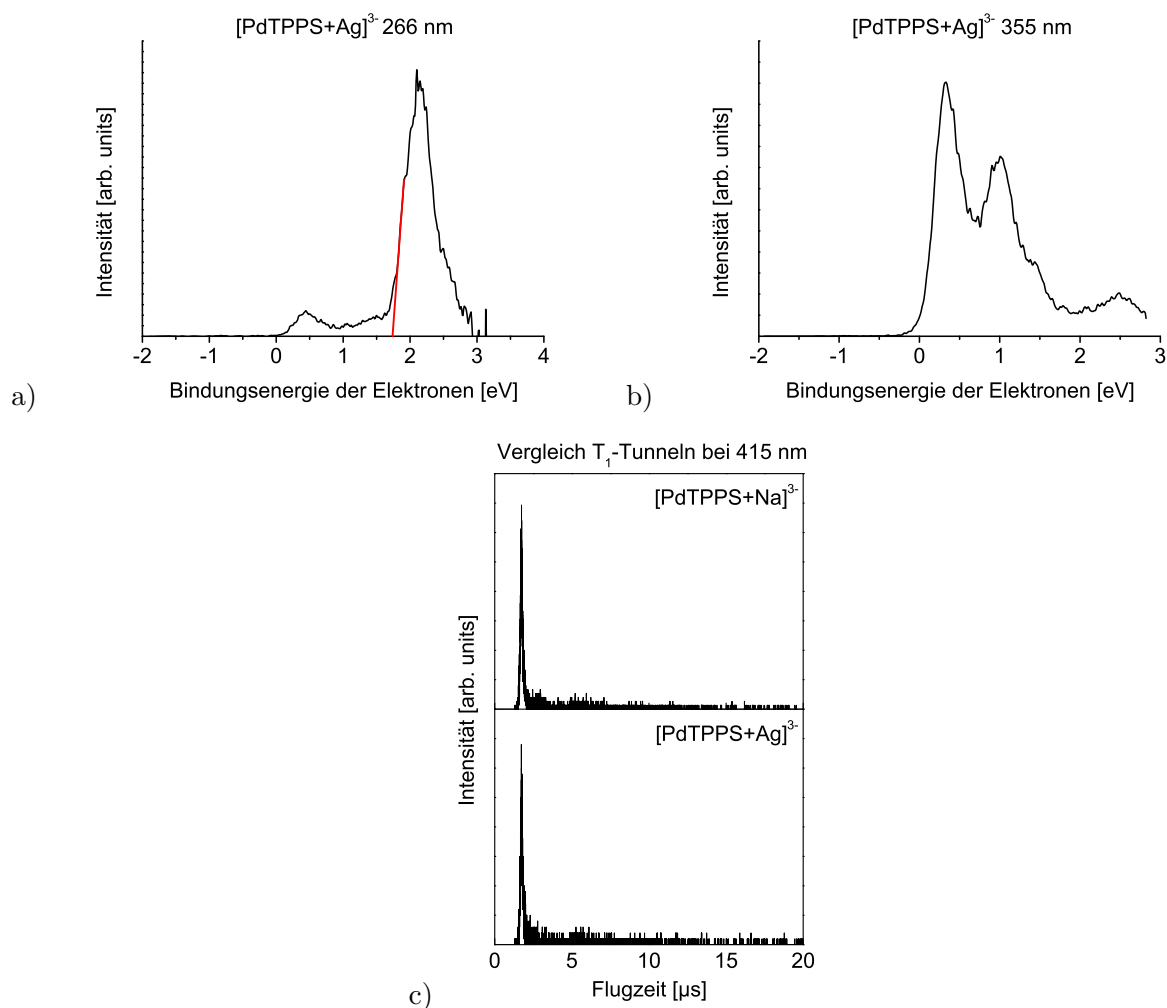


Abbildung 78: PES von $[\text{PdTPPS}+\text{Ag}]^{3-}$

Flugzeit-Photoelektronenspektren von $[\text{PdTPPS}+\text{Ag}]^{3-}$, angeregt mit a) 266 nm und b) 355 nm. Aus den beiden Spektren kann die RCB von 1.6 ± 0.2 eV abgeschätzt werden. Aus dem Spektrum mit der Anregungswellenlänge 266 nm wird eine ADE von 1.7 ± 0.1 eV ermittelt. In Abbildung 78 c) werden $[\text{PdTPPS}+\text{Ag}]^{3-}$ und $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ hinsichtlich der T_1 -Tunnelemission verglichen. Der Austausch von Natrium gegen Silber scheint diesen Tunnelprozess nicht zu beeinflussen.

5.3.7 $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$

Neben den Monomeren des ZnTPPS wurden ebenfalls das fünffach und das dreifach negativ geladene Dimer spektroskopisch untersucht. Im Massenspektrum in Abbildung 32 ist ersichtlich, dass die Ionensignalintensität erheblich geringer ist als die der Monomere. Bei $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ war es dennoch möglich, neben den Spektren durch UV-Anregung, auch ein Konturdiagramm der Soret-Bande und einzelne Spektren innerhalb der Q-Bande zu erhalten. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der für die Dimere erhaltenen PES ist daher, trotz längerer Messdauer pro Spektrum, schlechter als bei den Monomeren. In Abbildung 80 a) bis c) sind die PES mit den Anregungswellenlängen 213 nm (~ 5.8 eV), 266 nm (~ 4.7 eV), 355 nm (~ 3.5 eV) und 532 nm (~ 2.3 eV) gezeigt. Bezüglich der

Anzahl der Signale und der Form der Spektren sind sie denen des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ ähnlich. Im Vergleich zu dem $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ sind die Spektren um etwa 0.7 eV in Richtung höherer Elektronenbindungsenergien verschoben. Aus dem 213 nm-Spektrum (Abbildung 80 a)) kann eine ADE von 0.8 ± 0.1 eV abgelesen werden. Das Maximum des ersten Signals liegt bei etwa 1.3 eV. Dieses Signal stellt das Hauptsignal im Spektrum in Abbildung 80 b), bei welchem die Ionen mit 266 nm angeregt wurden, dar. Mithilfe des elektrostatischen Modells kann die adiabatische Detachmentenergie anhand der Molekülstruktur berechnet werden. Verwendet wird hierfür folgende Formel:

$$ADE(Dimer^{5-}) = IE - \sum_{i=1}^8 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(Zn-S)_i}} + \sum_{j=1}^3 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(Zn-Na)_j}} \quad (38)$$

Als IE wird der Wert des neutralen $[\text{ZnTPPS}]$ verwendet, welcher aus der $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ -Messung abgeschätzt werden kann (PM7-Struktur: 6.1 eV und DFT-Struktur: 6.0 eV). Eine Skizze der im $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ berücksichtigten Wechselwirkungen und der ermittelten Atomabstände ist Abbildung 79 gezeigt.

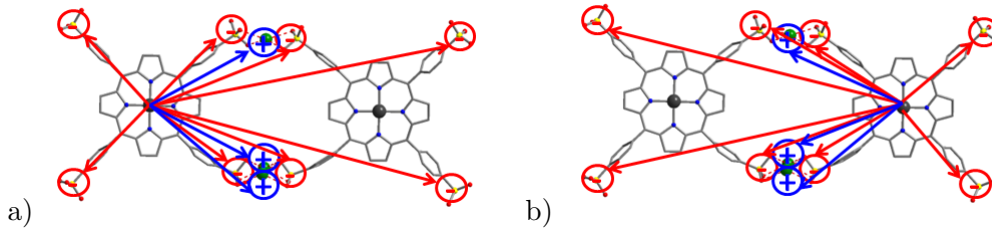


Abbildung 79: Elektrostatisches Modell für $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$

Schema des elektrostatischen Modells angewandt auf $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$: Da die Ladungsverteilung in den beiden Porphyrinringen nicht exakt gleich ist, werden die Destabilisierungsenergien für jeden Ring einzeln berechnet. In a) sind die elektrostatischen Wechselwirkungen, welche auf den linken Ring wirken eingezeichnet und in b) diejenigen, welche auf den rechten Porphyrinring wirken [22].

Die einzelnen Atomabstände sind im Anhang in Kapitel 7.8 aufgelistet. In einem Dimer muss berücksichtigt werden, dass das Elektron von jedem der Porphyrinringe emittiert werden kann. Die elektronische Struktur der beiden Porphyrinringe kann dabei unterschiedlich sein. Aus diesem Grund werden beide Fälle, eine Elektronenemission aus dem linken und eine Emission aus dem rechten Ring, berechnet. Die Anhand der PM7-optimierten Strukturen berechneten Detachmentenergien des $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ betragen in beiden Fällen 0.6 eV. Werden die DFT-Strukturen zur Berechnung der Detachmentenergien verwendet, so wird in beiden Fällen ein Wert von 0.7 eV erhalten. Dieser Wert stimmt innerhalb des Fehlers mit dem gemessenen Wert überein.

Das Photoelektronensignal im Bereich > 2.0 eV ist bei 213 nm (~ 5.8 eV) deutlich vorhanden, wohingegen die Anregungsenergie bei 266 nm (~ 4.7 eV) kaum ausreicht. In geringem Maße sind bei 266 nm noch Photoelektronen bei > 2.0 eV zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass diese aus einem schwingungsangeregten Zustand unterhalb des Grundzustandes stammen. Die RCB wird aufgrund von diesem Befund für das $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ auf 2.9 ± 0.2 eV abgeschätzt ($RCB \approx$

4.7 eV – 1.8 eV = 2.9 eV). Im 266 nm-Spektrum sind auch Photoelektronen bei Bindungsenergien unterhalb von 0.8 eV zu sehen. Dieses breite Signal ist wahrscheinlich auf Zwei-Photonen-Prozesse zurückzuführen. Dasselbe gilt auch für die Photoelektronensignale mit einer Bindungsenergie > 1.0 eV bei einer Anregung mit Photonen der Wellenlänge 355 nm (Abbildung 80 c)) und 532 nm (d)). Ein Photon der Wellenlänge 532 nm (~ 2.3 eV) würde nicht ausreichen, um die RCB zu überwinden. Deshalb müssen alle Signale, die in diesem Spektrum zu sehen sind, mindestens eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit besitzen. Aufgrund der relativ geringen Ionensignalintensität und der damit verbundenen längeren Laufzeit der Spektren wurde keine Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit durchgeführt.

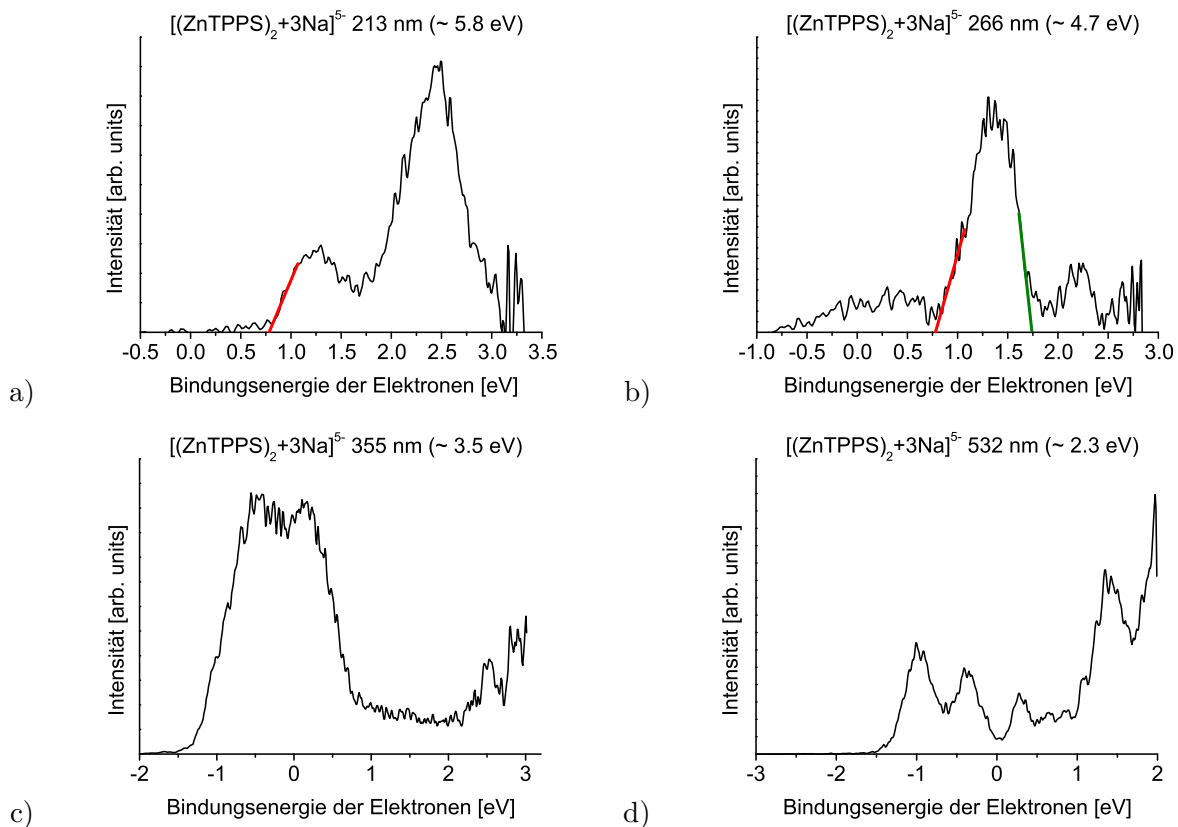


Abbildung 80: Photoelektronenspektren von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$

a) zeigt das Photoelektronenspektrum von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ nach Anregung mit Photonen der Wellenlänge 213 nm (~ 5.8 eV). In b) wurde mit 266 nm (~ 4.7 eV) angeregt, in c) mit 355 nm (~ 3.5 eV) und in d) mit 532 nm (~ 2.3 eV). Die rot eingezeichnete Linie stellt eine Anpassung der niederenergetischen Flanke zur Bestimmung der ADE dar. Diese beträgt bei $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ 0.8 ± 0.1 eV. Zur Abschätzung der RCB wurde die grüne Anpassung im 266 nm-Spektrum verwendet, wobei eine RCB von 2.9 ± 0.2 eV ermittelt wird.

Um die nachfolgenden Photoelektronenspektren innerhalb der Soret- und Q-Bande besser verstehen zu können, ist es erforderlich die Lage der Banden zu kennen (Q-Bande: $S_0 \rightarrow S_1$ und Soret-Bande: $S_0 \rightarrow S_2$). Diese Informationen werden aus dem von Dr. Patrick Jäger in einem FT-ICR-Massenspektrometer gemessenen Photodissoziationsspektrum, welches im Anhang Kapitel 7.6 ab-

gebildet ist, erhalten. Das Maximum der Soret-Bande befindet sich bei < 415 nm (> 3.0 eV) und das der Q-Bande bei 548 nm (~ 2.3 eV) [112, 143]. Das koplanare, fünffach negativ geladene Dimer $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ fragmentiert durch die Bestrahlung in $[\text{ZnTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$.

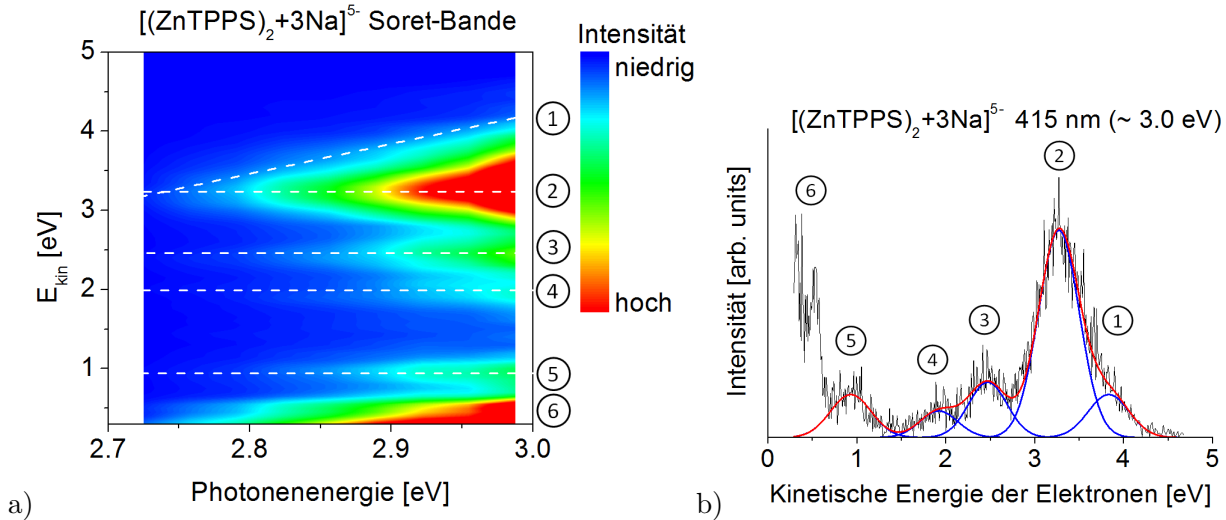


Abbildung 81: Konturplot und PES im Bereich der Soret-Bande von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$

a) zeigt die Photoemission nachdem $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ -Ionen innerhalb der Soret-Bande von 415 bis 455 nm ($\sim 3.0 - 2.7$ eV) angeregt wurden. Dabei wurde der Laserstrahl koaxial und gegenläufig zum Ionenstrahl eingekoppelt. Aufgetragen ist die Intensität der Photoelektronen (welche sich linear mit der hier verwendeten Farbskala ändert) in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie und der verwendeten Anregungsenergie. Im Diagramm sind mindestens sechs verschiedene Photoelektronensignale zu sehen. Das Maximum von Signal ① liegt bei etwa 3.8 eV. Es ist nur in den Spektren der blauen Flanke der Soret-Bande erkennbar. Je niedriger die Photonenergie wird, desto stärker wird der Überlappungsgrad mit Signal ②, welches bei ~ 3.3 eV liegt. Signal ③ sind Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von ~ 2.5 eV, Signal ④ ist bei ~ 1.9 eV und ⑤ bei ~ 0.9 eV. Verzögert emittierte Photoelektronen wurden unter Signal ⑥ zusammengefasst. b) zeigt das Photoelektronenspektrum von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ nach Anregung bei 415 nm (~ 3.0 eV). In blau sind die Gauss-Kurven der einzelnen Signale eingezeichnet und in rot das simulierte kumulative Gesamtspektrum.

Innerhalb der Soret-Bande wurden PES von 415 - 455 nm ($\sim 3.0 - 2.7$ eV) in Abständen von 5 nm aufgenommen. Die Summe der jeweiligen Spektren ist im Konturdiagramm in Abbildung 81 a) dargestellt. Zur Verdeutlichung, dass es sich im Diagramm um sechs verschiedene Photoelektronensignale handelt, ist die Summe der beiden PES bei 415 nm in Abbildung 81 b) gezeigt. Das Signal ① besitzt bei 415 nm eine kinetische Energie von ~ 3.8 eV. Inwiefern sich die kinetische Energie dieser Photoelektronen in Abhängigkeit der Photonenergie ändert, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Carola Kuhn ermittelt [172]. Dafür wurde eine simulierte Gauss-Kurve für Signal ② bei ~ 3.3 eV vom gemessenen Gesamtsignal subtrahiert und so das Maximum des verbleibenden Signals ① ermittelt. Dieses Maximum ändert sich in Abhängigkeit eines Photons und die Steigung des Maximums ist ~ 1 . Wird im Konturdiagramm jedoch nur die hochenergetische Flanke dieses Signals betrachtet, ist die Steigung größer und liegt bei ~ 2 . Möglicherweise überlagern im Bereich von 3.0 bis 4.5 eV mehr als 2 Signale. Bedingt durch die Überlagerung mit Signal ② kann keine Aussage über die Breite von ① getroffen werden. Da die kinetische Energie höher ist als die

Anregungsenergie, wird von einem Zwei-Photonen-Prozess ausgegangen. Zunächst findet mit dem ersten Photon eine Anregung in den S_2 -Zustand statt, gefolgt von einer schnellen Relaxation in den S_1 -Zustand. Es kann nicht genau bestimmt werden, ob die Photoelektronen nach der Absorption eines zweiten Photons aus dem S_1 - oder dem T_1 -Zustand (der durch ISC aus dem S_1 populiert wird) abgelöst werden. Ein direktes Detachment aus beiden Zuständen ist denkbar.

Für Signal ② bei ~ 3.3 eV wird ein Tunnelprozess angenommen, da die Lage des Maximums unabhängig von der Anregungsenergie ist. Es stellt das dominierende Signal in den Spektren dar. In Anbetracht der ADE bei 0.8 ± 0.1 eV würde sich der Zustand bei etwa 4.1 eV befinden. Dieser Zustand läge über der RCB mit einer Höhe von 2.9 ± 0.2 eV. Bereits bei den dreifach negativ geladenen ZnTPPS-Monomeren wurden Photoelektronen aus einem dunklen Zustand bei 4.1 eV beobachtet. Dort befand sich dieses Energieniveau ebenfalls knapp über oder direkt an der Oberkante der RCB. Auch für Signal ③ wird eine Tunnelemission beobachtet, wobei die kinetische Energie der Photoelektronen ~ 2.5 eV beträgt. Die Elektronen stammen aus einem Zustand knapp über dem S_2 -Zustand bei ~ 3.3 eV.

Für die beschriebenen Signale ① - ③ werden Zwei-Photonen-Prozesse angenommen. Allerdings wurden aufgrund der geringen Intensität des Ionensignals und der damit verbundenen langen Laufzeit pro Spektrum (3000 Sekunden) keine Laserleistungsabhängigkeit gemessen.

Bei Signal ④ werden Tunnelelektronen mit geringer Intensität und einer E_{Kin} von ~ 1.9 eV beobachtet. Für Tunnelelektronen aus dem S_2 -Zustand ist die kinetische Energie etwas zu gering. Diese Photoelektronen wären bei $\sim 2.2 - 2.4$ eV zu erwarten. Möglicherweise geht ein Teil der Energie in Schwingungsenergie über, dann könnten die Tunnelelektronen aus den S_2 stammen.

Signal ⑤ besitzt eine E_{Kin} von ~ 0.9 eV und dieser Wert ist unabhängig von der Anregungsenergie, weshalb auch diese Photoelektronen einem Tunnelprozess zugeordnet werden. Für Tunnelelektronen aus dem S_1 -Zustand wäre eine kinetische Energie von ~ 1.5 eV zu erwarten. Aus den experimentellen Daten kann hier nicht direkt auf ein S_1 -Tunneln geschlossen werden. Aufgrund der kinetischen Energie könnte dieses Signal ebenso wie Signal ⑥ von T_1 -Tunnelprozessen stammen.

Innerhalb der Q-Bande wurden bei 510 nm (~ 2.4 eV), 530 nm (~ 2.3 eV), 550 nm (~ 2.3 eV) und 570 nm (~ 2.2 eV) PES gemessen (Abbildung 82 a)). Dabei wurde der gleiche Messaufbau mit einem koaxial zum Ionenstrahl eingestrahlten Laserstrahl verwendet. Trotz schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist erkennbar, dass die Signale ②, ④ und ⑤ innerhalb der Q-Bande die gleiche E_{Kin} besitzen wie in der Soret-Bande. Dies bestätigt die Feststellung, dass es sich um Tunnelprozesse handelt. Da die Zustände, aus welchen die Tunnelelektronen emittiert werden, sowohl durch Soret- wie auch durch Q-Banden-Anregung erreicht werden, müssen bei einer Anregung innerhalb der Soret-Bande Relaxationsprozesse stattfinden.

In Abbildung 82 b) ist je ein PES in der Q-Bande (550 nm) und der Soret-Bande (420 nm) gezeigt, bei welchen der Laserstrahl senkrecht zum Ionenstrahl eingekoppelt wurde.

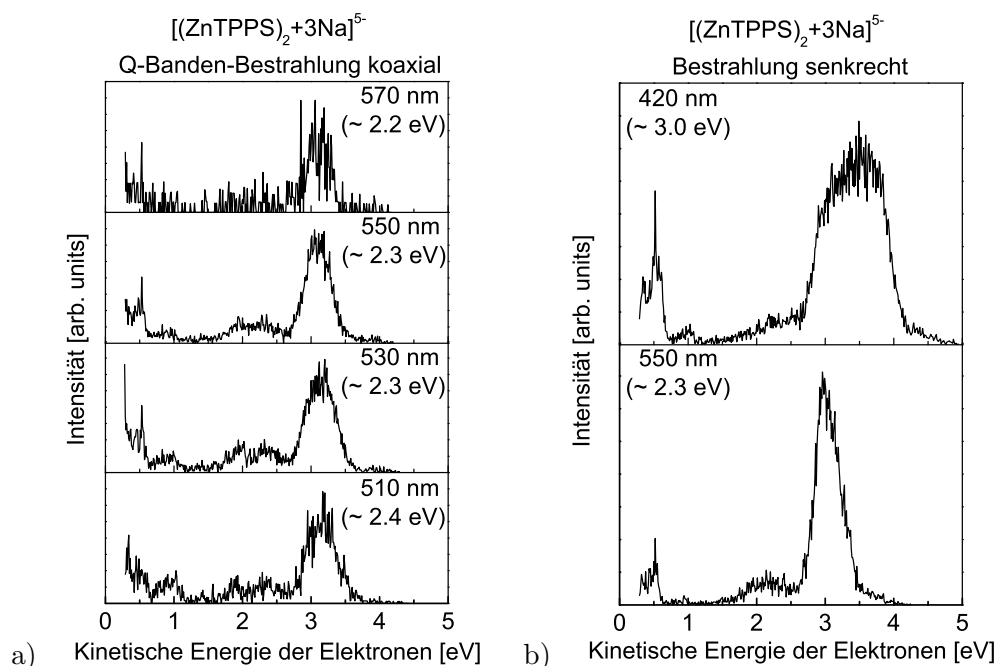


Abbildung 82: PES im Bereich der Q-Bande mit koaxialer Bestrahlung und Spektren nach senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q-Bande von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$

a) zeigt die Q-Banden-Spektren von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ bei 510 nm (~ 2.4 eV), 530 nm (~ 2.3 eV), 550 nm (~ 2.3 eV) und 570 nm (~ 2.2 eV). Bei diesen Messungen in der Q-Bande wurde, wie bei den PES des Konturdiagramms innerhalb der Soret-Bande, koaxial zum Ionenstrahl eingestrahlt. In b) wurde der Laser mit den Wellenlängen 420 nm (~ 3.0 eV) und 550 nm (~ 2.3 eV) senkrecht zum Ionenstrahl in die Detachmentregion eingestrahlt. Im Vergleich zu den koaxial gemessenen Spektren ist der Anteil an T_1 -Tunnelemission etwas geringer.

Mit den hier beschriebenen Befunden unterscheiden sich die Jablonski-Diagramme der monomeren ZnTPPS-Trianiionen nicht stark von dem des $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$. In beiden Fällen gibt es mindestens sechs verschiedene Arten an Photoelektronen. Die kinetische Energie von Signal ①, welches aus einem direkten Detachment resultiert, ändert sich in Abhängigkeit der Anregungsenergie eines Photons. Es ist möglich, dass die Photoelektronen aus dem S_1 - und/oder T_1 -Zustand stammen. Photoelektronen aus ② stammen möglicherweise aus dem gleichen Zustand wie bei $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$. Allerdings müsste sich dieser Zustand dazu etwa auf Höhe der Oberkante der RCB befinden. Für ③ wird vermutet, dass es sich um Tunnelemission aus einem dunklen Zustand bei ~ 3.3 eV handelt. Die Zuordnung von Signal ④ ist dagegen problematisch. Unter der Annahme, dass ein Teil der Anregungsenergie in Schwingungsenergie übergeht, könnte es sich um S_2 -Tunneln handeln. Es ist bekannt, dass die Relaxation vom S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand in ZnTPPS-Lösungen in nur wenigen ps abläuft [47, 156, 160, 161, 162]. Möglicherweise ist dieses Signal deshalb so schwach ausgeprägt. Bei Signal ⑤ ist die Zuordnung zu einem S_1 -Tunnelprozess schwieriger als bei den dreifach negativ geladenen ZnTPPS-Monomeren, da eine höhere kinetische Energie zu erwarten wäre. Auch ein T_1 -Tunnelprozess kann hier angenommen werden, genauso wie für Signal ⑥.

5.3.8 [(ZnTPPS)₂+5Na]³⁻

Für das dimere ZnTPPS-Trianion mit fünf Natrium-Gegenionen [(ZnTPPS)₂+5Na]³⁻ wurden PES bei 266 nm (~ 4.7 eV) und 355 nm (~ 3.5 eV) aufgenommen (Abbildung 83).

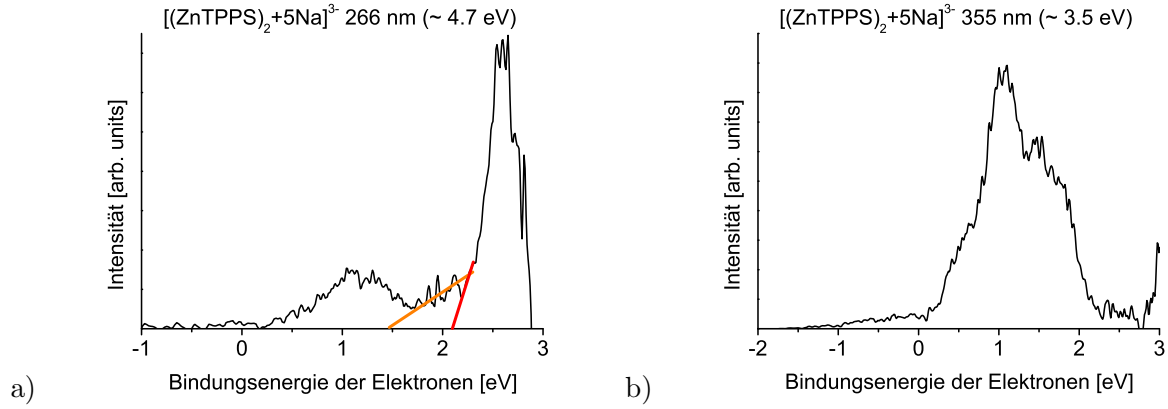


Abbildung 83: Photoelektronenspektren von [(ZnTPPS)₂+5Na]³⁻

Gezeigt sind die Photoelektronenspektren von [(ZnTPPS)₂+5Na]³⁻ nach Anregung mit Photonen der Wellenlänge a) 266 nm (~ 4.7 eV) und b) 355 nm (~ 3.5 eV). Die rot eingezeichnete Anpassung der niederenergetischen Flanke dient zur Bestimmung der ADE. Diese beträgt für [(ZnTPPS)₂+5Na]³⁻ 2.1 ± 0.1 eV. Wird bei der Abschätzung des ADE auch das Fronting des Signals berücksichtigt (orangene Anpassung), so wird eine ADE von 1.5 ± 0.1 eV erhalten.

Für eine Messung bei einer Anregungswellenlänge von 213 nm (~ 5.8 eV) war die Laserleistung zu gering, deshalb war die Aufnahme eines Spektrums bei dieser Wellenlänge nicht möglich. Im Spektrum der vierten Harmonischen (266 nm) sind zwei Maxima zu beobachten, wobei für das erste Signal Zwei-Photonen-Anregungen vermutet werden. Das zweite Signal besitzt ein Maximum bei $\sim 2.6 \pm 0.1$ eV. Anhand der rot eingezeichneten, linearen Anpassung der Flanke mit der geringeren Bindungsenergie wird für [(ZnTPPS)₂+5Na]³⁻ eine ADE von 2.1 ± 0.1 eV abgeschätzt. Wird die ADE anhand des elektrostatischen Modells abgeschätzt, erfolgt dies anhand folgender Formel:

$$ADE(Dimer^{3-}) = IE - \sum_{i=1}^8 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(Zn-S)_i}} + \sum_{j=1}^5 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{(Zn-Na)_j}} \quad (39)$$

Analog zu der Vorgehensweise bei dem fünffach negativ geladenen ZnTPPS-Dimer wird davon ausgegangen, dass das emittierte Elektron von dem einen oder dem anderen Porphyrinring stammen kann, weshalb die Detachmentenergien für beide Ringe berechnet werden. Werden die Zn-S-Abstände und die Zn-Na-Abstände der mit PM7 optimierten Struktur entnommen, so wird für beide Ringe eine Detachmentenergie von 1.3 eV erhalten. Im Fall der DFT-Struktur beträgt die DE für beide Ringe 1.7 eV. Die exakten Abstände sind im Anhang in Kapitel 7.8 aufgelistet. Diese Werte unterscheiden sich um 0.8 eV (PM7) und 0.4 eV (DFT) von der im Experiment ermittelten ADE. Jedoch besitzt das Signal bei 2.6 ± 0.1 eV im 266 nm-PES ein leichtes Fronting, wodurch die Möglichkeit besteht, dass die in rot eingezeichnete Anpassung nicht geeignet ist. Aus diesem Grund wurde zusätzlich eine

zweite lineare Anpassung (orange eingezeichnet), welche das Fronting berücksichtigt, vorgenommen. Mit dieser wird eine ADE von 1.5 ± 0.1 eV erhalten. Da das Spektrum im Bereich des Frontings ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist, ist diese Angabe nur unter Vorbehalt. Im 355 nm-Spektrum ist ein sehr breites Signal zu sehen, für welches ebenfalls Zwei-Photonen-Prozesse vermutet werden. Eine RCB kann aus diesen beiden Spektren nicht abgeschätzt werden. In Zukunft sollte dieses System noch mit weiteren Anregungswellenlängen im UV-Bereich untersucht werden, um definitiv Rückschlüsse ziehen zu können. Dafür wurde das Eintrittsfenster in die Apparatur ausgetauscht, wodurch die Laserleistung bei 213 nm in der Abzugsregion nochmal erhöht wurde.

5.3.9 $[(\text{ZnTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$

Zusätzlich zu den Monomeren und Dimeren gelang es trotz sehr niedriger Ionensignalintensität das fünffach negativ geladene Trimer $[(\text{ZnTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ zu spektroskopieren.

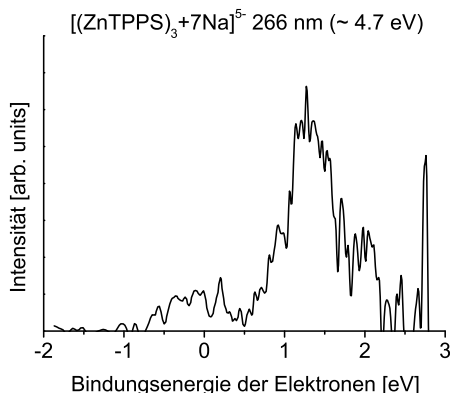


Abbildung 84: Photoelektronenspektrum von $[(\text{ZnTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ bei 266 nm

Das Photoelektronenspektrum von $[(\text{ZnTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ wurde nach Anregung mit Photonen der Wellenlänge 266 nm (~ 4.7 eV) aufgenommen. Alle Photonen mit Bindungsenergien im Bereich von -1.0 und 0.5 eV stammen vermutlich aus Zwei-Photonen-Prozessen. Inwiefern die niederenergetische Schulter des zweiten Signals bei höheren Bindungsenergien ebenfalls aus Zwei-Photonen-Prozessen resultiert kann hier nicht genau bestimmt werden. Dazu wären weitere Messungen notwendig, auf die jedoch aufgrund der geringen Ionenintensität jedoch verzichtet wurde.

Das erhaltene Spektrum, bei welchem die Ionen senkrecht zum Ionenstrahl mit der vierten Harmonischen (266 nm, ~ 4.7 eV) angeregt wurden, ist in Abbildung 84 gezeigt. Aufgrund des geringen Primärsignals an Ionen ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis auch nach einer Glättung über 5 Datenpunkte noch schlecht. Es kann dennoch gezeigt werden, dass mindestens zwei Maxima ausgebildet werden. Das erste Signal ist vermutlich auf einen Zwei-Photonen-Prozess zurückzuführen. Auf die lineare Anpassung zur Bestimmung der ADE wird hier verzichtet, da anhand dieser Messung keine Aussage bezüglich der Ein- oder zwei-Photonen-Abhängigkeit der Photoelektronensignale getroffen werden kann. Weitere Photoelektronenspektren mit anderen Anregungswellenlängen waren nicht möglich zu messen.

5.3.10 Übersicht der Ergebnisse

Zur besseren Übersicht sind in Abbildung 85 in den Energieniveau-Diagrammen der Monomere $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ diejenigen Zustände aufgelistet, aus welchen möglicherweise die direkt abgelösten Photoelektronen und Tunnelelektronen in den zuvor diskutierten Konturdiagrammen stammen. Die angegebenen Energien beziehen sich auf die Differenz zum Grundzustand des Ausgangsmolekül. Hierbei sind die hellen Zustände (S_1 und S_2) in rot eingezeichnet, der Grundzustand und der erste Triplett-Zustand in schwarz und die Zustände über dem S_2 -Zustand, bei welchen es sich vermutlich um dunkle Zustände handelt in blau. Die Energien des T_1 -Zustand können mit dem hier verwendeten Experiment nicht direkt und quantitativ bestimmt werden.

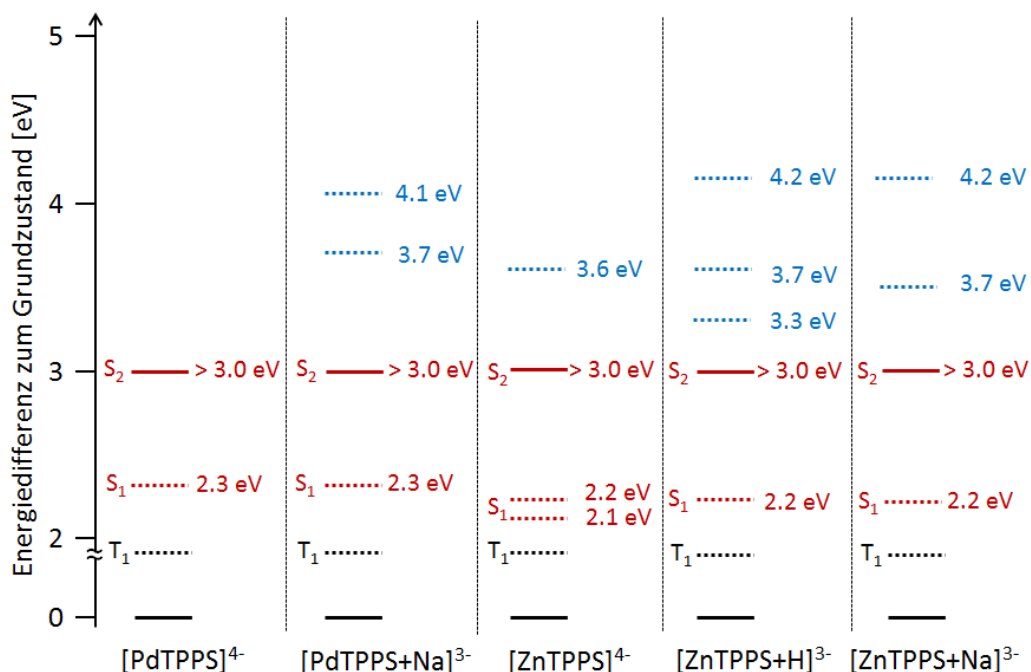


Abbildung 85: Energieniveau-Diagramme von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$

Dargestellt ist ein grobes Energieniveau-Diagramm von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ auf Basis der experimentellen Daten dieser Arbeit. In rot sind die hellen Zustände S_1 und S_2 eingezeichnet, in schwarz der Grundzustand sowie der erste Triplett-Zustand und in blau die Zustände über dem S_2 -Zustand (primär dunkle Zustände). Als gestrichelte Linien sind diejenigen Zustände eingezeichnet, aus welchen Tunnelemission beobachtet wird. Die Energie der T_1 -Zustände konnte nicht quantitativ bestimmt werden, da die kinetische Energie der entsprechenden Photoelektronen nicht gemessen werden konnte.

In Tabelle 5 sind die experimentell ermittelten Höhen der repulsiven Coulomb-Barriere und der adiabatischen Detachmentenergie der in Kapitel 5.3 untersuchten Porphyrin-Multianionen zusammengefasst. Die Werte für $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ stammen aus der Bachelorarbeit von Magda Reuter [173].

	RCB [eV]	ADE [eV]
$[\text{PdTPPS}]^{4-}$	3.5 ± 0.2	0.0 ± 0.1
$[\text{ZnTPPS}]^{4-}$	3.8 ± 0.2	0.1 ± 0.1
$[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$	$1.9 \pm 0.2^*$	$1.7 \pm 0.1^*$
$[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	1.9 ± 0.2	1.7 ± 0.1
$[\text{PdTPPS}+\text{Ag}]^{3-}$	1.6 ± 0.2	1.7 ± 0.1
$[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$	2.1 ± 0.2	1.7 ± 0.1
$[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	2.1 ± 0.2	1.8 ± 0.1
$[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	$2.9 \pm 0.2^*$	$0.8 \pm 0.1^*$
$[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	2.9 ± 0.2	0.8 ± 0.1

Tabelle 5: Übersicht der Ergebnisse aus der Photoelektronenspektroskopie

Tabelliert sind die Höhen der repulsiven Coulomb-Barrieren und die Werte der adiabatischen Detachmentenergien der in Kapitel 5.3 diskutierten Porphyrin-Multianionen. Die mit einem * gekennzeichneten Werte entstammen der Bachelorarbeit von Magda Reuter [173].

5.3.11 Ausblick

Ein tieferes Verständnis der elektronischen Struktur multianionischer Metalloporphyrine und deren Relaxationsdynamiken bedingt: (i) die Bestimmung von Konturdiagrammen mit Photoelektronenspektren innerhalb der Soret-Bande von weiteren Systemen wie beispielsweise Dianionen oder Systemen mit molekularen Gegenkationen sowie (ii) Messungen mit zeitaufgelöster Zwei-Photonen PES im ps-ns Bereich. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Magda Reuter wurde mit (i) bereits begonnen. So wurden Messungen von $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ durchgeführt [173]. Dabei wurde bei dem Vergleich von $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ ein analoges Verhalten wie bei $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ festgestellt: Im Wesentlichen sind zwar die gleichen Photoelektronensignale zu beobachten, jedoch unterscheiden sich die relativen Intensitäten der Signale in Abhängigkeit vom Gegenion. In den sodiierten Trianionen ist das Signal bei ~ 1.0 eV stark ausgeprägt, wohingegen im protonierten Trianion kaum Photoelektronen in diesem Bereich zu sehen sind. Auch die Konturplots der pentaanionischen Dimere sind sich sehr ähnlich. Des Weiteren sollen zukünftig ergänzend Photoelektronenspektren innerhalb der jeweiligen Q-Bande aufgenommen werden und die Laserleistungsabhängigkeit in beiden Banden bestimmt werden. Um einen besseren Vergleich mit den Messungen von O. Schalk *et al.* herstellen zu können, bei welchen die freie Base des Tetratolylporphyrins (H_2TTP) untersucht wurde [38], wäre es sinnvoll, zukünftig ergänzend das H_2TPPS zu untersuchen. Laut O. Schalk *et al.* gibt es experimentelle Hinweise für einen dunklen Zustand in H_2TTP zwischen der Soret- und der Q-Bande bei 2.8 eV. Weitere dunkle Zustände befinden sich laut diesen Messungen bei ~ 3.2 eV und bei > 3.7 eV. Es wäre interessant zu sehen, inwiefern bei H_2TPPS mithilfe von Photoelektronenspektren Hinweise auf dunkle Zustände erhalten werden können. Bisher ist nur wenig über die dunklen Zustände in Porphyrinen bekannt

[38, 163, 174]. Für H₂TPP ist in Lösung bekannt, dass nach einer Anregung des S₂-Zustandes eine schnelle Relaxation in den S₁ erfolgt [175, 176]. Die S₂-Lebensdauer beträgt laut K. Y. Yeon *et al.* 68 ± 15 fs [175]. Laut J. S. Baskin *et al.* findet eine schnelle elektronische Relaxation vom Q_y in den Q_x in weniger als 100 fs statt [176]. Anschließend erfolgt ein Abbau der S₁-Population entweder über Fluoreszenz oder ISC in den T₁-Zustand [177].

Bereits in den Messungen der Photoelektronenintensität in Abhängigkeit der Flugzeit nach Bestrahlung der Ionen sind große Unterschiede zwischen den [M^{II}TPPS]⁴⁻ mit M^{II} = Cu, Zn und Pd zu erkennen. Im Anhang sind Beispielspektren, welche nach einer Anregung mit der Wellenlänge 415 nm gemessen wurden, beigefügt. Für CuTPP ist bekannt, dass durch die d⁹-Konfiguration des Cu^{II} *charge transfer*-Zustände (CT) ausgebildet werden, über welche Relaxationsprozesse stattfinden können [177]. In ersten Testmessungen für das [Cu^{II}TPPS]⁴⁻ wurde eine Vielzahl an Photoelektronensignalen beobachtet. Das erhaltene Konturdiagramm ist aufgrund der hohen Überlappung der einzelnen Signale bisher nicht genügend aussagekräftig. Deshalb sollten diese Messungen mit einer längeren Akkumulationsdauer wiederholt werden. Diese Messungen sollten um PES in der Q-Bande zu ergänzt werden, sowie Laserleistungsabhängigkeiten durchgeführt werden.

Auch eine Untersuchung weiterer Metalloporphyrine, deren Metallzentren in der Natur eine wichtige Funktion einnehmen, wie beispielsweise Eisen oder Magnesium wäre interessant, da es bisher kaum Messungen an isolierten derartigen Porphyrinen in der Gasphase gibt. Mit einem tieferen Verständnis über die Lage und die Natur und der dunklen Zustände, inklusive ihrer Rolle in den Relaxationsdynamiken der Porphyrine, könnten diese Erkenntnisse unter anderem im Rahmen der Erforschung neuer Photosensibilisatoren gezielt genutzt werden, um die Relaxationsprozesse hinsichtlich ihrer Kinetik selektiver zu steuern.

5.4 Entwicklung eines *Trapped Ion Mobility* Spektrometers (TIMS)

Die bisher im Ergebnisteil dieser Arbeit im Abschnitt 5.2 gezeigten Ionenmobilitätsmessungen der Porphyrine wurden alle in einer Driftzelle durchgeführt, deren Auflösung etwa 30 beträgt. Wie anhand der Ankunftszeitverteilungen der Trimere (Abbildungen 34 g) und h) und 41 e) und f)) deutlich wird, können in der Driftzelle nicht alle Isomere aufgelöst werden. Kommerziell ist seit 2016 ein TIMS-MS-System erhältlich, welches Auflösungen bis zu 300 erreichen kann [30, 31, 32, 118]. Bisher ist noch keine Veröffentlichung bekannt, in welcher ein hochauflösendes TIMS mit Photoelektronenspektroskopie oder Photodissoziationsspektroskopie gekoppelt wurde. Ziel dieser Arbeit war es, die TIMS-Technologie an der bestehenden IMS-PES/PDS-Apparatur zu implementieren, unterschiedliche Kalibrationssysteme zu evaluieren, erste Testsysteme zu untersuchen und eine mögliche Kopplung mit spektroskopischen Methoden zu prüfen. Dazu wurde eine erste TIMS-Version von Dr. Patrick Weis gebaut und an die Apparatur angekoppelt (Abbildung 17). Im zweiten Schritt wurde im Rahmen dieser Arbeit eine zweite Version gebaut. Hierbei wurde eine noch höhere Auflösung angestrebt und deshalb die Anzahl der Tunnelelektroden am Ende des TIMS-Tunnels um 15 Elektroden erhöht (Abbildung 99).

5.4.1 Auflösungsvermögen und Kalibration

Im TIMS-Analysator mit nicht stationärem Badgas und einem sich dynamisch ändernden elektrischen Feld wird die Tunnelspannung zum Zeitpunkt der Ionenelution gemessen. Sie korreliert linear mit dem Stoßquerschnitt. Rechnungen von C. Bleiholder zeigen, dass Ionenmobilitäten, welche per TIMS gemessen wurden, denen aus Drifttube-Messungen entsprechen [73, 178]. Allerdings sind einige apparative Einflussgrößen, insbesondere die Strömungsgeschwindigkeit des Badgases nicht hinreichend bekannt, so dass eine Kalibration notwendig ist. Mithilfe eines geeigneten Kalibrationssystems, bei dem die Stoßquerschnitte zuvor direkt in einem Driftrohr bestimmt wurden, besteht die Möglichkeit absolute Stoßquerschnitte mittels TIMS zu messen. Bei der Kalibration des TIMS müssen sowohl die Kalibranten als auch der Analyt mit dem unbekanntem Stoßquerschnitt bei der gleichen Scanrate gemessen werden. Für die Kalibration wird standardmäßig ein kommerziell erhältliches ESI-Kalibrationsgemisch (ESI Tuning Mix (for Ion Trap), Sigma Aldrich oder alternativ ESI-L Low Concentration Tuning Mix, Agilent) verwendet [59, 71, 114, 115, 179, 180, 181]. In diesen sind die folgende Substanzen enthalten:

- Tris(heptafluoropropyl)-1,3,5-triazen, $C_3N_3(C_3F_7)_3$
- Hexamethoxyphosphazen, $P_3N_3(OCH_3)_6$
- Hexakis(2,2-difluoroethoxy)phosphazen, $P_3N_3(OC_2H_3F_2)_6$
- Hexakis(1*H*,1*H*,3*H*-tetrafluoropropoxy)phosphazen, $P_3N_3(OC_3H_3F_4)_6$
- Hexakis(1*H*,1*H*,4*H*-tetrafluorobutyloxy)phosphazen, $P_3N_3(OC_4H_3F_6)_6$
- Hexakis(1*H*,1*H*,5*H*-octafluoropentoxy)phosphazen, $P_3N_3(OC_5H_3F_8)_6$

- Hexakis(1*H*,1*H*,6*H*-octafluorohexyloxy)phosphazen, P₃N₃(OC₆H₃F₁₀)₆
- Hexakis(1*H*,1*H*,7*H*-dodecafluoroheptoxy)phosphazen, P₃N₃(OC₇H₃F₁₂)₆
- Hexakis(1*H*,1*H*,9*H*-perfluorononyloxy)phosphazen, P₃N₃(OC₉H₃F₁₆)₆
- Ammoniumtrifluoracetat, C₂F₃O₂NH₄

Diese Substanzen können sowohl als Anionen wie auch als Kationen eingesetzt werden, wobei die Anionen als Addukt des zugesetzten Ammoniumtrifluoracetats erzeugt werden. In der Tabelle 6 sind die jeweiligen anionischen und kationischen Spezies der Kalibranten, inklusive ihrer monoisotopischen Masse und den entsprechenden Stoßquerschnitten aufgelistet.

Summenformel	monoisotopische Masse	CCS [Å ²] [59]	CCS [Å ²] [182]
Kationen			
P ₃ N ₃ (OCH ₃) ₆ [M+H] ⁺	322.0	151.9	153.7
P ₃ N ₃ (OC ₂ H ₃ F ₂) ₆ [M+H] ⁺	622.0	202.4	203.0
P ₃ N ₃ (OC ₃ H ₃ F ₄) ₆ [M+H] ⁺	922.0	243.8	243.6
P ₃ N ₃ (OC ₄ H ₃ F ₆) ₆ [M+H] ⁺	1222.0	274.1	282.2
P ₃ N ₃ (OC ₅ H ₃ F ₈) ₆ [M+H] ⁺	1522.0	317.2	317.0
P ₃ N ₃ (OC ₆ H ₃ F ₁₀) ₆ [M+H] ⁺	1822.0	342.5	351.3
P ₃ N ₃ (OC ₇ H ₃ F ₁₂) ₆ [M+H] ⁺	2121.9	388.3	383.0
P ₃ N ₃ (OC ₉ H ₃ F ₁₆) ₆ [M+H] ⁺	2721.9	447.4	441.2
Anionen			
C ₃ N ₃ (CF ₃) ₃ [M+OH] ⁻	302.0	109.6	140.0
C ₃ N ₃ (C ₃ F ₇) ₃ [M+OH] ⁻	602.0	172.8	180.8
P ₃ N ₃ (OC ₃ H ₃ F ₄) ₆ [M+C ₂ F ₃ O ₂] ⁻	1034.0	261.9	255.3
P ₃ N ₃ (OC ₄ H ₃ F ₆) ₆ [M+C ₂ F ₃ O ₂] ⁻	1334.0	285.4	284.8
P ₃ N ₃ (OC ₅ H ₃ F ₈) ₆ [M+C ₂ F ₃ O ₂] ⁻	1633.9	332.1	319.0
P ₃ N ₃ (OC ₆ H ₃ F ₁₀) ₆ [M+C ₂ F ₃ O ₂] ⁻	1933.9	352.5	352.6
P ₃ N ₃ (OC ₇ H ₃ F ₁₂) ₆ [M+C ₂ F ₃ O ₂] ⁻	2233.9	405.2	380.7
P ₃ N ₃ (OC ₉ H ₃ F ₁₆) ₆ [M+C ₂ F ₃ O ₂] ⁻	2833.9	505.1	432.6

Tabelle 6: Überblick der Triazin- und Phosphazenenkalibranten (ESI-L Low Concentration Tuning Mix)

Die hier angegebenen CCS sind aus Literatur [59] und [182] entnommen. Für alle folgenden Messungen wurden die Stoßquerschnitte von [59] verwendet. Die CCS aus [182] wurden zu einem späteren Zeitpunkt publiziert, nachdem die im Folgenden beschriebenen Messungen bereits beendet waren. Diese sollten allerdings in Zukunft verwendet werden, da diese genauer sind. Erhal-

ten wurden diese Werte, indem die Messungen in vier unterschiedlichen Laboren in Driftzellen-Ionenmobilitätsspektrometern reproduziert wurden.

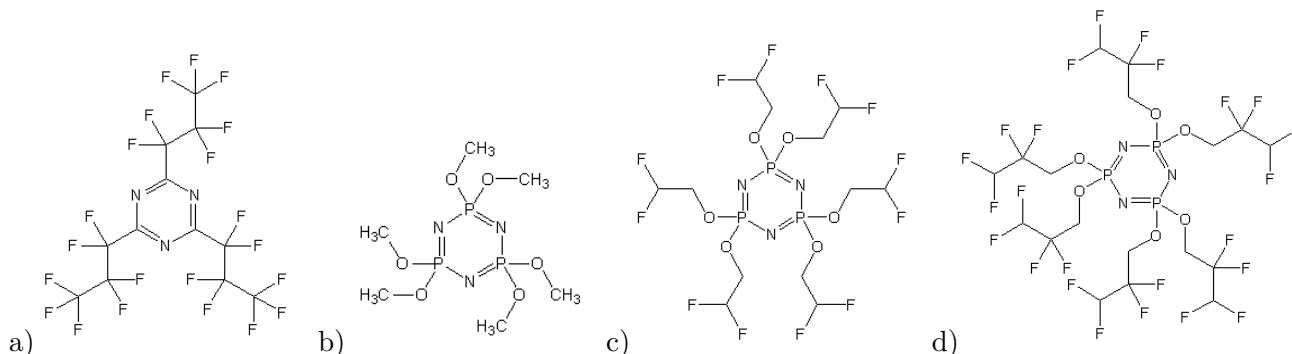


Abbildung 86: Strukturen ausgewählter Kalibranten im ESI Tuning Mix

a) Tris(heptafluoropropyl)-1,3,5-triazin, b) Hexamethoxyphosphazen, c) Hexakis(2,2-difluoroethoxy)phosphazen, d) Hexakis(1H,1H,3H-tetrafluoropropoxy)phosphazen. Die Strukturen der schwereren Tuning Mix-Komponenten basieren auf Hexakis(1H,1H,3H-tetrafluoropropoxy)phosphazen, wobei die Seitenketten jeweils um eine CF₂-Einheit erweitert sind.

Vier Strukturen dieser Substanzen sind exemplarisch in Abbildung 86 gezeigt. Da in der Publikation von D. A. Hernandez *et al.* [59] ebenfalls 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazin (C₃N₃(CF₃)₃) inklusive eines Stoßquerschnitts aufgelistet ist, wurde diese Substanz ebenfalls bei SIGMA-ALDRICH gekauft. Zwecks einer besseren Übersicht ist diese Substanz ebenfalls in der obenstehenden Tabelle 6 aufgelistet. Somit kann die Kalibration zur Bestimmung kleiner Stoßquerschnitte um diesen Messpunkt erweitert werden. Das Massenspektrum von 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazin ist im Anhang beigefügt.

In Abbildung 87 ist das an dem LTQ Orbitrap XLTM Massenspektrometer aufgenommene Massenspektrum des ESI Tuning Mix im anionischen Modus dargestellt. Die Intensitätsverhältnisse variieren sehr stark. Die Signale von m/z 1334 und m/z 1934 sind so schwach ausgeprägt, dass sie meist nicht in die Kalibrationsprozedur mit dem ESI Tuning Mix mit eingebunden wurden. Das Massenspektrum der Tuning Mix Kationen befindet sich im Anhang Kapitel 7.3 (Abbildung 108). Zunächst wurde die Auflösung des TIMS-Analysators anhand der Moleküle im ESI Tuning Mix untersucht. Die Auflösung kann anhand der Scanrate ($R \sim \sqrt[4]{\frac{1}{\beta}}$), der Länge des Plateaus ($R \sim \sqrt[4]{L_p}$) und der Geschwindigkeit des Gasstroms ($R \sim v_g$) erhöht werden. Sie wird berechnet durch [30]:

$$R = \frac{V_{Tunnel,max}}{\Delta V_{Tunnel}} = \frac{K}{\Delta K} \quad (40)$$

Im Folgenden wird auf die einzelnen Parameter zur Verbesserung der Auflösung eingegangen.

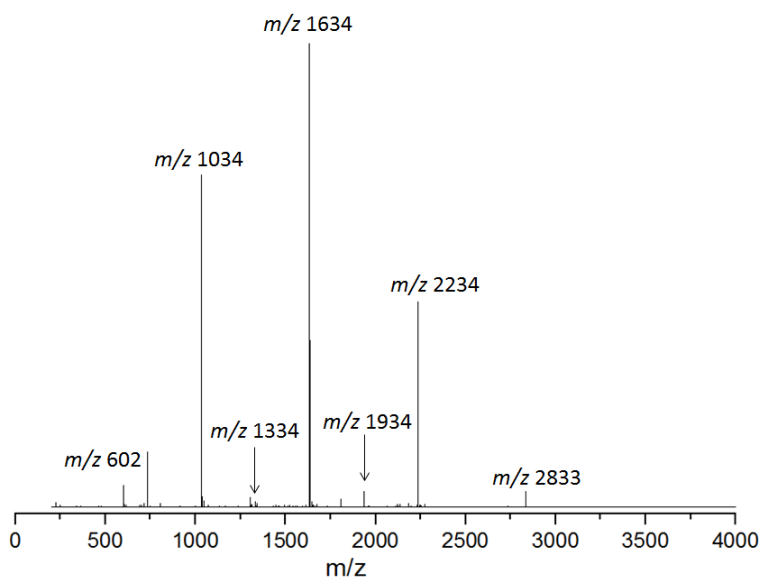


Abbildung 87: Massenspektrum ESI Tuning Mix Anionen

Abgebildet ist das Massenspektrum der Anionen im ESI Tuning Mix, aufgenommen an einem LTQ Orbitrap XLTM Massenspektrometer von Thermo Fisher Scientific. Alle Massen sind zugunsten der Übersicht auf ganze Zahlen gerundet angegeben. Bis auf das Anion des Tris(heptafluoropropyl)-1,3,5-triazin liegen alle Kalibranten als Trifluoracetat-Addukte vor. Die Signale mit den m/z 1034 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_3\text{F}_4)_6, [\text{M}+\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2]^{-1}$), m/z 1634 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_5\text{H}_3\text{F}_8)_6, [\text{M}+\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2]^{-1}$) und m/z 2234 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_7\text{H}_3\text{F}_{12})_6, [\text{M}+\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2]^{-1}$) dominieren das Spektrum. Weniger stark ausgeprägt sind die Signale von m/z 602 ($\text{C}_3\text{N}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3, [\text{M}]^{-1}$), m/z 1334 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_4\text{H}_3\text{F}_6)_6, [\text{M}+\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2]^{-1}$), m/z 1934 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_{10})_6, [\text{M}+\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2]^{-1}$) und m/z 2833 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_9\text{H}_3\text{F}_{16})_6, [\text{M}+\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2]^{-1}$).

Scanrate β Die Erhöhung der Auflösung des TIMS-Analysators über immer geringere Scanraten gelingt nur bis zu einem bestimmten Punkt. Wird die Scanrate zu niedrig, beginnen die Ionen zu früh mit dem Elutionsprozess. Dieses Verhalten wurde bei unterschiedlichen ESI Tuning Mix Substanzen beobachtet und ist anhand des Beispiels Hexakis(1*H*,1*H*,5*H*-octafluoropentoxy)phosphazen (als Kation) mit m/z 1522 in Abbildung 87 verdeutlicht. In Abbildung 88 a) wird ein Spannungsbereich von 21 V innerhalb von 80 ms gescannt. Die Scanrate beträgt daher $264 \frac{\text{V}}{\text{s}}$. Damit wird eine Auflösung von $R=89$ erreicht. Wird im gleichen Zeitraum ein geringerer Spannungsbereich (3.4 V) durchlaufen, was einer Scanrate von $42 \frac{\text{V}}{\text{s}}$ entspricht, kann eine Auflösung von $R=159$ erreicht werden (Abbildung 88 b). Die Peakform entspricht hierbei noch einer Gauss-Kurve. Jedoch weist die Ankunftszeitverteilung bei hohen Tunnelspannungen bereits eine erhöhte Ionensignalintensität auf. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Tunnelspannung bei der Elution von Kationen von hohen Spannungen in Richtung einer geringeren Spannung verändert wird. Bei einer noch geringeren Scanrate, wie in Abbildung 88 c), eluieren die Analyten deutlich zu früh. Mit $\beta=14 \frac{\text{V}}{\text{s}}$ ist die Scanrate zu gering. Dadurch wird der Peak asymmetrisch und verbreitert sich. In blau ist eine Gauss-Kurve eingezeichnet, welche an die linke Flanke der Ankunftszeitverteilung angenähert ist. Sie stellt die optimale Form der Ankunftszeitverteilung dar. Die rote Kurve ist eine Gauss-Anpassung, welche möglichst den gesamten Peak einbezieht. Das Maximum stimmt nicht

mit dem Maximum des Ionensignals überein. Beide Möglichkeiten die Signalbreite mithilfe einer Gauss-Kurve zu bestimmen, führen zu unkorrekten Ergebnissen. Tritt dieses Phänomen auf, muss die Scanrate wieder erhöht werden, um einen korrekten Messbetrieb zu ermöglichen.

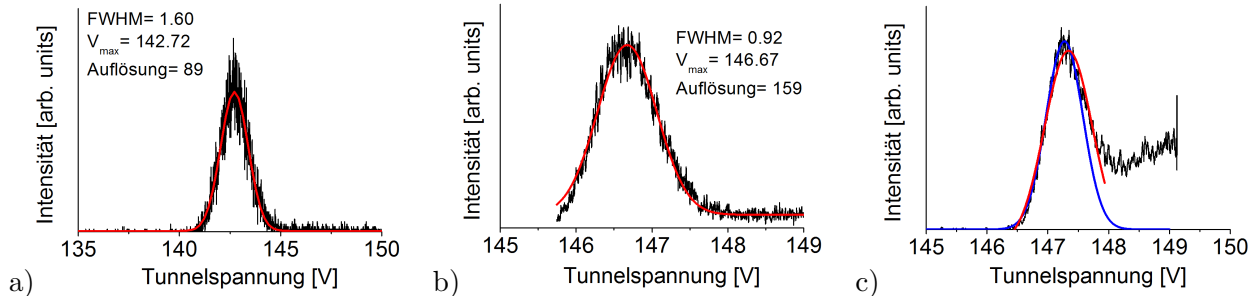


Abbildung 88: Abhängigkeit der TIMS-Auflösung von der Scanrate bei dem Tuning Mix-Ion Hexakis(1H,1H,5H-octafluoropentoxy)phosphazen

Bestimmung der Auflösung des ESI Tuning Mix Kations Hexakis(1H,1H,5H-octafluoropentoxy)phosphazen, m/z 1522 bei unterschiedlichen TIMS-Scanraten. In Abbildung 88 a) wird mit einer Scanrate $\beta = 264 \frac{V}{s}$ eine Auflösung $R = 89$ erreicht. Durch eine geringere Scanrate ($\beta = 42 \frac{V}{s}$) kann in b) die Auflösung auf 159 erhöht werden. Wird die Rate jedoch zu gering ($\beta = 14 \frac{V}{s}$), eluieren die Ionen zu früh und das Ionensignal verbreitert sich, wie in c) abgebildet, asymmetrisch. Die blaue Gauss-Kurve stellt eine Anpassung an die linke Flanke des Signals und damit die gewünschte Signalform dar. Bei der roten Kurve wurde das gesamte Signal angepasst. Dabei ist das Maximum der Kurve in Richtung hohe Tunnelspannungen verschoben und stimmt nicht mit dem des Ionensignals überein.

Druck p Mithilfe eines Schmetterlingsventils kann die Pumpleistung der Vakuumpumpe, welche die Kammer am Tunnelausgang evakuiert, verändert werden. Zusätzlich kann der N_2 -Gasfluss über das ESI-Gehäuse und die Kapillare in die erste Pumpstufe am Tunneleingang reguliert werden. Beides beeinflusst die Druckdifferenz im TIMS-Tunnel und somit die Gasgeschwindigkeit. Je höher die Geschwindigkeit des Badgases ist, desto stärker ist die Kraft, die das Gas auf die Ionen in Richtung Tunnelausgang ausübt. Um die Ionen, im Vergleich zu einem niedrigeren Druck, bei gleicher Gleichgewichtsposition im Tunnel zu speichern, muss an der letzten Tunnelelektrode eine höhere Spannung anliegen. Bei einer Druckdifferenz $\Delta p = 1.6$ mbar wird für das ESI Tuning Mix Molekül m/z 922 eine Tunnel out-Spannung $V_{out} = 87$ V benötigt, um das Molekül zu speichern. Wird die Druckdifferenz auf $\Delta p = 4.1$ mbar gesteigert, muss V_{out} auf 190 V erhöht werden. Die Mobilogrammen entsprechenden TIMS-Messungen von diesem Beispiel und einem weiteren bei einer Druckdifferenz von 2.8 mbar sind in Abbildung 89 dargestellt. Wie erwartet, steigt die Auflösung mit zunehmender Druckdifferenz. Bei noch höheren Druckdifferenzen ($\Delta p \geq 6$ mbar) wird keine signifikante Erhöhung der Auflösung beobachtet. Problematisch wird dann jedoch das Speichern größerer Moleküle. Sie erfordern größere Tunnelspannungen und aufgrund der stärkeren elektrischen Felder treten Spannungsüberschläge auf. Somit limitiert unter anderem die Durchschlagsfestigkeit des Gases die Auflösung bezüglich der Möglichkeit den Druck zu erhöhen. Die Intensität des Ionensignals sinkt mit steigenden Druckdifferenzen. Dies lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass die Ionentrajektorien bei großen Gasgeschwindigkeiten nicht mehr gut stabilisiert sind, das heißt das RF-Feld reicht nicht mehr aus, um alle Ionen nahe der Tunnelachse zu halten.

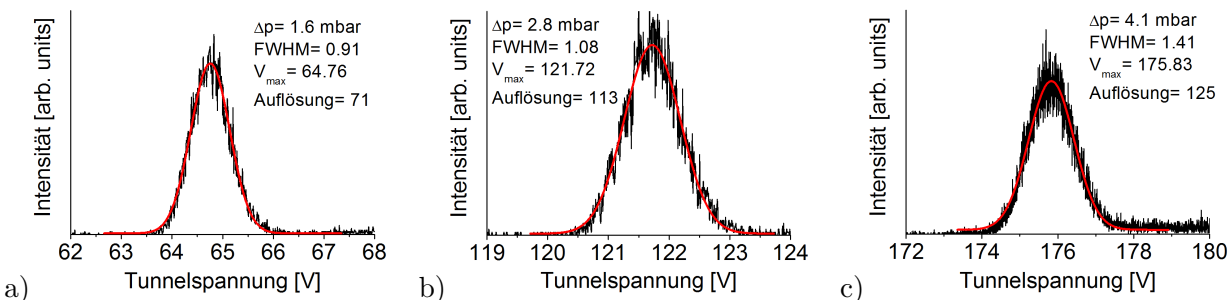


Abbildung 89: Druckabhängigkeit der TIMS-Auflösung bei dem Tuning Mix-Ion mit m/z 922

Die Mobilogramme entsprechenden TIMS-Messungen der ESI Tuning Mix Komponente Hexakis(1*H*,1*H*,3*H*-tetrafluoropropoxy)phosphazen mit m/z 922 sind bei unterschiedlichen Druckdifferenzen (Gasgeschwindigkeiten) am Tunneleingang und -ausgang durchgeführt worden: a) $\Delta p= 1.6$ mbar, b) $\Delta p= 2.8$ mbar und c) $\Delta p= 4.1$ mbar. Die Auflösung, definiert durch $R = \frac{V_{Tunnel,max}}{\Delta V_{Tunnel}}$, erhöht sich mit steigender Druckdifferenz. In rot eingezeichnet sind die Gauss-Kurven, anhand deren Parameter die Auflösung bestimmt wird. Bei allen Mobilogrammen wird die gleiche Scanrate $\beta= 320 \frac{V}{s}$ verwendet.

Länge des Plateaus L_p Zur Steigerung der Auflösung wurde eine zweite Version des TIMS-Analysators gebaut. Auf eine detaillierte Beschreibung wird auf Abschnitt 5.4.6 verwiesen.

Mobilität K Bedingt durch die Definition der Auflösung durch $R = \frac{V_{Tunnel,max}}{\Delta V_{Tunnel}}$ ist ein weiterer Faktor die Mobilität des Analyten selbst. Je größer ein Analyt-Ion und je kleiner die Mobilität ist, desto größer ist die Auflösung ($R \sim \frac{1}{\sqrt[4]{K^3}}$). Große Ionen erfahren mehr Stöße mit dem Stoßgas, dessen Volumenstrom in Richtung Analysatorausgang gerichtet ist. Daher werden größere Spannungen am Tunnel-Ausgang benötigt, um die Ionen im Analysator-Tunnel zu speichern. Dadurch steigt die Tunnelspannung ΔV_{Tunnel} mit zunehmender Größe der Ionen.

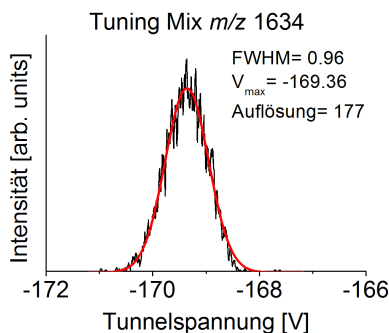


Abbildung 90: TIMS-Messung des ESI Tuning Mix Ions Hexakis(1*H*,1*H*,5*H*-octafluoropentoxy)phosphazen mit m/z 1634

Mobilogramm der ESI Tuning Mix Komponente Hexakis(1*H*,1*H*,5*H*-octafluoropentoxy)phosphazen mit m/z 1634. Es wird eine Auflösung von $R= 177$ erreicht.

Die höchste Auflösung, die mit der ersten Version gemessen werden konnte, wurde mit dem ESI Tuning Mix-Molekül Hexakis(1*H*,1*H*,5*H*-octafluoropentoxy)phosphazen im anionischen Modus mit m/z 1634 erreicht. Sie beträgt $R= 177$ und wurde unter folgenden Bedingungen erhalten: Die Druck-

differenz zwischen Tunneleingang und -ausgang beträgt 2.9 mbar, Die Tunnel out-Spannung -199 V, die Rampendauer 800 ms, die Spannungsdifferenz 4 V und die Scanrate $\beta = 5 \frac{V}{s}$. Das dazugehörige Mobilogramm von ESI Tuning Mix m/z 1633 ist in Abbildung 90 dargestellt.

Für eine hohe Präzision der ermittelten Stoßquerschnitte ist ein Kalibrationsprozedere mit hoher Reproduzierbarkeit erforderlich. Dazu sollte das Korrelationsquadrat einer Kalibration mindestens 0.99 betragen.

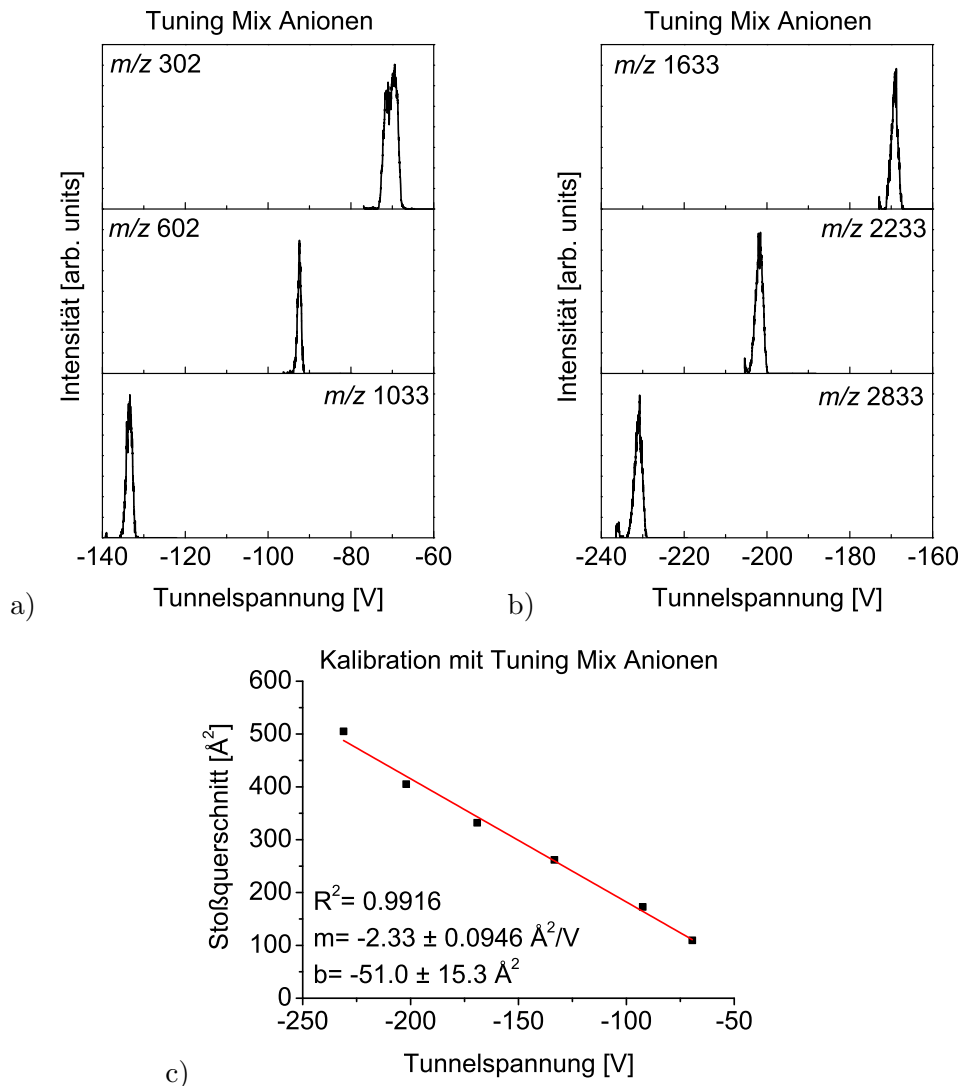


Abbildung 91: TIMS CCS_{N_2} Kalibration mit ESI Tuning Mix Anionen

In a) sind die Signale des ESI Tuning Mix im anionischen Modus zu sehen: m/z 302, m/z 602 und m/z 1033 zu sehen. In b) die Peaks von m/z 1633, m/z 2233 und m/z 2833. Die daraus erhaltene Kalibrationskurve (c) besitzt ein Korrelationsquadrat R^2 von 0.9916 und eine Steigung $m = -2.33 \frac{\text{\AA}^2}{\text{V}}$ sowie den Achsenabschnitt $b = -51.0 \text{ \AA}^2$. Die Geradenparameter werden für die Bestimmung der Stoßquerschnitte (TIMS CCS_{N_2}) ungerundet verwendet.

Der Achsenabschnitt sollte idealerweise in etwa 0 \AA^2 betragen. Abweichungen davon sind der Flugzeit der Ionen vom Ende des TIMS-Tunnels bis zum Detektor zuzuordnen. Diese ist relativ zur Verweildauer innerhalb des TIMS klein und die Flugzeit für alle Moleküle auf dieser Strecke näherungsweise gleich. In Abbildung 91 ist eine Kalibration mit ESI Tuning Mix Anionen abgebildet. Die Mobilogramme der einzelnen Kalibranten sind in a) und b) abgebildet und die dazugehörige Kalibrationsgerade mit dem Korrelationsquadrat $R^2 = 0.9916$, einem Achsenabschnitt $b = -51.0 \pm 15.3 \text{ \AA}^2$ und der Steigung $m = -2.33 \pm 0.0946 \frac{\text{\AA}^2}{\text{V}}$ in c) dargestellt. Zugunsten der besseren Übersicht wurden die hier angegebenen Kalibrationsparametern b und m auf drei signifikante Stellen gerundet. Bei der Berechnung der Stoßquerschnitte werden jedoch die ungerundeten Werte verwendet. Alle Messungen wurden bei einer Druckdifferenz zwischen Tunneleingang und -ausgang von 3.0 mbar durchgeführt. Innerhalb von 80 ms wurde ein Spannungsbereich von 17 V durchlaufen. Daraus ergibt sich die Scanrate $\beta = 215 \frac{\text{V}}{\text{s}}$. Es wurde für alle Kalibranten außer m/z 302 eine Auflösung von $R = 80 - 110$ erreicht. Das unverhältnismäßig breite Signal von Tris(heptafluoropropyl)-1,3,5-triazin mit m/z 302 besitzt eine Auflösung von lediglich $R = 20$. Obwohl die Bedingungen bei allen Komponenten während der Kalibration gleich sind (mit Ausnahme der Tunnelspannung), ist die FWHM des kleinsten Kalibranten reproduzierbar deutlich breiter als die anderen. Dieser Effekt ist bisher nicht verstanden. Da allerdings die Güte der Kalibration nicht gemindert wird, wurde dies nicht genauer untersucht. Es ist noch anzumerken, dass die Steigung der Geraden mit der Druckdifferenz korreliert.

Wird ein breiter Spannungsbereich innerhalb eines TIMS-Zyklus durchlaufen, besteht die Möglichkeit alle Kalibranten in einem Scan zu erfassen. Dabei wird jedoch keine hohe Auflösung erreicht ($R = 29 - 57$). Ein Beispiel für die Kalibration mit ESI Tuning Mix Kationen ist in Abbildung 92 dargestellt.

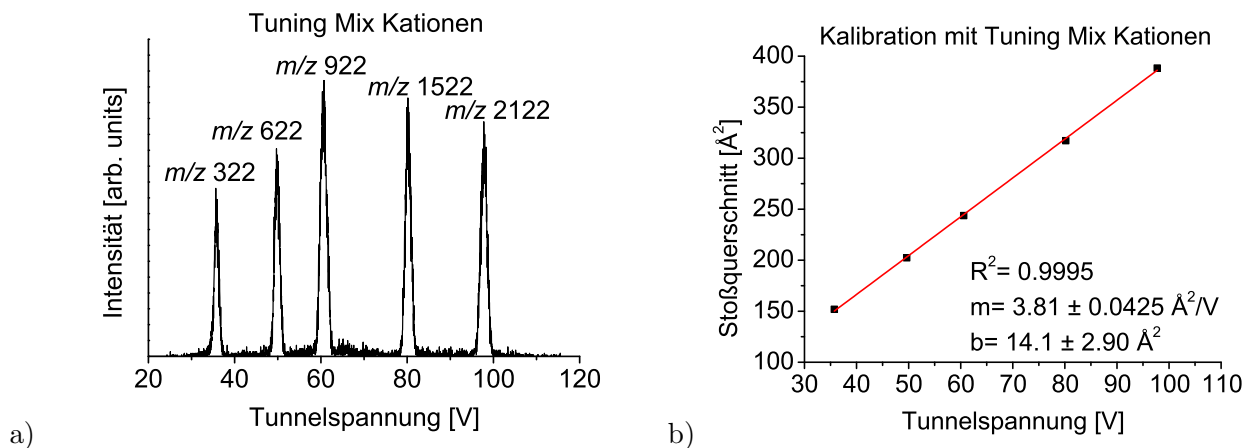


Abbildung 92: TIMS CCS_{N_2} Kalibration mit Agilent ESI Tuning Mix Kationen

In a) sind die Signale des ESI Tuning Mix im kationischen Modus innerhalb von einem Scan zu sehen: m/z 322, m/z 622, m/z 922, m/z 1522 und m/z 2122. Die aus dieser Messung erhaltene Kalibrationskurve (b) besitzt ein Korrelationsquadrat von 0.9995, die Steigung $m = 3.81 \frac{\text{\AA}^2}{\text{V}}$ und den Achsenabschnitt $b = 14.1 \text{ \AA}^2$. Die Geradenparameter werden für die Bestimmung der Stoßquerschnitte $\text{TIMS CCS}_{\text{N}_2}$ ungerundet verwendet.

Die Kalibration wurde bei einer Druckdifferenz $\Delta p = 1.6$ mbar und der Scanrate $\beta = 1735 \frac{V}{s}$ durchgeführt. Es wird eine Regressionsgerade mit einem Korrelationsquadrat $R^2 = 0.9995$, einem Achsenabschnitt $b = 14.1 \pm 2.90 \text{ \AA}^2$ und der Steigung $m = 3.81 \pm 0.0425 \frac{\text{Å}^2}{V}$ erhalten.

Ist für die Auftrennung von Isomeren eine hohe Auflösung erforderlich, muss ein enger Spannungsbereich gewählt und jeder Kalibrant einzeln gemessen werden. Die Kalibrationen sind dann sehr gut reproduzierbar, wenn über den gesamten Massenbereich die RF-Spannung im TIMS-Tunnel unterhalb von 750 V und im Endtrichter niedriger als 100 V bleibt. Bei RF-Spannungen oberhalb dieser Werte kann teilweise eine bessere Transmission erreicht werden. Allerdings beeinflusst eine zu große RF-Spannung die Lage des Signals und verschiebt es um bis zu 30 V auf der Skala der Tunnelspannung. Der angegebene Wert von 30 V wird bei einer deutlich zu hohen RF-Spannung am Endtrichter beobachtet und ist mit der Ausbildung von lokalen Ionenfallen innerhalb des Trichters zu erklären. Aufgrund von diesem Effekt sollte bei einer Veränderung der RF-Spannung immer die Signalposition überwacht werden. Im Rahmen einer Masterarbeit wurde dieser ungewollte RF-Shift von Jakob Hauns evaluiert. Für eine detailliertere Beschreibung wird an dieser Stelle auf diese Arbeit verwiesen [72]. Optimalerweise werden die im Folgenden genannten Parameter verwendet, um den RF-Shift so weit wie möglich zu reduzieren ($> 1V$): Die Spannungsdifferenzen zwischen der Elektrode *Funnel 3 in* und der *Exit Linse*, sowie zwischen *Funnel 3 in* und *Funnel 3 out* am dritten Funnel sollten jeweils 15 V betragen.

CsI-Cluster Alternativ wurden monoisotopische CsI-Cluster als Kalibrationssystem getestet, welche im anionischen und kationischen Modus die Zusammensetzungen $[\text{Cs}_n\text{I}_{n+1}]^-$ und $[\text{Cs}_{n+1}\text{I}_n]^+$ besitzen. Als Referenzstoßquerschnitte werden die im Rahmen der Diplomarbeit von Dr. Matthias Vonderach in der Driftzelle in N_2 gemessenen Stoßquerschnitte der Cluster verwendet [132]. Sie sind in den Tabellen 7 a) und b) wiedergegeben. Die dazugehörigen Massenspektren befinden sich im Anhang Kapitel 7.3 (Abbildung 110 und 111).

	Cluster	m/z	CCS in N_2 [Å^2]		Cluster	m/z	CCS in N_2 [Å^2]
a)	$[\text{Cs}_2\text{I}]^+$	393	129	b)	$[\text{CsI}_2]^-$	387	122
	$[\text{Cs}_3\text{I}_2]^+$	653	153		$[\text{Cs}_2\text{I}_3]^-$	647	142
	$[\text{Cs}_4\text{I}_3]^+$	912	174		$[\text{Cs}_3\text{I}_4]^-$	906	169
	$[\text{Cs}_5\text{I}_4]^+$	1172	198		$[\text{Cs}_4\text{I}_5]^-$	1166	190
	$[\text{Cs}_6\text{I}_5]^+$	1432	215		$[\text{Cs}_5\text{I}_6]^-$	1426	206
	$[\text{Cs}_7\text{I}_6]^+$	1692	227		$[\text{Cs}_6\text{I}_7]^-$	1686	219
	$[\text{Cs}_8\text{I}_7]^+$	1952	245		$[\text{Cs}_7\text{I}_8]^-$	1946	238

Tabelle 7: Stoßquerschnitte der CsI-Cluster

Die Stoßquerschnitte der anionischen (Tabelle 7 a) und kationischen (Tabelle 7 b)) CsI-Cluster sind entnommen aus der Diplomarbeit von Dr. Matthias Vonderach [132]. Sie stammen aus Ionenmobilitätsmessungen in der Driftzelle an der in dieser Arbeit verwendeten IMS-PES/PDS-Apparatur.

In Abbildung 93 a) sind die Mobilogramme der Kationen mit $n= 1 - 7$ aufgetragen.

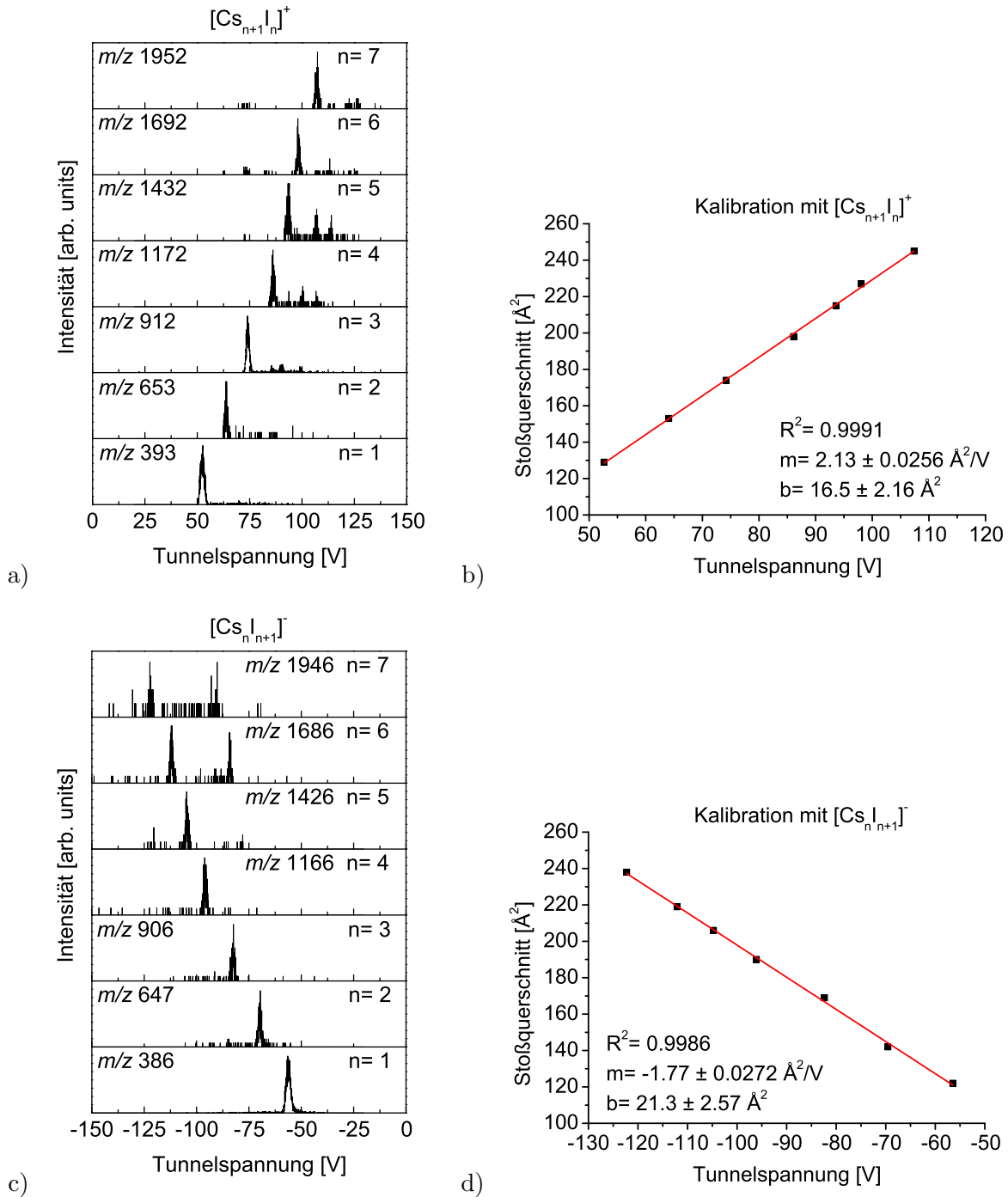


Abbildung 93: Kalibration des Eigenbau-TIMS mit $[\text{Cs}_{n+1}\text{I}_n]^+$ - und $[\text{Cs}_n\text{I}_{n+1}]^-$ -Clustern

In a) sind die Mobilogramme der $[\text{Cs}_n\text{I}_{n+1}]^+$ -Cluster bei einer Druckdifferenz $\Delta p = 2.6$ mbar und Scanrate $\beta = 1732 \frac{\text{V}}{\text{s}}$ dargestellt. Abbildung 93 b) zeigt die Kalibrationskurve. Abbildung 93 c) zeigt die Ankunftszeitverteilungen der $[\text{Cs}_n\text{I}_{n+1}]^-$ -Cluster. Für den gesamten Massenbereich wurde eine Scanrate von $\beta = 1768 \frac{\text{V}}{\text{s}}$ verwendet. Abbildung 93 d) zeigt die daraus resultierende Kalibrationskurve. Die verwendeten N_2 -Stoßquerschnitte stammen aus der Diplomarbeit von Dr. Matthias Vonderach [132].

Die Scanrate bei dieser Kalibration betrug $1732 \frac{V}{s}$ bei einer Druckdifferenz von 2.6 mbar. Werden die Stoßquerschnitte gegen die Tunnelspannung, bei welcher der jeweilige Kalibrant eluiert, aufgetragen (Abbildung 93 b)), wird eine Regressionsgerade mit einer Steigung $m = 2.13 \pm 0.0256 \frac{\text{Å}^2}{V}$, einem Achsenabschnitt $b = 16.5 \pm 2.16 \text{ Å}^2$ und einem Korrelationsquadrat $R^2 = 0.9991$ erhalten. Bei den großen Clustern ab m/z 912 befindet sich mehr als ein Peak im Mobilogramm. Dies ist wahrscheinlich auf die Bildung größerer Cluster zurückzuführen, welche zwischen dem TIMS-Tunnel und dem Quadrupolmassenfilter zu dem untersuchten m/z fragmentieren.

Die anionischen CsI-Cluster wurden mit der Scanrate $\beta = 1768 \frac{V}{s}$ und $\Delta p = 2.9$ mbar gemessen (Abbildung 93 c)). Bei den großen Clustern (m/z 1686 und 1946) befinden sich zwei Peaks im Mobilogramm. Die jeweils zweiten Peaks in Richtung geringerer Tunnelspannung sind wahrscheinlich auf die zweifach negativ geladenen Cluster $[\text{Cs}_{12}\text{I}_{14}]^{2-}$ mit m/z 3371 und $[\text{Cs}_{14}\text{I}_{16}]^{2-}$ mit m/z 3891 zurückzuführen. Diese sind bereits in der Gasphase bekannt [132]. Bei dieser Kalibrationsmessung erreicht die Regressionsgerade (Abbildung 93 d)) ein Korrelationsquadrat $R^2 = 0.9986$ bei einer Steigung $m = -1.77 \pm 0.0272 \frac{\text{Å}^2}{V}$ und einem Achsenabschnitt $b = 21.3 \pm 2.57 \text{ Å}^2$. Vorausgesetzt die RF-Spannung wird mit steigender Clustergröße vorsichtig erhöht, so dass kein RF-Shift auftritt, wird reproduzierbar eine hohe Güte bei der Kalibration mit CsI-Clustern erreicht.

5.4.2 Bradykinin

Nachdem gezeigt werden konnte, dass eine Kalibration mit reproduzierbar hoher Güte möglich ist, wurde als nächstes getestet, inwiefern die Stoßquerschnitte anderer Systeme, die bereits aus Messungen in der Driftzelle bekannt sind, reproduziert werden können. Als Testsystem wurde Bradykinin (BK) verwendet, da die Stoßquerschnitte der jeweiligen Isomere in verschiedenen Ladungszuständen in der Literatur, sowohl durch Messungen in der Driftzelle, wie auch im TIMS-Analysator, bekannt sind [30, 183, 184]. Dieses Oligopeptid mit der Masse $1060.22 u$ besteht aus der Aminosäuresequenz Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg [185]. Im kationischen Modus werden durch Protonierung auch die zweifach und dreifach positive Spezies $[\text{BK}+2\text{H}]^{2+}$ (m/z 354) und $[\text{BK}+3\text{H}]^{3+}$ (m/z 531) erhalten. Beide Spezies liegen in mehreren Isomeren vor. Für die Messung wurde eine geringe Menge (~ 0.1 mg) in Wasser/Methanol (1:6) gelöst und per nanoESI im TIMS-Analysator untersucht. Zur Kalibration wurden sowohl ESI Tuning Mix Anionen, wie auch $[\text{BK}+3\text{H}]^{3+}$ verwendet und anschließend mit beiden Kalibrationsgeraden die Stoßquerschnitte der $[\text{BK}+2\text{H}]^{2+}$ -Isomere bestimmt (Abbildung 94). In der Publikation von J. A. Silveira *et al.* wurde ebenfalls mit $[\text{BK}+3\text{H}]^{3+}$ kalibriert [30]. Dahingegen wurde in den meisten bisherigen Publikationen mit den ESI Tuning Mix-Substanzen kalibriert [59, 115, 179, 180].

In der Ankunftszeitverteilung von $[\text{BK}+3\text{H}]^{3+}$ werden drei Hauptisomere mit einer Auflösung von $R \sim 70$ beobachtet. Diese unterscheiden sich möglicherweise aufgrund der *cis-trans*-Isomerie der drei Prolin-Einheiten (Abbildung 94 d)) [183]. Die von J. A. Silveira *et al.* angegebenen Stoßquerschnitte für diese drei Isomere lauten: $\Omega_1 = 421 \text{ Å}^2$, $\Omega_2 = 439 \text{ Å}^2$ und $\Omega_3 = 457 \text{ Å}^2$. Diese Werte, welche zur Kalibration verwendet werden, stammen von einer IMS-Messung in einem 2-Meter-Driftrohr [30]. Das im Rahmen dieser Arbeit gemessene Mobilogramm weist zusätzliche Signale auf. Möglicherweise

kann dies auf unterschiedliche Einstellungen am Messaufbau zurückgeführt werden. Während der von M. A. Park *et al.* entwickelte TIMS-Prototyp, mit welchem auch die Messungen von J. A. Silveira *et al.* durchgeführt wurden, mit einer Druckdifferenz von etwa 1 - 2 mbar, einer RF-Spannung (RF- V_{pp} , $pp= peak-to-peak$) im Bereich von etwa 130 - 200 V und einer ESI-Quelle arbeitet [30, 115, 179], werden bei der hier vorliegenden Arbeit höhere Druckdifferenzen (4 mbar im Fall der Bradykinin-Messung), höhere RF- V_{pp} (300 V) und eine nanoESI-Quelle verwendet. Dabei kann die verwendete ESI-Sprühschspannung und die RF-Spannung einen Einfluss auf die Anzahl und relative Intensität der Isomere ausüben. Wäre das Isomergemisch in der Gasphase im Gleichgewicht, würde das Isomer ③ mit einem Anteil von etwa 80 % überwiegen [183]. Da dies nicht der Fall ist, wird davon ausgegangen, dass diese postulierte Gleichgewichtsverteilung nicht erreicht wird.

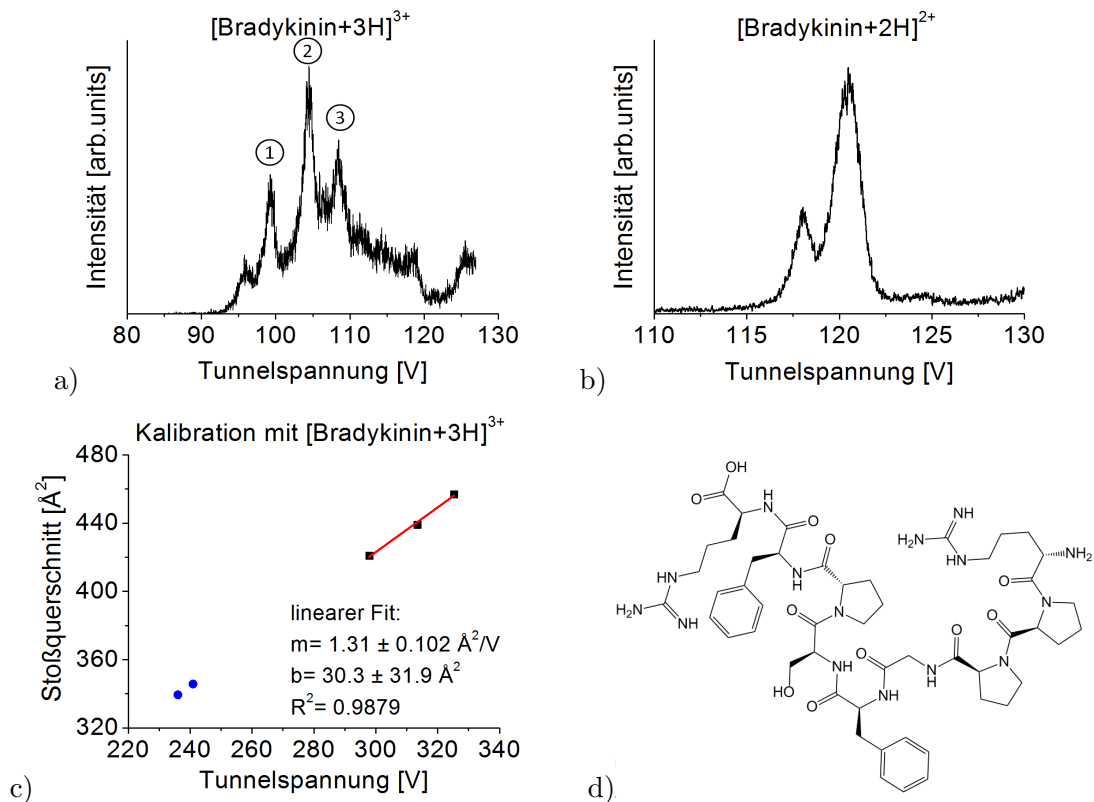


Abbildung 94: TIMS-Messungen von Bradykinin-Kationen

Bestimmung der Stoßquerschnitte von $[\text{BK}+2\text{H}]^{2+}$ anhand der Kalibrierung mit drei Isomeren von $[\text{BK}+3\text{H}]^{3+}$: In a) ist das Mobilogramm von $[\text{BK}+3\text{H}]^{3+}$ dargestellt. Dieses Mobilogramm ist im Vergleich zu der Ankunftszeitverteilung von N. A. Pierson *et al.*, gemessen in Helium, sehr ähnlich [186]. Anhand der drei markierten Isomere wird eine Kalibrationsgerade (c) erstellt. Die Stoßquerschnitte der drei Isomere sind: $\Omega_1 = 421 \text{ Å}^2$, $\Omega_2 = 439 \text{ Å}^2$ und $\Omega_3 = 457 \text{ Å}^2$ [30]. Daraus ergibt sich die Kalibrationsgerade $y = 1.31x + 30.3$ mit dem Korrelationsquadrat $R^2 = 0.9879$. Das Mobilogramm der $[\text{BK}+2\text{H}]^{2+}$ -Isomere ist in b) gezeigt. Die Mobilogramme sind mit einer Scanrate $\beta = 520 \frac{\text{V}}{\text{s}}$ gemessen. Die ermittelten Stoßquerschnitte der beiden $[\text{BK}+2\text{H}]^{2+}$ -Isomere, lauten: $\Omega_1 = 339 \pm 7 \text{ Å}^2$ und $\Omega_2 = 346 \pm 7 \text{ Å}^2$. Die ermittelten Stoßquerschnitte sind in c) als blaue Punkte eingezeichnet. Im Vergleich dazu betragen die $[\text{BK}+2\text{H}]^{2+}$ -Stoßquerschnitte von J. A. Silveira *et al.* $\Omega_1 = 339 \text{ Å}^2$ und $\Omega_2 = 344 \text{ Å}^2$. Dies entspricht jeweils einer Abweichung von maximal 0.6 %. In d) ist eine mögliche Struktur von Bradykinin abgebildet.

Die Kalibrationsgerade, welche anhand der drei $[\text{BK}+3\text{H}]^{3+}$ -Isomere erstellt wurde, ist in Abbildung 94 c) dargestellt. Der Achsenabschnitt b beträgt $30.3 \pm 31.9 \text{ \AA}^2$, die Steigung $m = 1.31 \pm 0.102 \frac{\text{Å}^2}{\text{V}}$ und das Korrelationsquadrat $R^2 = 0.9879$. Zwar korrelieren die Stoßquerschnitte der Isomere linear mit der Tunnelspannung, jedoch ist die Güte der Kalibrationsgeraden mit nur drei Datenpunkten schlechter als $R^2 < 0.99$ und die Fehler der Geradenparameter groß. In Abbildung 94 b) ist das Mobilogramm der beiden $[\text{BK}+2\text{H}]^{2+}$ -Isomere zu sehen. Wird mit $[\text{BK}+3\text{H}]^{3+}$ kalibriert, lauten die Stoßquerschnitte für $[\text{BK}+2\text{H}]^{2+}$ $\Omega_1 = 339 \pm 7 \text{ \AA}^2$ und $\Omega_2 = 346 \pm 7 \text{ \AA}^2$. Die mit TIMS gemessenen Literaturwerte von J. A. Silveira *et al.* sind trotz qualitativ schlechter Kalibration mit einer Abweichung von 0.6 % reproduzierbar. Auch der von M. Bush *et al.* in der Driftzelle gemessenen Stoßquerschnitt beträgt 344 \AA^2 [184]. Hierbei wurde anscheinend nur ein Isomer aufgelöst. Die $[\text{BK}+2\text{H}]^{2+}$ -Stoßquerschnitte, die mit den Kalibrationsparametern der Tuning Mix Kalibranten berechnet wurden, liegen bei $\Omega_1 = 346 \pm 7 \text{ \AA}^2$ und $\Omega_2 = 354 \pm 7 \text{ \AA}^2$ und weichen somit um 2 beziehungsweise 3 % von den Literaturwerten ab [30].

5.4.3 $M^{II}\text{TPPS}$

Als nächstes wurden $[\text{M}^{II}\text{TPPS}]^{4-}$ -Ionen mit $M^{II} = \text{Cu}, \text{Zn}$ im TIMS-Analysator untersucht. Der Stoßquerschnitt in Helium ist bereits aus Messungen in der Driftzelle der IMS-PES/PDS-Apparatur bekannt [28]. Bei den TIMS-Messungen (mit Stickstoff) der vierfach negativ geladenen $M^{II}\text{TPPS}$ -Monomere tritt unerwartet mehr als ein Signal im Mobilogramm auf. In Richtung niedrigere Tunnelspannungen befindet sich ein zusätzliches Signal, welches mit steigenden RF-Spannungen und längerer Scandauer zunimmt. Das in Abbildung 95 a) abgebildete Mobilogramm von $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ wurde daher bei einer Scandauer von 80 ms und möglichst niedrigen RF-Spannungen aufgenommen.

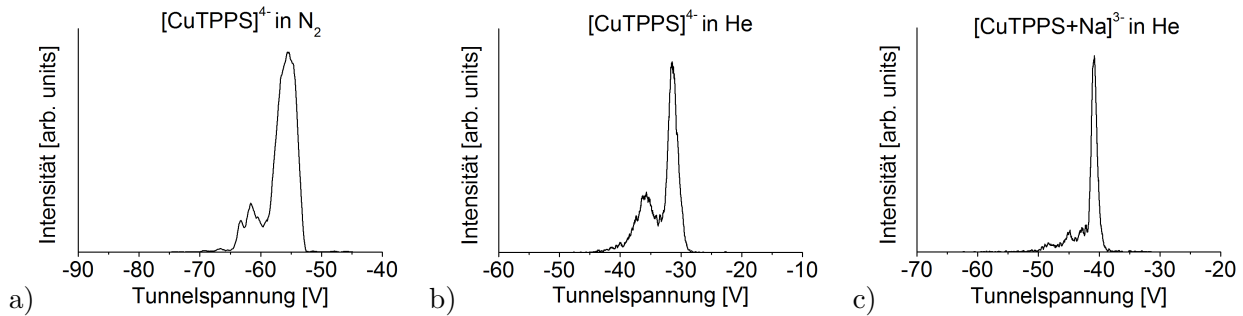


Abbildung 95: Mobilogramme von $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ und $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$

Abbildung 95 a): Das vierfach negativ geladene Monomer von CuTPPS weist in den TIMS-Mobilogrammen mehrere Signale auf. Die Intensitätsverhältnisse variieren in Abhängigkeit von den RF-Spannungen und der Dauer einer Messung. In dem hier gezeigten Mobilogramm wird eine Scanrate $\beta = 1733 \text{ V}$ verwendet. In b) ist zum Vergleich eine Messung mit Helium als Gas im TIMS-Analysator abgebildet. Relativ zu a) ist keine Verminderung des linken Peaks zu sehen. Bei einem weniger hoch geladenen Analyten wie $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ in c) tritt das Artefakt zwar noch auf, allerdings in einer deutlich verminderten Erscheinungsform.

Dennoch konnte das zusätzliche Signal links von dem Hauptpeak nicht vollständig unterdrückt

werden. Bei $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ wurde das gleiche Verhalten beobachtet. Bei TIMS eluieren die größeren Ionen zuerst. Daraus könnte vermutet werden, dass das zusätzliche Signal einem größeren Molekül als dem $[\text{M}^{II}\text{TPPS}]^{4-}$ zugeordnet werden könnte. Um N_2 -Addukte der Porphyrin-Tetraanionen auszuschließen und um einen direkten Vergleich mit den Messungen in der Driftzelle zu erhalten, wurde Helium als Badgas im TIMS-Analysator getestet. Dies ist möglich, wenn an der Quelle eine nanoESI-Nadel mit geringeren Sprühspannungen von maximal 1.5 kV verwendet wird. Bei der Verwendung von Helium ist allerdings ebenfalls ein weiterer Peak im Mobilogramm zu sehen (Abbildung 95 b)), welcher auch nach der Optimierung der Spannung noch vorhanden ist. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass N_2 -Addukte als mögliche Ursache ausgeschlossen werden können. Die dreifach negativ geladenen, sodiierten Monomere $[\text{M}^{II}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}$ weisen einen erheblich geringeren Anteil an Störsignal als die entsprechenden Tetraanionen auf (Abbildung 95 c)). Parallel zu den Messungen mit dem TIMS an der IMS-PES/PDS-Apparatur wurden die $[\text{M}^{II}\text{TPPS}]^{4-}$ von Dr. J.-F. Greisch an einem kommerziellen BRUKER timsTOFTM gemessen [187]. Auch in diesen Mobilogrammen sind zusätzliche Signale sichtbar, jedoch mit erheblich geringerer Intensität. Ein Mobilogramm dieser Messreihe als Beispiel befindet sich im Anhang Kapitel 7.10 (Abbildung 124). Im Vergleich zu dem kommerziellen System wird an der IMS-PES/PDS-Apparatur eine höhere RF-Spannung im TIMS-Analysator verwendet. Es ist denkbar, dass die stark anisotropen und hoch geladenen, planaren Porphyrin-Tetraanionen mit dem quadrupolaren Feld und der RF-Spannung wechselwirken und sich dadurch ausrichten. Je höher die angelegte RF-Spannung ist und je länger ein Scan dauert, desto ausgeprägter ist dieser Effekt. Durch die Ausrichtung wäre der effektive Stoßquerschnitt größer, wodurch die Ionen früher eluieren.

Bei sehr großen Druckdifferenzen ab $\Delta p = 6$ mbar konnten schließlich Mobilogramme ohne diese Artefakte, aber dafür mit nur sehr geringer Signalintensität gemessen werden. Für eine detailliertere Beschreibung wird auf die Masterarbeit von Jakob Hauns verwiesen [72].

Es ist geplant die Porphyrine in zukünftigen Arbeiten an dieser Apparatur nochmals detaillierter zu untersuchen, um ein besseres Verständnis der TIMS-Methode bei stark anisotropen Molekülen zu erhalten.

5.4.4 Kopplung mit spektroskopischen Methoden

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist die Evaluierung, inwiefern eine Kopplung der TIMS-Technik mit spektroskopischen Methoden umsetzbar ist. Dazu wurde zunächst anhand von Kupfer-Phthalocyanin-Tetrasulfonat-Tetraanionen ($[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$) getestet, ob der Überlappungsgrad zwischen Laserpuls und Ionenwolke groß genug ist. Das $(\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4)$ -System wurde ausgewählt, da sowohl das Tetraanion wie auch das Trianion leicht Photoelektronen emittieren und bereits in der Literatur bekannt ist, dass es von dem Trianion mehrere Isomere gibt [188]. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Position der Sulfonatgruppen. Das $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ weist mit -0.9 eV eine negative Elektronenbindungsenergie auf; es ist also hinsichtlich eines Elektronenverlustes metastabil [86]. Die Mobilogramme von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4+\text{H}]^{3-}$ sind im Anhang Kapitel 7.10 (Abbildung 125) abgebildet. Zunächst wurde eine Ankunftszeitverteilung vom $\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4$ -Tetraanion

aufgenommen, während der Laser das Ionenpaket durchläuft (Abbildung 96).

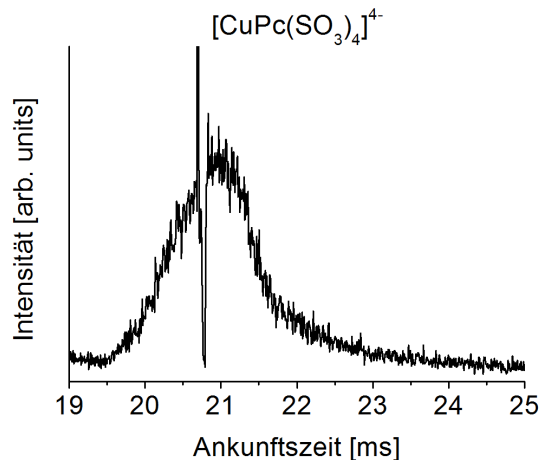


Abbildung 96: *Proof-of-Principle* Messung des Lochbrennens bei $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach TIMS-Trennung und kollinearer Bestrahlung bei 355 nm

Lochbrennen am vierfach negativen Cu-Phthalocyanin-Tetrasulfonat bei 355 nm mit einem kollinear eingestrahlt Laserstrahl (siehe Abbildung 13). Der Überlappungsgrad beträgt nahezu 100 %. Allerdings wird bedingt durch die zeitliche Breite des Ionensignals nur ein geringer Teil der Ionen im gesamten Ionenpaket getroffen.

Mit einem Laserstrahl der Wellenlänge 355 nm und einer Energie von 55 mJ pro Puls, welcher koaxial zur Ionenwolke eingestrahlt wird, kann ein Loch bis zur Grundlinie der Ankunftszeit gebrannt werden. Durch die Nutzung des zweiten Quadrupols nach der Detachmentregion als Massenfilter, können $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Moleküle, welche durch die Wechselwirkung mit dem Laserpuls entweder ein Photoelektron emittieren oder photodissoziieren (und dadurch ein anderes m/z besitzen), aussortiert werden. Nur intakte $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ -Moleküle passieren den Quadrupol und werden detektiert. Die scharfe Spitze kurz vor dem Loch in der Ankunftszeitverteilung resultiert aus einem Laserreflex, welcher den Detektor stört. Es kann gezeigt werden, dass bei dieser Laserenergie ein Überlappungsgrad von nahezu 100 % erreicht werden kann. Allerdings ist der Anteil an Ionen, prozentual auf die gesamte Ankunftszeitverteilung gesehen, welche überhaupt mit dem Laserpuls wechselwirken, gering. Ursächlich hierfür sind die im Vergleich zu den Messungen in der Driftzelle deutlich längeren Verweildauern im TIMS-Analysator und die damit verbundenen zeitlich breiteren Ankunftszeitverteilungen. Je höher die Auflösung im TIMS-Analysator ist, desto breiter wird die Ankunftszeitverteilung. Zur Aufnahme von Photoelektronenspektren von zuvor TIMS-selektierten Analyten wurde ein im Anhang in Kapitel 7.10 (Abbildung 126) beschriebenes Triggerschema verwendet. Der verwendete NdYAG-Laser von SPECTRA-PHYSICS wird fest bei einer Repetitionsrate von 30 Hz betrieben, woran die Frequenz des TIMS angepasst werden musste. Damit parallel ein Referenzspektrum mit dem Photoelektronenuntergrund gemessen werden kann, soll nur jeder zweite Laserpuls Ionen treffen. Die daraus resultierende Frequenz des TIMS-Analysators beträgt 15 Hz. Innerhalb eines TIMS-Zyklus pulst der Laser zweimal. Um sicherzustellen, dass nur einer dieser beiden Laserpulse auf Ionen trifft, wurde eine zuvor nicht genutzte, aber bereits vorhandene Elektrode

als „*mass gate*“ vor der Detachmentregion gepulst betrieben.

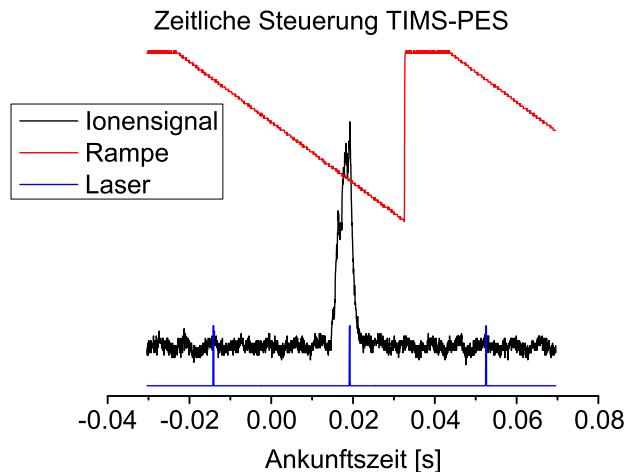


Abbildung 97: Zeitliche Steuerung TIMS-PES

Schema zur Darstellung der zeitlichen Abstimmung einer TIMS-Messung gekoppelt mit Photoelektronenspektroskopie. Das Ionensignal ist schwarz eingezeichnet, die Laser-Triggerung blau und der Verlauf der Tunnelspannung rot. Jeder zweite Laserpuls überlappt mit dem Ionensignal und Photoelektronen werden generiert, welche dem Zielanalyten zugeordnet werden. Alle weiteren Laserpulse führen zu Untergrundphotoelektronen. Die Differenz aus Untergrund-Spektrum und PES mit Ionen ergibt das eigentliche Photoelektronenspektrum.

So erreichen nur diejenigen Ionen in einem gewünschten Zeitfenster die Detachmentregion und alle Ionen davor und danach werden geblockt. Bei einer Scandauer von 66 ms entfallen 10 ms bereits auf die Akkumulation der Ionen im Eingangstrichter des TIMS-Analysators, wodurch die Spannung nur innerhalb von 56 ms variiert wird. Schematisch wird dies in Abbildung 97 verdeutlicht. In schwarz gehalten ist das Ionensignal, in blau die Kurve für die Triggerung des Lasers und in rot das Scanprofil der Tunnelspannung im TIMS-Analysator. Jeder zweite Laserpuls trifft das Ionenpaket. Die Pulse dazwischen tragen lediglich zum Untergrundsignal bei, da sich zu diesem Zeitpunkt keine Ionen in der Abzugsregion befinden. Aufgrund des zeitlich sehr breiten Ionensignals (FWHM) von ungefähr 4 ms und dem damit verbundenen geringen Überlappungsgrad zwischen Laserstrahl und Ionensignal werden die Photoelektronenspektren von TIMS-selektierten Ionen sehr verrauscht. Die in Abbildung 98 gezeigten, reproduzierten Spektren von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4\text{H}]^{3-}$ wurden pro Messung 3 - 4 Stunden akkumuliert. Dennoch ist die Signalintensität zu gering und spätestens nach der Umrechnung in ein Spektrum, welches die Intensität der Photoelektronen als Funktion der Bindungsenergie der Elektronen beschreibt, wird dies offensichtlich. Wäre die Auflösung des TIMS-Analysators noch höher und damit die Scanrate langsamer, so würde sich das Ionensignal noch weiter zeitlich verbreitern. Um TIMS effizient mit einer Spektroskopie-Methode koppeln zu können, wird eine Zwischenspeicherung der nach Stoßquerschnitt selektierten Ionen benötigt, inklusive der Möglichkeit das vorselektierte Ionenpaket in einem scharfen Puls in Richtung Detachmentregion ausstoßen zu können. Prinzipiell konnte jedoch gezeigt werden, dass eine Kopplung der TIMS-Technik

mit anschließender Spektroskopie möglich ist.

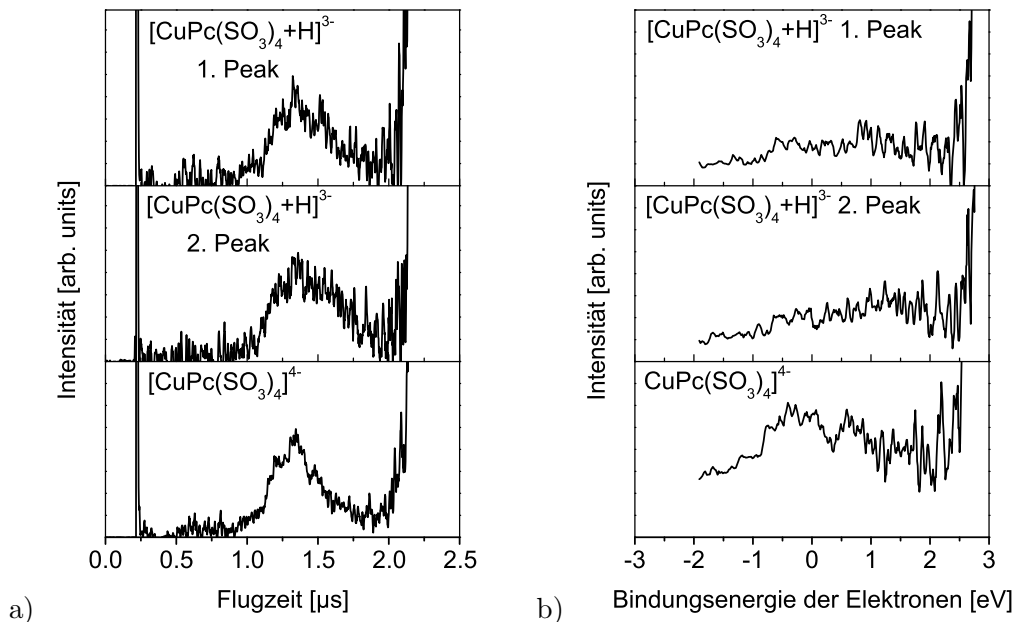


Abbildung 98: PES an $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4\text{H}]^{3-}$ bei 266 nm

a) Flugzeitspektren des tetraanionischen $\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4$ -Monomers und der beiden Isomere des protonierten $\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4$ -Trianions nach Auftrennung in einem TIMS. Die Spektren sind bedingt durch den geringen Überlappungsgrad zwischen Laser und Ionenpuls und durch die große zeitliche Breite des Ionensignals stark verrauscht. Nach der Umrechnung von der Zeit- in die Energiedomäne (b)) sind keine bis kaum noch klare Peaks zu erkennen. Eine Bindungsenergie kann daher nicht bestimmt werden.

5.4.5 Version 2

Da die Auflösung von der vierten Wurzel der Länge des Plateaus im elektrischen Potentialverlauf abhängt, wurde eine zweite Version des TIMS-Aufbaus entwickelt, bei welcher der TIMS-Tunnel im Bereich des (EFG)-Plateaus verlängert wurde. In Abbildung 99 ist eine technische Zeichnung vom Aufbau skizziert, im Anhang Kapitel 7.10 (Abbildung 127) befindet sich eine Zeichnung, auf welcher die Anordnung der Widerstände gezeigt ist und in der Abbildung 100 sind zusätzlich Fotografien davon zu sehen. Im Vergleich zur ersten Version enthält der zweite Aufbau 15 zusätzliche Plateau-Elektroden. Dies war nahezu die maximale Anzahl an zusätzlichen Elektroden. Für eine weitere Verlängerung ist ein größeres Gehäuse erforderlich. Vor Inbetriebnahme musste die Frequenz der RF-Spannung angepasst werden, indem ein Resonanzabgleich durchgeführt wurde. Die neue Frequenz betrug 724 Hz. Mit diesem Aufbau konnte, wie in Abbildung 101 gezeigt, für das ESI Tuning Mix Molekül mit m/z 1634 eine Auflösung $R=220$ ermittelt werden. Dies entspricht einer Steigerung der Auflösung von etwa 30 % im Vergleich zu dem kürzeren Aufbau. Hierbei wurden folgende Parameter verwendet: Die Druckdifferenz zwischen Tunneleingang und -ausgang betrug 3.5 mbar, die Tunnel out-Spannung -300 V, die Rampendauer 800 ms und die Spannungsdifferenz 29 V.

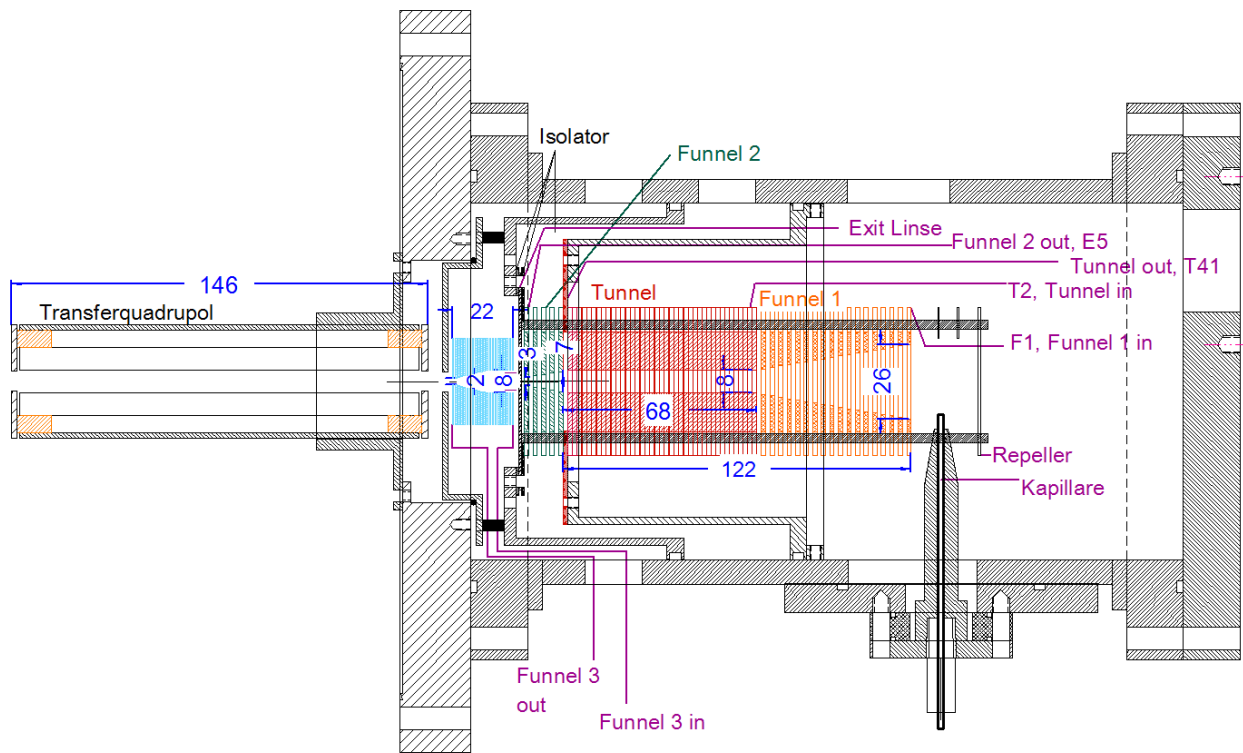


Abbildung 99: Aufbau TIMS Version 2

Aufbau des TIMS-Analysators der längeren Version 2: Die in der Skizze blau beschrifteten Abstände sind im mm angeben und die Zuleitungen der Potentiale in violett eingezeichnet. Hierbei wird die erste Elektrode des Eingangstrichters als *F1, Funnel 1 in* bezeichnet, die zweite Tunnelelektrode als *T2, Tunnel in*, die letzte Tunnelelektrode als *Tunnel out*, die letzte Elektrode des ersten Ausgangstrichters (Funnel 2) als *Funnel 2 out* und eine Elektrode zwischen dem Funnel 2 und Funnel 3 wird als *Exit Linse* bezeichnet.

Daraus ergibt sich eine Scanrate β von $36 \frac{V}{s}$.

Problematisch hierbei ist die deutlich erhöhte Empfindlichkeit für Spannungsüberschläge. Zum einen resultiert aus dem längeren Aufbau die Notwendigkeit einer höheren Tunnel-RF-Spannung, da die Längsdiffusion der Ionenwolke mit steigender Tunnellänge stärker ausgeprägt ist und dies unterdrückt werden muss.

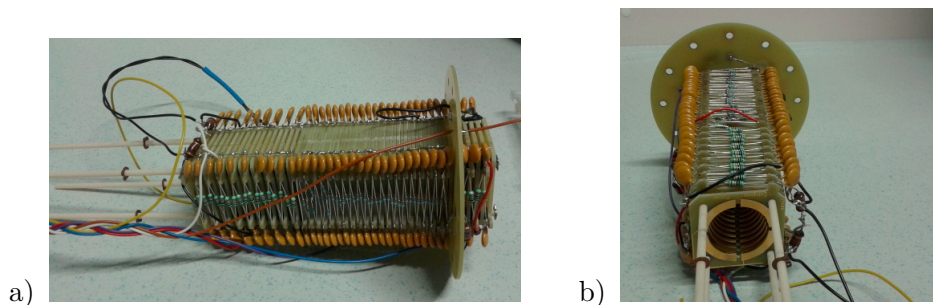


Abbildung 100: Fotografie der 2. TIMS-Version

Bei einer RF-Spannung im Tunnel unterhalb von 600 V werden kaum Ionen transmittiert und das

Signal verliert deutlich an Intensität. Zum anderen werden bereits bei RF-Spannungen ab 750 V Spannungsüberschläge beobachtet. Erklärt werden kann die erhöhte Überschlagsempfindlichkeit nach einer Untersuchung der quadrupolaren Elektroden. Unter dem Mikroskop sind deutliche Fertigungsfehler sichtbar.

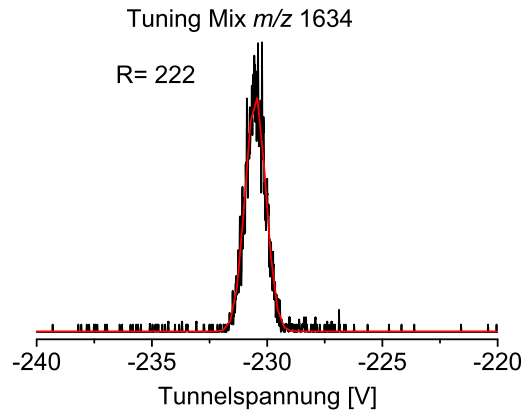


Abbildung 101: TIMS-Version 2: ESI Tuning Mix m/z 1634

Mobilogramm der ESI Tuning Mix Komponente Hexakis(1*H*,1*H*,5*H*-octafluoropentoxy)phosphazen im anionischen Modus mit m/z 1634. Mit der um 15 Elektroden verlängerten Version des TIMS-Analysators kann die Auflösung gesteigert werden. Dabei wurde eine Druckdifferenz $\Delta p = 3.5$ mbar und eine Scanrate $\beta = 36 \frac{V}{s}$ verwendet. Es wird eine Auflösung $R = 222$ erreicht. Im Vergleich dazu wurde mit der ersten, kürzeren Version des TIMS-Analysators eine Auflösung von $R = 177$ erreicht.

In der Herstellung wird in die Leiterplatten zunächst mittig ein Loch mit einem 8 mm Durchmesser gebohrt und danach werden die gewünschten Flächen mit Gold als leitende Oberfläche bedampft. Damit vier Segmente entstehen, die nicht über leitende Flächen verbunden sind, findet eine Trennung der einzelnen Quadranten durch Einfräsen von 2 mm breiten Mulden zwischen den Elektroden statt. Dieser Fräsprozess scheint problematisch zu sein. Es bleiben ausgefranste Enden der Goldfolie an den Kanten übrig, die im Betrieb des Spektrometers Spannungsspitzen bilden.

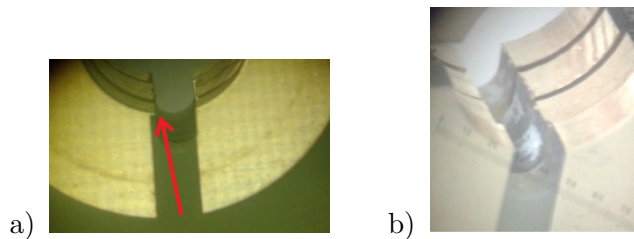


Abbildung 102: Vergrößerte Ansicht der TIMS-Tunnel Leiterplatten

Ansicht der Leiterplatten im TIMS-Tunnel unter einem Mikroskop. Die Mängel im Fertigungsprozess führen zu ausgefransten Elektrodenkanten, an denen Spannungsspitzen auftreten und sich so vermutlich vermehrt Spannungsüberschläge ereignen.

Ein Bild dieser Fertigungsfehler ist in Grafik 102 abgebildet. Durch diese Spannungsspitzen wird

die Durchschlagsfestigkeit des Spektrometers gemindert. Es wurde versucht dieses Problem durch Abschleifen der Elektroden unter einem Mikroskop zu beheben. Parallel wurden bei der Herstellerfirma neue Leiterplatten bestellt, bei denen weniger Defekte erwartet werden. Der Test dieser neuen Leiterplatten ist nicht mehr Teil dieser Arbeit. Grundlegende Tests dieses Spektrometers, wie beispielsweise die maximal erreichbare Auflösung und erste Testmessungen der Tuning Mix Moleküle (siehe Abbildung 101), waren möglich. Ebenso wurde eine alternative Geometrie des Ausgangstrichters getestet. Der ursprüngliche Ausgangstrichter, wie er auf der Fotografie in Abbildung 100 a) zu sehen ist, besteht, wie die Tunnelelektroden, aus vier Elektrodensegmenten, an welchen ein dipolares RF-Feld anliegt. In 1 mm-Schritten verringert sich der Innendurchmesser von 8 auf 3 mm und die einzelnen Elektroden sind voneinander durch 1.5 mm dicke O-Ringe räumlich getrennt. Dieser Ausgangstrichter wurde durch einen herkömmlichen dipolaren Ionentrichter, bestehend aus 14 durchgängigen Elektroden, ersetzt. Die Abstände zwischen den Elektroden sind geringer. Für das Testsystem der ESI Tuning Mix Moleküle konnte bei vergleichbaren Parametern das Ionensignal etwa um den Faktor 2 gesteigert werden. Dies ist auf eine verbesserte Transmission des Ausgangstrichters zurückzuführen. Durch den verringerten Abstand zwischen den Elektroden wird im Trichter ein stärkeres elektrisches Feld aufgebaut, wodurch die Fokussierung der Ionen in Richtung Trichterachse verbessert wird. Im Bereich des Ausgangstrichters wird durch die zweite Pumpstufe das Stoßgas abgepumpt. Vermutlich werden in dem ursprünglichen Ausgangstrichter zu viele Analyt-Ionen mit dem abgepumpten Gasstrom mit aus dem Trichter gespült. Bei den geringeren Elektrodenabständen in dem Trichter mit den unsegmentierten Elektroden wird die radiale Ionendiffusion bedingt durch einen geringeren Gasstrom besser unterbunden.

5.4.6 Ausblick

Zunächst soll eine weitere dritte TIMS-Version mit den neu gefertigten Elektroden getestet werden. Insofern das Problem der Spannungsüberschläge damit behoben werden kann, ist eine Verlängerung im Plateau-Bereich geplant. Dadurch kann sowohl die Auflösung erhöht als auch eine Zwischenspeicherung der Ionen zur Verbesserung der Effizienz der Ionentransmission ermöglicht werden. Als Vorbild dazu dient die Arbeit von J. A. Silveira *et al.* [181]. Des Weiteren soll der Ausgangstrichter, welcher aus den unsegmentierten Elektroden besteht, ebenfalls an dieser Version getestet werden, um die Transfereffizienz der Ionen weiter zu steigern.

Zusätzlich ist geplant, die noch freie, vierte Seite des Umlenkers mit einer Cryo-Ionenfalle (> 20 K) zu erweitern. Durch die Implementierung der Ionenfalle an die bestehende Apparatur soll die spektroskopische Analyse TIMS-selektierter Ionen ermöglicht werden. Dabei muss die Dauer eines TIMS-Scans nicht mehr, wie in den ersten, hier gezeigten Testspektren, an die Repetitionsrate des Lasers angepasst werden. Nach der Auftrennung im TIMS-Analysator werden die Ionen am Umlenker in die gekühlte RF-Ionenfalle geleitet, durch Kollisionen mit Helium abgekühlt, akkumuliert und gespeichert. Die Selektivität der gewünschten Spezies wird erreicht, indem direkt nach dem TIMS-Analysator eine elektrische Linse „*mass gate*“ gepulst betrieben wird, wodurch nur die selektierten Ionen in der Falle zwischengespeichert werden. Anschließend werden die Ionen in einem

definierten Puls in Richtung Detachmentregion des Photoelektronenspektrometers ausgestoßen und dort bestrahlt. Mit diesem Aufbau soll, unter Erhaltung des TIMS-Auflösungsvermögens, die Anzahl der Ionen, welche effektiv beleuchtet werden, um mindestens das zehnfache gesteigert werden. Damit kann in der Routine das TIMS mit den spektroskopischen Methoden der IMS-PES/PDS-Apparatur gekoppelt werden. Die zusätzlich geplante Kühlung der Ionenfalle dient der Verbesserung der Auflösung durch Verminderung der Schwingungsanregung der Ionen. Ein weiterer Aspekt ist die Möglichkeit eine *tagging*-Technik zu nutzen, um beispielsweise ein Edelgas an kationische Analyten oder solche Ionen, die Mehrphotonenprozesse für einen Zerfallsprozess erfordern, zu binden. Mit dieser Methode werden auch solche Moleküle spektroskopierbar [189, 190, 191].

6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, multianionische Porphyrine und deren Oligomere in der Gasphase spektroskopisch zu untersuchen. Aufgrund der hohen Tendenz zur Selbstaggregation können analoge Systeme nicht selektiv in kondensierter Phase untersucht werden. Man spektroskopiert in der Regel ein Teilchengemisch und kann nicht immer unbedingt zwischen den Eigenschaften der Monomere und der Oligomere unterscheiden. Deshalb wurden in der hier vorliegenden Arbeit Porphyrin-Multianionen mittels Massen- und Ionenmobilitätsspektrometrie, sowie mit Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase untersucht.

Mittels Ionenmobilitätsspektrometrie in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen wurden die Gasphasen-Strukturen der isolierten Anionen bis hin zum Tetramer charakterisiert. Bei den $M^{II}TPPS$ mit $M^{II} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Pd}$ wurden für die Oligomere Strukturen ermittelt, welche unabhängig vom zentralen Metall sind, sich jedoch als stark abhängig von der Anzahl der Gegenionen und somit vom Gesamtladungszustand des Moleküls erwiesen haben. Oligomere mit einer koplanaren Anordnung werden als J-Aggregate bezeichnet und gestapelte Strukturen als H-Aggregate (siehe Kapitel 2.1.4). So besitzt das $[(M^{II}TPPS)_2 + 5\text{Na}]^{3-}$ eine gestapelte Struktur, welche die Initialstruktur eines H-Aggregats darstellt. Im Gegenteil dazu weist das $[(M^{II}TPPS)_2 + 3\text{Na}]^{5-}$ eine koplanare Struktur auf (J-Aggregat), da hier die Anzahl der Natrium-Kationen nicht ausreicht, um die repulsiven Kräfte der Sulfonatgruppen zu neutralisieren. Analoge Struktur motive konnten auch bei den Trimeren und Tetrameren beobachtet werden (Kapitel 5.2.1).

Des Weiteren wurden die Strukturen der H_2TPPS -Monomere und -Oligomere bis hin zu den Trimeren bestimmt. In wässriger Lösung ist hinreichend bekannt, dass H_2TPPS ebenfalls J- und H-Aggregate bildet [139, 13, 14, 15, 192, 193]. Jedoch waren die Gasphasen-Strukturen der Oligomere vor der hier vorliegenden Arbeit nicht genauer untersucht. Die in der Gasphase vorliegenden Dimere und Trimere sind generell den Strukturen der $M^{II}TPPS$ sehr ähnlich (Kapitel 5.2.2).

Die Strukturbestimmung diente als Grundlage für weitere Untersuchungen. Mithilfe der Photoelektronenspektroskopie von Metalloporphyrin-Multianionen konnte die elektronische Struktur der isolierten Ionen genauer untersucht werden. Im Bereich des sichtbaren Lichts finden die elektronischen Übergänge in Porphyrinen innerhalb des konjugierten π -Elektronensystems statt. Der Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ wird als Q-Bande und der Übergang vom S_0 - in den S_2 -Zustand wird als Soret-Bande bezeichnet. Aus den Spektren nach UV-Anregung wurden die adiabatische Detachmentenergie und die repulsive Coulomb-Barriere des Porphyrins, welche eine Besonderheit von Multianionen darstellt

(siehe Kapitel 2.3.2), bestimmt. Zusätzlich war es möglich, aus den Spektren in der Soret-Bande, welche zu Konturdiagrammen zusammengefasst wurden, in Kombination mit den einzelnen Spektren der Q-Bande, einen Einblick in die elektronische Struktur der angeregten Zustände und der Relaxationsdynamik zu erhalten. Die Photoelektronenspektren wurden mit Messungen zur Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit ergänzt. Aus der Summe dieser Messungen und dem bisherigen, aus der Literatur bekannten Wissen war es erstmals möglich, für die isolierten Monomere $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ sowie für das Dimer $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ Jablonski-Diagramme aufzustellen und die entsprechenden Energieniveaus quantitativ zu bestimmen (Kapitel 5.3).

Für $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ wurden drei Arten an Photoelektronen detektiert: Schnelle Photoelektronen, welche einem Zwei-Photonen-Detachment aus dem S_1 - und/oder T_1 -Zustand zugeordnet werden, Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von ~ 1.9 eV, welche aus einem Tunnelprozess aus dem S_1 -Zustand resultieren und verzögert emittierte Photoelektronen aus dem ersten Triplett-Zustand. Laut dem Gouterman-Modell erfolgt die Elektronenemission aus dem konjugierten π -Elektronensystem [7], weshalb zu erwarten wäre, dass die Photoelektronenspektren von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ denen von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ ähnlich sind. Für die Spektren nach UV-Anregung ist dies auch der Fall. Allerdings unterscheiden sich die Spektren in der Soret- und Q-Bande deutlich - auch hinsichtlich der Signalanzahl. Im Konturdiagramm von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ werden sechs Photoelektronensignale beobachtet. Neben den, aus den Spektren des $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ bekannten, Tunnelsignalen aus den Zuständen T_1 und S_1 und der Emission aus dem S_1 - und T_1 -Zustand nach Zwei-Photonen-Anregung gibt es zwei weitere Signale. Für beide Signale wurde eine Tunnelemission nachgewiesen. Diese findet möglicherweise aus dem S_2 -Zustand und einem dunklen Zustand über dem S_2 -Zustand statt. In Lösung wurde die Existenz solcher dunklen Zustände für Zink-Tetratolylporphyrin (ZnTTP), H_2TPP und CdTPP bereits nachgewiesen und DFT-Rechnungen von Dr. O. Schalk sagen für ZnTPP dunkle Zustände über dem S_2 -Zustand voraus [38, 154, 155]. Dies wäre der erste Nachweis für einen Tunnelprozess aus solch einem dunklen Zustand.

Bei den trianionischen Monomeren unterscheiden sich die Spektren nicht in Abhängigkeit vom zentralen Metall, dafür jedoch hinsichtlich des Gegenions. Im Fall des $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ werden fünf Photoelektronensignale beobachtet, für welche ein direktes Ablösen aus dem T_1 -Zustand nach Zwei-Photonen-Anregung sowie Tunnelemission aus dem S_1 -Zustand und aus zwei verschiedenen dunklen Zuständen über der Soret-Bande vermutet wird. Unabhängig davon, ob Pd oder Zn im Zentrum bei den $[\text{M}^{II}\text{TPPS}+\text{Na}]^{3-}$ vorliegt, sind in den Spektren der Soret-Bande sechs Photoelektronensignale vorhanden. Diese werden den gleichen Prozessen wie bei $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ zugeordnet. Das zusätzliche Signal könnte aus einer Tunnelemission aus einem weiteren Zustand dicht über dem S_2 -Zustand stammen. Wird das Proton als Gegenion gegen ein Natrium-Kation ausgetauscht, ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Photoelektronensignale. Dies lässt auf einen starken Einfluss des Gegenions auf die Relaxationsdynamik schließen. Im Fall des $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ wird der S_1 -Tunnelprozess zum dominierenden Signal, wohingegen beim protonierten ZnTPPS-Trianion die Tunnelprozesse aus den hochenergetischen Zuständen favorisiert werden. Der Befund, dass bereits Natrium als Gege-

nion einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeit der einzelnen Relaxationsprozesse ausübt, war für isolierte Porphyrin-Multianionen bisher noch nicht bekannt.

Die elektronischen Eigenschaften und Relaxationsprozesse isolierter Porphyrin-Dimere in der Gasphase, in diesem Fall $[(\text{ZnTPPS})_2 + 3\text{Na}]^{5-}$, wurden erstmalig detailliert untersucht. Dabei sind in den Spektren sechs verschiedene Photoelektronensignale zu sehen. Es wird vermutet, dass ähnliche Prozesse wie bei den monomeren Trianionen beobachtet werden. Ein Signal wird dem direkten Zwei-Photonen-Detachment aus dem S_1 - oder T_1 -Zustand zugeordnet, zwei Signale könnten aus Tunnelprozessen aus Zuständen über dem S_2 -Zustand stammen und ein Signal resultiert eventuell aus einer S_2 -Tunnelemission, vorausgesetzt ein Teil der Energie ginge in Schwingungsenergie über. Die beiden übrigen Photoelektronensignale resultieren aus S_1 - und T_1 -Tunnelprozessen.

Ein weiterer Bestandteil der hier vorliegenden Arbeit war die Weiterentwicklung der bestehenden Apparatur. Ziel war es, ein neuartiges *Trapped Ion Mobility Spectrometer*, welches eine deutlich höhere Auflösung ($R \sim 200 - 300$) als die bereits bestehende Driftzelle ($R \sim 30 - 40$) besitzt, aufzubauen, an der Apparatur zu implementieren und dessen Arbeitsweise zu evaluieren (Kapitel 5.4). Hierbei wurden Größen wie die Scanrate, der Druck und die Mobilität des Analyten hinsichtlich ihres Einflusses auf die Auflösung untersucht und sinnvolle Arbeitsbereiche definiert. Es konnte eine Auflösung von maximal 180 erreicht werden. Anschließend wurden zwei Kalibrationssysteme evaluiert und eingeführt. Neben den Molekülen im ESI Tuning Mix, welche in der Literatur meist verwendet werden [59, 71, 114, 115, 179, 180, 181], wurden CsI-Cluster im anionischen und kationischen Modus erfolgreich getestet und werden für die weitere Verwendung als Kalibranten empfohlen - vor allem für kleinere Analyten, deren Stoßquerschnitt im Bereich von $120 - 250 \text{ \AA}^2$ liegt. Nach erfolgreicher Erprobung der Kalibrationssysteme wurden erste Testsysteme vermessen. Als Beispiel wurden hierfür Bradykinin-Kationen verwendet. Analog zur Literatur wurde hierbei mit $[\text{BK} + 3\text{H}]^{3+}$ kalibriert, um die Stoßquerschnitte von $[\text{BK} + 2\text{H}]^{2+}$ zu ermitteln [30]. Dabei wurden die Literaturwerte aus [30] innerhalb von 0.6 % reproduziert. Des Weiteren wurden $M^{\text{II}}\text{TPPS}$ -Multianionen untersucht. Hierbei wurden die ersten TIMS-Messungen in Helium durchgeführt.

Nach erfolgreicher Implementierung wurde untersucht, inwiefern das TIMS mit den spektroskopischen Methoden der Apparatur zu koppeln ist. Es war möglich die Ionen in einer Ankunftszeitverteilung nach TIMS-Separation bis hin zur Grundlinie zu entfernen (Lochbrennen) und somit erstmals die neue TIMS-Technologie mit einer laserspektroskopischen Methode zu koppeln. Mithilfe einer Elektrode, welche als *mass gate* verwendet wurde, damit nur die gewünschten TIMS-separierten Isomere in die Abzugsregion gelangen, wurden erste Photoelektronenspektren aufgenommen. Allerdings ist die Ausbeute an Photoelektronen aufgrund der zeitlich sehr breiten Ankunftszeitverteilung derzeit nicht sehr hoch. Deshalb ist geplant, zukünftig eine Ionenfalle zur Speicherung der TIMS-selektierten Ionen an die noch freie Stelle des Umlenkens zu koppeln.

Neben der Erprobung der ersten Version des neuen TIMS-Analysators wurde noch eine zweite, um 15 Elektroden verlängerte Version aufgebaut und getestet. Bei dieser Version konnte die Auflösung auf $R = 220$ gesteigert werden. Aus den Messungen mit dieser Version resultierte auch die Erkenntnis,

dass der Fertigungsprozess der Elektroden Mängel aufweist, wodurch die Überschlagsfestigkeit des Analysators herabgesetzt wird. Diese Erfahrung soll in die Fertigung neuer Elektroden einfließen. An der verlängerten Analysator-Version wurde zudem ein weiterer Endtrichter getestet, durch welchen die Ionentransmission verdoppelt werden konnte.

7 Anhang

7.1 Triggerschema PES mit dem Spectra-Physics Quanta Ray Laser

Prinzipiell ist die Steuerung des Experiments bei der Messung der Photoelektronenspektren identisch mit der in Kapitel 3.11 beschriebenen Vorgehensweise. Jedoch muss bei dem Wechsel der Lasersysteme folgendes beachtet werden: Der Laser von SPECTRA-PHYSICS wird mit einer Repetitionsrate von 30 Hz betrieben, wodurch sich auch die Repetitionsrate des Experiments auf 15 Hz (*Ion Gate* und Frequenz des Zwei-Kanal-Zählers) ändert. Die Verzögerung zwischen dem Zünden der Blitzlampen und dem Öffnen des *Q-Switches* beträgt hierbei 200 μs .

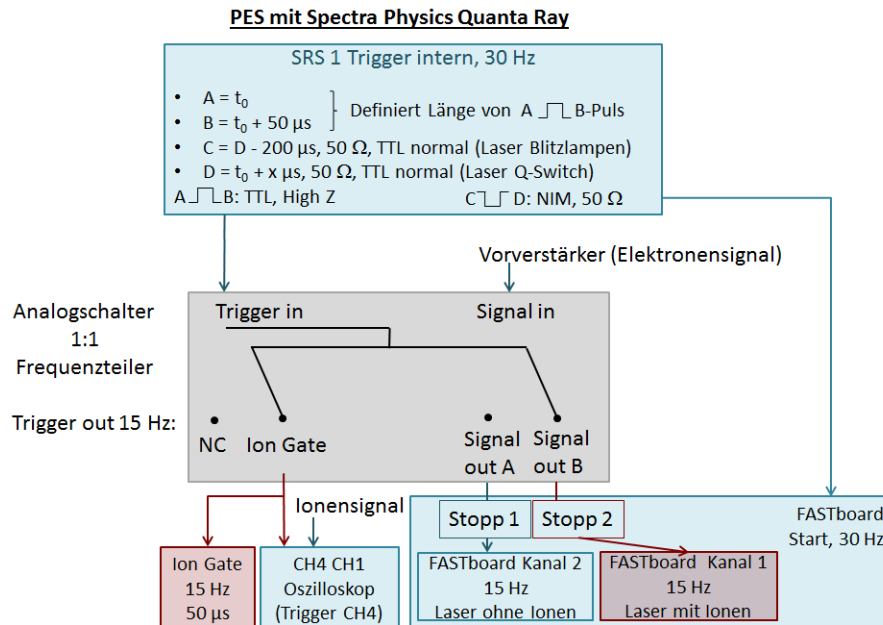


Abbildung 103: Triggerschema Photoelektronenspektroskopie mit Quanta Ray

7.2 Anpassung bei der Bestimmung der Laserleistungsabhängigkeit

Die Anpassung der Laserleistungsabhängigkeit von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 556 nm wird exemplarisch zum einen mit der Zwei-Photonen-Anpassungsfunktion $N(e^-)_{2h\nu} = I_0[1 - (1 + \sigma P) \exp\{-\sigma P\}]$ durchgeführt und zum anderen mit dem Ergebnis einer Taylorreihenentwicklung, welche nach dem zweiten Glied abgebrochen wird; einer Parabel der Form $f(x) = I_0 \frac{\sigma^2}{2} x^2$. In Abbildung 104 ist die Zwei-Photonen-Anpassungsfunktion hierbei in blau eingezeichnet und die Anpassungsfunktion, welche aus der Taylorreihenentwicklung resultiert in rot. Dabei stimmen die beiden Kurven sehr gut überein.

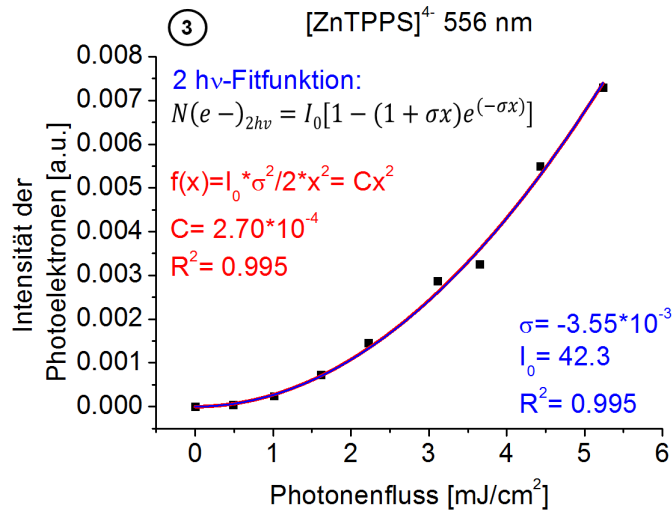


Abbildung 104: Laserleistungsabhängigkeit- Auswertung mit alternativer Taylorreihenentwicklung

Als Anpassungsfunktion für einen Zwei-Photonen-Prozess wurde die Formel $N(e^-)_{2h\nu} = I_0 [1 - (1 + \sigma x)e^{-\sigma x}]$ verwendet, welche in blau eingezeichnet ist. Alternativ ist das Ergebnis der Taylorreihenentwicklung $f(x) = I_0 \frac{\sigma^2}{2} x^2$ in rot eingezeichnet.

7.3 Massenspektren

CuTPPS

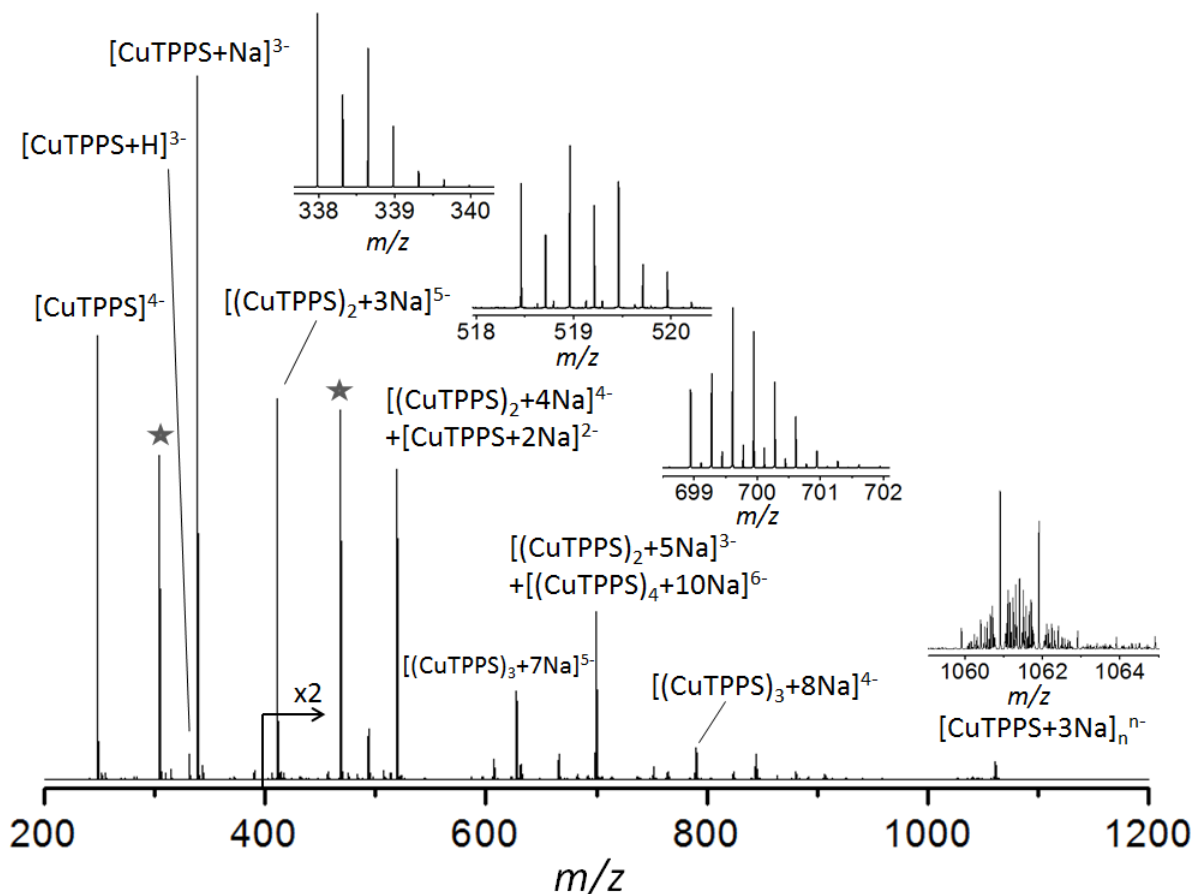


Abbildung 105: ESI-Orbitrap Massenspektrum CuTPPS

Gezeigt ist das durch Elektrospray-Ionisation an einem Orbitrap Massenspektrometer erhaltene Spektrum einer 1 mmolaren Lösung eines Natrium-Salzes eines Kupfer(II) *meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin in Wasser/Methanol (1:6), gemessen an einem LTQ Orbitrap XLTM Massenspektrometer von THERMO FISHER SCIENTIFIC. Im Bereich der niedrigen Massen befinden sich die Monomere $[\text{CuTPPS}]^{4-}$, $[\text{CuTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$. Ebenso werden oligomere Strukturen wie Dimere ($[(\text{CuTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$, $[(\text{CuTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und $[(\text{CuTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$), Trimere ($[(\text{CuTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{CuTPPS})_3+8\text{Na}]^{4-}$) und das Tetramer $[(\text{CuTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ gebildet. Aufgrund des gleichen m/z -Verhältnis überlagern $[(\text{CuTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und das $[\text{CuTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$. Aufgrund der hohen Auflösung des Massenspektrometers im Isotopenmuster können diese jedoch unterschieden werden. Das Gleiche gilt für das $[(\text{CuTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ und $[(\text{CuTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$. Bei m/z 1061 befindet sich ein Signal, das aus vielen überlagerten Strukturen besteht. Hierbei handelt es sich um $[\text{CuTPPS}+3\text{Na}]^{3-}$, $[(\text{CuTPPS})_2+6\text{Na}]^{2-}$, $[(\text{CuTPPS})_3+9\text{Na}]^{3-}$, $[(\text{CuTPPS})_4+12\text{Na}]^{4-}$ und $[(\text{CuTPPS})_5+15\text{Na}]^{5-}$. Weitere Oligomere können zwar identifiziert werden, auf eine genauere Benennung wird jedoch verzichtet, da sie in zu geringer Intensität vorliegen. Mit einem Stern wurden Moleküle markiert, bei welchen eine Sulfonatgruppe fehlt.

PdTPPS

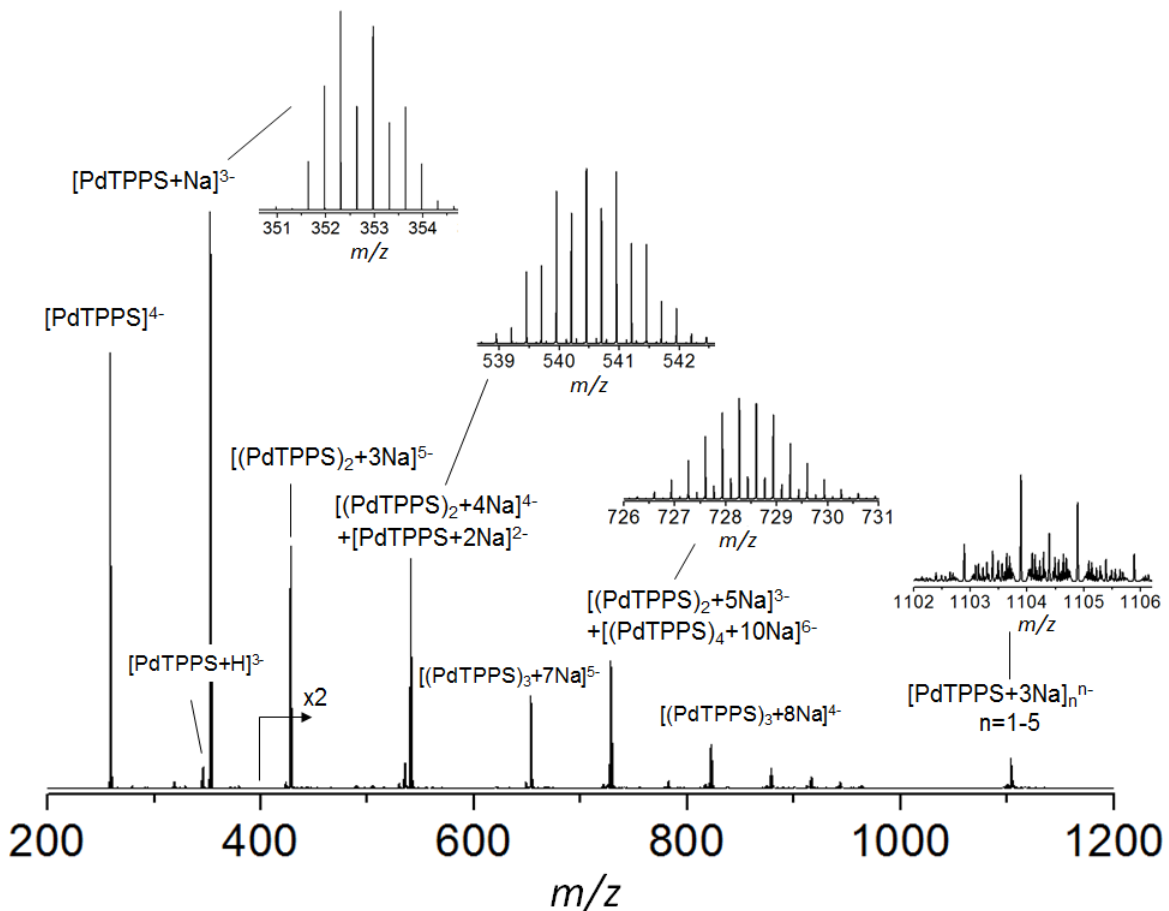


Abbildung 106: ESI-Orbitrap Massenspektrum PdTPPS

Gezeigt ist das Massenspektrum einer 1 mmolaren PdTPPS-Lösung in Wasser/Methanol im Verhältnis 1:6. Aufgenommen an einem LTQ Orbitrap XLTM Massenspektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific. Neben den Monomeren $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, $[\text{PdTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ gibt es in der Gasphase oligomere Strukturen wie Dimere ($[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$, $[(\text{PdTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und $[(\text{PdTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$), Trimere ($[(\text{PdTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{PdTPPS})_3+8\text{Na}]^{4-}$) und das Tetramer $[(\text{PdTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$. $[(\text{PdTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und $[\text{PdTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$ überlagern aufgrund des gleichen m/z -Verhältnis. Dies kann durch die hohe Auflösung des Massenspektrometers im Isotopenmuster jedoch unterschieden werden. Das Gleiche gilt für das $[(\text{PdTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ und $[(\text{PdTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$. Bei m/z 1104 befindet sich ein Signal, das aus vielen überlagerten Strukturen besteht. Hierbei handelt es sich um $[\text{PdTPPS}+3\text{Na}]^n$, $[(\text{PdTPPS})_2+6\text{Na}]^{2-}$, $[(\text{PdTPPS})_3+9\text{Na}]^{3-}$, $[(\text{PdTPPS})_4+12\text{Na}]^{4-}$ und $[(\text{PdTPPS})_5+15\text{Na}]^{5-}$. Weitere Oligomere werden nicht näher benannt, da sie in zu geringer Intensität vorliegen.

Simulationen ZnTPPS

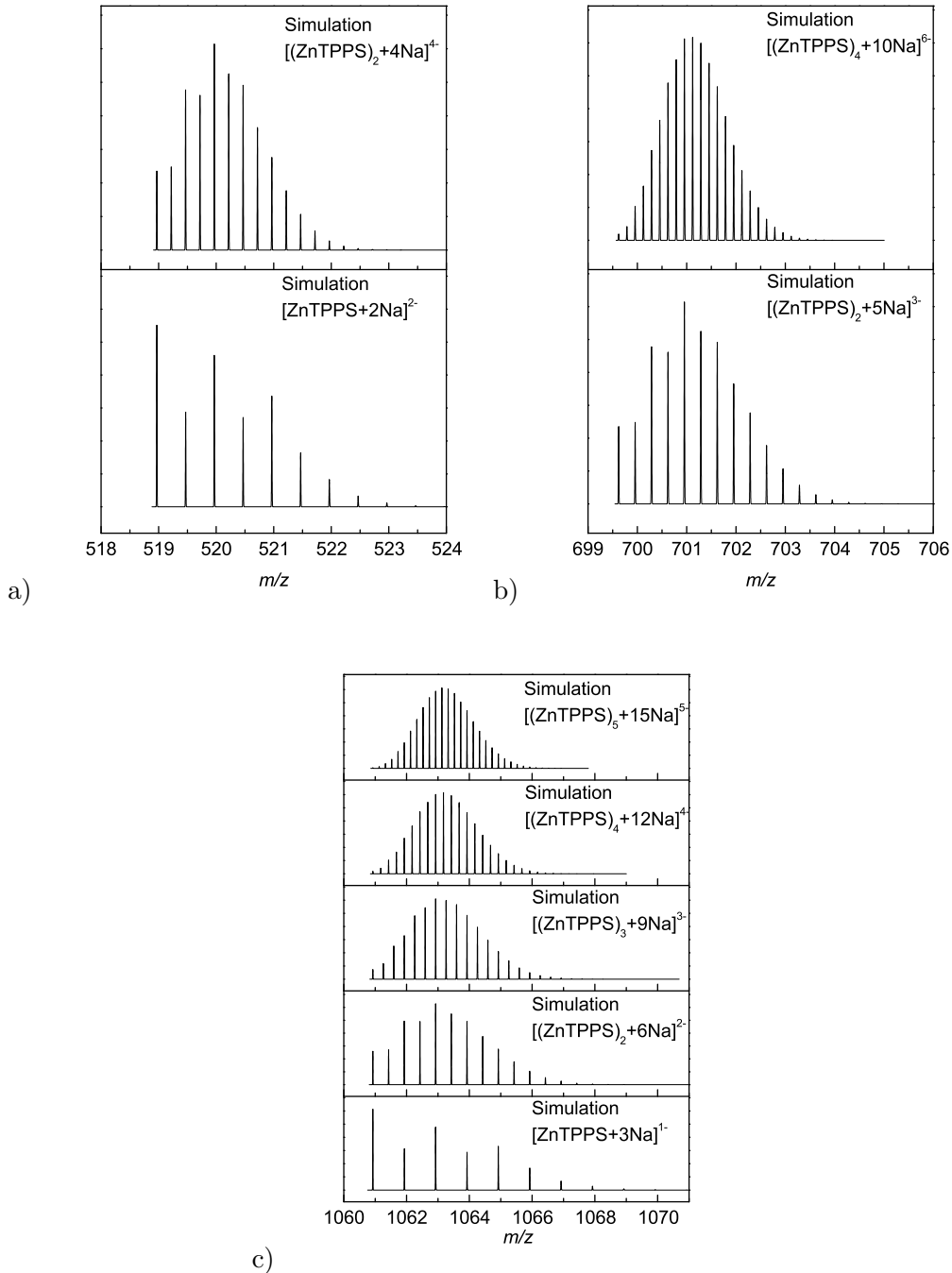


Abbildung 107: Simulationen von ZnTPPS $\frac{m}{z}$ 520, 701 und 1063

Es sind die simulierten Massenspektren derjenigen ZnTPPS-Spezies, welche sich im Massenspektrum in Abbildung 32 überlagern, gezeigt. In a) sind die beiden Isotopenmuster von $[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ (oben) und $[\text{ZnTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$ (unten) bei m/z 520 abgebildet, in b) die beiden Isotopenmuster von $[(\text{ZnTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ (oben) und $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ (unten) bei m/z 701 und in c) die simulierten Isotopenmuster von $[\text{ZnTPPS}+3\text{Na}]_n^{n-}$ mit $n=1-5$ bei m/z 1063.

ESI Tuning Mix

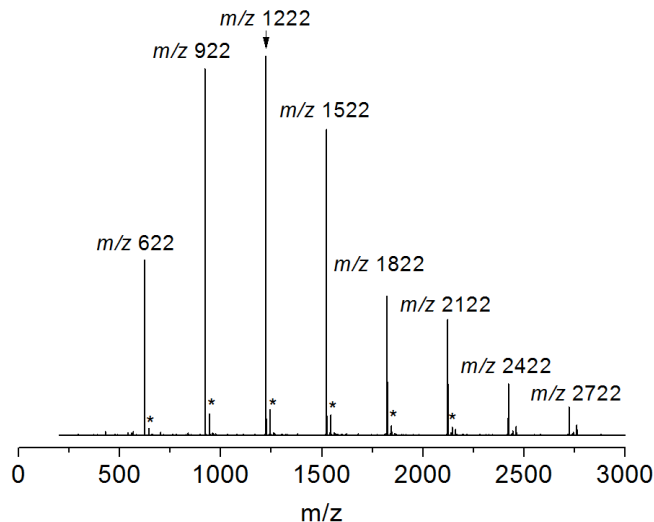


Abbildung 108: ESI-Orbitrap Massenspektrum der ESI Tuning Mix Kationen

Das Massenspektrum der Agilent ESI Tuning Mix Kationen, aufgenommen an dem LTQ Orbitrap XLTM Massenspektrometer von Thermo Fisher Scientific. Die Angaben der Massen sind auf ganze Zahlen gerundet. Alle Kalibranten liegen in der protonierten Form vor. Die mit einem Stern gekennzeichneten Signale stellen die Natrium-Addukte der Kalibranten dar. Es gibt folgende Kalibranten: m/z 622 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_2\text{H}_3\text{F}_2)_6$, $[\text{M}+\text{H}]^{+1}$), m/z 922 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_3\text{F}_4)_6$, $[\text{M}+\text{H}]^{+1}$), m/z 1222 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_4\text{H}_3\text{F}_6)_6$, $[\text{M}+\text{H}]^{+1}$), m/z 1522 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_5\text{H}_3\text{F}_8)_6$, $[\text{M}+\text{H}]^{+1}$), m/z 1822 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_3\text{F}_{10})_6$, $[\text{M}+\text{H}]^{+1}$), m/z 2122 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_7\text{H}_3\text{F}_{12})_6$, $[\text{M}+\text{H}]^{+1}$), m/z 2422 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_8\text{H}_3\text{F}_{14})_6$, $[\text{M}+\text{H}]^{+1}$) und m/z 2722 ($\text{P}_3\text{N}_3(\text{OC}_9\text{H}_3\text{F}_{16})_6$, $[\text{M}+\text{H}]^{+1}$).

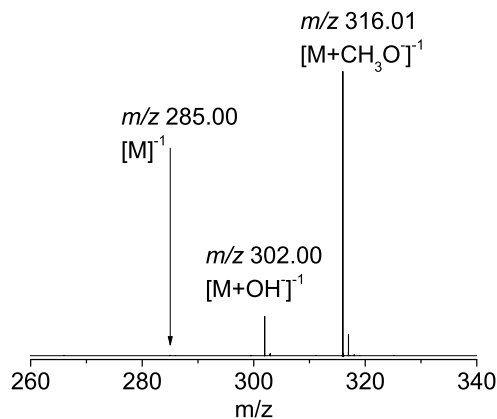


Abbildung 109: Massenspektrum 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazin

Massenspektrum von 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazin ($\text{C}_3\text{N}_3(\text{CF}_3)_3$), gemessen an einem LTQ Orbitrap XLTM Massenspektrometer. Zur Kalibration bei TIMS-Messungen wird das Hydroxy-Addukt bei m/z 302.00 verwendet, da das Molekül ohne Addukte in zu geringer Intensität vorliegt. In einer noch größeren Intensität liegt das Methanolat-Addukt bei m/z 361.01 vor.

CsI

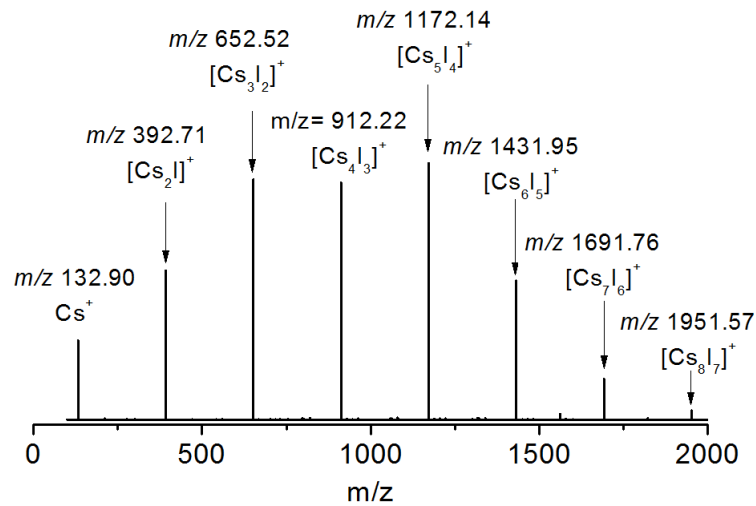


Abbildung 110: Massenspektrum $[\text{Cs}_{n+1}\text{I}_n]^+$ -Cluster

Das Massenspektrum der kationischen $[\text{Cs}_{n+1}\text{I}_n]^+$ -Cluster mit $n=0-7$ wurde an einem LTQ Orbitrap XLTM Massenspektrometer aufgenommen.

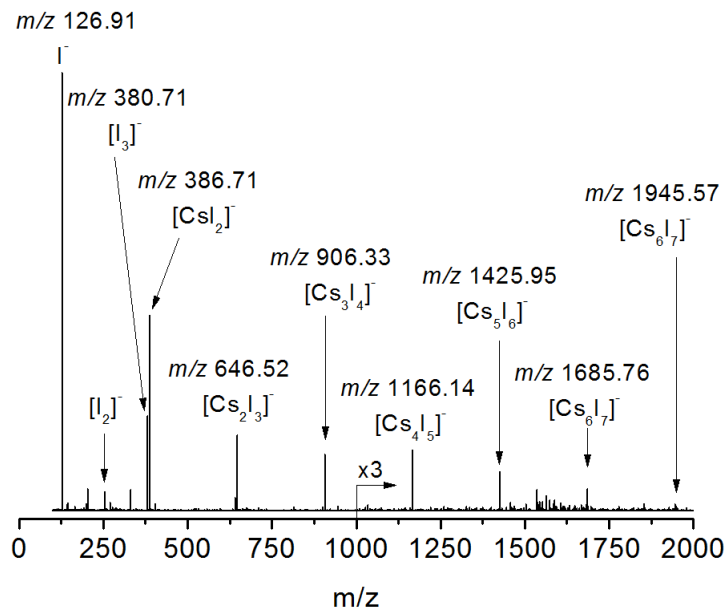


Abbildung 111: Massenspektrum $[\text{Cs}_n\text{I}_{n+1}]^-$ -Cluster

Das Massenspektrum der anionischen $[\text{Cs}_n\text{I}_{n+1}]^-$ -Cluster mit $n=0-7$ wurde an einem LTQ Orbitrap XLTM Massenspektrometer aufgenommen. Außerdem sind noch $[\text{I}_2]^-$ und $[\text{I}_3]^-$ zu beobachten. Der Bereich ab m/z 1000 ist um den Faktor 3 vergrößert dargestellt.

7.4 Ankunftszeitverteilungen CuTPPS und PdTPPS

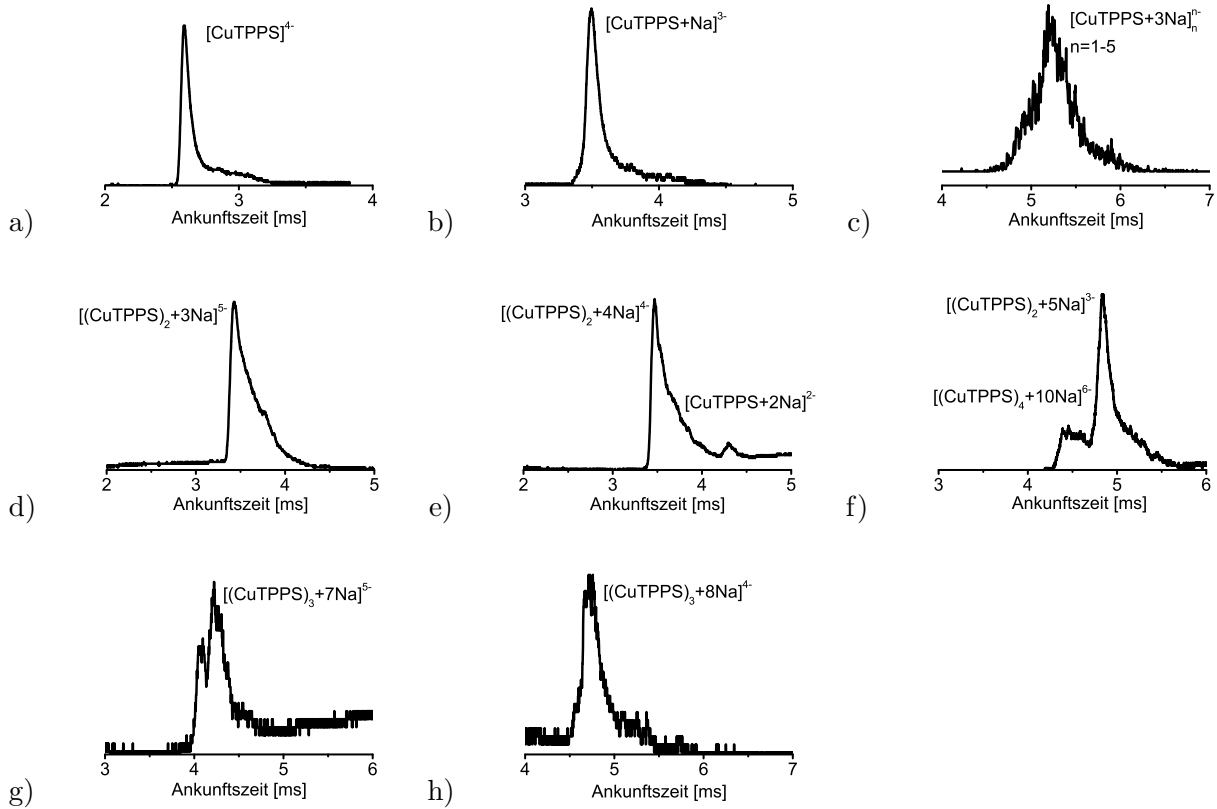


Abbildung 112: Ankunftszeitverteilungen der CuTPPS-basierten Multianionen

In a) ist die Ankunftszeitverteilungen von $[\text{CuTPPS}]^{4-}$, in b) von $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ und in c) von $[\text{CuTPPS}+3\text{Na}]_n^{n-}$ gezeigt. In c) liegen vermutlich mehrere Isomere und Oligomere vor, wobei diese in der Driftzelle nicht aufgelöst werden können. In d) ist die ATD von $[(\text{CuTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ abgebildet, in e) die ATD von $[(\text{CuTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und $[\text{CuTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$, welche bei dem gleichen m/z vorliegen. In f) liegen $[(\text{CuTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{CuTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ bei dem gleichen m/z vor, wobei das Dimer das dominierende Isomer darstellt. Die Ankunftszeitverteilungen der Trimere $[(\text{CuTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{CuTPPS})_3+8\text{Na}]^{4-}$ sind in g) und h) gezeigt.

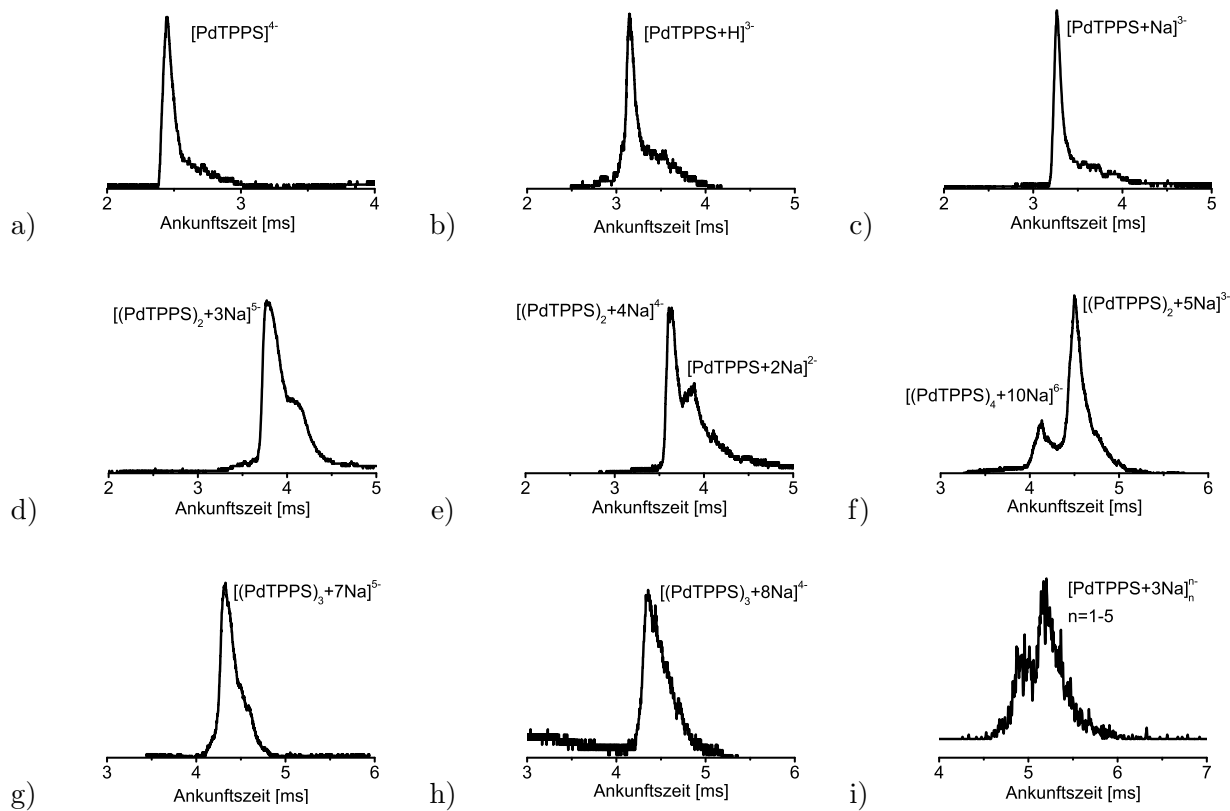


Abbildung 113: Ankunftszeitverteilungen der PdTPPS-basierten Multianionen

In a) ist die Ankunftszeitverteilungen von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, in b) von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ und in c) von $[\text{PdTPPS}+3\text{Na}]_n^{n-}$ gezeigt. In c) liegen vermutlich mehrere, nicht einzeln aufgelöste Isomere und Oligomere vor. In d) ist die ATD von $[(\text{PdTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ abgebildet und in e) von $[(\text{PdTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ und $[\text{PdTPPS}+2\text{Na}]^{2-}$, welche bei dem gleichen m/z vorliegen. In f) liegen $[(\text{PdTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{PdTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ bei dem gleichen m/z vor, wobei das Dimer das dominierende Isomer darstellt. Die Ankunftszeitverteilungen der Trimere $[(\text{PdTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{PdTPPS})_3+8\text{Na}]^{4-}$ sind in g) und h) gezeigt.

7.5 Strukturkandidaten der H₂TPPS-Oligomere

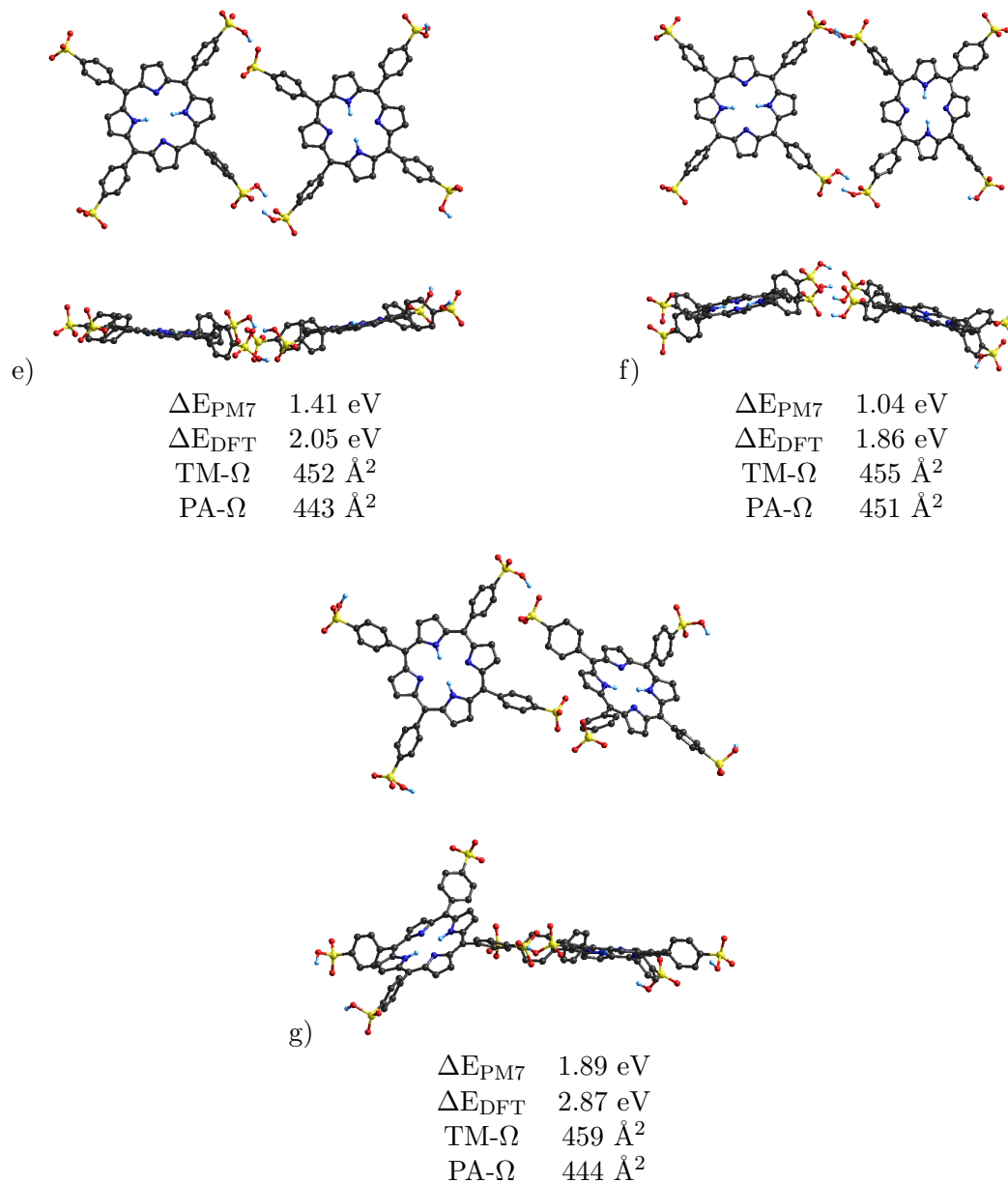
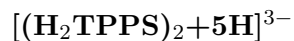


Abbildung 114: Mit dem PM7- & DFT-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+5\text{H}]^{3-}$ -Konformeren

In e) bis g) sind die restlichen, in Abbildung 43 (Kapitel 5.2.2) nicht aufgelisteten Strukturkandidaten von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+5\text{H}]^{3-}$ gezeigt. Der in der Driftzelle gemessene Stoßquerschnitt beträgt 352 Å². Wasserstoff ist in hellblau gehalten, Kohlenstoff schwarz, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau. Die angegebenen Stoßquerschnitte wurden anhand der PM7-geometrieoptimierten Struktur erhalten und die angegebenen Energiedifferenzen beziehen sich auf das günstigste berechnete Isomer in Abbildung 43.

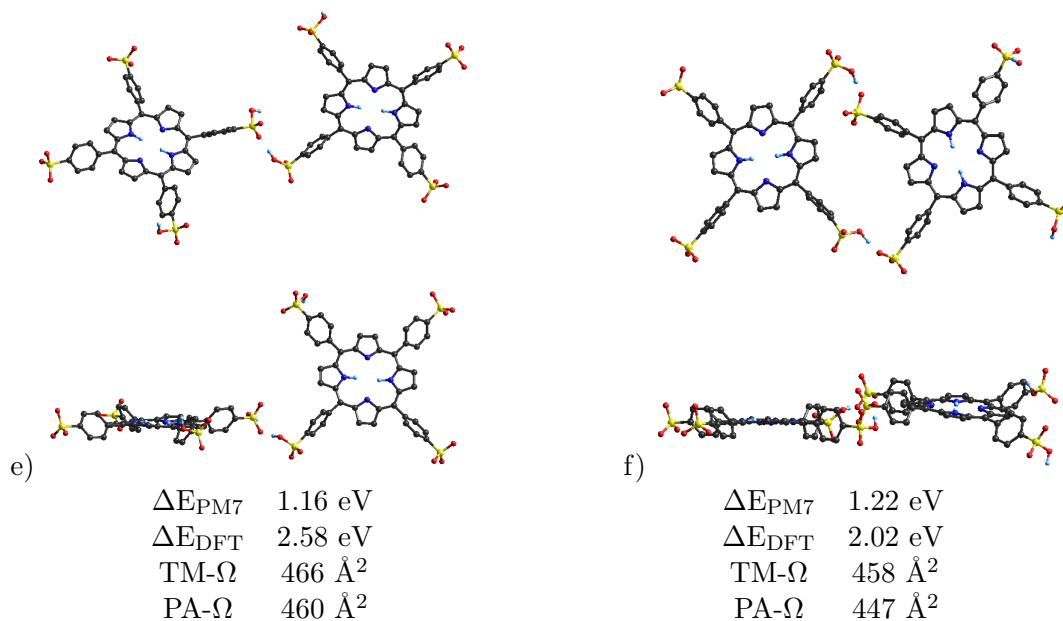
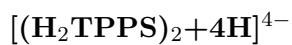


Abbildung 115: Mit dem PM7- & DFT-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+4\text{H}]^{4-}$ -Konformeren

In e) und f) sind die restlichen, in Abbildung 44 (Kapitel 5.2.2) nicht aufgelisteten Strukturkandidaten von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+4\text{H}]^{4-}$ gezeigt. Der in der Driftzelle gemessene Stoßquerschnitt beträgt 356 Å². Wasserstoff ist in hellblau gehalten, Kohlenstoff schwarz, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau. Die angegebenen Stoßquerschnitte wurden anhand der PM7-geometrieoptimierten Struktur erhalten und die angegebenen Energiedifferenzen beziehen sich auf das günstigste berechnete Isomer in Abbildung 44.

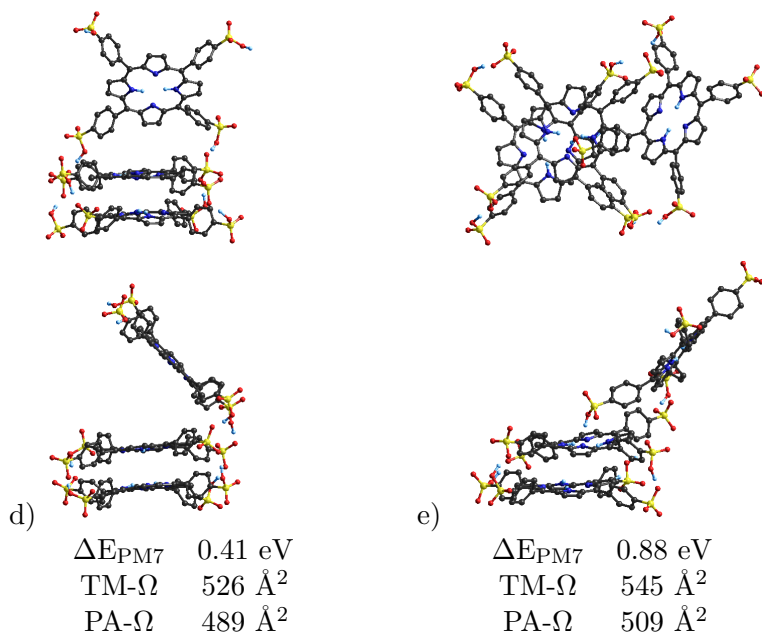
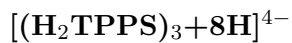


Abbildung 116: Mit dem PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ -Konformeren

In d) und e) sind die restlichen, in Abbildung 45 (Kapitel 5.2.2) nicht aufgelisteten Strukturkandidaten von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ gezeigt. Der in der Driftzelle gemessene Stoßquerschnitt beträgt 454 Å². Wasserstoff ist in hellblau gehalten, Kohlenstoff schwarz, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau. Die angegebenen Stoßquerschnitte wurden anhand der PM7-geometrieoptimierten Struktur erhalten und die angegebenen Energiedifferenzen beziehen sich auf das günstigste berechnete Isomer in Abbildung 45.

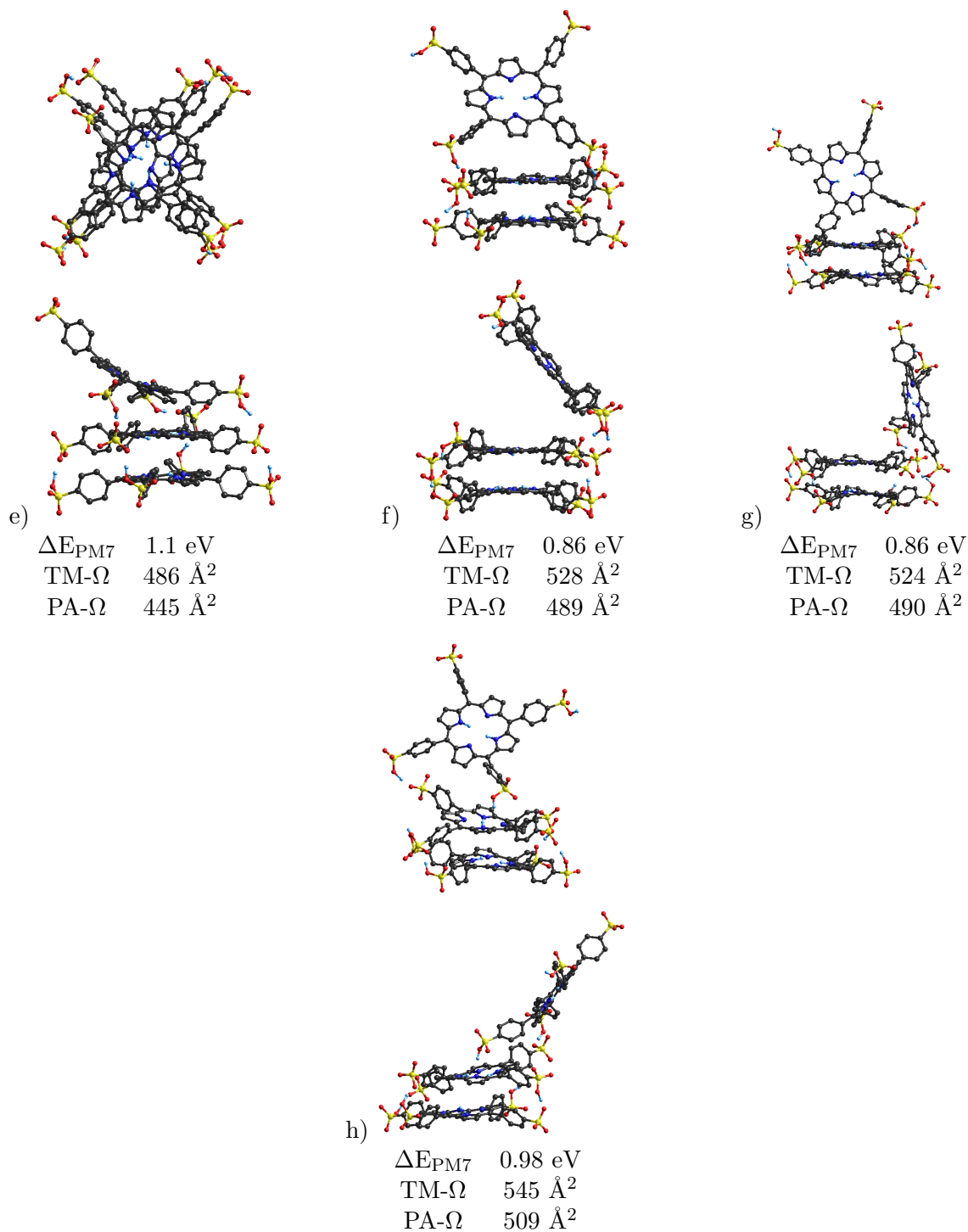
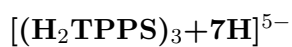


Abbildung 117: Mit dem PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ -Konformeren

In e) bis h) sind die restlichen, in Abbildung 46 (Kapitel 5.2.2) nicht aufgelisteten Strukturkandidaten von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ gezeigt. Der in der Driftzelle gemessene Stoßquerschnitt beträgt 550 Å². Wasserstoff ist in hellblau gehalten, Kohlenstoff schwarz, Schwefel gelb, Sauerstoff rot und Stickstoff ist blau und die angegebenen Energiedifferenzen beziehen sich auf das günstigste berechnete Isomer in Abbildung 46. Die angegebenen Stoßquerschnitte wurden anhand der PM7-geometrieoptimierten Struktur erhalten.

7.6 Photodissoziationspektren

[PdTPPS]⁴⁻

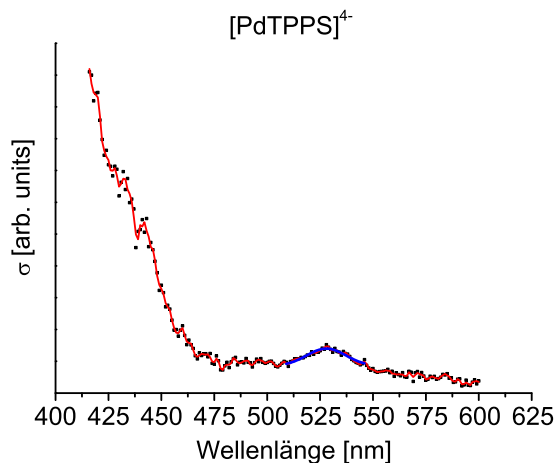


Abbildung 118: Photodissoziationspektrum von [PdTPPS]⁴⁻

Photodissoziationspektrum von [PdTPPS]⁴⁻, aufgenommen von 415 - 600 nm im Depletion-Modus an der IMS-PES/PDS-Apparatur. Im Spektrum ist der Photodissoziationsquerschnitt σ gegen die Wellenlänge aufgetragen. Für eine genaue Beschreibung des Messprinzips und den apparativen Aufbau wird auf die Dissertation von Dr. Ulrike Schwarz verwiesen [83]. Die rote Kurve stellt einen gleitenden Mittelwert aus fünf Messwerten dar und die blaue Kurve eine Gauss-Anpassung der Q-Bande. Mit dieser Anpassung wird das Maximum auf 528 ± 3 nm bestimmt. Da bei der Soret-Bande nur die niederenergetische Flanke bestimmt werden kann, wird das Maximum mit < 415 nm angegeben.

[PdTPPS+Na]³⁻

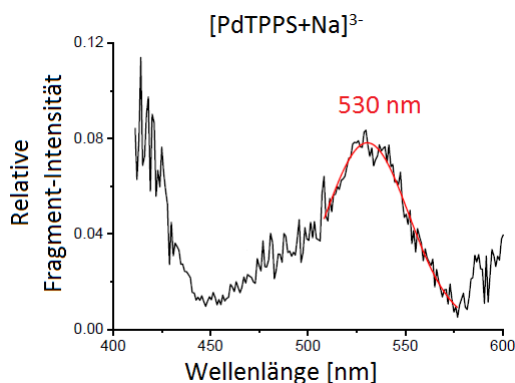


Abbildung 119: Photodissoziationspektrum von [PdTPPS+Na]³⁻

Das von Dr. Patrick Jäger in einem FT-ICR-Massenspektrometer gemessene Photodissoziationspektrum von [PdTPPS+Na]³⁻ wurde im Bereich von 410 - 600 nm aufgenommen. Mittels einer Gauss-Anpassung wurde das Maximum der Q-Bande bestimmt: 530 ± 4 nm. Bezüglich der Soret-Bande kann aus diesen Spektren keine konkrete Aussage hinsichtlich des Maximums getroffen werden, da aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht ersichtlich ist, ob sich das Maximum noch weiter im Blauen und somit < 410 nm befindet oder ob das Maximum im Bereich von 410 - 420 nm liegt. Entnommen und modifiziert aus [112].

$[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$, $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$

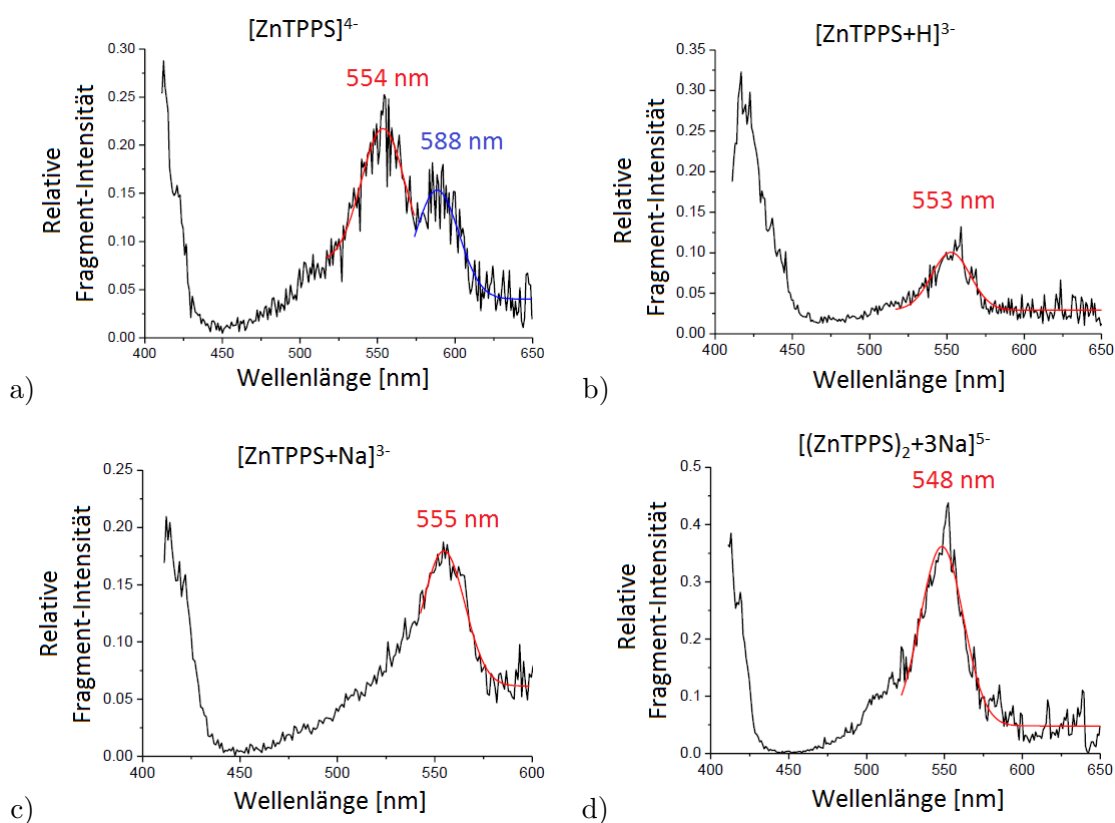


Abbildung 120: Photodissoziationspektren der ZnTPPS-basierten Multianionen

Die Photodissoziationspektren von a) $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, b) $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$, c) $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ und d) $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ wurden von Dr. Patrick Jäger an einem FT-ICR-Massenspektrometer gemessen. Das PDS von a) $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ wurde im Bereich von 410 - 650 nm aufgenommen. Die mittels einer Gauss-Anpassung ermittelten Maxima der Q-Bande lauten: 557 ± 4 nm und 582 ± 4 nm. Für $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ in b) wurde ein Spektrum im Wellenlängenbereich von 410 - 650 nm gemessen. Dabei liegt das Maximum der Q-Bande bei 553 ± 4 nm. Das Spektrum c) von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ wurde im Bereich von 410 - 600 nm aufgenommen, wobei ein Maximum der Q-Bande bei 555 ± 4 nm bestimmt wurde. Für das fünffach negativ geladene ZnTPPS-Dimer $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ wurde das Maximum der Q-Bande im Spektrum d) bei 548 ± 4 nm ermittelt. Im Bereich der Soret-Bande wird lediglich die niederenergetische Flanke gemessen. Deshalb kann aus diesen Spektren kein Maximum der Soret-Bande bestimmt werden. Alle Spektren sind entnommen und modifiziert aus [112].

7.7 Laserleistungsabhängigkeiten $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 355 nm

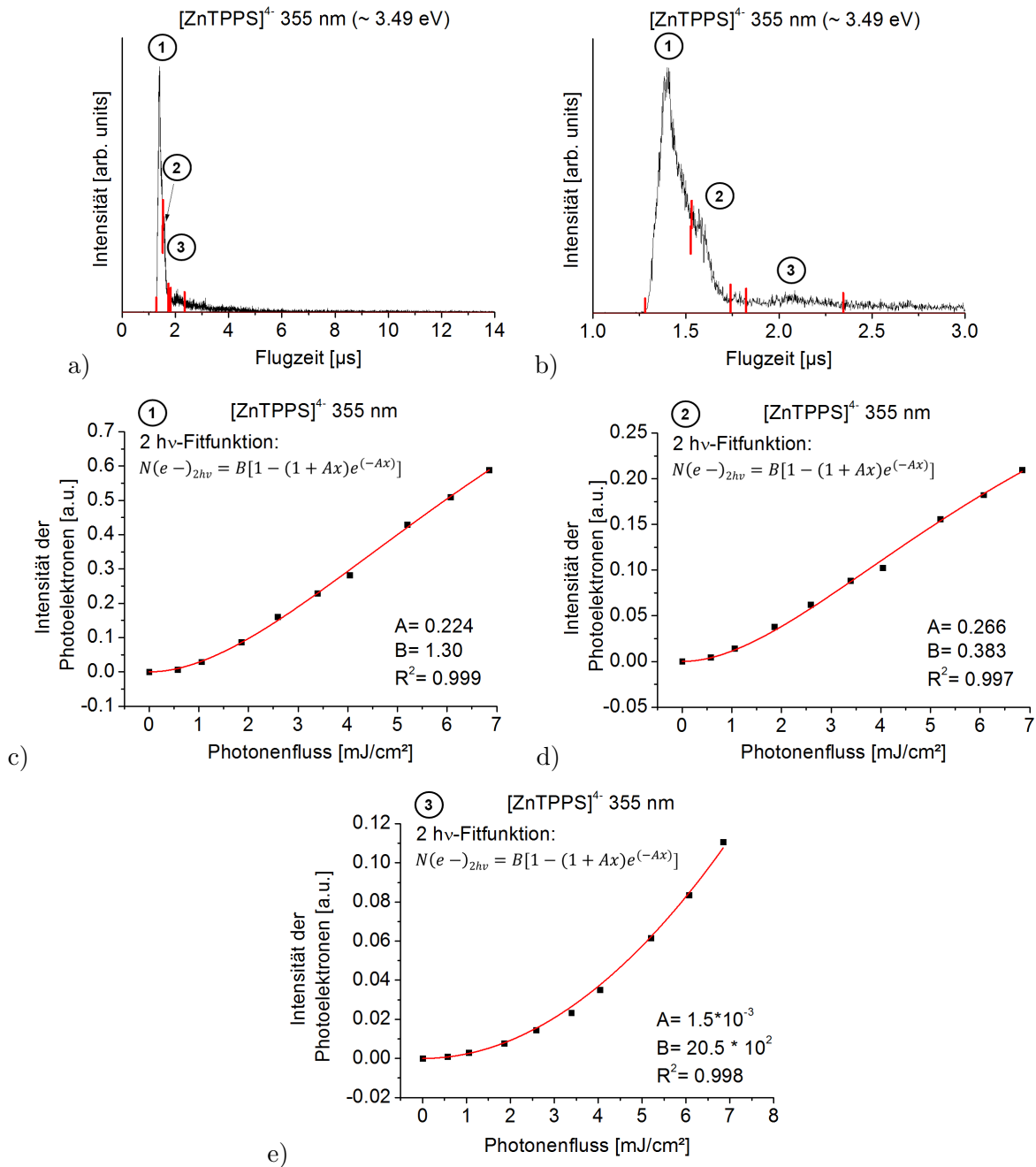


Abbildung 121: PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 355 nm

In a) ist exemplarisch ein Flugzeitspektrum von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 355 nm abgebildet, in dem in rot die Integrationsgrenzen eingezeichnet sind. Die Grenzen der einzelnen Integrale sind folgende: ① 1.280 - 1.526 μs , ② 1.532 - 1.740 μs und ③ 1.824 - 2.344 μs . Das Hauptsignal besitzt eine Schulter. Um dies zu verdeutlichen ist in b) eine Vergrößerung dieses Bereichs gezeigt. Beide Signale sind in einem Integral zusammengefasst, da bei beiden von einem Zwei-Photonen-Prozess ausgegangen wird. Als Funktion zur Anpassung des Zwei-Photonen-Prozesses wurde die Formel $N(e^-)_{2hv} = B[1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ verwendet. B steht für die Ionenintensität in der Abzugsregion (I_0) und A für den Absorptionsquerschnitt des Photons (σ). Die Laserleistungsmessungen ergeben für alle drei Integrale eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit (c) bis e)). In Abbildung e) sind die Parameter A und B, wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, korreliert und nicht eindeutig bestimmbar, da mit steigendem Photonenfluss keine Sättigung erreicht wird.

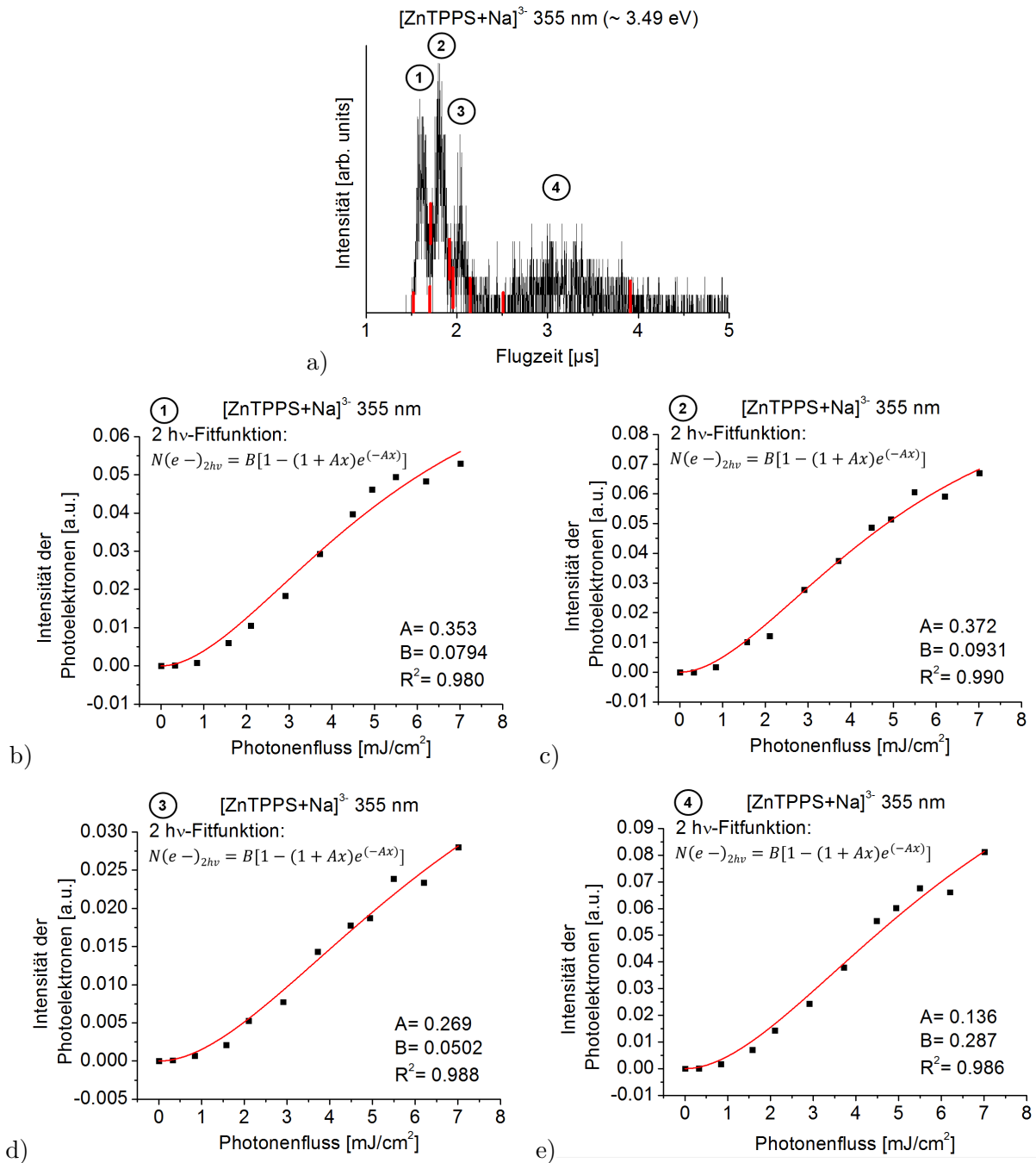


Abbildung 122: PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungabhängigkeiten von [ZnTPPS+Na]³⁻ bei 355 nm

In a) ist exemplarisch ein Flugzeitspektrum von [ZnTPPS+Na]³⁻ bei 355 nm abgebildet, in rot sind die Integrationsgrenzen eingezeichnet. Die Grenzen der einzelnen Integrale sind folgende: ① 1.520 - 1.702 μs, ② 1.710 - 1.918 μs, ③ 1.956 - 2.146 μs und ④ 2.510 - 3.910 μs. Als Anpassungsfunktion für einen Zwei-Photonen-Prozess wurde die Formel $N(e^-)_{2h\nu} = B[1 - (1 + Ax)e^{-Ax}]$ verwendet. B steht für die Ionenintensität in der Abzugsregion (I_0) und A für den Absorptionsquerschnitt des Photons (σ). Die Laserleistungsmessungen ergeben für alle vier Integrale eine Zwei-Photonen-Abhängigkeit (b) bis e)).

7.8 Atomare Abstände in $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ und $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$

Atomare Abstände in $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$

Ein Bild der Struktur des $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ befindet sich im Hauptteil in Kapitel 5.2.1.2 Abbildung 37.

Atome	Abstand [Å] PM7 Zn links	Abstand [Å] PM7 Zn rechts	Abstand [Å] DFT Zn links	Abstand [Å] DFT Zn rechts
Zn-S	9.521	9.327	9.676	9.452
	9.511	9.485	9.675	9.640
	9.482	9.515	9.640	9.669
	9.326	9.527	9.483	9.689
	13.944	13.969	13.962	14.075
	13.433	13.430	13.525	13.440
	27.188	27.219	27.250	27.184
	27.089	26.991	27.437	27.479
Zn-Na	11.429	11.445	11.496	11.569
	11.317	11.360	11.364	11.428
	11.282	11.234	11.393	11.191

Tabelle 8: Atomare Abstände in $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$

Atomare Abstände in $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$

Ein Bild der Struktur des $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ befindet sich im Hauptteil in Kapitel 5.2.1.2 Abbildung 35.

Atome	Abstand [Å] PM7 Zn links	Abstand [Å] PM7 Zn rechts	Abstand [Å] DFT Zn links	Abstand [Å] DFT Zn rechts
Zn-S	9.296	10.666	9.360	11.942
	9.223	9.115	9.533	9.351
	9.115	9.225	9.346	9.488
	10.668	9.269	11.968	9.378
	9.464	10.124	9.641	10.518
	10.462	9.479	11.946	9.568
	9.480	10.449	9.575	11.802
	10.128	9.463	10.636	9.639
Zn-Na	9.757	10.525	9.633	11.001
	9.470	9.469	9.498	9.475
	10.525	9.759	11.012	9.615
	10.614	10.454	11.061	10.269
	10.457	10.610	10.360	11.004

Tabelle 9: Atomare Abstände in $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$

7.9 Vergleich der Flugzeitspektren von $[M^{II}TPPS]^{4-}$ mit $M^{II} = \text{Cu, Zn \& Pd}$

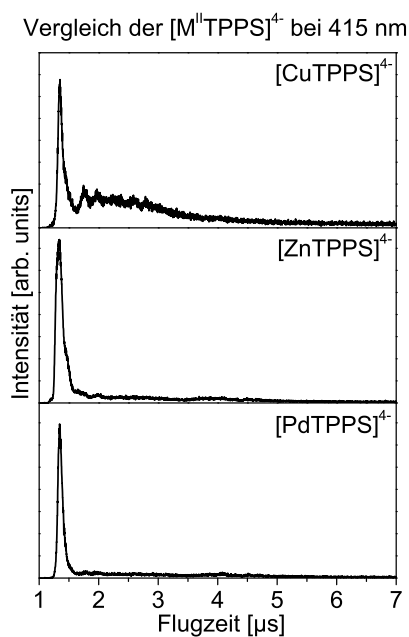


Abbildung 123: PE-Flugzeitspektren der $[M^{II}TPPS]^{4-}$ mit $M^{II} = \text{Cu, Zn \& Pd}$

Im Vergleich der Flugzeitphotoelektronenspektren der $[M^{II}TPPS]^{4-}$ mit $M^{II} = \text{Cu}$ (oben), Zn (Mitte) & Pd (unten) ist bereits ersichtlich, dass sich die Photoelektronenspektren in Abhängigkeit des zentralen Metalls unterscheiden. Als Anregungswellenlänge wurde 415 nm verwendet. Bei allen drei Messungen wurde die Laserleistung und die Position des Laserstrahls gleich gehalten.

7.10 TIMS

Mobilogramme

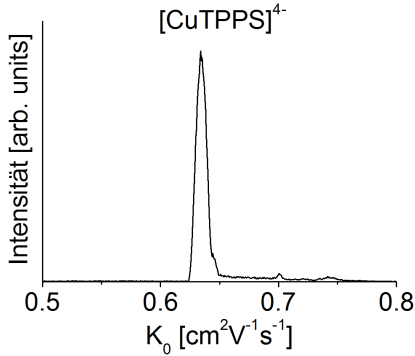


Abbildung 124: Mobilogramm von $[\text{CuTPPS}]^{4-}$, gemessen am timsTOF^{TM}

Das von J.-F. Greisch an einem kommerziellen timsTOF^{TM} -System von BRUKER aufgenommene Mobilogramm von $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ zeigt weitere Peaks im Mobilogramm, jedoch mit geringer Intensität [187].

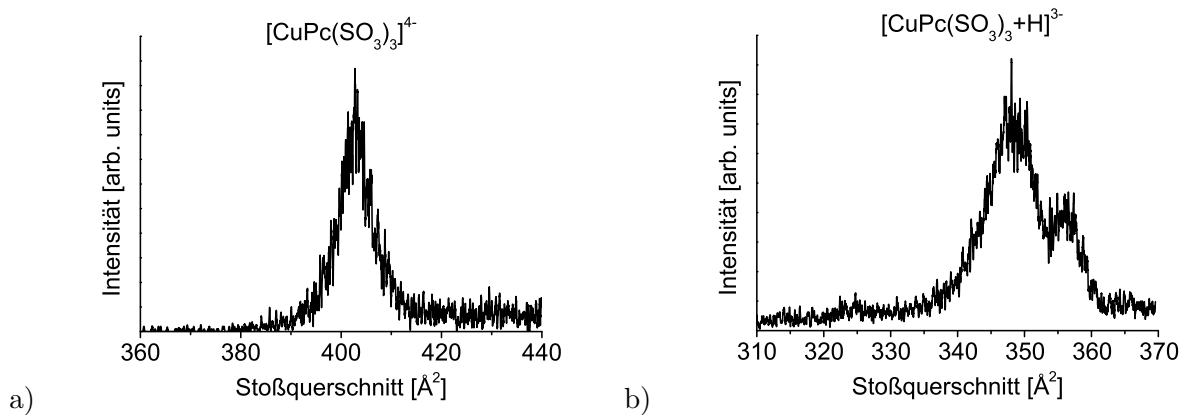


Abbildung 125: Mobilogramme von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$ und $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_3+\text{H}]^{3-}$

In a) ist das Mobilogramm von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$ und in b) das Mobilogramm der beiden $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_3+\text{H}]^{3-}$ -Isomere dargestellt. Die Stoßquerschnitte wurden von Jakob Hauns bestimmt [72]: $\Omega([\text{CuPc}(\text{SO}_3)_3]^{4-}) = 402 \pm 5 \text{ \AA}^2$, $\Omega_1([\text{CuPc}(\text{SO}_3)_3+\text{H}]^{3-}) = 348 \pm 4 \text{ \AA}^2$ und $\Omega_2([\text{CuPc}(\text{SO}_3)_3+\text{H}]^{3-}) = 355 \pm 4 \text{ \AA}^2$. Die Messung wurde bei einer Druckdifferenz von $\Delta p = 6.0 \text{ mbar}$ und einer Scanrate von $\beta = 338 \frac{\text{V}}{\text{s}}$ gemessen.

Triggerschema für TIMS-PES-Kopplung

Für die Aufnahme der Photoelektronenspektren von TIMS isomeren- und massenselektierten Ionen, muss die Repetitionsrate des Experiments an die des Lasers angepasst werden. Dieser wird mit 30 Hz betrieben. Die Triggerung des Lasers, des Zwei-Kanal-Zählers und des *Ion Gates* erfolgt wie in Kapitel 3.11 und 7.1 beschrieben. Der Zeitgeber SRS 1 dient als *Master* und gibt den Startzeitpunkt des Experiments vor. Die im nachfolgenden Triggerschema grün eingezeichneten Komponenten betreffen das TIMS und eine Elektrode vor der Abzugsregion, welche als *mass gate* verwendet wird. An dieser Elektrode liegt eine Spannung von etwa -250 V an, wodurch ein Feld erzeugt wird, welches

verhindert, dass Ionen in die Abzugsregion gelangen. Für einen definierten Zeitraum wird die Spannung auf 0 V reduziert, wodurch das zu spektroskopierende Isomer in die Abzugsregion gelangt. Zur Steuerung dieser Elektrode wird ein zweiter Zeitgeber (*Slave*, der Zeitpunkt t_0 und die Frequenz werden vom SRS 1 vorgegeben) verwendet, im Schema als SRS 2 bezeichnet. Über diesen wird ein Puls mit der Breite von z ms erzeugt, dessen Startzeitpunkt y sich nach dem Detektionszeitpunkt des Zielisomers richtet.

Der dritte Zeitgeber (SRS 3, *Slave*) steuert das TIMS. Zum Zeitpunkt t_0 werden für 10 ms ($B = A + 10$ ms) Ionen in den TIMS-Tunnel gepulst, indem am Repeller eine Spannung von -140 V anliegt. Während dieser Zeit werden die Ionen im TIMS-Analysator akkumuliert. Es besteht die Möglichkeit nach der Akkumulation noch einen gewissen Zeitraum C zu warten, bis sich das Gleichgewicht im Analysator eingestellt hat. Darauf wurde in diesem Experiment allerdings verzichtet ($C = B + 0$ ms). Anschließend wird die Rampe im Analysator gestartet und das Potential der T2-Elektrode erhöht, wodurch die Ionen aus dem Analysator eluieren.

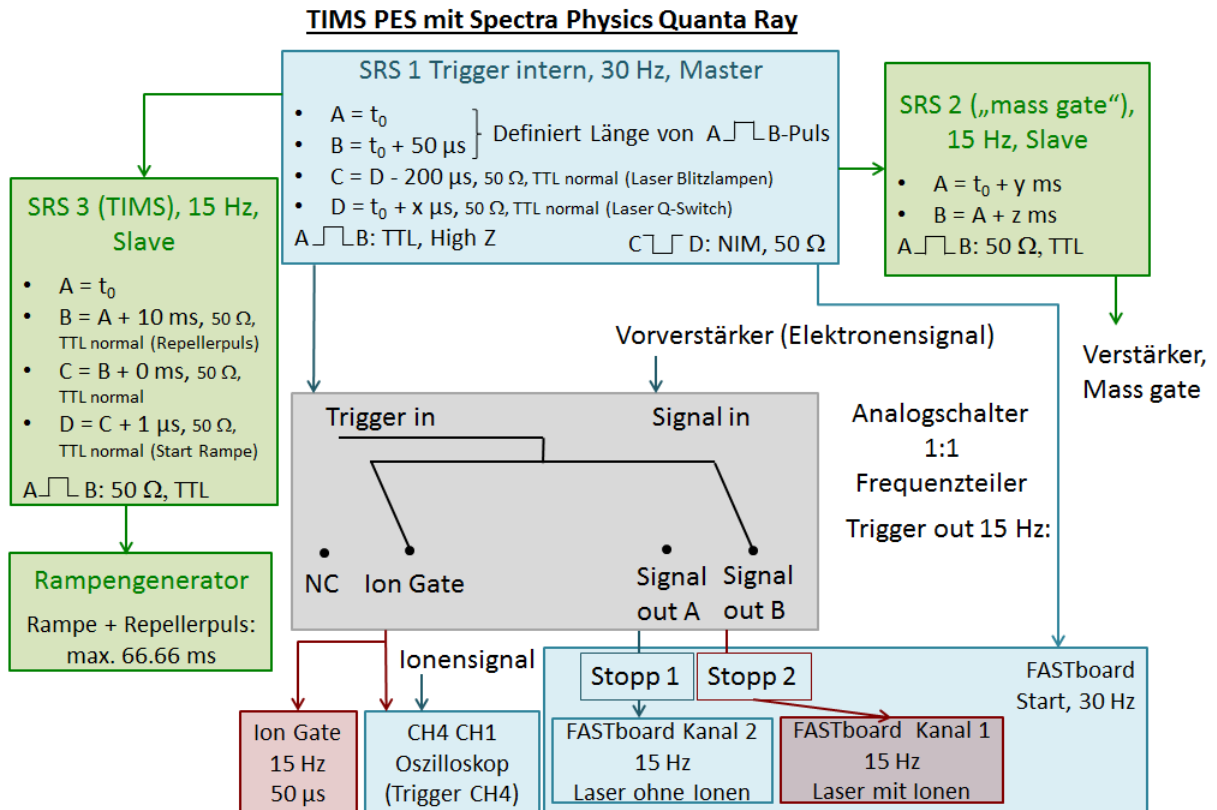


Abbildung 126: Triggerschema TIMS-PES

Skizze TIMS - Anordnung der Widerstände

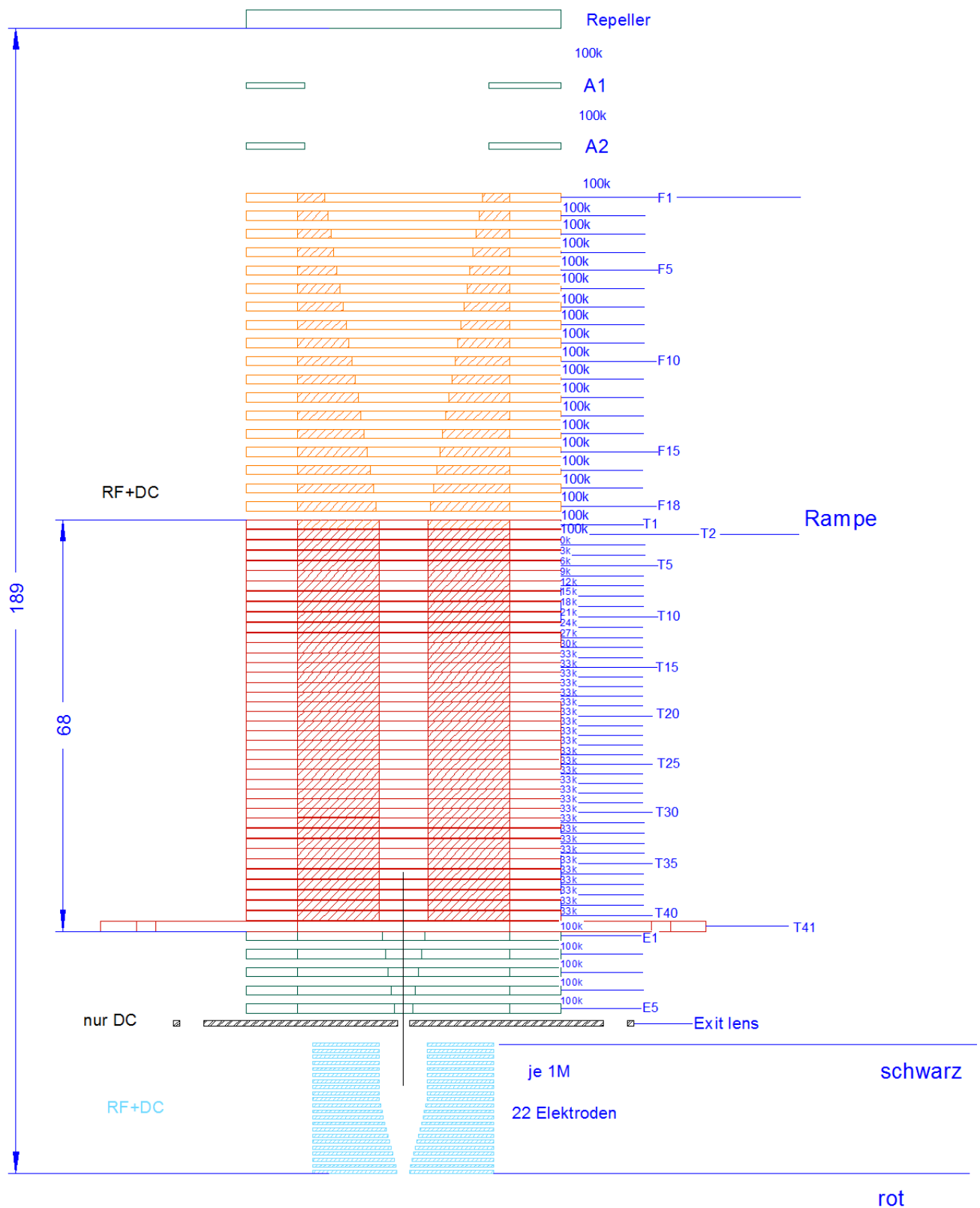


Abbildung 127: Widerstände TIMS Version 2

Abkürzungsverzeichnis

ADE	adiabatische Detachmentenergie
ALA	Aminolevulinsäure
Arg	Arginin
ATD	<i>engl.</i> = <i>Arrival Time Distribution</i> , deutsch= Ankunftszeitverteilung
BBO	β -Bariumborat
BK	Bradykinin
CCS	<i>engl.</i> = <i>Collision Cross Section</i> , deutsch= Stoßquerschnitt
CID	<i>engl.</i> = <i>Collision Induced Dissociation</i> , deutsch= kollisionsinduzierter Zerfall
DC	<i>engl.</i> = <i>Direct Current</i> , deutsch= Gleichspannung
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DZ	Dunkler Zustand
EBE	<i>engl.</i> = <i>Electron Binding Energy</i> , deutsch= Bindungsenergie der Elektronen
EFG	<i>Electric Field Gradient</i>
E_{kin}	Kinetische Energie der Elektronen
FWHM	<i>engl.</i> = <i>Full Width Half Maximum</i> , deutsch= Peakbreite auf halber Höhe
Gly	Glycin
GZ	Grundzustand
HOMO	<i>engl.</i> = <i>Highest Occupied Molecular Orbitals</i> , deutsch= höchste besetzte Molekülorbitale
IC	<i>engl.</i> = <i>Internal Conversion</i> , deutsch= Innere Konversion
IE	Ionisierungsenergie
IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie
ISC	<i>Intersystem Crossing</i>
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i> , deutsch= Linearkombination von Molekülorbitalen
LTQ	<i>engl.</i> = <i>Linear Trap Quadrupol</i> , deutsch= Lineare 2D-Quadrupolionenfalle von Thermo Fisher Scientific
LUMO	<i>engl.</i> = <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i> , deutsch= niedrigste unbesetzte Molekülorbitale
MCP	<i>engl.</i> = <i>Micro-Channel Plate</i> , deutsch= Mikrokanalplatte
MO	Molekülorbital

Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
OPO	optisch parametrischer Oszillator
PDS	Photodissoziationspektroskopie
PE	Photoelektron(en)
PES	Photoelektronenspektroskopie oder Photoelektronenspektrum
Phe	Phenylalanin
ppt _v	<i>engl.</i> = <i>parts per trillion</i> , deutsch= ein Billionstel, v steht für den Bezug auf das Volumen
Pro	Prolin
RCB	repulsive Coulomb-Barriere
RF-V _{pp}	<i>engl.</i> = <i>Radio Frequency</i> , deutsch= Hochfrequenz V _{pp} = Spannung von <i>peak-to-peak</i>
Ser	Serin
SHG	<i>engl.</i> = <i>Second Harmonic Generator</i> , deutsch= Kristall zur Erzeugung der zweiten Harmonischen
TDDFT	<i>engl.</i> = <i>Time-Dependent Density Functional Theorie</i> , deutsch= zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
THG	<i>engl.</i> = <i>Third Harmonic Generator</i> , deutsch= Kristall zur Erzeugung der dritten Harmonischen
TIMS	<i>engl.</i> = <i>Trapped Ion Mobility Spectrometry/Spectrometer</i>
TOF	<i>engl.</i> = <i>Time Of Flight</i> , deutsch= Flugzeit
VDE	vertikale Detachmentenergie

Abbildungsverzeichnis

1	Porphyrin-Grundgerüst	3
2	Absorptionsspektrum von Tetraphenylporphyrin	4
3	Goutermans Vier-Orbital-Modell [39]	5
4	Symmetrieverbotene und -erlaubte Übergänge nach der freien Elektronentheorie (FET; Teilchen auf einem Ring Modell)	6
5	Vis-Spektren der Metalloporphyrine	6
6	Jablonski-Diagramm eines Photosensibilisators	8
7	H- und J-Aggregate	9
8	Prinzip der Ionenmobilität in einer Driftzelle [64]	10
9	Messprinzip TIMS	13
10	Schema Franck-Condon-Prinzip	16
11	Repulsive Coulomb-Barriere	18
12	Elektrostatisches Modell für CuTPPS-Monomere	19
13	Aufbau (T)IMS-MS-PES/PDS-Apparatur	25
14	Eingangstrichter	27
15	Driftzelle	28
16	Endtrichter	29
17	Aufbau TIMS, abgeändert nach [119] und Fotografie einer Leiterplatte, welche als TIMS-Tunnelelektrode verwendet wird	30
18	Schema linearer Quadrupol, gezeichnet nach [120].	33
19	Stabilitätsdiagramm und die Vergrößerung der Stabilitätsregion I, angelehnt an [121]	34
20	Schema der magnetischen Flasche und Aufbau des Flugzeit-Photoelektronenspektrometers	35
21	Konversionsdynode mit Channeltron [64]	36
22	Schema des hier verwendeten CONTINUUM Panther TM OPO-Lasers	38
23	Verlauf der CONTINUUM OPO-Laserleistung für Signal und Idler in Abhängigkeit der Wellenlänge	39
24	Triggerschema Photoelektronenspektroskopie mit OPO	40
25	Schema der C-Trap und Orbitrap	42
26	Prinzip IMS am Beispiel von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	44
27	Schema Berechnung Stoßquerschnitt mit TIMS	45
28	Schema Aufnahme PES $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ bei 266 nm	46

29	Kalibration des PES mit $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ und C_{60}^-	47
30	Zeitlicher Versatz zwischen der Messung der Photoelektronen mit dem CONTINUUM und dem Quanta Ray Lasersystem	48
31	Ankunftszeitverteilung von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ mit und ohne Laserpuls bei 416 nm und Konturplot	49
32	ESI-Orbitrap-Massenspektrum von ZnTPPS	54
33	ESI-Orbitrap-Massenspektrum H_2TPPS	55
34	Ankunftszeitverteilungen von ZnTPPS -basierten Multianionen	57
35	Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ -Konformeren [28]	60
36	Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{ZnTPPS})_2+4\text{Na}]^{4-}$ -Konformeren [28]	62
37	Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$ -Konformeren [28]	63
38	Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{ZnTPPS})_3+8\text{Na}]^{4-}$ -Konformeren [28]	65
39	Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{ZnTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ -Konformeren [28]	66
40	Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{ZnTPPS})_4+10\text{Na}]^{6-}$ -Konformeren [28]	67
41	Ankunftszeitverteilungen von H_2TPPS -basierten Multianionen	68
42	Mit dem semi-empirischen PM7-Verfahren berechnete Strukturen der H_2TPPS -basierten Monomere	70
43	Mit dem PM7- & DFT-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+5\text{H}]^{3-}$ -Konformeren	71
44	Mit dem PM7- & DFT-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+4\text{H}]^{4-}$ -Konformeren	73
45	Mit dem PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ -Konformeren . . .	74
46	Mit dem PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ -Konformeren . . .	75
47	PES von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ bei 213 nm und 266 nm	77
48	$[\text{PdTPPS}]^{4-}$ -Photoelektronen-Flugzeitspektren: a) Unterschiedliches Timing zwischen Ionen- und Laserpuls bei koaxialer Versuchsanordnung und b) bei senkrechter Einstrahlung des Laser (relativ zum Ionenstrahl)	78
49	Konturdiagramme von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$	79
50	Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$ [29]	81
51	Simuliertens PE-Flugzeitspektrum (nur Tunnelelektronen) und abgewandeltes Jablonski-Diagramm $[\text{PdTPPS}]^{4-}$	83
52	Photoelektronenspektren des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$	84
53	Konturplot $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$	86
54	Photoelektronen (PE)-Flugzeitspektren von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 423 nm	86
55	Laserleistungsabhängigkeiten $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 423 nm (~ 2.9 eV)	87
56	Photoelektronen-Flugzeitspektrum von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 556 nm	88

57	Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 556 nm	89
58	Energieniveau-Diagramme von MgTPP , ZnTPP , ZnTTP , CdTPP , H_2TPP und H_2TTP aus quantenchemischen Rechnungen und Experimenten in Lösung [38, 154, 155]	91
59	PES im Bereich der Q-Bande des $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ mit koaxialer Bestrahlung und Vergleich mit senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q-Bande	93
60	Abgewandeltes Jablonski Diagramm von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$	94
61	Photoelektronenspektren von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$	95
62	Konturplot von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ im Bereich der Soret-Bande und einzelnes PES bei 415 nm .	97
63	PE-Flugzeitspektren und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ bei 425 nm und 550 nm	98
64	PES im Bereich der Q-Bande des $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ mit koaxialer Bestrahlung und Spektren nach senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q- Bande	100
65	Abgewandeltes Jablonski-Diagramm für $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$	103
66	Photoelektronenspektren von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	104
67	Konturplot von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ im Bereich der Soret-Bande	105
68	PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 425 nm . .	106
69	PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 550 nm (~ 2.3 eV)	108
70	PES von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ im Bereich der Q-Bande mit koaxialer Bestrahlung und Spektren nach senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q-Bande	109
71	Abgewandeltes Jablonski-Diagramm von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	110
72	PES von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 213 nm und 266 nm	111
73	Konturplot im Bereich der Soret-Bande und PES bei 415 nm von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	112
74	PE-Flugzeitspektren und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 425 nm (~ 2.9 eV)	113
75	PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 530 nm (~ 2.3 eV)	114
76	PES im Bereich der Q-Bande von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ mit koaxialer Bestrahlung und Vergleich mit senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q-Bande	116
77	Abgewandeltes Jablonski-Diagramm $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	116
78	PES von $[\text{PdTPPS}+\text{Ag}]^{3-}$	118
79	Elektrostatisches Modell für $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	119
80	Photoelektronenspektren von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	120
81	Konturplot und PES im Bereich der Soret-Bande von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	121
82	PES im Bereich der Q-Bande mit koaxialer Bestrahlung und Spektren nach senkrechter Bestrahlung in Soret- und Q-Bande von $[(\text{ZnTPPS})_2+3\text{Na}]^{5-}$	123
83	Photoelektronenspektren von $[(\text{ZnTPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$	124
84	Photoelektronenspektrum von $[(\text{ZnTPPS})_3+7\text{Na}]^{5-}$ bei 266 nm	125

85	Energieniveau-Diagramme von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$, $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$, $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$, $[\text{ZnTPPS}+\text{H}]^{3-}$ und $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	126
86	Strukturen ausgewählter Kalibranten im ESI Tuning Mix	131
87	Massenspektrum ESI Tuning Mix Anionen	132
88	Abhängigkeit der TIMS-Auflösung von der Scanrate bei dem Tuning Mix-Ion Hexakis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> - octafluoropentoxy)phosphazen	133
89	Druckabhängigkeit der TIMS-Auflösung bei dem Tuning Mix-Ion mit <i>m/z</i> 922	134
90	TIMS-Messung des ESI Tuning Mix Ions Hexakis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -octafluoropentoxy)phosphazen mit <i>m/z</i> 1634	134
91	TIMS CCS_{N_2} Kalibration mit ESI Tuning Mix Anionen	135
92	TIMS CCS_{N_2} Kalibration mit Agilent ESI Tuning Mix Kationen	136
93	Kalibration des Eigenbau-TIMS mit $[\text{Cs}_{n+1}\text{I}_n]^+$ - und $[\text{Cs}_n\text{I}_{n+1}]^-$ -Clustern	138
94	TIMS-Messungen von Bradykinin-Kationen	140
95	Mobilogramme von $[\text{CuTPPS}]^{4-}$ und $[\text{CuTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	141
96	<i>Proof-of-Principle</i> Messung des Lochbrennens bei $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ nach TIMS-Trennung und kollinearer Bestrahlung bei 355 nm	143
97	Zeitliche Steuerung TIMS-PES	144
98	PES an $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ und $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_4+\text{H}]^{3-}$ bei 266 nm	145
99	Aufbau TIMS Version 2	146
100	Fotografie der 2. TIMS-Version	146
101	TIMS-Version 2: ESI Tuning Mix <i>m/z</i> 1634	147
102	Vergrößerte Ansicht der TIMS-Tunnel Leiterplatten	147
103	Triggerschema Photoelektronenspektroskopie mit Quanta Ray	155
104	Laserleistungsabhängigkeit- Auswertung mit alternativer Taylorreihenentwicklung	156
105	ESI-Orbitrap Massenspektrum CuTPPS	157
106	ESI-Orbitrap Massenspektrum PdTPPS	158
107	Simulationen von ZnTPPS $\frac{m}{z}$ 520, 701 und 1063	159
108	ESI-Orbitrap Massenspektrum der ESI Tuning Mix Kationen	160
109	Massenspektrum 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-1,3,5-triazin	160
110	Massenspektrum $[\text{Cs}_{n+1}\text{I}_n]^+$ -Cluster	161
111	Massenspektrum $[\text{Cs}_n\text{I}_{n+1}]^-$ -Cluster	161
112	Ankunftszeitverteilungen der CuTPPS-basierten Multianionen	162
113	Ankunftszeitverteilungen der PdTPPS-basierten Multianionen	163
114	Mit dem PM7- & DFT-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+5\text{H}]^{3-}$ -Konformeren	164
115	Mit dem PM7- & DFT-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_2+4\text{H}]^{4-}$ -Konformeren	165
116	Mit dem PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+8\text{H}]^{4-}$ -Konformeren . . .	166
117	Mit dem PM7-Verfahren berechnete Strukturen von $[(\text{H}_2\text{TPPS})_3+7\text{H}]^{5-}$ -Konformeren . . .	167
118	Photodissoziationsspektrum von $[\text{PdTPPS}]^{4-}$	168
119	Photodissoziationsspektrum von $[\text{PdTPPS}+\text{Na}]^{3-}$	168

120	Photodissoziationsspektren der ZnTPPS-basierten Multianionen	169
121	PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}]^{4-}$ bei 355 nm	170
122	PE-Flugzeitspektrum und Laserleistungsabhängigkeiten von $[\text{ZnTPPS}+\text{Na}]^{3-}$ bei 355 nm . .	171
123	PE-Flugzeitspektren der $[\text{M}^{II}\text{TPPS}]^{4-}$ mit $\text{M}^{II} = \text{Cu}, \text{Zn} \& \text{Pd}$	174
124	Mobilogramm von $[\text{CuTPPS}]^{4-}$, gemessen am timsTOF^{TM}	175
125	Mobilogramme von $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_3]^{4-}$ und $[\text{CuPc}(\text{SO}_3)_3+\text{H}]^{3-}$	175
126	Triggerschema TIMS-PES	176
127	Widerstände TIMS Version 2	177

Tabellenverzeichnis

1	Experimentelle Stoßquerschnitte Ω der M^{II} TPPS-Monomere und -Oligomere mit M= Zn, Pd, und Cu [28]	58
2	Verwendete Atomradien r_0 in Å in den Lennard-Jones Parametern	59
3	Experimentelle Stoßquerschnitte Ω der gemischten M^{II} TPPS-Dimere	64
4	Experimentelle Stoßquerschnitt Ω der H_2 TPPS-Monomere und -Oligomere	69
5	Übersicht der Ergebnisse aus der Photoelektronenspektroskopie	127
6	Überblick der Triazin- und Phosphazenenkalibranten (ESI-L Low Concentration Tuning Mix) .	130
7	Stoßquerschnitte der CsI-Cluster	137
8	Atomare Abstände in $[(ZnTPPS)_2+3Na]^{5-}$	172
9	Atomare Abstände in $[(ZnTPPS)_2+5Na]^{3-}$	173

Literaturverzeichnis

- [1] N. Nelson, A. Ben-Shem, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2004**, *5*, 182-183.
- [2] M. O. Senge, A. A. Ryan, K. A. Letchford, S. A. MacGowan, T. Mielke, *Symmetrie* **2014**, *6*, 781-843.
- [3] W. Ternes, *Biochemie der Elemente*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**.
- [4] H. Kolarova, R. Bajgar, K. Tomankova, P. Nevrelva, J. Mosinger, *Toxicol. in Vitro* **2007**, *21*, 1287-1291.
- [5] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 1281-1291.
- [6] A. Harriman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1980**, *76*, 1978-1985.
- [7] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138-163.
- [8] L. Edwards, D. H. Dolphin, M. Gouterman, A. D. Adler, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, *38*, 16-32.
- [9] G. D. Dorough, J. R. Miller, F. M. Huennekens, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4315-4320.
- [10] M. Moet-Ner, A. D. Adler, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5107-5111.
- [11] R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. C. Venturo, L. deC. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4155-4517.
- [12] I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadze, R. Guilard, C. Stern, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1659-1713.
- [13] N. Micali, F. Mallamace, A. Romeo, R. Purrello, L. M. Scolaro, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5897-5904.
- [14] J. V. Hollingsworth, A. J. Richard, M. G. H. Vicente, P. S. Russo, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 60-72.
- [15] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4128-4139.
- [16] G. Pescitelli, L. Di Bari, N. Berova, *J. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5211-5233.
- [17] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, *50*, 51.

- [18] E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009-1010.
- [19] F. Würthner, T. E. Kaiser, C. R. Saha-Möller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3376-3410.
- [20] L. Ferrand, S. Soorkia, G. Grégoire, M. Broquier, B. Soep, N. Shafizadeh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 25693-25699.
- [21] A. de la Lande, M.-H. Ha-Thi, S. Chen, B. Soep, N. Shafizadeh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 16700-16708.
- [22] U. Schwarz, M. Vonderach, M. K. Armbruster, K. Fink, M. M. Kappes, P. Weis, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 369-379.
- [23] T. Archipov, J. K. Kirkland, K. D. Vogiatzis, A. Steiner, G. Niedner-Schatteburg, P. Weis, K. Fink, O. Hampe, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 4357-4365.
- [24] S. Dillinger, J. Lang, G. Niedner-Schatteburg, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 7191-7196.
- [25] T. Karpuschkin, M. M. Kappe, O. Hampe, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10565-10568.
- [26] U. Schwarz, M. Vonderach, M. Kappes, R. Kelting, K. Brendle, R. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *339-340*, 24-33.
- [27] J. Seo, J. Jang, S. Warnke, S. Gewinner, W. Schöllkopf, G. von Helden, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16315-16321.
- [28] K. Brendle, U. Schwarz, P. Jäger, P. Weis, M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 8716-8724.
- [29] P. Jäger, K. Brendle, U. Schwarz, M. Himmelsbach, M. K. Armbruster, K. Fink, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1167-1172.
- [30] J. A. Silveira, M. E. Ridgeway, M. A. Park, *Anal Chem.* **2014**, *86*, 5624-5627.
- [31] J. A. Silveira, W. Danielson, M. E. Ridgeway, M. A. Park, *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2016**, *19*, 87-94.
- [32] M. A. Park, APPARATUS AND METHOD FOR PARALLEL FLOW ION MOBILITY SPECTROMETRY COMBINED WITH MASS SPECTROMETRY, **2012**, US Patent No.: US 8,288,717 B2
- [33] G. Habermehl, P. E. Hammann, H. C. Krebs, W. Ternes, *Naturstoffchemie - Eine Einführung*, 3. Auflage, Springer-Verlag Heidelberg, **2008**.
- [34] G. R. Geier III, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, *0*, 712-718.
- [35] R. Bonnett, *Chemical Social Reviews* **1995**, *24*, 19-33.

- [36] K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press London, **1992**.
- [37] J. R. Platt, A. Hollander (Ed.), *Radiation Biology Vol. III*, McGraw-Hill New York, **1956**.
- [38] O. Schalk, H. Brands, T. S. Balaban, A.-N. Unterreiner, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1719-1729.
- [39] H. L. Anderson, *Chem. Commun.* **1999**, 2323-2330.
- [40] W. T. Simpson, *J. Phys. Chem.* **1949**, *17*, 1218-1221.
- [41] H. C. Longuet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 1174-1181.
- [42] M. J. S. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc.* **1954**, *67A*, 795-804.
- [43] W. Moffitt, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1820-1829.
- [44] R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 767-776.
- [45] N. S. Ham, K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 1-13.
- [46] L. R. Milgrom, *The colours of life: An Introduction to the Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*, Oxford University Press New York, **1997**.
- [47] A. Lukaszewicz, J. Karolczak, D. Kowalska, A. Maciejewski, M. Ziolek, R. P. Steer, *Chem. Phys.* **2007**, *331*, 359-372.
- [48] U. Ermler, G. Fritzsche, S. K. Buchanan, H. Michel, *Structure.* **1994**, *2*, 926-935.
- [49] B. F. Milne, C. Kjær, J. Houmøller, M. H. Stockett, Y. Toker, A. Rubio, S.B. Nielsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6248-6251.
- [50] R. van Grondelle, J. P. Dekker, T. Gillbro, V. Sundstrom *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **1994**, *1187*, 1-65.
- [51] P. Wolf, *Dtsch Ärztebl* **1999**, *96*, A-1493-1498.
- [52] T. Warloe, Q. Peng, H. Heyerdahl, J. Moan, H. B. Steen, K.-E. Giercksky *SPIE* **1994**, *2371*, 226-235.
- [53] W. Bäumlner, C. Abels, R.-M. Szeimies *Med. Laser Appl.* **2003**, *18*, 47-56.
- [54] P. Gao, Z. Chi, Z. Zhao-Karger, J. E. Mueller, C. Jung, S. Klyatskaya, T. Diemant, O. Fuhr, T. Jacob, R. J. Behm, M. Ruben, M. Fichtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10341-10346.
- [55] N. Baroni, A. Turshatov, M. Oldenburg, D. Busko, M. Adams, R. Haldar, A. Welle, E. Redel, C. Wöll, B. S. Richards, I. A. Howard, *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1888-1894.

- [56] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. NazeeruddinMd, M. Grätzel, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242-247.
- [57] M. Kasha, *Rev. Mod. Phys.* 1959, *31*, 162-169.
- [58] M. Kasha, R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure. Appl. Chem.* 1965, *11*, 371-392.
- [59] D. R. Hernandez, J. D. DeBord, M. E. Ridgeway, D. A. Kaplan, M.A. Park, F. Fernandez-Lima, *Analyst* **2014**, *139*, 1913-1921.
- [60] A. T. Kirk, S. Zimmermann, *Chem. Unserer Zeit* **2016**, *50*, 310-315.
- [61] P. Dwivedi, P. Wu, S. J. Klopsch, G. J. Puzon, L. Xun, H. H. Hill, *Metabolomics* **2008**, *4*, 63-80.
- [62] G. A. Eiceman, E. V. Krylov, N. S. Krylova, E. G. Nazarov, R. A. Miller, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 4937-4944.
- [63] A. T. Kirk, M. Allers, P. Cochems, J. Langejuergen, S. Zimmermann, *Analyst* **2013**, *138*, 5200-5207.
- [64] K. Brendle, „Spektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung von Metallporphyrinen und deren Oligomere“, *Diplomarbeit*, **2014**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [65] G. A. Eiceman, Z. Karpas, H. H. Hill, *Ion Mobility Spectrometry*, 3. Auflage, CRC Press Boca Raton, **2014**.
- [66] E. A. Mason, E. W. McDaniel, *Transport properties of ions in gases*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [67] H. H. Hill, W. F. Siems, R. H. St. Louis, D. G. McMinn, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 1201A-1209A.
- [68] M. Vonderach, „Konformerenaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an mehrfach geladenen Biomolekülanionen“, *Dissertation*, **2012**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [69] H. E. Revercomb, E. A. Mason, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 970-983.
- [70] P. Dugourd, R. R. Hudgins, D. E. Clemmer, M. F. Jarrold, *Rev. Sci. Instrument* **1997**, *68*, 11221129.
- [71] K. Michelmann, J. A. Silveira, M. E. Ridgeway, M.A. Park, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2015**, *26*, 14-24.
- [72] J. Hauns, „Bestimmung von Stossquerschnitten mittels der neuartigen Trapped Ion Mobility Spectrometry (TIMS)“, *Masterarbeit*, **2017**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [73] C. Bleiholder, *Int. J. Mass Spectrom.* **2016**, *399-400*, 1-9.

- [74] H. Hertz, *Ann. Phys.* **1887**, *267*, 983-1000.
- [75] W. Hallwachs, *Ann. Phys.* **1888**, *269*, 301-312.
- [76] P. Lenard, *Ann. Phys.* **1900**, *307*, 359-375.
- [77] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132-148.
- [78] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104-113.
- [79] K. Matheis, „Photoelektronenspektroskopie an mehrfach geladenen Anionen in der Gasphase“, *Dissertation*, **2010**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [80] J. M. Hollas, *Moderne Methoden in der Spektroskopie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, **1995**.
- [81] S. Hüfner, *Photoelectronspectroscopy - Principles and applications*, 3. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, **2003**.
- [82] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, 2. Auflage, Oxford University Press, Oxford, **2005**.
- [83] U. Schwarz, „Isomeren aufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie und Photodissoziations-Spektroskopie an Metalloporphyrin-Ionen“, *Dissertation*, **2016**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [84] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 105-126.
- [85] J. Simons, P. Skurski, R. Barrios, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11893-11899.
- [86] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Nature* **1999**, *400*, 245-248.
- [87] X.-B. Wang, K. Ferris, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 25-33.
- [88] S. C. Khandelwal, J. L. Roebber, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *2*, 355-359.
- [89] A. N. Glöß, „Photodissoziationsspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Ionen in der Gasphase“, *Dissertation*, **2007**, Universität Karlsruhe (TH).
- [90] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle - Eine Einführung*, 5. Auflage, Springer Spektrum Wiesbaden, **2015**.
- [91] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Ltd Chichester, **2007**.
- [92] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [93] W. Kohn, L. J. Sham *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.

- [94] J. J. P. Stewart, *MOPAC 2012*; Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, **2012**; <http://OpenMOPAC.net>
- [95] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model* **2013**, *19*, 1-32.
- [96] G. von Helden, M.-T. Hsu, N. Gotts, M. T. Bowers, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8182-8192.
- [97] P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *1-3*, 1-13.
- [98] G. von Helden, T. Wytttenbach, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *146/147*, 349-364.
- [99] S. A. Ewing, M. T. Donor, J. W. Wilson, J. S. Prell, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2017**, *28*, 587-596.
- [100] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16082-16086.
- [101] R. Fromherz, G. Ganteför, A. A. Shvartsburg, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 083001-1-083001-4.
- [102] M. Vonderach, O.T. Ehrler, P. Weis, M. M. Kappes, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1108-1115.
- [103] P. Lott, „Gasphasen-Photodissoziationsspektroskopie an Metallporphyrinen“, *Bachelorarbeit*, **2014**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [104] M. Vonderach, O. T. Ehrler, K. Matheis, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7830-7841.
- [105] M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451-4459.
- [106] J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3871-3894.
- [107] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240-2249.
- [108] Lord Rayleigh, F.R.S, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1882**, *14*, 184-186.
- [109] B. A. Thompson, J. V. Iribarne, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4451-4463.
- [110] M. Wilm, M. Mann, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1-8.
- [111] M. Wilm, M. Mann, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *136*, 167-180.
- [112] P. Jäger, „Spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen an isolierten Metalloporphyrin-Multianionen“, *Dissertation*, **2017**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [113] T. Kim, K. Tang, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4162-4170.

- [114] J. A. Silveira, K. Michelmann, M. E. Ridgeway, M.A. Park, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2016**, *27*, 585-595.
- [115] M. E. Ridgeway, J. A. Silveira, J. E. Meier, M. A. Park, *Analyst* **2015**, *140*, 6964-6972.
- [116] F. Fernandez-Lima, D. A. Kaplan, J. Suetering, M.A. Park, *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2011**, *14*, 93-98.
- [117] P. Benigni, C. J. Thompson, M. E. Ridgeway, M. A. Park, F. Fernandez-Lima, *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 4321-4325.
- [118] Homepage BRUKER: <https://www.bruker.com/products/mass-spectrometry-and-separations/lc-ms/o-tof/timstof/overview.html>, Abruf: 12.03.2019
- [119] P. Weis, Persönliche Korrespondenz, **2015-2019**.
- [120] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**.
- [121] W. Paul, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 780-789.
- [122] P. H. Dawson, *Mass Spectrom. Rev.* **1986**, *5*, 1-37.
- [123] P. Kruit, F. H. Read, *J. Phys. E* **1983**, *16*, 313-324.
- [124] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft, R. E. Smalley, *Rev. Sci. Instrum.* **1987**, *58*, 2131-2137.
- [125] K. L. Busch, *Spectroscopy* **2000**, *15*, 28-33.
- [126] G. A. Reider, *Photonik - Eine Einführung in die Grundlagen*, 3. Auflage Springer-Verlag Wien, **2012**.
- [127] G. I. Stegeman, R. A. Stegeman, *Nonlinear Optics: Phenomena, Materials, and Devices*, Ausgabe 1, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2012**.
- [128] CONTINUUM, Panther OPO Operation and Maintenance Manual, **2000**.
- [129] R. A. Zubarev, A. Makarov, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 5288-5296.
- [130] A. Makarov, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1156-1162.
- [131] A. Makarov, E. Denisov, O. Lange, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 1391-1396.
- [132] M. Vonderach, „Ionenmobilitätsmessungen an Clusterionen“, *Diplomarbeit*, **2008**, Universität Karlsruhe (TH).
- [133] T. Wytttenbach, G. von Helden, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8355-8364.

- [134] F. Schinle, C. R. Jacob, A. B. Wolk, J.-F. Greisch, M. Vonderach, P. Weis, O. Hampe, M. A. Johnson, M. M. Kappes *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 8453-8463.
- [135] O. T. Ehrler, „Photoelektronen-Spektroskopische Untersuchungen an multianionischen Systemen in der Gasphase“, *Diplomarbeit*, **2002**, Universität Karlsruhe (TH).
- [136] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 4497-4509.
- [137] O. T. Ehrler, J. P. Yang, C. Hättig, A.-N. Unterreiner, H. Hippler, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2006**, *15*, 074312-1 -074312-5.
- [138] J. F. Todd *Pure & Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1541-1566.
- [139] J. Ribó, J. Crusats, J.-A. Farrera, M. L. Valero *J. Chem. Soc. Commun.* **1994**, *0*, 681-682.
- [140] A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 86-91.
- [141] E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2342-2347.
- [142] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 710-714.
- [143] P. Jäger, K. Brendle, E. Schneider, S. Kohaut, M. K. Armbruster, K. Fink, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 2974-2982.
- [144] E. Schneider, K. Brendle, P. Jäger, P. Weis, M. M. Kappes, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, *29*, 1431-1441.
- [145] W. R. Scheidt, M. E. Kastner, K. Hatano, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 706-710.
- [146] D. Kim, D. Holten, M. Gouterman, J. W. Buchler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4015-4017.
- [147] A. Veenstra, „Winkel- und zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Multianionen“, *Masterarbeit*, **2017**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [148] M.-O. Winghart, J.-P. Yang, M. Vonderach, A.-N. Unterreiner, D.-L. Huang, L.-S. Wang, S. Kruppa, C. Riehn, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 054305-1-054305-9.
- [149] K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5163-5269.
- [150] S. Grimmel, „Gasphasen-Photoelektronenspektroskopie an ZnTPPS-Multianionen“, *Bachelorarbeit*, **2016**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [151] L. Pekkarinen, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2407-2411.
- [152] B. Abraham, J. Nieto-Pescador, L. Gundlach, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3151-3156.
- [153] D. B. Moravec, B. M. Lovaasen, M. D. Hopkins, *J. Photochem. Photobiol.* **2013**, *254*, 20-24.

- [154] Y. Liang, M. Bradler, M. Klinger, O. Schalk, M. C. Balaban, T. S. Balaban, E. Riedle, A.-N. Unterreiner, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1244-1251.
- [155] Y. Liang, „Ultrafast Dynamics of Metalloporphyrins, DNA and Iron-Lanthanide Clusters in the Liquid Phase“, *Dissertation*, **2013**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [156] H.-Z. Yu, J. S. Baskin, A. H. Zeweil, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9845-9854.
- [157] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
- [158] P. J. Gonçalves, D. S. Corrêa, P. L. Franzen, L. De Boni, L. M. Almeida, C. R. Mendonça, I. E. Borissevitch, S. C. Zílio, *Spectrochim. Acta A* **2013**, *112*, 309-317.
- [159] O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 1779-1787.
- [160] M. Andersson, J. Davidsson, L. Hammarström, J. Korppi-Tommola, T. Peltola, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3258-3262.
- [161] U. Tripathy, D. Kowalska, X. Liu, S. Velate, R. P. Steer, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5824-5833.
- [162] G. G. Gurzadyan, T.-H. Tran-Thi, T. Gustavsson, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 385-388.
- [163] J. Rodriguez, C. Kirmaier, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6500-6506.
- [164] A. Kumari, S. Gupta, *J. Biophotonics* **2019**, *12*, e201800086 1-7.
- [165] G. Brancato, G. Signore, P. Neyroz, D. Polli, G. Cerullo, G. Abbandonato, L. Nucara, V. Barone, F. Beltram, R. Bizzarri, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6144-6154.
- [166] A. P. Demchenko, V. I. Tomin, P.-T. Chou, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13353-13381.
- [167] X. Liu, E. K. L. Yeow, S. Velate, R. P. Steer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1298-1309.
- [168] E. G. Azenha, A. C. Serra, M. Pineiro, M. M. Pereira, J. Seixas de Melo, L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, A. M. d'A. Rocha Gonsalves, *Chem. Phys.* **2002**, *280*, 177-190.
- [169] A. Veenstra, Persönliche Korrespondenz, **2019**.
- [170] E. Waldt, „Lumineszenzspektroskopie von Lanthanoidkomplexen und Farbstoffmolekülen in einer Ionenfalle“, *Dissertation*, **2017**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [171] M.-O. Winghart, „Femtosekunden-Photoelektronenspektroskopie an isolierten Multianionen“, *Dissertation*, **2016**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [172] C. Kuhn, „Massenspektrometrie und Photoelektronenspektroskopie an Porphyrinionen“, *Bachelorarbeit*, **2018**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).

- [173] M. Reuter, „Photoelektronenspektroskopie an Porphyrinanionen“, *Bachelorarbeit*, **2019**, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [174] S. Tobita, Y. Kaizu, H. Kobayashi, I. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **1984**, *81*, 2962-2969.
- [175] K. Y. Yeon, D. Jeong, S. K. Kim, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5572-5574.
- [176] J. S. Baskin, H.-Z. Yu, A. H. Zeweil, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9837-9844.
- [177] M.-H. Ha-Thi, N. Shafizadeh, L. Poisson, B. Soep, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8111-8118.
- [178] M. Chai, M. N. Young, F. C. Liu, C. Bleiholder, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 9040-9047.
- [179] F. C. Liu, S. R. Kirk, C. Bleiholder, *Analyst* **2016**, *141*, 3722-3730.
- [180] P. Benigni, C. Bravo, J. M. E. Quirke, J. D. DeBord, A. M. Mebel and F. Fernandez-Lima, *Energy Fuels* **2016**, *30*, 10341-10347.
- [181] J. A. Silveira, M. E. Ridgeway, F. H. Laukien, M. Mann, M.A. Park, *Int. J. Mass Spectrom.* **2017**, *413*, 168-175.
- [182] S. Stow, T. J. Causon, X. Zheng, R. T. Kurulugama, T. Mairinger, J. C. May, E. E. Rennie, E. S. Baker, R. D. Smith, J. A. McLean, S. Hann, J. C. Fjeldsted, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 9048-9055.
- [183] N. A. Pierson, L. Chen, D. H. Russell, D. E. Clemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3186-3192.
- [184] M. F. Bush, Z. Hall, K. Giles, J. Hoyes, C. V. Robinson, B. T. Ruotolo, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 9557-9565.
- [185] Römpp Enzyklopädie Online, Artikel „Bradykinin“, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-02-02424>, Abruf: 23.11.2018
- [186] N. A. Pierson, L. Chen, S. J. Valentine, D. H. Russell, D. E. Clemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1659-1713.
- [187] J.-F. Greisch, Persönliche Korrespondenz, **2017**.
- [188] K. Arnold, T. S. Balaban, M. N. Blom, O. T. Ehrler, S. Gilb, O. Hampe, J. E. van Lier, J. M. Weber, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 794-803.
- [189] A. P. Cismesia, L. F. Tesler, M. R. Bell, L. S. Bailey, N. C. Polfer, *J. Mass. Spectrom.* **2017**, *52*, 720-727.
- [190] D. J. Goebbert, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K. R. Asmis, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5874-5880.

- [191] J. Jašík, J. Roithová, *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *377*, 109-115.
- [192] D. L. Akins, H.-R. Zhu, C. Guo, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5420-5425.
- [193] N. C. Maiti, M. Ravikanth, S. Mazumdar, N. Perianamy, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17192-17197.

Betreute Abschluss- und Studienarbeiten

Während dieser Dissertation wurden an der IMS-PES/PDS-Apparatur eine Vertieferarbeit und mehrere Abschlussarbeiten angefertigt. Die hierbei gemeinsam erarbeiteten Ergebnisse werden teilweise in diese Arbeit eingebunden.

- Stefanie Grimmel (BA): „Gasphasen-Photoelektronenspektroskopie an ZnTPPS-Multianionen“
- Carola Kuhn (BA): „Massenspektrometrie und Photoelektronenspektroskopie an Porphyrinonen“
- Fabian Mack (VT): „Photoelektronenspektroskopie an Metallporphyrinonen“
- Jakob Hauns (MA): „Bestimmung von Stoßquerschnitten mittels der neuartigen Trapped Ion Mobility Spectrometry (TIMS)“

Publikationsliste

1. U. Schwarz, M. Vonderach, M. Kappes, R. Kelting, K. Brendle, P. Weis, "Structural characterization of metalloporphyrin-oligomer multianions by mass spectrometry and ion mobility spectrometry - Observation of metastable species" *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, 339-340, 24-33.
2. P. Jäger, K. Brendle, U. Schwarz, M. Himmelsbach, M. K. Armbruster, K. Fink, P. Weis, M. M. Kappes, "Q and Soret Band Photoexcitation of Isolated Palladium Porphyrin Tetraanions Leads to Delayed Emission of Nonthermal Electrons over Microsecond Time Scales" *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 1167-1172.
3. K. Brendle, U. Schwarz, P. Jäger, P. Weis, M. Kappes, "Structures of Metalloporphyrin-Oligomer Multianions: Cofacial versus Coplanar Motifs as resolved by Ion Mobility Spectrometry" *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120 (43), 8716-8724.
4. K. Brendle, M. Kordel, E. Schneider, D. Wagner, S. Bräse, P. Weis, M. M. Kappes, "Collision Induced Dissociation of Benzylpyridinium-Substituted Porphyrins: Towards a Thermometer Scale for Multiply Charged Ions?" *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, 29, 382-392.
5. E. Schneider, P. Jäger, K. Brendle, P. Weis, M. M. Kappes, "Ion mobility measurements of multianionic metalloporphyrin dimers: structural changes induced by counteranion exchange" *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, 29, 1431-1441.
6. P. Jäger, K. Brendle, E. Schneider, S. Kohaut, M. K. Armbruster, K. Fink, P. Weis, M. M. Kappes, "Photodissociation of Free Metalloporphyrin Dimer Multianions" *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 2974-2982.
7. J.-F. Greisch, P. Weis, K. Brendle, M. M. Kappes, J. R. N. Haler, J. Far, E. De Pauw, C. Albers, S. Bay, T. Wurm, M. Rudolph, J. Schulmeister, A. S. K. Hashmi, "Detection of Intermediates in Dual Gold Catalysis Using High-Resolution Ion Mobility Mass Spectrometry" *Organometallics* **2018**, 37, 1493-1500.

Danksagungen

An dieser Stelle möchte ich allen, die mich während dem Studium und bei der Promotion unterstützt und begleitet haben, meinen herzlichen Dank ausdrücken:

- *Prof. Dr. Manfred Kappes* danke ich für die interessante Aufgabenstellung, die Diskussionen, die neuen Ideen und die Unterstützung bei dieser Arbeit.
- *PD Dr. Patrick Weis* für die Unterstützung bei apparativen Problemen, die Geduld beim Beantworten meiner Fragen und die theoretischen Rechnungen. Vielen herzlichen Dank!
- Dankeschön an *Dr. Ulrike Schwarz* für die Einarbeitung in die Apparatur und deren gute Dokumentation.
- Ein großes Dankeschön geht an *Holger Halberstadt* und *Klaus Stree*, für ihre schnelle Hilfe bei elektronischen Defekten, den Aufbau neuer Elektronik und dem Schreiben der Steuerungsprogramme. Vielen Dank an *Sebastian Kleinhans* für den IT-Support. Ein großes Dankeschön geht ebenfalls an das Team der feinmechanischen Werksatt.
- An *Eva Wachter* ein herzliches Dankeschön für die Organisation der Verwaltungsarbeit und die Unterstützung durch all die Dinge, die im Hintergrund zu unserer Entlastung erledigt werden.
- *Dr. Markus Armbruster*, *Dr. Stephan Kohaut* und *PD Dr. Karin Fink* für die DFT-Rechnungen.
- Mein großer Dank gilt *Miriam Himmelsbach*, *Stefanie Grimmel*, *Fabian Mack*, *Carola Kuhn* und *Jakob Hauns*, die im Rahmen von Abschlussarbeiten, Vertieferarbeiten und als wissenschaftliche Hilfskräfte zu den Ergebnissen unterstützend beigetragen haben.
- Danke an meine (ehemaligen) Kollegen, ganz besonders *Dennis* und *Bastian* für die interessanten Diskussionen, für die Zusammenarbeiten und die schöne Arbeitsatmosphäre.
- *Achim Binder*, für die Gewissheit, dass es noch so viel mehr gibt, das die Naturwissenschaften noch nicht erklären können - und jede dankbare Erinnerung.
- Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden. Ohne euch, eure unermüdliche Unterstützung auf allen Ebenen, euren Rückhalt und Zuspruch hätte ich meine Träume und Ziele nicht verwirklichen können. Herzliches Dankeschön an *Anna*, *Timo* und *Isabelle* für das Korrekturlesen dieser Arbeit.