

Photolumineszenzspektroskopie und photokinetische Untersuchungen an organischen und metallorganischen Kationen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Eike Henrik Hollesen

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

2.Referent: Prof. Dr. Andreas N. Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2023

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	iii
Abbildungsverzeichnis.....	v
Danksagung.....	vii
1. Einleitung.....	1
2.1 Photolumineszenz.....	3
2.1.1 Emission von Lanthanoiden.....	8
2.1.2 Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer.....	10
2.2 Lebenszeit angeregter Zustände.....	11
2.3 Experimentelle Grundlagen.....	12
2.3.1 Massenspektrometrie.....	13
2.4 Messungsablauf.....	21
2.4.1 Lebenszeitmessung.....	23
3. Experimentelle Weiterentwicklung.....	27
3.1. Restgasanalysator.....	27
3.1.1 Aufbau.....	27
3.1.2 Ergebnis.....	29
3.2 Neue Quadrupol-Ionenfalle.....	30
3.2.1 Motivation.....	30
3.2.2 Aufbau.....	30
3.2.3 Ergebnis.....	32
3.2.4 Zusammenfassung & Ausblick.....	35
4. Lumineszenzmessung an 9-Mesityl-10-methylacridin Kationen.....	37
4.1 Einleitung.....	37
4.2 Ergebnisse.....	38
4.2.1 Messungen in Lösung.....	38
4.2.2 Messungen in Gasphase.....	40
4.3 Diskussion & Zusammenfassung.....	43

5.	Einfluss deuterierter Liganden auf die Photolumineszenz von [TbBTFA]-Komplexen	47
5.1	Einleitung	47
5.2	Ergebnisse	48
5.3	Interpretation & Zusammenfassung.....	52
6.	Fluoreszenzlöschungsexperimente an PdTMPyP ⁴⁺ Ionen.....	53
6.1	Einleitung	53
6.2	Ergebnisse	56
6.2.1	Messung und Analyse der Photokinetik.....	57
6.3	Interpretation & Diskussion	61
6.4	Ausblick	67
7.	Lineare Münzmetallkomplexe und metallophile Wechselwirkungen	68
7.1	Motivation.....	68
7.2	Ergebnisse	69
7.2.1	Messungen in Lösung der untersuchten [dpfam ₂ Au ₂ M ₂] Komplexe	69
7.2.2	Interpretation Lösung.....	71
7.2.3	Messungen in der Gasphase	72
7.2.4	Interpretation der Gasphasen Messungen	76
7.3	Zusammenfassung & Diskussion	78
8.	Zusammenfassung & Ausblick	83
	Literatur.....	85
	Anhang.....	90

Abkürzungsverzeichnis

CCD	charge-coupled device (dt. ladungsgekoppeltes Bauteil)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
(n)ESI	(Nano-)Elektrosprayionisierung
FRET	Förster-Resonanz-Energie-Transfer
FWHM	Full-width-half-Maximum (dt. Halbwertsbreite)
GS	Grundzustand
(U)HV	(Ultra-)Hochvakuum
IC	Internal Conversion
ISC	Intersystem Crossing
LIF	Laser Induzierte Fluoreszenzspektroskopie
LMCT	Ligand zu Metall Ladungstransfer (engl. Charge transfer)
MLCT	Metall zu Ligand Ladungstransfer (engl. Charge transfer)
NIR	Nah-Infrarot
PL	Photolumineszenz
PMT	Photomultiplier
QMS	Quadrupolmassenfilter
RF	Radiofrequency oder dt. Radiofrequenz
RT	Raumtemperatur
TLIF	Trapped Ion Laser-induced Fluorescence (-spectroscopy)
ToF	Time of Flight (-mass spectrometer)
TTL	Transistor-Transistor-Logik
UV	Ultraviolett

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vereinfachtes Jablonski-Diagramm.	4
Abbildung 2:	Energetische Verteilung atomarer Zustände einer Auswahl Ln(III).	9
Abbildung 3:	Schematische Darstellung der TLIF-Apparatur.	12
Abbildung 4:	Darstellung des Taylor-Kegels und der Erzeugung von freien Ionen in ESI.	14
Abbildung 5:	Foto des Aufbaus innerhalb der Hauptkammer.	15
Abbildung 6:	Darstellung der Geometrie des linearen Quadrupols und der Paulfalle.	16
Abbildung 7:	Stabilitätsdiagramm eines linearen Quadrupols.	17
Abbildung 8:	Stabilitätsdiagramm für einen Quadrupol. Vergrößerung des Bereiches I.	18
Abbildung 9:	Schematische Darstellung des Bereichs I für eine Paulfalle.	19
Abbildung 10:	Beispielmessung eines Massenspektrums der Paulfalle mit $[\text{dpfm}_2\text{Au}_4]^{2+}$	20
Abbildung 11:	Der Ablauf einer Messungssequenz der TLIF-Apparatur.	22
Abbildung 12:	Schematischer Prozess zur Gewinnung Photolumineszenzspektrums TLIF.	23
Abbildung 13:	Beispiel einer Lebenszeitmessung an $[\text{Sm}_2\text{BTFA}_4]$ -Komplexen.	25
Abbildung 14:	Schema & realisierter Aufbau an der TLIF-Apparatur für den RGA.	27
Abbildung 15:	Gasanalyse des RGAs bei Zugabe eines He/O_2 -Gemisch in die Falle.	29
Abbildung 16:	Schematische Darstellung der neuen Falle.	31
Abbildung 17:	Die neukonstruierte Ionenfalle.	32
Abbildung 18:	Vergleich der Massenspektren von Rhodamin 6G ⁺ und Addukte.	33
Abbildung 19:	Vergleich der Lumineszenzspektren von PdTMPyP ⁴⁺ .	34
Abbildung 20:	Strukturformel des 9-Mesityl-10-methylacridin Kations.	37
Abbildung 21:	Absorptionsspektrum 9-Mesityl-10-methylacridin Lösung.	38
Abbildung 22:	Emissions- und Anregungsspektrum MesMeAcr(BF ₄) in Lösung bei RT.	39
Abbildung 23:	Massenspektrum von MesMeAcr ⁺ an der Ionenfalle der TLIF-Apparatur.	40
Abbildung 24:	Lumineszenzspektrum des MesMeAcr Kation in Gasphase.	41
Abbildung 25:	Lebenszeitmessung des angeregten Zustands der MesMeAcr ⁺ Kationen.	42
Abbildung 26:	Darstellung der in der Relaxation beteiligten Zustände von MesMeAcr ⁺ .	43
Abbildung 27:	Schematisches Jabłoński Diagramm.	48

Abbildung 28:	Massenspektrum des Tb(III)BTFA ₄ [D ₂₄](TBA) ₂ -Komplexes (TLIF).	49
Abbildung 29:	Das Photolumineszenzspektrum der Tb ^(III) BTFA ₄ (TBA) ₂ ⁺ in der Gasphase.	50
Abbildung 30:	Zeitaufgelöste Messung der Lumineszenz von Tb ^(III) BTFA ₄ (TBA) ₂ ⁺ .	51
Abbildung 31:	Strukturformel des PdTMPyP ⁴⁺ Komplexes.	53
Abbildung 32:	Massenspektrum von PdTMPyP ⁴⁺ bei RT gemessen an der TLIF.	56
Abbildung 33:	Emissionsspektrum von PdTMPyP ⁴⁺ in Gasphase bei 110 K.	57
Abbildung 34:	Lebenszeitmessungen von PdTMPyP ⁴⁺ .	59
Abbildung 35:	Stern-Volmer Auftragung mit Lebenszeiten bei 240 K.	60
Abbildung 36:	Stern-Volmer Auftragung bei 110 K Falltemperatur	61
Abbildung 37:	Stern-Volmer Auftragung bei 110 K Falltemperatur mit Anpassung	66
Abbildung 38:	Strukturformeln [dpfam ₂ Au ₂ M ₂] ²⁺ , M=Cu, Ag, Au ^[60] .	68
Abbildung 39:	Absorptionsspektren der untersuchten Münzmetallkomplexe in Lösung.	69
Abbildung 40:	Anregungs- und Emissionsspektrum von [dpfam ₂ Au ₂ Cu ₂](PF ₆) ₂ in Lösung	70
Abbildung 41:	Anregungs- und Emissionsspektrum von [dpfam ₂ Au ₄](BF ₄) ₂ in Lösung.	71
Abbildung 42:	Massenspektrum von [dpfam ₂ Au ₂ Cu ₂] ²⁺ .	72
Abbildung 43:	Massenspektren von [dpfam ₂ Au ₄] ²⁺ .	73
Abbildung 44:	Lumineszenzspektrum von [dpfam ₂ Au ₂ Cu ₂] ²⁺ . (TLIF)	74
Abbildung 45:	Die Lebenszeitmessung von [dpfam ₂ Au ₂ Cu ₂] ²⁺ . (TLIF)	75
Abbildung 46:	Lumineszenzspektrum von [dpfam ₂ Au ₄] ²⁺ . (TLIF)	75
Abbildung 47:	Die Lebenszeitmessung von [dpfam ₂ Au ₄] ²⁺ . (TLIF)	76
Abbildung 48:	Die Lumineszenzspektren von [dpfam ₂ Au ₂ X ₂] ²⁺ . (TLIF)	77
Abbildung 49:	Vergleich Emissionsbanden für [dpfam ₂ Au ₂ Cu ₂] ²⁺ verschiedene Phasen.	80
Abbildung 50:	Vergleich Emissionsbanden für [dpfam ₂ Au ₄] ²⁺ verschiedene Phasen.	81

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

- Zuerst bei Herrn Prof. Dr. Kappes für eine interessante Aufgabenstellung für diese Arbeit und das entgegenbrachte Vertrauen.
- Herrn Priv.-Doz. Dr. Schooß für sehr viele hilfreiche Diskussionen, die Einführung in die Technik und die Unterstützung bei allen aufkommenden Problemen.
- Dr. Sergei Lebedkin für die Unterstützung und Diskussionen bei allen Belangen, die Laser, Optik und Spektroskopie angingen.
- Sven Helfrich für die technische Unterstützung bei der Instandhaltung und Erweiterung der Apparatur.
- Klaus Stree und Holger Halberstadt für die Unterstützung in allen Belangen, die elektronischen Bauteile und die schnellen Reparaturen, falls mal etwas defekt war.
- Frau Wachter für alle organisatorischen Angelegenheiten und die Unterstützung bei diesen.
- Den Kollegen am Campus Süd, die es geschafft haben, den Arbeitskreis zusammenzuhalten, trotz der Distanz und der Pandemie.
- Den Kollegen am Campus Nord für die Diskussionen am Mittagstisch.
- Und zu guter Letzt natürlich meinen Eltern, die mir auf dem gesamten Bildungsweg bis hierhin immer den Rücken gestärkt haben, finanziell als auch mental.

„Was man nicht gut beschreiben kann, kann man auch nicht messen.“

— René Descartes (1596 - 1650), französischer Philosoph, Mathematiker, Naturforscher und Begründer des Rationalismus

1. Einleitung

Lumineszenz ist in der Wissenschaft ein viel untersuchtes Phänomen. Die Umwandlung von Energie in Licht ist für unsere modernen Technologien zu einem unverzichtbaren Prozess geworden, da sie eine Vielzahl von technischen Anwendungen ermöglicht. Lumineszenz ist der Überbegriff für alle Prozesse, bei denen Photonen emittiert werden, die durch Übergänge zwischen Quantenzuständen erfolgen. Insbesondere die Photolumineszenz, also die Emission von Licht nach Anregung mit einer externen Lichtquelle bietet für die Forschung viele analytische Anwendungen.^[1]

Die spektralen Lage und Breite der Emission von lumineszierenden Chemikalien, auch Luminophore oder Chromophore genannt, ist abhängig von der lokalen Umgebung des Emitters^[2]. Dadurch können lumineszierende Moleküle als Sonden für physikochemische, biochemische oder biologische Systeme eingesetzt werden. Man unterscheidet zwischen zwei Arten von Photolumineszenz: die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Diese unterscheiden sich phänomenologisch in der Zeit, die nach der Anregung vergeht, bis die Probe nicht mehr Licht emittiert^[3]. In der Theorie wird dies durch den Mechanismus der Deaktivierung elektronisch angeregter Quantenzustände und ihrer Spin-Multiplizität erklärt. Mehr hierzu in Kapitel 2. Das Erforschen von Lumineszenzeigenschaften von Chemikalien erweitert unser Verständnis quantenmechanischer Prozesse, primär das der elektronisch angeregten Zustände. Diese stehen in Wechselwirkung mit allen anderen elektronischen Zuständen des jeweiligen Systems und beeinflussen so Struktur und Reaktivität der jeweiligen Substanz. Durch direktes Einbringen lumineszierender Seitengruppen in die chemische Struktur, durch Bildungen von lumineszierenden Komplexen mit einem Analyten oder durch molekulare Wechselwirkung im Medium kann die Lumineszenz als Sonde genutzt werden^[4,5]. Diese Wechselwirkung kann sich je nach gewählter Methode auf die spektrale Breite, Position oder die Zeit bis zum Erlöschen der Lumineszenz auswirken.^[1,6]

In der Umkehrung bedeutet diese Beeinflussung der Lumineszenz durch die Umgebung der lumineszierenden Verbindungen, dass das intrinsische Verhalten nicht wiedergegeben werden kann, sofern ein Einfluss von außen einwirkt. Die naheliegende Lösung sind Untersuchungen von Luminophoren in der Gasphase. Hier bieten sich zwei Varianten an: die Untersuchung im Molekülstrahl^[7] oder in einer Ionenfalle.^[8,9,10]

Die Messung der Fluoreszenz von Ionen in einer Falle, bietet im Vergleich zu Strahlmethoden, insbesondere den Vorteil langer Beobachtungszeiten, die im Prinzip nur durch die Speicherzeit der Ionen in der Falle begrenzt sind. Dabei kommen sowohl Paul- als auch Penningfallen^[11] zum Einsatz.

In dieser Arbeit wird zur Untersuchung der intrinsischen Lumineszenzeigenschaften die TLIF-Apparatur (*Trapped Ion Laser induced Fluorescence*)^[12] verwendet und erweitert. In dieser Apparatur werden die Methoden der Massenspektrometrie mit der, der Fluoreszenzspektroskopie vereint. Sie ermöglicht Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF)-Messungen^[13] zur Aufklärung der elektronischen Struktur von isolierten Moleküllionen.

In dieser Arbeit werden verschiedene ionische Systeme erstmals in der Gasphase analysiert und neue Methoden zur Messung photokinetischer Prozesse entwickelt.

2. Theoretische Grundlagen

Die Grundlage der Lumineszenz basiert auf dem physikalischen Drang des Energieausgleichs, also auch der Entropie eines Stoffes, der durch eine externe Energiequelle angeregt wurde. Die Energie wird dabei als Licht abgegeben. Erfolgen kann die Anregung auf thermische, chemische oder elektrochemische Weise. Dabei wird durch die Absorption eines Photons ein Elektron in einen höheren energetischen Zustand versetzt. Aufgrund quantenmechanischer Effekte erfolgt dies jedoch in diskreten Schritten, d.h. nur Licht mit der Energie, die der Differenz zwischen den Zuständen entspricht, kann eine Anregung verursachen. Für die Lumineszenz gilt dasselbe: Das abgegebene Licht entspricht der Energiedifferenz zwischen dem energetisch höheren Zustand und dem Grundzustand. Diese Differenz zwischen den Zuständen wiederum ist gegeben durch die elektronische Struktur des Moleküls, also durch seine Atome, die Ladung und deren Bindungen untereinander.^[1]

2.1 Photolumineszenz

Bei der Photolumineszenz kann es zu verschiedenen Arten von Emissionen kommen, wie z.B. der Fluoreszenz oder Phosphoreszenz. Die Fluoreszenz ist dabei die schnellere und häufiger auftretende Form der Photolumineszenz, bei der die Abgabe der Energie innerhalb von Nanosekunden erfolgt. Die Phosphoreszenz hingegen ist eine seltener auftretende Form der Photolumineszenz, bei der die Energieübertragung länger dauert, und die Emission erst nach einigen Mikrosekunden oder sogar Sekunden erfolgt.

Beide Phänomene können durch die Umgebung beeinflusst werden und können im selben Molekül auftreten, wobei verschiedene Prozesse um die Energie konkurrieren. Vereinfacht wird der Ablauf dieser Prozesse in einem Jablonski Diagramm wie Abbildung 1 dargestellt. Die Querlinien stellen die verschiedenen Zustände dar, die gegen die Energie aufgetragen sind. In Blau ist hier die Anregung gezeigt. Bei tiefen Temperaturen erfolgt diese immer aus dem Grundzustand (GS), welcher üblicherweise ein Singulettzustand ist. Bei höheren Temperaturen können auch Anregungen aus schwingungsangeregten Zuständen erfolgen. Ausgehend von einem Singulettgrundzustand wird in einen höheren Singulettzustand angeregt. Dies muss nicht direkt der nächst höhere (S_1) sein, sofern die Energie des Photons ausreicht, kann auch direkt in einen energetisch noch höheren Zustand angeregt werden ($S_{n>1}$).

Nach Anregung sind eine Reihe von Relaxationsprozessen möglich. Zunächst relaxiert das System über Schwingungszustände des angeregten Zustands, da dies die schnellsten Prozesse sind. Sobald es im Schwingungsgrundzustand eines elektronisch angeregten Zustands ankommt, konkurrieren verschiedene mögliche Prozesse. Welcher Prozess bevorzugt abläuft, ist dabei abhängig von der Wechselwirkung der Zustände. Mehr hierzu weiter unten. Das System kann von hier aus direkt ohne Wechsel der Multiplizität in den elektronischen Grundzustand bzw. dessen schwingungsangeregte Zustände relaxieren. Für hohe schwingungsangeregte Zustände kann dies nicht radiativ (engl. *internal Conversion*, IC) erfolgen. Falls die energetische Lücke zu groß ist, kommt es hierbei zur Fluoreszenz (1).

Sollte dieser Pfad jedoch nicht möglich sein, kann alternativ die Relaxation über den „verbotenen“ Wechsel der Multiplizität zu einem Triplettzustand, auch als *Intersystem Crossing* (ISC) bezeichnet, erfolgen. Dieser Schritt ist meistens langsamer und bestimmt deswegen häufig die Geschwindigkeit des gesamten Relaxationsprozesses. Von hier aus kann das System in einem weiteren Wechsel der Multiplizität zum elektronischen Grundzustand relaxieren und die Energie als Photon emittieren. Dies ist die Phosphoreszenz (2).

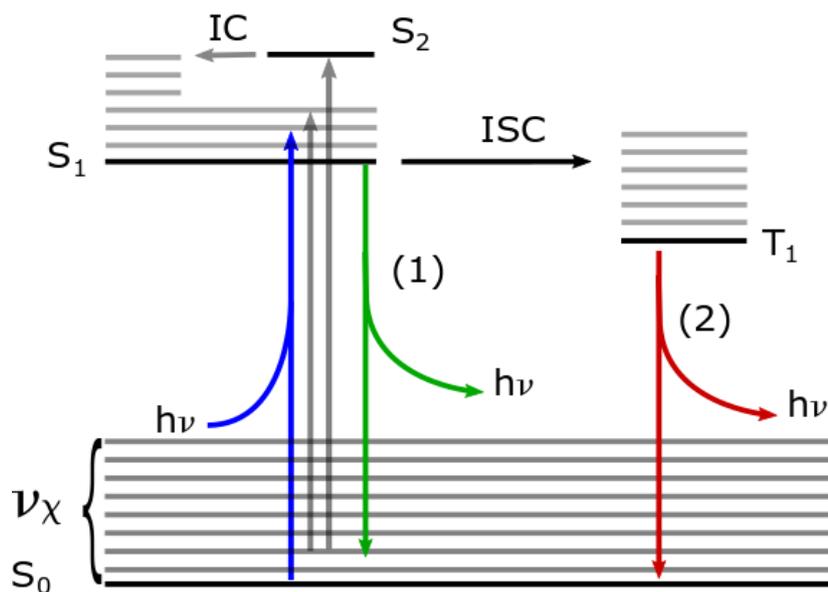


Abbildung 1: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm^[14]. In Blau ist die Anregung dargestellt in Grün (1) Fluoreszenz in Rot (2) die Phosphoreszenz.

Das emittierte Licht hat eine längere Wellenlänge als das der Anregung. Diese Differenz nennt man nach George Gabriel Stokes die Stokes-Verschiebung. Sie ist zum einen auf die oben genannten vibronischen Relaxationen zurückzuführen. Ein weiterer entscheidender Faktor ist aber auch die Umgebung, bzw. genauer die Dipol-Wechselwirkung mit dieser, wie

in Lösung z.B. den Lösungsmittelmolekülen. Wenn ein Chromophor in einen angeregten Zustand übergeht, verändert sich das Dipolmoment. Die umgebenden Lösungsmittelmoleküle passen sich dem neuen Zustand nach der vibronischen Relaxation an. Die neue Umgebung ist aber für den Grundzustand des Chromophors ungünstiger, also liegt seine Energie höher im Vergleich zur Anregung. Das Ausschalten dieser Lösungsmittelleffekte ist, wie in Kapitel 1 erwähnt, eine der Hauptmotivationen dieser Arbeit.

Ob es zu einem Energieübertrag zwischen zwei Zuständen kommt, hängt von verschiedenen Faktoren ab. Zunächst betrachtet man die Ψ_f bzw. Ψ_i Wellenfunktion der beteiligten Zustände i für initial und f für final.

$$M_{if} = \langle \Psi_f | \mu | \Psi_i \rangle . \quad (1)$$

M_{if} ist hier das Übergangsmatrixelement. μ ist der Übergangsdipolmoment-Operator. Als verboten gelten Übergänge bei der das Matrixelement M_{if} verschwindet. Daraus ergeben sich folgende Auswahlregeln für elektronische Übergänge:

$$\Delta s = 0, \quad (2)$$

$$\Delta l = \pm 1, \quad (3)$$

und

$$\Delta m_l = 0, \pm 1, \quad (4)$$

wobei Δl die Änderung der Bahndrehimpulsquantenzahl und Δm_l die Änderung der magnetischen Quantenzahl des System ist. Δs ist die Änderung der Spinquantenzahl. Die Herleitung geht zurück auf Paul Dirac^[15] und kann der Literatur entnommen werden. Physikalisch erklären lassen sich diese Auswahlregeln dadurch, dass der Drehimpuls eine physikalische Erhaltungsgröße ist. Bei der Absorption eines Photons, welches als Boson einen Spin von $s = 1$ hat, muss dieser auf das System übertragen werden. Für Elektronen in Molekülen sind die Spinfunktionen von Singulett- und Triplett-Zuständen orthogonal. Das heißt, das Übergangsmatrixelement verschwindet. Trotzdem sind spin-verbotene Übergänge wie das ISC zu beobachten. Diese werden durch Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht. Im klassischen Model lässt sich dies, als Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten verursacht, durch den Spin des Elektrons und den Bahndrehimpuls erklären. Hierdurch kommt es zur Feinstruktur der Energieniveaus.

Quantenmechanisch lässt sich dies auch als Beitrag des Hamiltonoperators darstellen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{SB} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{g_0}{2} \frac{e^2 \mu_0}{8\pi m^2 r^3} \hat{S} \cdot \hat{L}. \quad (5)$$

\hat{H} ist hier der Hamiltonoperator. \hat{H}_0 der Hamiltonoperator ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung und \hat{H}_{SB} der Hamiltonoperator für die Spin-Bahn-Wechselwirkung, \hbar ist das Planck'sche Wirkungsquantum geteilt durch 2π , m die reduzierte Masse, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante des Vakuums und μ_0 die magnetische Feldkonstante. L und S sind die Operatoren für Bahndrehimpuls und für den Gesamtspin.

Man fasst nun Spin und Drehimpuls zum Gesamtdrehimpuls J zusammen

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (6)$$

Hier gibt es nun zwei verschiedene Ansätze: die Russell-Saunders-Kopplung und die jj-Kopplung.

Beide stellen Grenzfälle dar. In realen Systemen kommt es zur Mischung beider Kopplungsarten. Ist die Coulomb-Wechselwirkung viel größer als die Spin-Bahn-Kopplung, gilt die Russell-Saunders-Kopplung. Dies trifft für Mehrelektronensysteme mit niedriger Kernladung Z zu. Hierfür wird zur Berechnung des Gesamtdrehimpulses J jeweils die Summe der einzelnen Bahndrehimpulse l_i bzw. Spins s_i summiert:

$$\vec{L} + \vec{S} = \sum_i l_i + \sum_i s_i. \quad (6)$$

Für die jj-Kopplung betrachtet man den Bahndrehimpuls L_i und Spins S_i eines einzelnen Elektrons und bildet dann die Summe der Gesamtdrehimpulse j_i :

$$\vec{L} + \vec{S} = \sum_i j_i = \sum_i (l_i + s_i). \quad (7)$$

Die jj-Kopplung gewinnt besonders für große Kernladungszahlen an Bedeutung. Dementsprechend ist besonders bei Molekülen mit Atomen hoher Ordnungszahl ein ISC bzw. Phosphoreszenz zu beobachten.

Diese Berechnung beschreibt jedoch nur die Energiedifferenz und ob ein Übergang zwischen Zuständen möglich ist, aber ob der jeweilige Übergang wahrscheinlich ist und wie groß die Intensität wird, hängt von der Übergangswahrscheinlichkeit ab. Diese berechnet sich mithilfe des Übergangsdipolmoments bzw. des Übergangsmatrixelements. Dies kann analog zu oben durch das Überlappungsintegrals berechnet werden.^[16]

Hierzu benötigen wir den Formalismus der Störungstheorie und beginnen bei der Schrödinger-Gleichung^[17] mit dem Hamilton H_0 für das ungestörte System und dem Störungsoperator $H_{stör}$.

$$H\psi = (H_0 + H_{stör})\psi. \quad (8)$$

Für H_0 kennen wir die Lösung als die ungestörte Wellenfunktion φ_v :

$$\psi_{0v}(t) = \exp(i/hEvt)\varphi v. \quad (9)$$

Für die Lösung teilen wir $H_{stör}$ weiter in den Hamiltonoperator für die Wechselwirkung des Lichtfelds mit den Elektronen H_{El} , und für Wechselwirkung des Lichtfelds mit den Kernen auf. Der so definierte $H_{stör}$ entspricht dann:

$$H_{stör} = H_{El} + H_K. \quad (10)$$

Deren Herleitung kann der Literatur entnommen werden, und er ergibt sich aus Betrachtung der einzelnen Kerne und Elektronen im Potentialfeld zu

$$H_{stör} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{e}{m_0} A(r_j) \cdot p_j \right) + \sum_{K=1}^M \left(\frac{eZ_K}{M_K} A(R_K) \cdot P_K \right), \quad (11)$$

N, M sind die Anzahl für die Elektronen j und Kerne K. A ist das Vektorpotential des Lichts und p_j bzw. P_K der Impulsoperator. R bzw. r ist die Ortskoordinate. Z_K ist die Kernladung.

Mit $H_{stör}$ betrachten wir nun einen Übergang von einem Anfangszustand Q_a in einen Endzustand Q_e als spontane Emission. Hier gilt für das Übergangsmatrixelement:

$$M_{S,\mu\kappa,\lambda} = \frac{1}{\sqrt{V}} \int \psi_{Q_e r,R} O_{\lambda}^+ \psi_{Q_a r,R} dV_{El} dV_K, \quad (12)$$

wobei $\psi_{Q_e r,R}$ und $\psi_{Q_a r,R}$ die Wellenfunktionen des End- und Anfangszustands in Abhängigkeit von der Elektronenkoordinate r und der Kernkoordinate R sind. $O_{\lambda,0}^+$ ist eine Zusammenfassung der Impulsoperatoren aller Elektronen des Moleküls, Siehe hierzu die Literatur^[16]. V ist das Volumen.

Hieraus ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit W:

$$W = \frac{2\pi}{h} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{(hc)^3} (h\omega)^2 |M_{S,\mu\kappa,\lambda}|^2 d\Omega, \quad (13)$$

wobei $d\Omega$ den Raumwinkel beschreibt. W gibt nun die Zahl der pro Sekunde spontan im Raumwinkel $d\Omega$ emittierten Photonen wieder. Die optische Lebensdauer τ ergibt sich als Kehrwert der Summe über alle Übergangswahrscheinlichkeiten.

Um nun die Elemente der Übergangsmatrix (Gl.12) zu berechnen, benötigt es noch einiger Näherungen. Wie in Gleichung 11 zu sehen ist, besteht eine Abhängigkeit von den Kern- und Elektronenkoordinaten R und r. Analog der Born-Oppenheimer-Näherung trennen wir diese nun voneinander, mit der Begründung, dass die Kernbewegung deutlich langsamer ist als die der Elektronen.

Hierdurch ergibt sich die Wellenfunktion $\varphi_{Qa}(r,R)$ als Produkt der Elektronenwellenfunktion $\Psi_{Qa}(r,R_0)$ und der Wellenfunktion der Kernbewegung, wobei R_0 die mittlere Kernkoordinate ist.

Für den Teil der Elektronwellenfunktion lässt sich jetzt mithilfe der Hartree-Fock-Näherung das Matrixelement

$$M_{S,\mu\kappa,\lambda} = \int \psi_{Q_e r, R} \sum_j e p_j \psi_{Q_a r, R_0} dV_{El} \quad (14)$$

bestimmen. p_j ist hier der Impulsoperator, e ist der Polarisationsfaktor. Für eine detaillierte Herleitung empfehle ich die Literatur^[16]. Mithilfe der Gruppentheorie lässt sich nun bestimmen, welche der Matrixelemente aufgrund der Symmetrie verschwinden.

2.1.1 Emission von Lanthanoiden

In dieser Arbeit werden auch die Emissionen von Lanthanoiden behandelt. Hier handelt es sich um einen Spezialfall der atomaren Lumineszenz. Die Emissionsspektren zeigen meist scharfe Banden, die kaum durch Umgebung und Temperatur beeinflussbar sind^[18].

Dies liegt daran, dass hier die Elektronendichte innerhalb der Atomorbitale des Lanthanoids umverteilt wird. Präziser handelt es sich hierbei um einen f-f Übergang, also ein Übergang ohne Änderung der Parität. Diese Übergänge sind nach Laporte verboten. Dennoch kommt es zu Lumineszenz, vor allem, wenn diese Elemente in Komplexen oder Clustern vorkommen. Zum einen weicht die Kopplung von elektronischen und vibronischen Zuständen das Verbot auf. Der Hauptfaktor ist jedoch zum anderen die Beimischung der 5d-Zustände mit entgegengesetzter Parität zu den 4f Zuständen.^[19]

Die Struktur der Spektren lässt sich mithilfe der Aufspaltung durch die Coulomb-Wechselwirkung der 4f Elektronen erklären. Diese sorgt zunächst für eine Aufspaltung in die L-Terme der f-Orbitale. Diese werden dann weiter durch die Spin-Orbit-Kopplung $J = |L+S|$ bis $|L-S|$ aufgespalten. Ein Ausschnitt der energetischen Verteilung der $(2S+1)S_J$ Terme ist in Abbildung 2 für eine Auswahl von Lanthanoiden der Oxidationsstufe 3 gegeben. Die Übergänge werden mit Ausnahme des $0 \rightarrow 0$ Übergangs nun durch die Auswahlregeln für magnetische Dipol-Übergänge $\Delta J = 0, \pm 1$ und durch elektronische Dipol-Übergänge ermöglicht $\Delta J = \pm 2, \pm 4, \pm 6$. Diese Mechanismen können auch gleichzeitig vorliegen. Letzterer führt zudem zur Feinstruktur der Emission, welche für Lanthanoidkomplexe beobachtet werden kann.

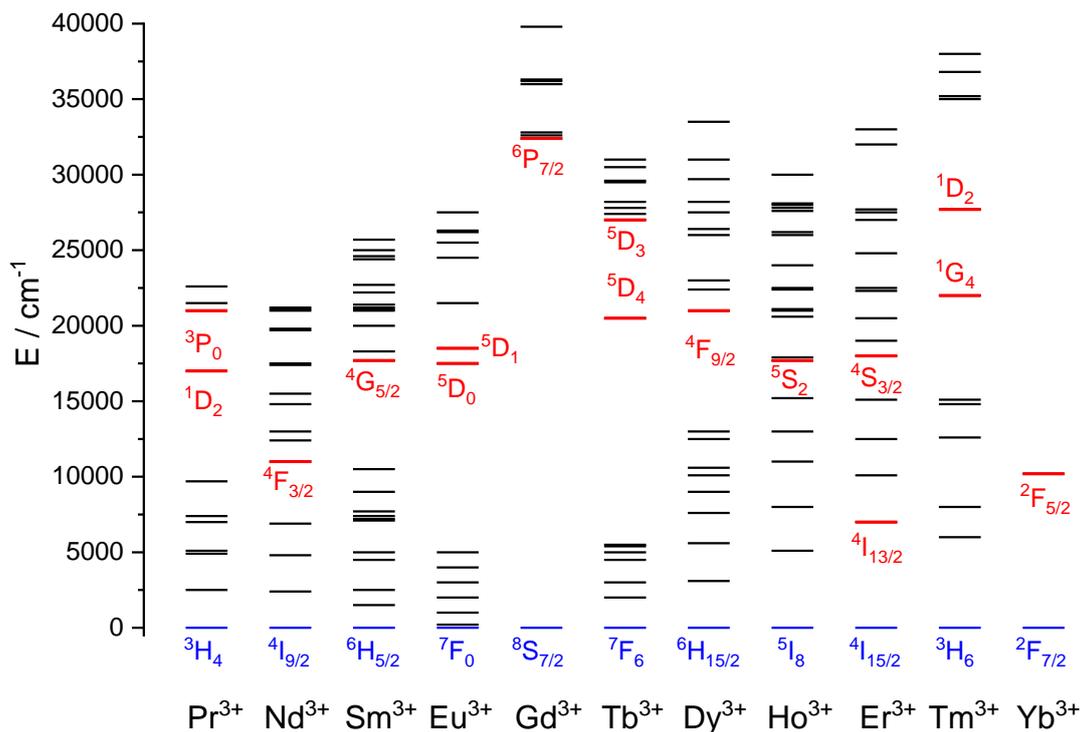


Abbildung 2: Energetische Verteilung der atomaren Zustände einer Auswahl von Lanthanoiden der Oxidationsstufe 3. In Blau ist der Grundzustand gegeben, in Rot die angeregten Zustände aus denen Lumineszenz beobachtet wurde. Angelehnt an G. H. Dieke et al.^[20]

Dadurch, dass diese Übergänge nur schwach erlaubt sind, haben sie meist sehr lange Lebensdauern von Mikrosekunden bis Millisekunden. Statt zu direkter Anregung im Atom, kommt es in Komplexen zu einer Anregung via Energietransfer vom Liganden zum Metallatom. Chromophor-Liganden absorbieren Licht und werden in der Regel von einem S_0 Grundzustand in einen S_1 Zustand angeregt. Durch den Schweratomeffekt^[21] wird ein ISC in einen Triplet Zustand begünstigt. Von hier aus erfolgt nun der Übertrag in die Atomorbitale des Lanthanoids. Man diskutiert das auch im Zusammenhang mit Ligand-zu-Metall Ladungstransfer, oder auch LMCT (Ligand-to-Metal-Charge-Transfer).

Hierfür gibt es zwei relevante Modelle. Zum einen der Förster-Resonanzenergietransfer^[22] (FRET): Ein angeregte Donor induziert eine Oszillation im Akzeptor. Aufgrund der Abstandsabhängigkeit von $1/d^6$ muss dies nicht intramolekular sein. Wichtig ist hier nur ein großer Überlapp zwischen der Emissionsbande des Donors und, Absorptionsbande des Akzeptoren^[23].

Als alternatives Modell gilt der Dexter Mechanismus^[24]. Hier wird ein doppelter Elektronenaustausch zugrunde gelegt: Ein Elektron wechselt vom Triplettzustand des Chromophors in den angeregten Zustand des Lanthanoids und ein Elektron vom Grundzustand des Lanthanoids wechselt in den Grundzustand des Liganden. Hierfür benötigt es einen direkten Überlapp der beteiligten Orbitale und damit eine stärkere Abstandsabhängigkeit von $e^{-\beta d}$.

Nach den Auswahlregeln schließt der FRET den Dexter-Mechanismus aus, da für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen gelten $\Delta J = \pm 2, \pm 4, \pm 6$ ^[25] und für den oben genannten Dexter Mechanismus $\Delta J = 0, \pm 1$ ($\neq J = J' = 0$).

2.1.2 Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer

Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (engl. *Metal-to-ligand-charge-transfer* (MLCT)) beschreibt den Elektronenübergang in einer Komplexverbindung von einem Metallion und zu einem Liganden. Er entspricht dem umgekehrten Prozess des oben genannten LMCTs.

Die d-d-Übergänge sind mit $\Delta l = 0$ Laporte^[26] verboten. Im MLCT-Prozess wird jedoch ein Elektron von einem d-Orbital des Metallions auf ein unbesetztes antibindendes π -Orbital des Liganden übertragen. Dadurch wird das Metallion ionisiert und der Ligand in einem angeregten Zustand zurückgelassen.

MLCT-Prozesse sind wichtig in der Chemie, insbesondere in der Koordinationschemie, da sie zur Aktivierung von Katalysatoren, zur Energieübertragung in der Photovoltaik, zur Funktionalisierung von Oberflächen und zur Bildung von Metallkomplexen in biologischen Systemen beitragen können. Für die Anregung von Photolumineszenz-Emission aus einem MLCT-Zustand wird oft mehr Energie benötigt im Vergleich zu Emissionen aus rein ligandenbasierten Übergängen. Da zwischen Anregung und Emission eine größere Energiedifferenz liegt, beobachtet man hier eine stärkere Stokes-Verschiebung.

2.2 Lebenszeit angeregter Zustände

Die Lebenszeit eines photoangeregten Zustands hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie z.B. der Natur des angeregten Zustandes, der Kopplung zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand und der Umgebung des Moleküls, welche die Relaxation beeinflussen kann. Die Erforschung und Kontrolle von photoangeregten Zuständen spielt eine wichtige Rolle in verschiedenen Bereichen, wie der Photovoltaik, der optischen Datenspeicherung und der Fluoreszenzspektroskopie. Als Grundlage der Analyse folgt die Lumineszenz in einem isolierten System einer Reaktion der ersten Ordnung.



Hierfür gilt die Ratengleichung:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k[A^*]. \quad (16)$$

Integriert man diese Ratengleichung folgt daraus eine monoexponentielle Zerfallskurve:

$$[A^*] = [A^*]_0 * e^{-kt}. \quad (17)$$

Der Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante k wird Lebenszeit oder Lebensdauer genannt. Da in der Natur selten nur ein Reaktionspfad zur Deaktivierung führt, enthält die messbare Ratenkonstante k alle Prozesse, die zur Deaktivierung führen:

$$k = k_{lum} + \sum k_{nr} \quad (18)$$

k_{lum} ist hier die Geschwindigkeitskonstante des emittierenden Prozesses und k_{nr} die der nicht radiativen Prozesse.

2.3 Experimentelle Grundlagen

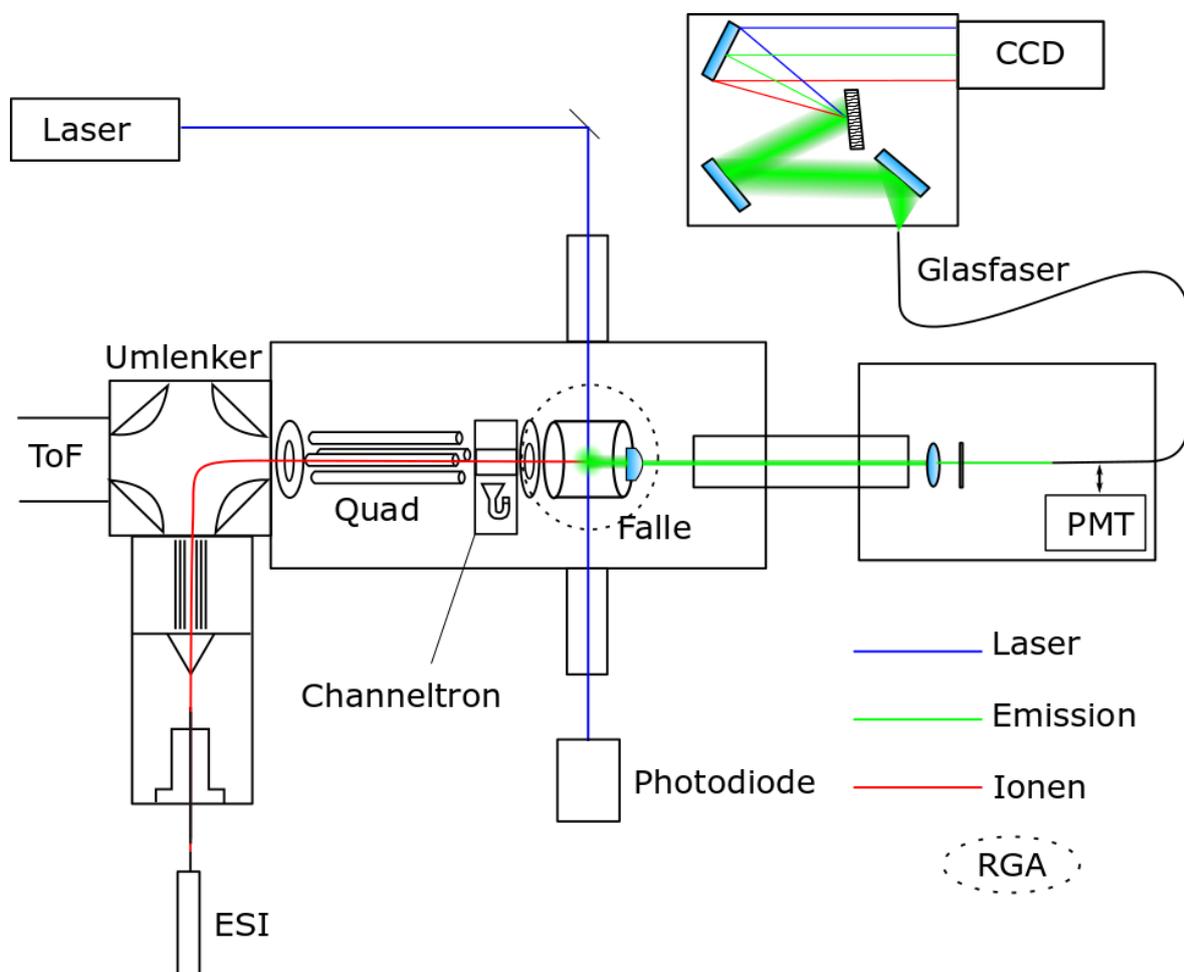


Abbildung 3: Schematische Darstellung der TLIF-Apparatur.

In dieser Arbeit werden hauptsächlich Untersuchungen an der TLIF-Apparatur^[9] durchgeführt. Dieser Aufbau geht zurück auf Jokusch et al^[27]. Darin werden die Methoden der Massenspektrometrie mit der Lumineszenzspektroskopie verbunden. In diesem Kapitel sollen nun die physikalischen und technischen Grundlagen der Messmethode erklärt werden. Abbildung 3 zeigt die schematische Darstellung der Apparatur. Die schwarzen Kästen stellen die Vakuumkammern dar.

Die Apparatur ist in mehrere Druckbereiche unterteilt. In der Ionenquelle erfolgt der Übergang vom Atmosphärendruck zunächst auf einen Unterdruck von 10^{-3} mbar. Diese Kammer wird mithilfe einer Wälzkolbenpumpe mit einer theoretischen Pumpleistung von $500 \text{ m}^3/\text{h}$ (Duo 65, Pfeiffer) und einer Turbopumpe mit 450 L/s (TurboVAC, Leybold) gepumpt. Die Ionen werden durch eine beheizbare Stahlkapillare und einen Skimmer in die nächste Druckstufe überführt. Hier folgt ein Hexapol zur Akkumulation und weiteren Fokussierung der Ionen im

Hochvakuum bei ca. 10^{-7} mbar. Von dieser Kammer kann der Ionenstrahl mithilfe des Umlenkers entweder in Richtung des Flugrohrs, des Time-of-Flight-Massenspektrometers oder zur Hauptkammer mit Quadrupol Massenfilter und Quadrupolionenfalle gelenkt werden. Über der Hauptkammer befindet sich eine kreuzförmige Kammer, an der sich der für diese Arbeit neuinstallierte Restgasanalysator (RGA) befindet. Dieser wird separat von einer Membranpumpe (Modell nXDS 15i, Edwards 15 m³/h) und einer 90 L/s-Turbopumpe (TurboVAC, Leybold) gepumpt. Zwischen der RGA-Kammer und der Hauptkammer befindet sich eine Kupferblende mit einem Loch von 1 mm Durchmesser. Dies erlaubt, die Gaszusammensetzung auch bei höheren Drücken in der Hauptkammer zu bestimmen (mehr hierzu in Kapitel 4.1).

Zunächst soll hier die Methodik der Massenspektrometrie und Isolierung bestimmter Ionen erläutert werden.

2.3.1 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist eine Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe. Hierfür wird die Probe ionisiert und Bestandteile nach ihren Ladung-zu-Masse-Verhältnissen getrennt. Zur Ionisierung der Probe gibt es verschiedene Methoden. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Elektronensprayionisation (ESI) verwendet.

2.3.1.1 Elektronensprayionisation

Bei der Elektrosprayionisation^[28] handelt es sich um eine fragmentierungsarme Methode zur Generierung von Ionen eines Analyts in flüssiger Lösung. Die in dieser Arbeit verwendete Version entspricht der von Mann et al. entwickelten nano-ESI Methode^[29]. Diese Variante benötigt im Vergleich zur konventionellen ESI deutlich geringere Konzentration 10^{-6} – 10^{-4} mol/L und sehr kleine Flussraten von wenigen nL/min für ein stabiles Ionensignal.^[30] Dadurch reichen für die Lumineszenzmessungen in der Gasphase bereits geringste Substanzmengen aus, was gerade für Proben mit aufwendigen Synthesen und/oder geringer Haltbarkeit unter Atmosphäre von Vorteil ist. Bei der klassischen ESI wird der durch eine mechanische Pumpe durch eine geladene Düse vernebelt. In diesem Aufbau ist keine mechanische Vernebelung notwendig. Hier wird eine 1 mm dünne Borosilikatnadel mit einer ~ 5 μm großen Öffnung mit der Analytlösung befüllt und eine Hochspannung von ± 5 kV zwischen der Nadel und der Transferkapillare angelegt (siehe hierzu die Abbildung 4).

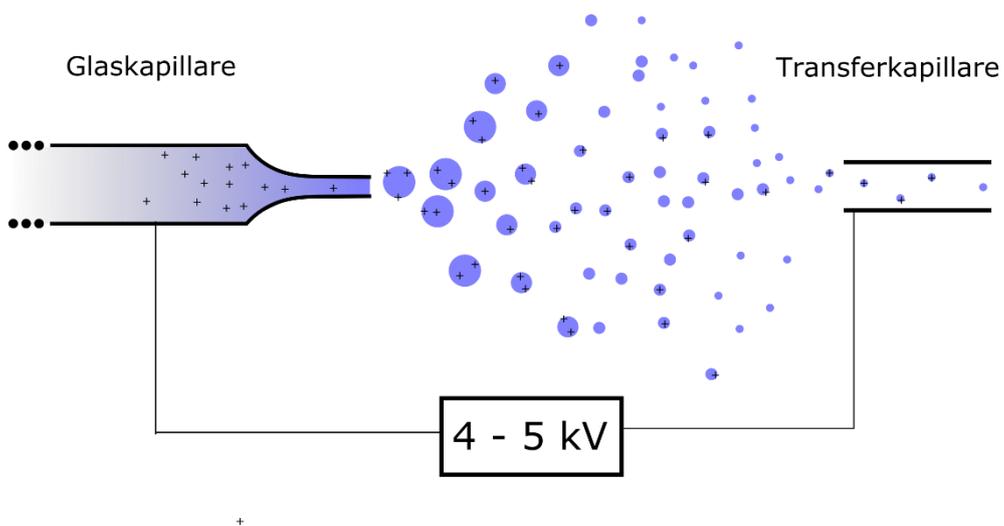


Abbildung 4: Darstellung des Taylor-Kegels und der Erzeugung von freien Ionen in ESI.

Das starke elektrische Feld zwischen der Borosilikatnadel und der Transferkapillare sorgt aufgrund der Anziehung für die Bildung von einem Taylor-Kegel^[31], der in Richtung der Transferkapillare zeigt. An dessen Spitze bildet sich ein Fluidstrahl. Aufgrund der gegenseitigen Abstoßung der gleich geladenen Tröpfchen kommt es zur Aufspaltung des Strahls. Die gebildeten Tröpfchen verdampfen dann weiter, bis schließlich nur noch die freien Ionen übrigbleiben. Je nach Lösungsmittel wird die Transferstahlkapillare beheizt, um das Verdampfen der Tröpfchen zu beschleunigen.

2.3.1.2 Quadrupol-Massenfilter und Ionenfalle

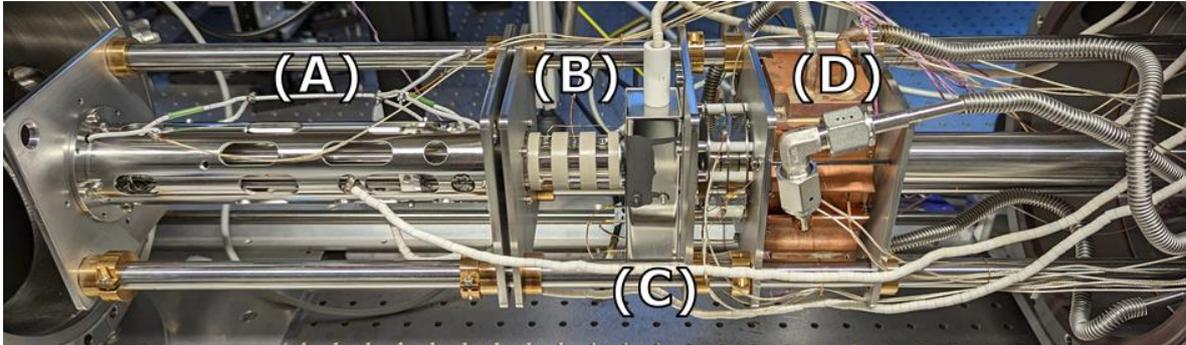


Abbildung 5: Foto des Aufbaus innerhalb der Hauptkammer. (A) ist der lineare Quadrupol (B) ist eine modulare elektrostatische Linse zur Fokussierung. (C) ist das Channeltron zum Nachweis der Ionen und (D) ist die Ionenfalle im Kühlkörper.

Die Ionen werden danach in den Quadrupol-Massenfilter (QMS) (siehe Abbildung 5 (A)) und durch elektrische Linsen (B) in die Quadrupol-Ionenfalle (D) gelenkt.

In einem elektrischen Feld wird ein Ion je nach Polarität entweder abgestoßen oder angezogen. In einem Quadrupol^[32] wird ein Ion durch ein Element mit vier Stäben unter Gleichspannung U und Wechselspannung V geleitet, die mit $\cos(\omega t)$ oszilliert, wobei benachbarte Stäbe immer das umgekehrte Potential haben. Schematisch ist die Geometrie in Abbildung 6 dargestellt. Ein Ion erfährt nun eine Beschleunigung mit dem Potential

$$\Phi_q = U + V \cos(\omega t) \quad (19)$$

Definiert man nun, dass sich ein gewünschtes Ion durch den Quadrupol in z -Richtung hindurchbewegt ergibt sich das Potential in x und y -Richtung:

$$\Phi_q = \frac{U + V \cos(\omega t)}{r_0^2} (x^2 - y^2) \quad (20)$$

r_0 ist hier der Radius vom Mittelpunkt zu den Elektroden des Quadrupols.

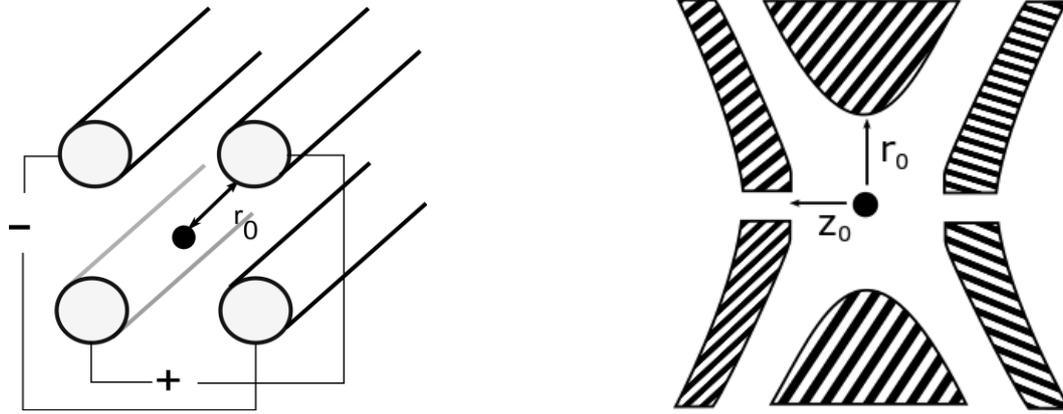


Abbildung 6: Darstellung der Geometrie des linearen Quadrupols und der Paulfalle.

Die dimensionslose Bewegungsgleichung des Ions im Quadrupol ist dann (Mathieu-Gleichungen^[33]):

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + \frac{e}{m_i r_0^2} (U + V \cos(\omega t)) = 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial \tau^2} + (a_\zeta + 2q_\zeta \cos(2\tau))\zeta = 0, \quad \zeta \cong x, y; \tau = \frac{\omega t}{2}. \quad (22)$$

m_i ist hier die Masse und e die Elementarladung des jeweiligen Ions. a_ζ und q_ζ stellen dabei die sogenannten Stabilitätsparameter dar:

$$a_x = -a_y = \frac{4eU}{m_i r_0^2 \omega^2}, \quad (23)$$

$$q_x = -q_y = \frac{2eV}{m_i r_0^2 \omega^2}. \quad (24)$$

ζ entspricht hier den Raumkoordinaten x oder y . Betrachtet man nun ein Ion einer bestimmten Masse m_i , das sich durch den Quadrupol bewegt, kann anhand von U , V und ω bestimmt werden ob es in die x bzw. y Richtung abgelenkt wird oder ob es den Quadrupol passiert.

Trägt man nun die Stabilitätsparameter gegeneinander auf, erhält man das Stabilitätsdiagramm in Abbildung 7

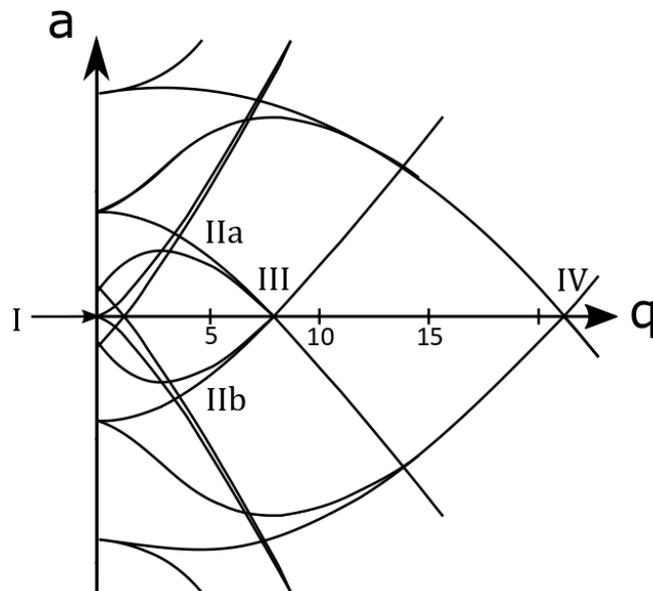


Abbildung 7: Stabilitätsdiagramm eines linearen Quadrupols. I-IV stellen die Stabilitätsbereiche dar.

Es sind vier (I-IV) Stabilitätsbereiche auszumachen. Aufgrund einfacherer Realisierbarkeit wird meistens nur der Stabilitätsbereich I für die Massenspektrometrie genutzt. Zeichnet man hier nun eine Arbeitsgerade g für ein gewähltes Verhältnis von U und V kann man wie in Abbildung 8 für bestimmte Massen m_i bestimmen, ob sie durch den Quadrupol abgelenkt werden oder ihn passieren. In dem hier gewählten Beispiel sind Ionen mit dem m/z -Verhältnis m_1 und m_2 stabil, während m_3 ausgeworfen wird. Hier wird auch ersichtlich, dass, wenn man den Gleichspannungsanteil auf 0 V setzt, Ionen bis zu einem $q_{x,y}$ Wert von 0,907 stabil transmittiert werden.

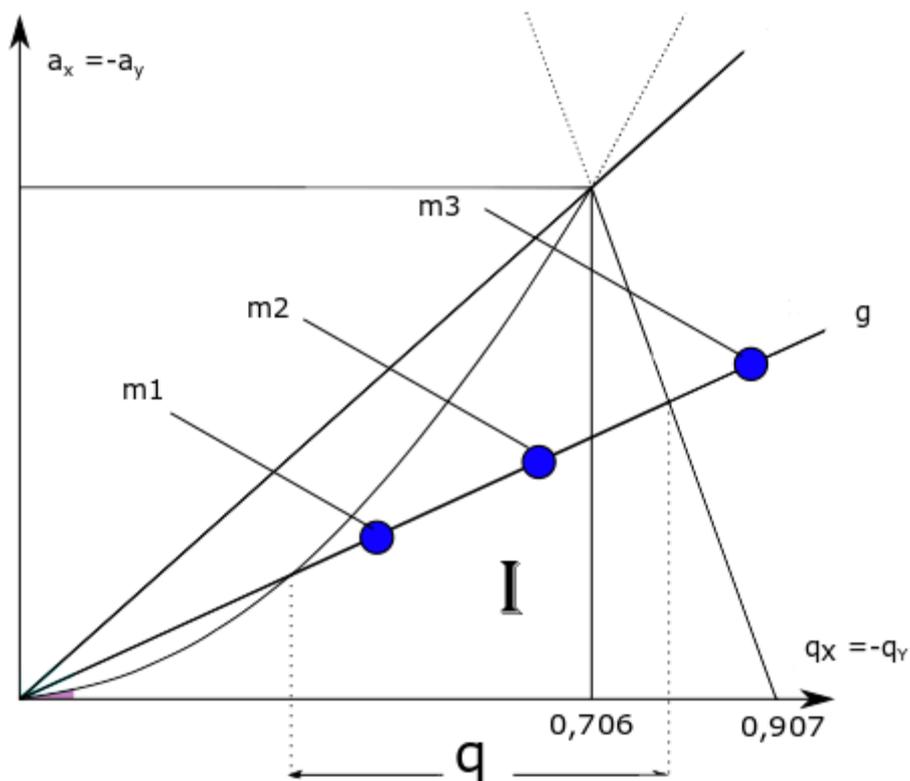


Abbildung 8: Stabilitätsdiagramm für ein Quadrupol. Vergrößerung des Bereiches I.

Anschließend an den linearen Quadrupolmassenfilter (QMS) folgt nach einer weiteren Gruppe von elektrostatischen Linsen das Channeltron (mehr hierzu weiter unten). Am Ende werden die Ionen in die Quadrupol-Ionenfalle geleitet.

Die Quadrupol-Ionenfalle^[34] besteht aus drei Elektroden, eine zentrale ringförmige Elektrode mit dem Öffnungsradius r_0 und zwei Endkappen jeweils im Abstand von z_0 vom Fallenzentrum (siehe Abbildung 6).

Ähnlich wie für den linearen Quadrupol lässt sich hierfür die Mathieu-Gleichung für die Bewegungsgleichungen anwenden. $\Phi(r, z)$ ist hierbei das Potential der Ringelektrode:

$$\Phi(r, z) = \frac{\Phi_0}{r_0^2} (r^2 - 2z^2) + \frac{\Phi_0}{2} \text{ mit } \Phi_0 = U - V \cos(\Omega t) , \quad (25)$$

$$\frac{d^2 \zeta}{d\tau^2} + \left(a_\zeta - 2q_\zeta \cos(2\tau) \right) \zeta = 0 , \quad \zeta \hat{=} r, z; \tau = \frac{\omega t}{2}, \quad (26)$$

Daraus ergeben sich die Stabilitätsparameter a und q :

$$a_z = -2a_r = -\frac{16ezU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}, \quad (27)$$

$$q_z = -2q_r = \frac{8ezV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}. \quad (28)$$

für die sich ebenfalls ein ähnliches^[35] Stabilitätsdiagramm zeichnen lässt (Abbildung 9).

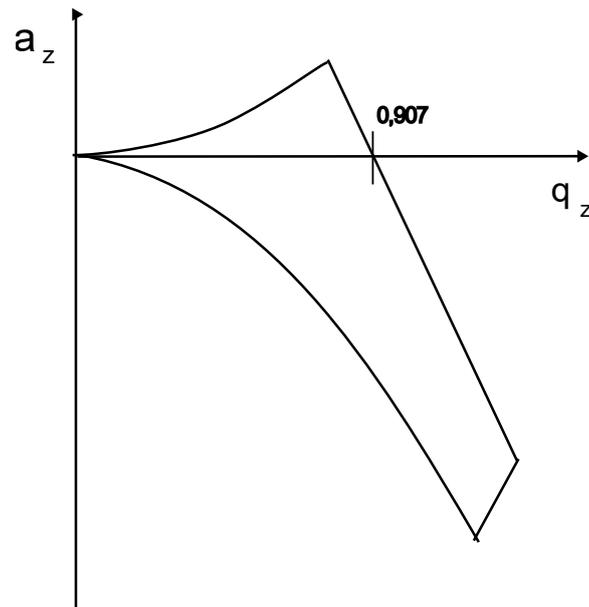


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Bereichs I. des Stabilitätsdiagramms einer Paulfalle.

Zur Ionenspeicherung wird an den Ring eine Radiofrequenzhochspannung (wahlweise 300 oder 600 kHz) mit konstanter Amplitude (100-2000 V) angelegt. Um die Ionen aus der Falle zu entfernen, wird die Spannung so erhöht, dass $q_z > 0,907$ ist. Die Ionen werden dann in einem Channeltron detektiert, das eine vorgeschaltete Konversionsdynode enthält. Die Dynodenspannung beträgt ca. 6 kV, während die Anodenspannung je nach Signalstärke zwischen 1,8 bis 2,0 kV gehalten wird. Anschließend kann die Masse des Ions über die Amplitudenspannung berechnet und daraus ein Massenspektrum gewonnen werden, wie zum Beispiel in Abbildung 10 gezeigt. Das Auflösungsvermögen R beträgt ca. 350.

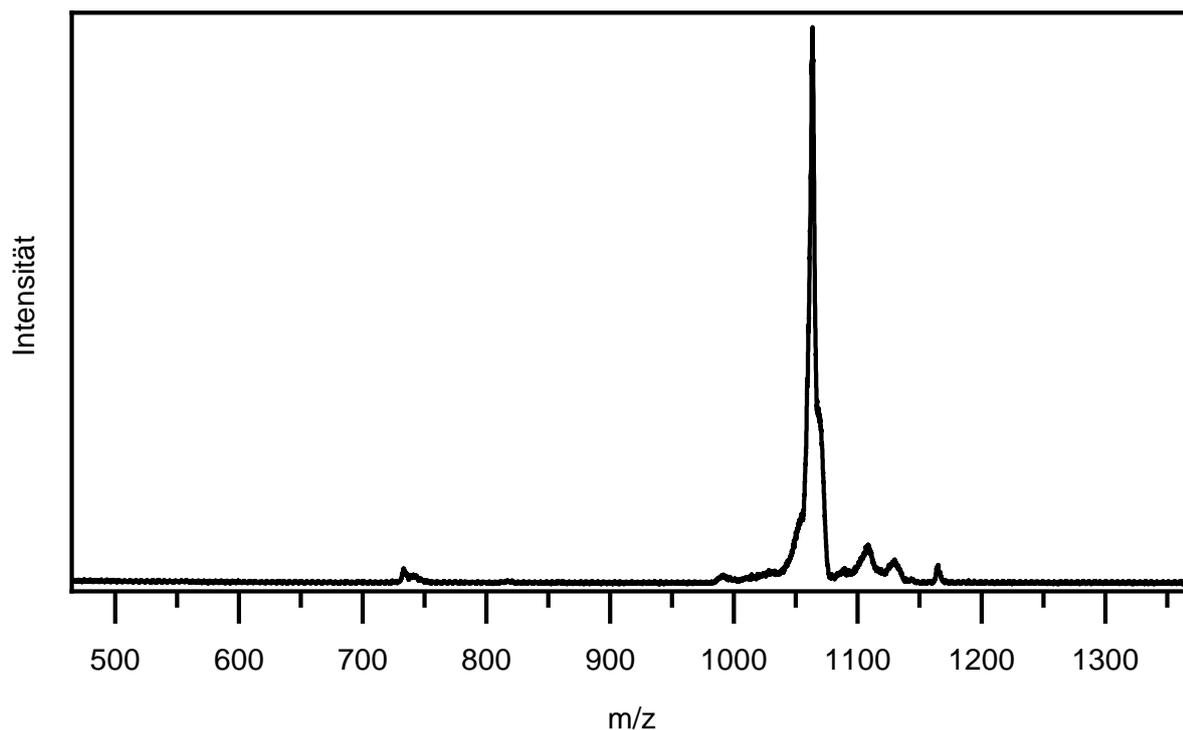


Abbildung 10: Beispielmessung eines Massenspektrums der Paulfalle ohne Filterung durch den QMS von einer Acetonitril-Lösung mit $[\text{dpfm}_2\text{Au}_4]^{2+}$.

2.3.2 Lasersystem

In dieser Arbeit wurden zur Anregung der Ionen in der Falle hauptsächlich drei Diodenlaser der Marke iBeam von Toptica eingesetzt. Diese Laser hatten Wellenlängen von 375 nm, 405 nm und 455 nm sowie maximale Leistungen von 70 mW, 120 mW und 100 mW. Ein mechanischer Shutter ermöglicht das Ein- und Ausschalten während der Messungen. Die Diodenlaser können kontinuierlich oder gepulst mit einer Frequenz von bis zu 3000 kHz betrieben werden. Zusätzlich wurde in dieser Arbeit ein Ar^+ -Laser mit einer Leistung von 150 mW und der Wellenlänge von 364 nm verwendet. Der Laserstrahl wird durch Spiegel in eine Linse (Fokale Länge: 0,5 m) geleitet. Der fokussierte Strahl trifft dann auf ein Quarzglasfenster der Vakuumkammer. Innerhalb der Kammer verläuft er durch das Zentrum der Ionenfalle und tritt durch ein weiteres Quarzglasfenster auf der gegenüberliegenden Seite wieder aus. Hier trifft er wahlweise auf eine schnellschaltende Photodiode oder auf einen Leistungsmesser zur Kontrolle des Pulses, bzw. der Laserleistung.

2.3.3. Lumineszenzdetektion

Die Lumineszenz wird orthogonal zur Belichtung detektiert. Während dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Einsammeloptiken verwendet. Mehr hierzu in Kapitel 3. In der ursprünglichen Variante wurde das Licht durch eine 4 mm Öffnung in der Endkappe in ein x-y-z-justierbares Mikroskop-Objektiv überführt und schließlich durch ein Quarzfenster in die verdunkelte Detektionsbox fokussiert. Hier folgen weitere Linsen und ein Kantenfilter für die jeweilige Wellenlänge des Lasers. Darauf folgt je nach Anwendung entweder ein Photomultiplier (PMT, Hamamatsu, Modell H7421-40) oder eine Glasfaser (UV-Quarz, Modell LLB531, L.O.T.-Oriol), die das Licht zu einem Spektrometer (Andor) mit Monochromator weiterleitet. Hier kann zwischen zwei optischen Gittern gewählt werden (300l/mm und 500l/mm), die das Licht spektral aufteilen, bevor es von einer der beiden CCD-Kameras (Newton EMCCD A-DU-970N-BV oder iDus DU416A-LDC-DD) detektiert wird.

2.4 Messungsablauf

Die Messungen an der TLIF-Apparatur werden sequenziell durchgeführt. Zunächst wird der kontinuierliche Ionenstrahl aus der Elektrospray-Ionisationsquelle (ESI-Quelle) in die Hauptkammer geleitet, indem eine elektrostatische Blende geöffnet wird. Die Spannung in der Falle wird auf einen q_z -Wert von etwa 0,4 für die gewünschten Ionen eingestellt. Um die Ionen in der Paul-Falle einzufangen und abzukühlen, wird anschließend kurzzeitig Heliumgas in die Falle eingeleitet. Danach wird das eingebrachte Gas wieder abgepumpt.

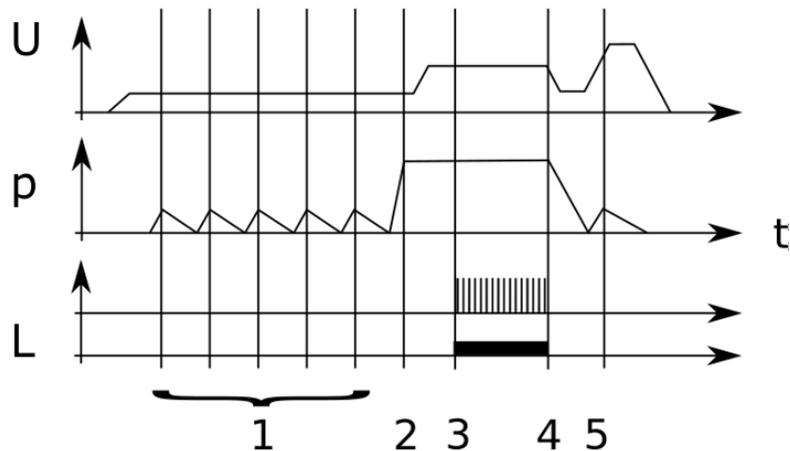


Abbildung 11: Der Ablauf einer Messungssequenz an der TLIF-Apparatur schematisch dargestellt. U zeigt hier die Spannung des Ringes. p ist der Druck in der Ionenfalle und L die Laserleistung. t entspricht der Zeit.

Ein solcher Ladezyklus, wie in Abbildung 11 (1) dargestellt, wird wiederholt, bis die Anzahl der Ionen in der Falle nicht mehr zunimmt (ungefähr 10^6 Ionen). In der Regel werden zwischen 10 und 20 Zyklen durchgeführt. Anschließend wird der Ionenstrahl wieder abgelenkt. Um die maximale Ionendichte im Zentrum zu erreichen, wird das Potenzial weiter erhöht bis zu einem q_z -Wert von ca. 0,9 (2). Bei niedrigem Druck würde dies zum Auswurf der Ionen führen, daher wird kontinuierlich Gas in die Kammer geleitet. Je nach Experiment wird reines Helium oder eine Mischung aus Helium und O_2 verwendet. Das Gas kühlt die Ionenwolke zusätzlich ab, wodurch die Stokes-Verschiebung weiter verringert werden kann^[36]. Die komprimierte Ionenwolke wird dann bestrahlt, gleichzeitig wird die Lumineszenz detektiert.

Der Laser wird entweder kontinuierlich oder in gepulster Form betrieben. Bei Verwendung einer CCD-Kamera erfolgt die Triggerung durch ein einfaches Startsignal zu Beginn der Bestrahlung, während im gepulsten Betrieb Startsignale von der Photodiode verwendet werden (3, oben). Danach wird das Potenzial wieder abgesenkt und der Gasfluss gestoppt (4). Schließlich werden die Ionen mithilfe eines Channeltrons nachgewiesen. Die Ionen werden mit einem q_z -Wert von ca. 0,908 aus der Falle ausgestoßen und detektiert (5). Eine vollständige Sequenz kann bis zu 4 min dauern und ist nur beschränkt durch den Verlust von Ionen in der Falle. Um dies zu umgehen, wird meist die Lumineszenz nur für 2 min aufgenommen, um zu gewährleisten, dass immer ausreichend Ionen in der Falle sind.

Wird ein Spektrum aufgenommen, erfolgt nach der Aufnahme der Lumineszenz eine ebenso lange Aufnahme des Hintergrunds bei eingeschaltetem Laser. Nach den Messungen werden die einzelnen Spektren von kosmischer Hintergrundstrahlung bereinigt und paarweise der Hintergrund vom Spektrum mit Ionen subtrahiert. Anschließend werden die bereinigten Spektren addiert. Je nach Effizienz des Emitters sind dies zwischen 50 bis 200 Spektren, schematisch ist dies in Abbildung 12 dargestellt.

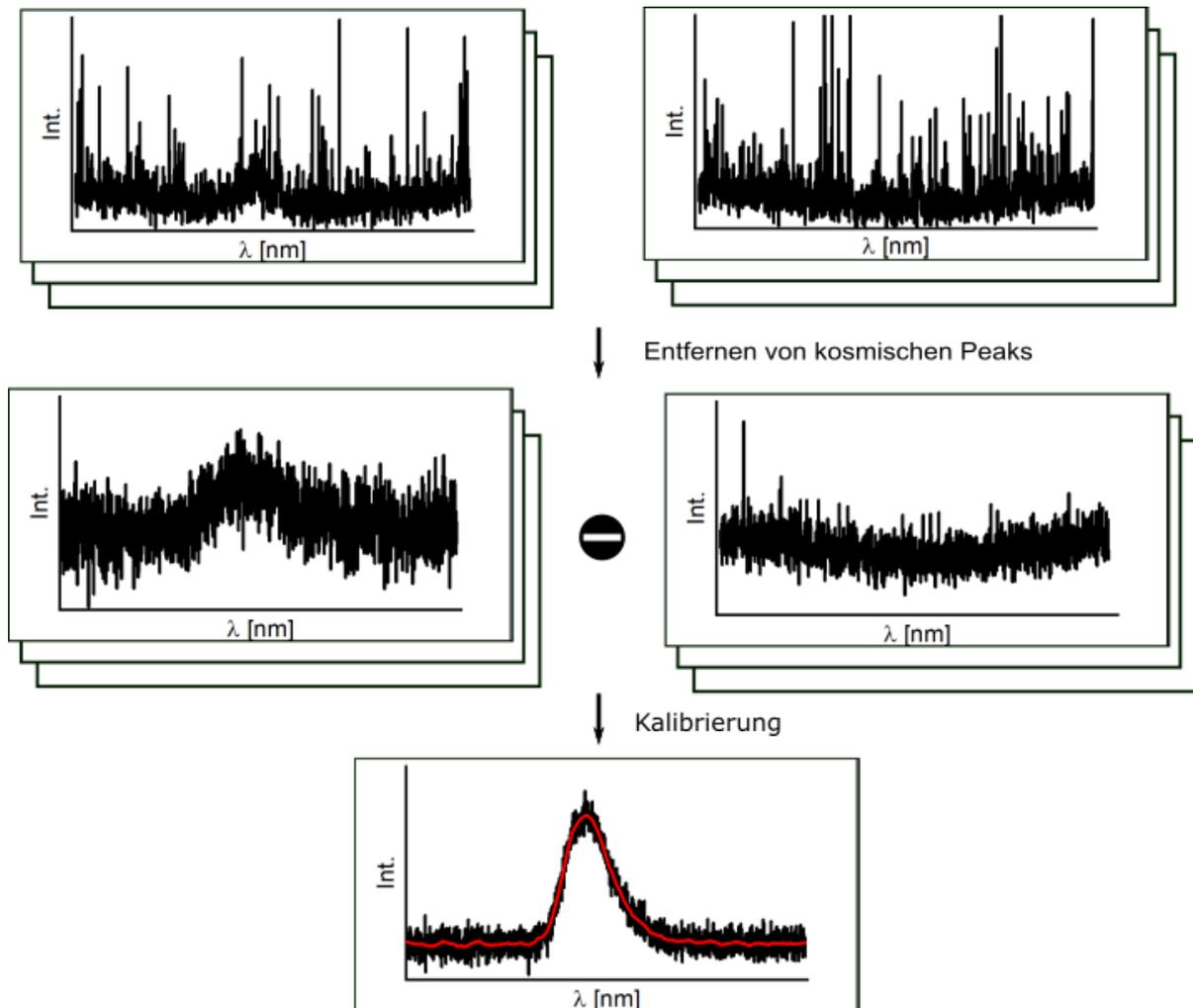


Abbildung 12: Schematischer Prozess zur Gewinnung eines Photolumineszenzspektrums aus der TLIF-Apparatur.

2.4.1 Lebenszeitmessung

Zur Messung der Lebenszeit werden die Ionen zunächst mit einem Laserpuls angeregt. Der Laserpuls trifft anschließend auf eine Photodiode, die den Puls in ein TTL-Startsignal für die Photonenzählung umwandelt. Während der Laserpuls die Ionenwolke trifft, ist die Anzahl von Ionen im emittierenden Zustand nahezu konstant. In diesem Quasigleichgewicht befindet sich

die maximale Anzahl der Ionen im angeregten Zustand. Sobald das Laserlicht nicht mehr auf die Ionen trifft, nimmt die Lumineszenzintensität bzw. die Anzahl der detektierten Photonen entsprechend der Lebensdauer der angeregten Zustände ab. Ein typischer Verlauf der Intensität ist in Abbildung 13 dargestellt.

Für sehr kurze Lebensdauern von weniger als 10 ns muss berücksichtigt werden, dass die zeitliche Auflösung des Experiments begrenzt ist. Der Laser selbst schaltet nicht sofort aus und benötigt etwa 500 ps zum Umschalten. Auch die Detektion im Vielkanalzähler ist auf minimale 2 ns-Abstände beschränkt. Durch Messung des Intensitätsabfalls ohne Ionen in der Falle, kann die Apparatfunktion ermittelt und die tatsächliche Lebensdauer berechnet werden. Dafür wird zunächst eine Rechteckfunktion

$$rect(t) = \begin{cases} 0 & , t < t_{start} \\ 1 & , t_{start} < t < t_{stop} \\ 0 & , t > t_{stop} \end{cases} \quad (29)$$

mit einer Gaußfunktion gefaltet (Gl. 28):

$$G(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (30)$$

t_{start} repräsentiert den Startzeitpunkt, t_{stop} den Endzeitpunkt und σ steht für die Verbreiterung. Diese Funktion wird iterativ mit dem Levenberg-Marquardt-Algorithmus für die Messung der Apparatfunktion angepasst. Für die Analyse des normierten Signals wird diese Funktion mit den ermittelten Konstanten mit der folgenden Funktion

$$f(t) = \begin{cases} 1 - \exp\left(-\frac{t-t_{start}}{\tau}\right), & t > t_{start}; t < t_{stop} \\ \exp\left(-\frac{t-t_{stop}}{\tau}\right), & t > t_{stop} \end{cases} \quad (31)$$

gefaltet und mit demselben Algorithmus angepasst.

Für Messungen von Phosphoreszenz ist die Anpassung unkomplizierter, da hier aufgrund der langen Lebenszeit die Apparatfunktion kleiner als die Messungsauflösung ist und vernachlässigt werden kann.

Hier wird folgende Funktion angepasst:

$$f(t) = \begin{cases} A_0 + A_1, & t \leq t_0 \\ A_0 + A_1 e^{-\frac{t-t_0}{\tau}}, & t > t_0 \end{cases} \quad (32)$$

In Abbildung 13 ist als Beispiel eine solche Anpassung für die Lebenszeit von $[\text{Sm}_2\text{BTFA}_4]$ -Komplexen in der TLIF-Apparatur gezeigt.

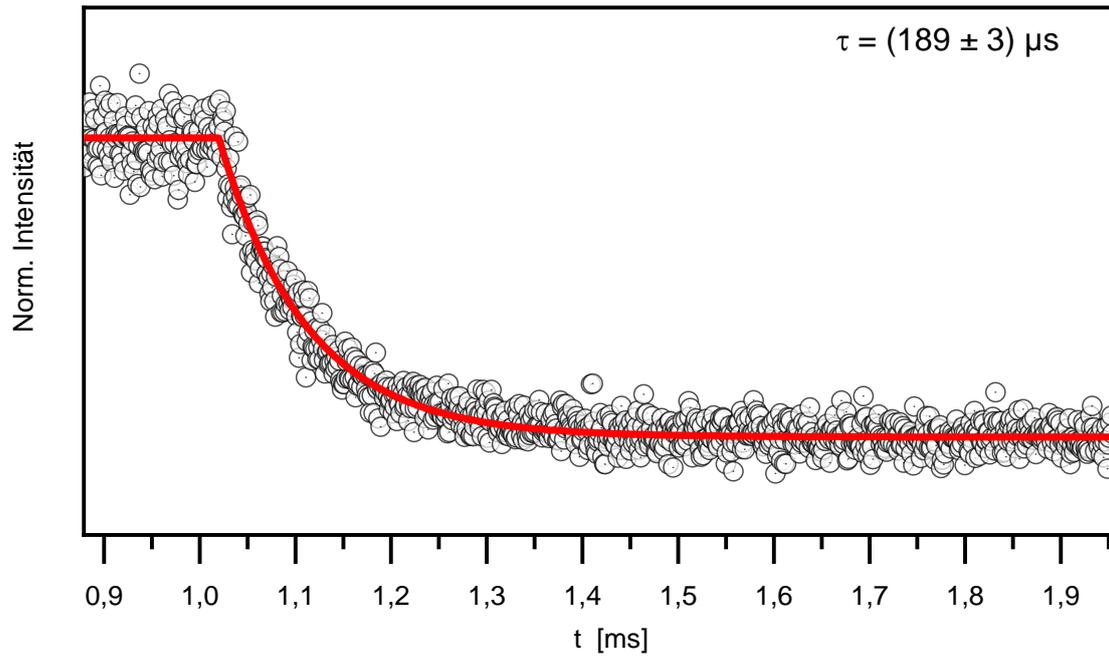


Abbildung 13: Beispiel einer Lebenszeitmessung an $[\text{Sm}_2\text{BTFA}_4]$ -Komplexen.

3. Experimentelle Weiterentwicklung

3.1. Restgasanalysator

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen angestrebt, bei der die genaue Zusammensetzung eines Gasgemischs bei niedrigem Drücken benötigt wird. Das Problem hierbei ist, dass die Menge tatsächlich nachzuweisender Teilchen gering ist.

Zur Lösung dieses Problems wurde der Einbau eines kommerziellen Restgasanalysators von Stanford Research Systems (Modell RGA100) unternommen. Dieser basiert auf der Technik von Quadrupol Massenspektrometern. Durch Stöße mit Elektronen aus einem ThO_2/Ir Filament wird das Gas ionisiert und anschließend durch einen linearen Quadrupol geleitet. Die Ionen der jeweils eingestellten Masse passieren den Quadrupol und werden in einem Faraday-Cup detektiert. Die registrierte Intensität wird dann durch Kalibrierung einem Partialdruck zugeordnet. Der so bestimmbare Druckbereich ist 10^{-5} bis 10^{-11} mbar. Der finale Aufbau ist in Abbildung 14 gezeigt.

3.1.1 Aufbau

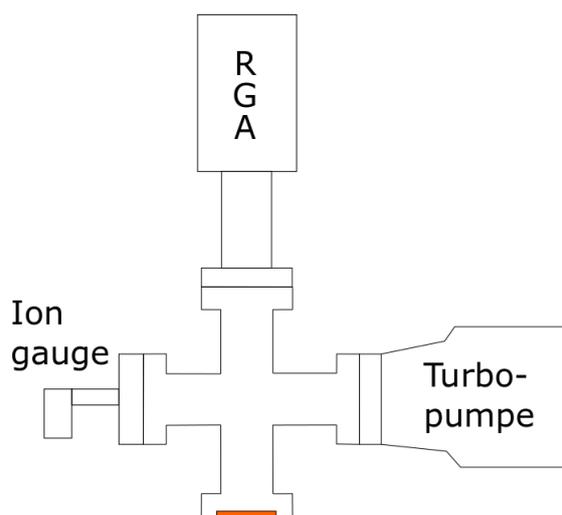


Abbildung 14: Schema & realisierter Aufbau an der TLIF-Apparatur für den Restgasanalysator.

Da in der Hauptkammer der Gesamtdruck zu hoch ist für den RGA, kann er dort nicht direkt angeschlossen werden. Zusätzlich emittiert der RGA Licht durch sein Filament, welches die empfindliche Messung der Lumineszenz stören könnte.

Deshalb wurde an einem CF-Flansch der Hauptkammer ein kreuzförmiges Vakuumkammer-Element angebracht. Anstatt der üblichen Kupfer-Dichtringe wurde eine Kupferscheibe mit einem 1 mm Loch zum Abdichten zwischen den Flaschen verwendet. Dies verringert den Gaszufluss aus der Hauptkammer. An einem Arm wurde die in Kapitel 2.2 genannte 90 L/s Turobopumpe mit nXDs i35 Vorpumpe angeschlossen. Der RGA ist gegenüber dem Durchlass zur Hauptkammer montiert und am verbleibenden Arm sitzt eine Ion Gauge zur separaten Kontrolle des Drucks.

Die jeweiligen Partialdrücke P_g für ein gas g und dessen Fragmente i werden dann nach folgender Formel^[37] von der Software berechnet:

$$P_g = \sum_i (I_{ig} / (\gamma_{CDEM} S_{ig})) , \quad (33)$$

wobei I_{ig} die gemessene Stromstärke im Maximum für das jeweilige Ion, S_{ig} die kalibrierte Sensitivität gegenüber dem spezifischen Ion ist und durch γ_{CDEM} , der Verzerrung durch den Elektronenmultiplier korrigiert wird. S_{ig} wird berechnet durch:

$$S_{ig} = (H - H_0) / (P - P_0) . \quad (34)$$

Hier ist $H - H_0$ die Differenz einer Peak Höhe im Maximum, die zu einem Verhältnis der korrespondierenden Druckänderung im Reingas $P - P_0$ gesetzt wurde. Diese Werte wurden vom Hersteller übernommen.

3.1.2 Ergebnis

Durch den gewählten Aufbau steigt der Druck im RGA nicht über 10^{-6} mbar, selbst bei dem Betriebsdruck der Falle von ca. 0,2 mbar. Aus der mitgelieferten Software lassen sich dann die auf Drücke kalibrierten Massenspektren gewinnen. Ein solches Massenspektrum ist in Abbildung 15 gezeigt.

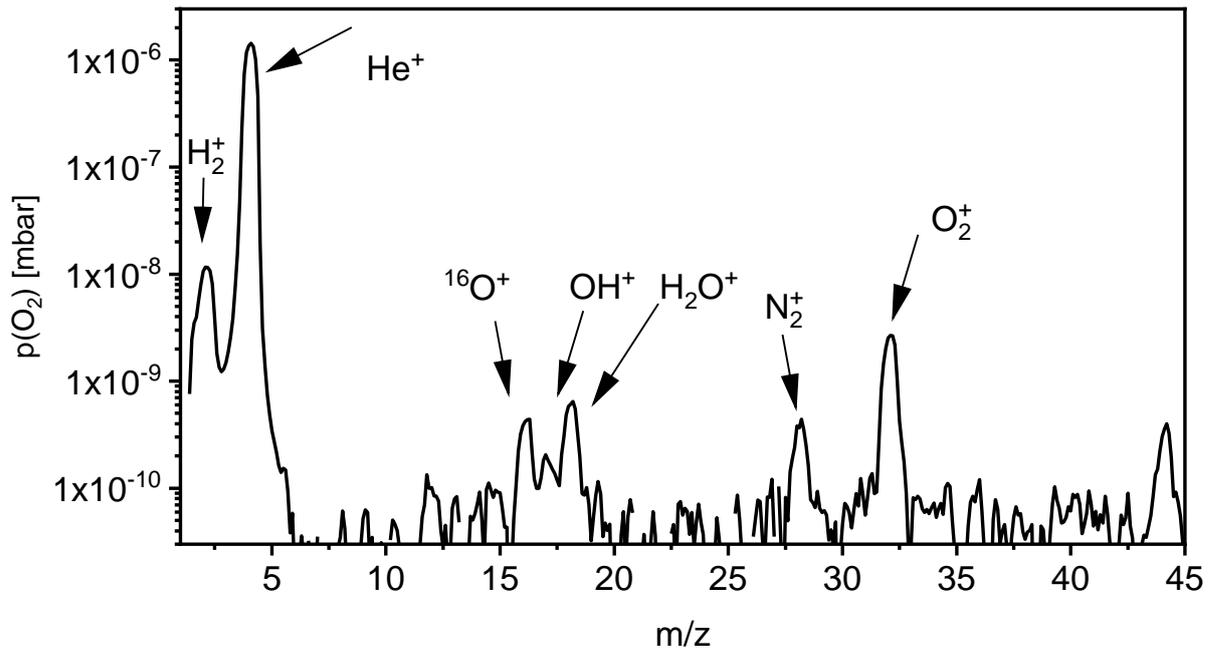


Abbildung 15: Gasanalyse des RGAs bei Zugabe eines He/O₂-Gemisch in die Falle (1 vol-% O₂ in He).

Hieraus kann der Partialdruck der Restgase H₂, Wasser und die zugegebene Sauerstoffmenge beim jeweils eingestellten Druck bestimmt werden.

Nach Daltons Partialdruck-Gesetz gilt für ideale Gase, dass die Summe der Partialdrücke dem Gesamtdruck des Systems entspricht. Nimmt man dies näherungsweise für die Gase in unserer Apparatur an, lässt sich dadurch die Menge des Sauerstoffs in der Falle bestimmen, da die Zusammensetzung in der Falle die Gleiche sein sollte.

Dazu werden die Partialdrücke aller ionischen Sauerstoff Varianten (O₂⁺ und O⁺) zusammen ins Verhältnis zum Gesamtdruck gesetzt. Die molare Stoffmenge in der Falle kann dann über das ideale Gasgesetz bestimmt werden.

Hierdurch lassen sich bestimmte Mischungsverhältnisse einstellen, da die Zugabe von Helium und Sauerstoff/Helium-Gemisch getrennt voneinander reguliert werden. Dies geschieht mithilfe von Massenfluss-Controllern (1 mbar Variante, Bronkhorst).

In dieser Arbeit werden 3 Ausgangsmischungen verwendet 0,1 %-vol, 1 %-vol und 10 %-vol He/O₂. Je nachdem welche Ausgangsmischung verwendet wurde und wie weit das Ventil geöffnet war, konnte man so Sauerstoffpartialdrücke zwischen 10⁻⁴ und 0,016 mbar in der Falle einstellen. Hierdurch wird es ermöglicht photokinetische Messungen über einen weiten Partialdruckbereich wie etwa in Kapitel 6 durchzuführen.

3.2 Neue Quadrupol-Ionenfalle

3.2.1 Motivation

Eine der größten Herausforderungen bei der Lumineszenzmessung von Ionen in Gasphase ist die sehr geringe Ionendichte im Volumen des Einsammelkegels der Optik. In der TLIF-Apparatur können bis zu 10⁶ Ionen in der Falle gespeichert werden, trotz Verdichtung mit höherer RF-Amplitudenspannung und Kühlgas ist dies letztendlich durch das Coulomb-Limit begrenzt und für das Fallen Volumen im Vergleich zu Lösungen gering. Zusätzlich ist die Quantenausbeute eines emittierenden Ions nicht immer groß und kann im einstelligen Prozentbereich liegen. Dementsprechend kann die Emission evtl. zu gering sein, um detektiert zu werden. Die Lumineszenz der Ionen erfolgt näherungsweise aus dem Zentrum der Falle in alle Raumrichtungen gleich. In der vorherigen Version der TLIF-Apparatur wurde die Lumineszenz durch ein Loch in der Endkappe der Ionenfalle mit 4 mm Durchmesser mit einem Mikroskop-Objektiv gesammelt. Bei einer numerischen Apertur von 0,26 ergibt sich hieraus, dass nur etwa 2 % des emittierten Lichts überhaupt in Richtung Detektor geleitet werden, Reflexionen innerhalb der Falle nicht eingerechnet.

Die numerische Apertur A_N gibt als Größe an, wieviel Licht eingesammelt werden kann und ist Abhängig vom Öffnungswinkel und Brechungsindex des Mediums. Um diese zu erhöhen wurde eine neue Ionenfalle entwickelt, welche einen deutlich größeren Öffnungswinkel besitzt. Dennoch sollte sie mindestens die gleiche Menge an Ionen fassen können, gekühlt werden können und einen konstanten, höheren Druck als in der Hauptkammer halten können.

3.2.2 Aufbau

In Abbildung 16 ist die neu konzipierte Ionenfalle gezeigt. Das Grundprinzip ist das gleiche wie für die vorherige: 3 Elektroden, wovon 2 die Endkappen (violett) sind und eine Ringelektrode (Gelb). Wie im vorherigen Aufbau werden die Elektroden durch Macor®-

Abstandsringe voneinander elektrisch isoliert. Diese Keramikabstandsringe erlauben es aber dennoch, die Wärme zu übertragen. Die Kühlung erfolgt über die äußersten quadratischen Kupferscheiben. Dieses „Sandwich“ wird durch Gewindestangen mit einer Keramikhülle von außen zusammengehalten. Die wichtigste Änderung ist, dass in die Endkappe auf der Seite der Optik nun ein goldbeschichtetes Nickel-Gitter mit einem Durchmesser von 23 mm und einer optischen Durchlässigkeit von 90 % eingesetzt ist. Direkt dahinter sitzt eine asphärische Linse mit einem Durchmesser von 25 mm. Der maximale Raumwinkel beträgt jetzt 1,46 sr gegen 0,24 sr im Vergleich zum vorherigen Aufbau. Hierdurch sollte theoretisch bis zu 11,6 % des emittierten Lichts eingesammelt werden. Die deutliche Vergrößerung des effektiven Raumwinkels ist nur möglich durch eine Reduktion des Arbeitsabstandes der Einsammellinse. Dies wiederum erforderte den Austausch der ursprünglich hyperbolischen Elektroden der Falle gegen Elektroden mit rechteckigem Querschnitt. Die nicht-hyperbolische Form erfordert ein höheres Potenzial für die Ionenspeicherung aufgrund der Verbreiterung des Feldmittelpunkts, und folglich sollten die Massenspektren eine geringere Massenauflösung besitzen. Der Aufbau mit Linse direkt an der Endkappe ist inspiriert durch Kjær et al.^[38]

Die Verluste im anschließenden Optikaufbau können hierdurch natürlich nicht vermieden werden.

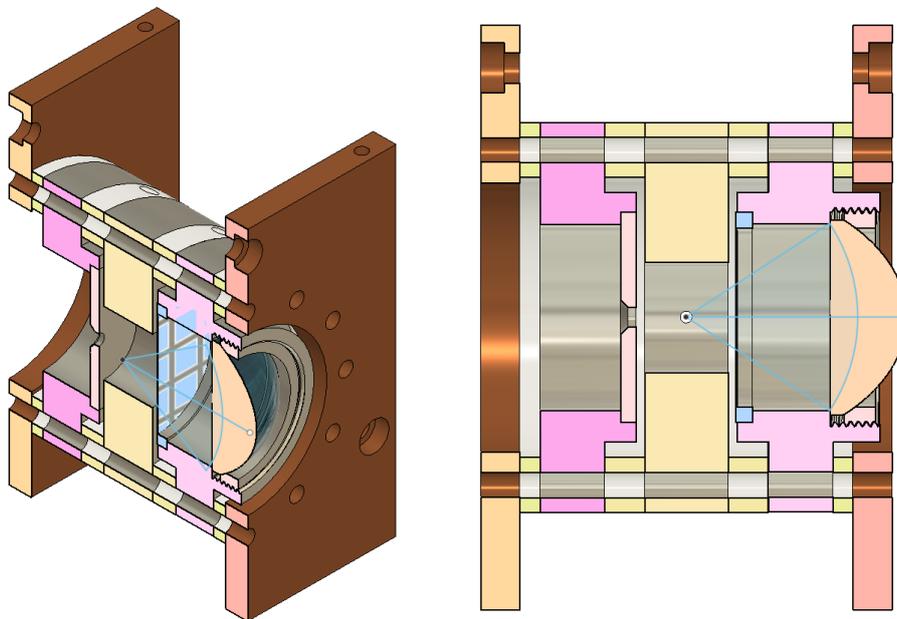


Abbildung 16: Schematische Darstellung der neuen Falle. In Blau ist der Einsammelwinkel gezeigt. Die Größe der Netzmaschen ist in Realität deutlich feiner.

3.2.3 Ergebnis

In Abbildung 17 ist die neu konstruierte Falle gezeigt. In (a) ist die asphärische Linse noch nicht eingesetzt, und man sieht den Größenunterschied der Öffnung. Beim Test der Kühlleistung zeigte sich, dass die minimale Temperatur des Kühlkörpers von 83 K (durch den angeschlossenen flüssigen Stickstoff) zu einer Temperatur von 110 K der Fallenelektroden führte. Nach Neujustieren der Druckventile konnte wieder der zuvor übliche Druck von konstant 0,2 mbar in der Falle erreicht werden.

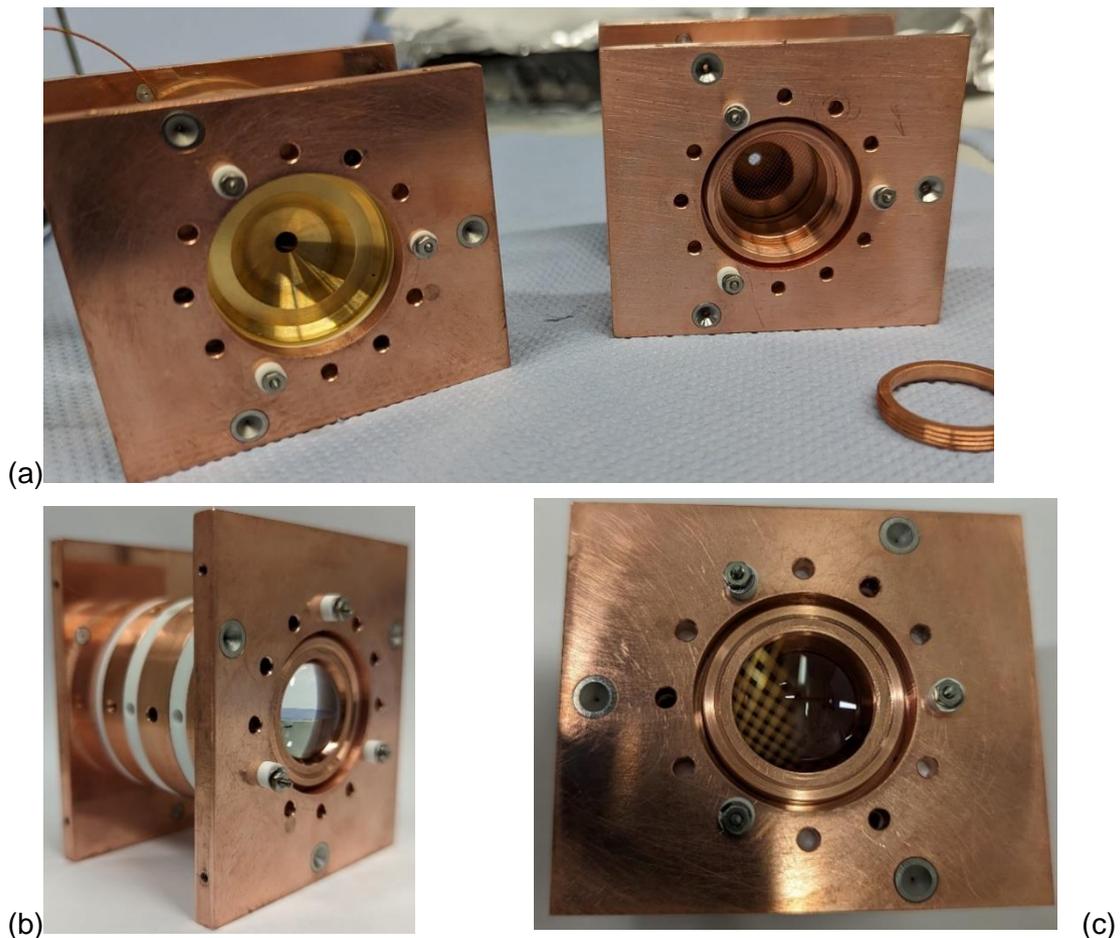


Abbildung 17: Die neukonstruierte Ionenfalle. (a) Zeigt den Vergleich zwischen alter und neuer Falle ohne Linse. In (b) ist die Schrägansicht gezeigt, (c) ist eine Frontalaufnahme der Optikseite.

Interessanterweise war kaum eine Kalibrierung der Steuerungselektronik notwendig. Für die Kalibrierung der Massenspektrometrie wurde eine Kalibrierlösung von Agilent® genutzt. Die Auflösung ist mit 350 im gleichen Rahmen wie mit der Falle zuvor (~200). Die geringfügige Verbesserung der Massenauflösung kann nicht eindeutig erklärt werden. Vermutlich geht es aber auf den veränderten Gas- und Ionenstrom aus der Falle zurück, da die Endkappe mit

Linse nun dicht ist. Die Hauptentlüftung sollte aber weiterhin durch die dafür vorgesehenen Öffnungen in den Macor®-Scheiben erfolgen.

In Abbildung 18 sind zwei Massenspektren von vor und nach dem Umbau der gleichen Substanz Rhodamin 6G gezeigt. Hier ist gut zu erkennen, dass der Hauptpeak von R6G⁺ bei 444 etwas breiter ist als in der neuen Falle. Außerdem sind noch verschiedene weitere Peaks sichtbar. Dies liegt wahrscheinlich am Alter der Ausgangslösung. In beiden Varianten wurde ohne Massenfilterung des QMS gemessen. Für die alte Messung betrug die FWHM=7,5 für die neue Messung 4,4.

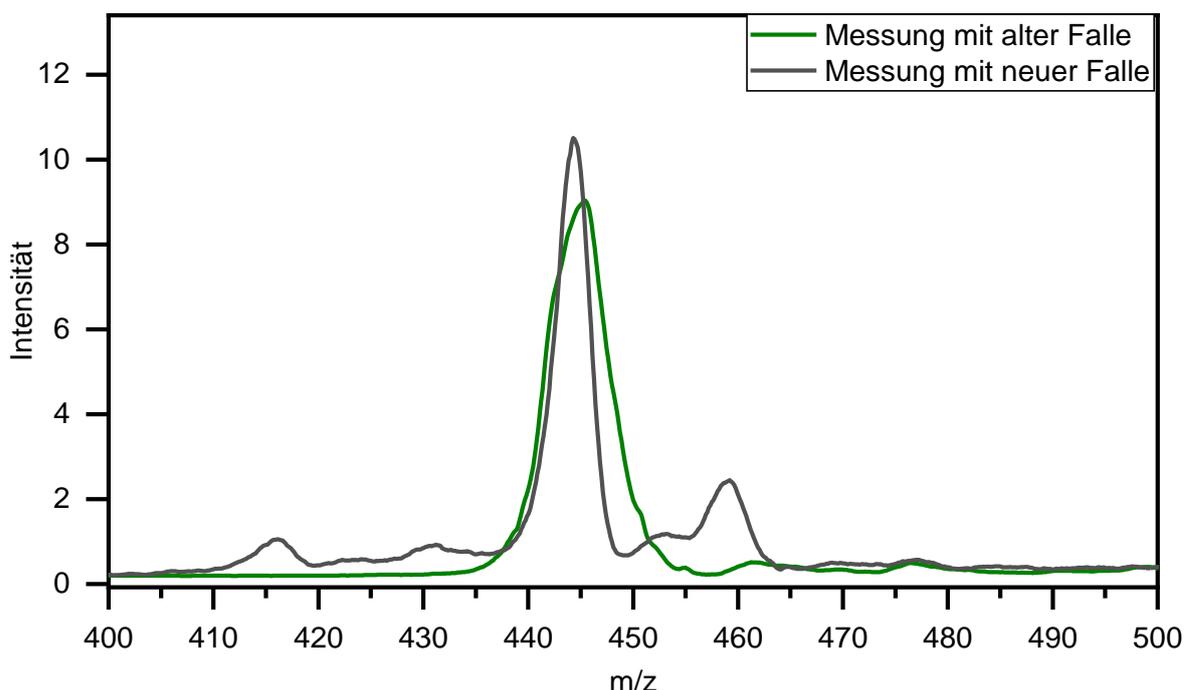


Abbildung 18: Vergleich der Massenspektren von Rhodamin 6G⁺ und verschiedene Addukte dieser für die alte (grün) und neue Falle (schwarz).

Zum Testen der spektroskopischen Eigenschaften wurden zwei Substanzen gewählt. Als erste Testsubstanz wurde das Rhodamin 6G, welches eine hohe Quantenausbeute von bis zu 0,94 in Ethanol zeigt und auch in der TLIF-Apparatur in der Gasphase effizient fluoreszierte^[5,39]. Hierfür zeigte sich eine nur minimal erhöhte Intensität im Photomultiplier von ca. 2 % mehr Counts pro Sekunde. Das Signal zu Rauschverhältnis steigt jedoch um den Faktor 1,023. R6G der angeregte Zustand hat eine Lebenszeit von wenigen 4 ns^[40], dementsprechend erfolgt die Emission fast ausschließlich aus dem Anregungsvolumen, und somit ist auch nur geringe Verbesserung zu erwarten gewesen. Der geringe Teil, der eventuell durch Reflexion mehr detektiert wird, ist durch den ebenso mehr eingesammelten Hintergrund fast ausgeglichen.

Als zweite Probe wurde hier 5,10,15,20-Tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin-Pd(II)⁴⁺ (PdTMPyP⁴⁺) als phosphoreszierende Probe verwendet. Für die vorherige Falle wurde vermutet, dass phosphoreszierende Prozesse nicht oder schwächer zu detektieren waren als fluoreszierende Prozesse, da die Ionen aufgrund der längeren Lebenszeit der Triplettzustände nach der Absorption im Fallenzentrum größere Strecken zurücklegen können und die Emission aus einem größeren Volumen erfolgt. In diesem Aufbau sollte nun durch den größeren Raumwinkel auch Phosphoreszenz mit längerer Lebenszeit effektiv oder effektiver detektierbar sein. Abbildung 19 zeigt die Lumineszenzspektren im Vergleich. Die Spektren wurden mit einer Vollspektrum-Lampe intensitätskorrigiert und mit einer Hg/Ne-Lampe Wellenlängen-kalibriert.

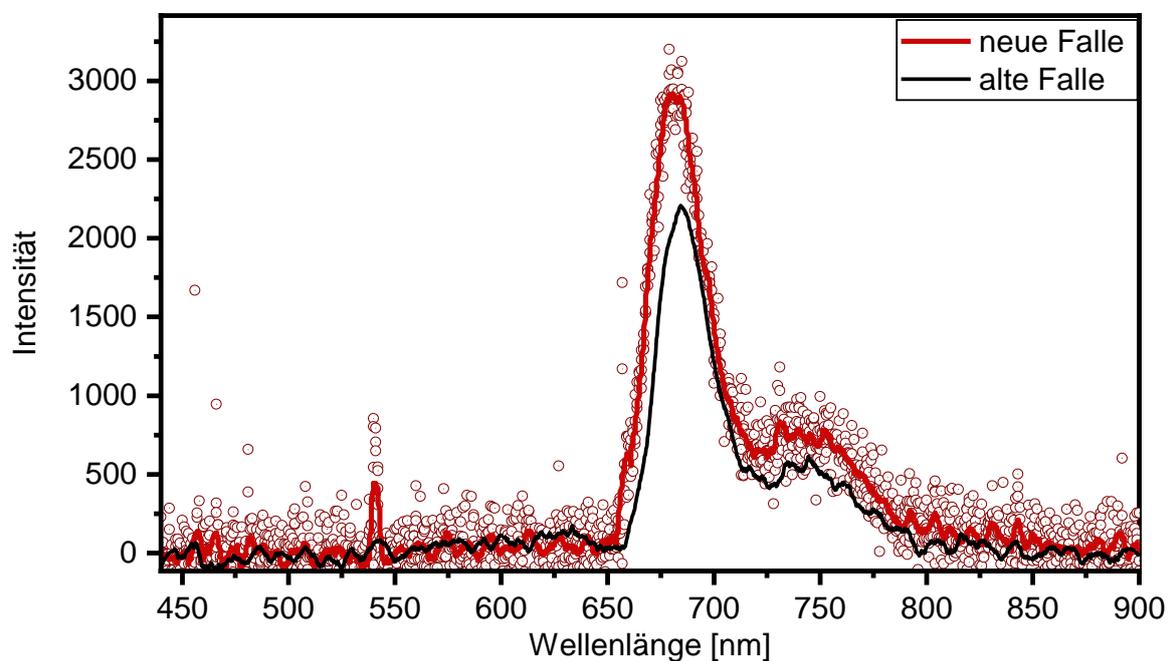


Abbildung 19: Vergleich der Lumineszenzspektren von PdTMPyP. In Rot sind die einzelnen Messpunkte sowie das laufende Mittel über 30 Messpunkte gezeigt. In Schwarz ist das Spektrum unter gleichen Bedingungen aus der alten Falle gezeigt.

Hier zeigt sich nun ein größerer Unterschied: Im Maximum sind 33 % mehr Signal detektiert worden. Der Quotient aus Hintergrund und Signal im PMT konnte sogar um einen Faktor 4 gesteigert werden.

3.2.4 Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit konnte erfolgreich eine neue Ionenfalle realisiert werden. Bei gleichbleibender Qualität in Bezug auf Ionenspeicherung und Nachweis sowie Kühlleistung konnte insbesondere für phosphoreszierende Prozesse eine deutliche Verbesserung in Bezug auf die Empfindlichkeit beobachtet werden.

Hierdurch wird es möglich sein, auch schwächer emittierende Proben zu untersuchen, welche zuvor ausgeschlossen werden mussten. Zusätzlich verkürzt sich für die meisten intensiver lumineszierenden Proben die Messzeit bis zum Erhalt eines aussagekräftigen Spektrums.

4. Lumineszenzmessung an 9-Mesityl-10-methylacridin Kationen

4.1 Einleitung

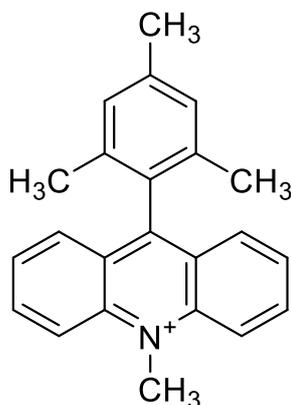


Abbildung 20: Strukturformel des 9-Mesityl-10-methylacridin Kations

In vorangegangenen Arbeiten wurden schon verschiedene organische lumineszierende Farbstoffe in der Gasphase mithilfe der TLIF-Apparatur untersucht.^[8] Die Substanzklasse der Acridinderivate unterscheidet sich im Vergleich zu den viel untersuchten Xanthanverbindungen wie Eosine, Rhodamine oder Fluorescein durch das Heteroatom im Trizyklus.

Acridin sowie deren Derivate mit anderen Seitengruppen zeigen photoreduzierende Eigenschaften und wurden deswegen ausführlich durch verschiedene Gruppen^{[41–43][44]} untersucht.

In dieser Arbeit soll der Einfluss des Lösungsmittels bzw. der freien Ionen ohne Solvationshülle untersucht werden. An der Acridin-Grundverbindung wurden schon Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels durchgeführt.^[45] Für die substituierte Variante liegen bisher keine Arbeiten vor, insbesondere gibt es keine Untersuchungen in Gasphase.

In der Literatur wurde ausführlich die Natur des emittierenden Zustands diskutiert. Fukuzumi et al. berichten über eine Photoanregung von MesMeAcr, die zu einem langlebenden biradikalen *Charge-Transfer* Zustand führen^[43,46]. Benniston et al. widersprechen dieser Beobachtung^[41,42,47]: Sie beobachten ebenfalls einen langlebigen reduzierenden Acridinylradikal Zustand, widersprechen jedoch der Darstellung, dass dieser eine solch lange Lebenszeit aufweist.

4.2 Ergebnisse

Zunächst wurden die lumineszierenden Eigenschaften in kondensierter Phase charakterisiert. Es wurden Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren in Lösung (Acetonitril (MeCN), RT) aufgenommen. Anschließend erfolgte die Untersuchung der Emission in Gasphase.

4.2.1 Messungen in Lösung

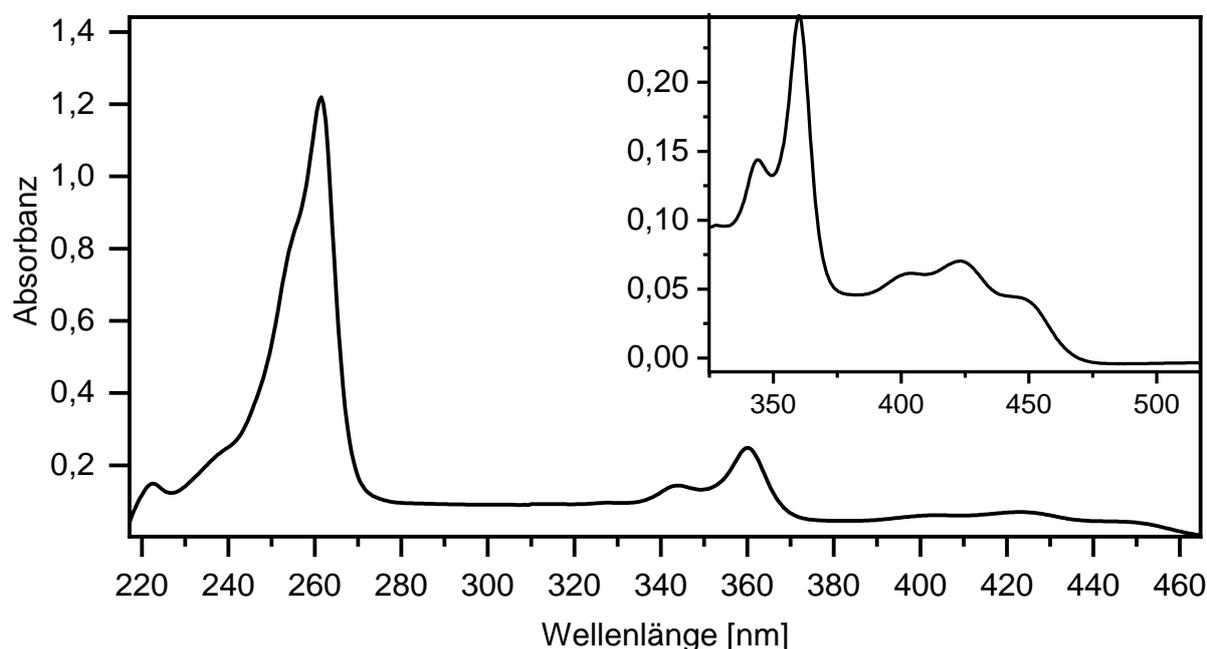


Abbildung 21: Absorptionsspektrum einer 1mmol/L 9-Mesityl-10-methylacridin tetrafluoroborate-Lösung (MesMeAcr(BF₄)) in MeCN. Aufgenommen kontinuierlich von 200 bis 600 nm. Vergrößert dargestellt ist der Bereich von 300 bis 480 nm bei RT.

Das Absorptionsspektrum bei Raumtemperatur in Lösung (1mmol/L, MeCN) ist in Abbildung 21 gezeigt. Es lassen sich mehrere Absorptionsbanden identifizieren: Im UV-Bereich ist eine Bande im Bereich von 245 nm bis 270 nm erkennbar mit einem Maximum bei ca. 260 nm (4,77 eV) und einer Schulter um 255 nm (4,86 eV). Im nah-UV-Bereich ist eine weitere Bande von 335 nm bis 370 nm mit Maxima bei 343 nm (3,61 eV) und 360 nm (3,44 eV) zu erkennen. Eine weitere schwache Bande liegt im sichtbaren Wellenlängenbereich von 390 nm bis 470 nm. Hier sind drei Maxima erkennbar: 400 nm (3,1 eV), 422 nm (2,92 eV) und 450 nm (2,76 eV).

Weiterhin wurden Anregungs- und Emissionsspektren aufgezeichnet. Diese sind Abbildung 3 zu entnehmen. Untersucht wurden die Banden von 300 nm bis 700 nm. Für das Anregungsspektrum bei 500 nm zeigt sich ein dem Absorptionsspektrum ähnliches Bild. Eine

schmale Bande von 320 nm bis 360 nm mit einem Maximum bei 360 nm (3,44 eV) und Schulter um 340 nm (3,60 eV) folgt eine breite Bande von 375 nm bis 475 nm mit drei Maxima bei 400 nm (3,1 eV), 422 nm (2,94 eV) und 450 nm (2,76 eV).

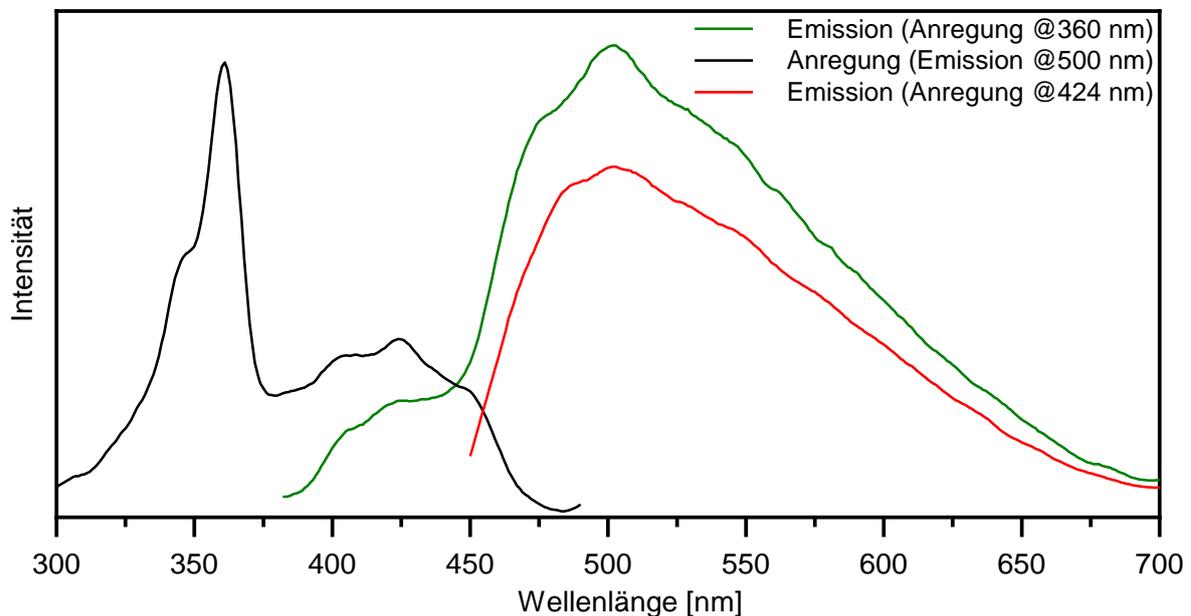


Abbildung 22: Emissions- und Anregungsspektrum einer 1mmol/L Lösung 9-Mesityl-10-methylacridin tetrafluoroborate (MesMeAcr(BF₄)) bei Raumtemperatur.

Es sind zwei Emissionsspektren in Abbildung 22 für die Anregung bei 360 nm und 424 nm gezeigt. Für die Anregung bei 360 nm zeigt sich eine schwache Emissionsbande zwischen 375 nm bis 475 nm, die mit der Struktur im Anregungsspektrum übereinstimmt. Im Emissionsspektrum geht diese über in eine starke Emissionsbande von 450 bis 700 nm. Hier lassen sich drei lokale Maxima bei 475, 506 und 575 nm ausmachen. Wird mit 424 nm angeregt, also innerhalb der erst genannten Bande, ergibt sich ein ähnliches Emissionsspektrum wie für 360 nm ohne die Bande von 375 nm bis 475 nm, welche aufgrund der Anregung jedoch überblendet sein kann. Die lokalen Maxima aus der Anregung bei 360 nm lassen sich hier nicht klar identifizieren.

4.2.2 Messungen in Gasphase

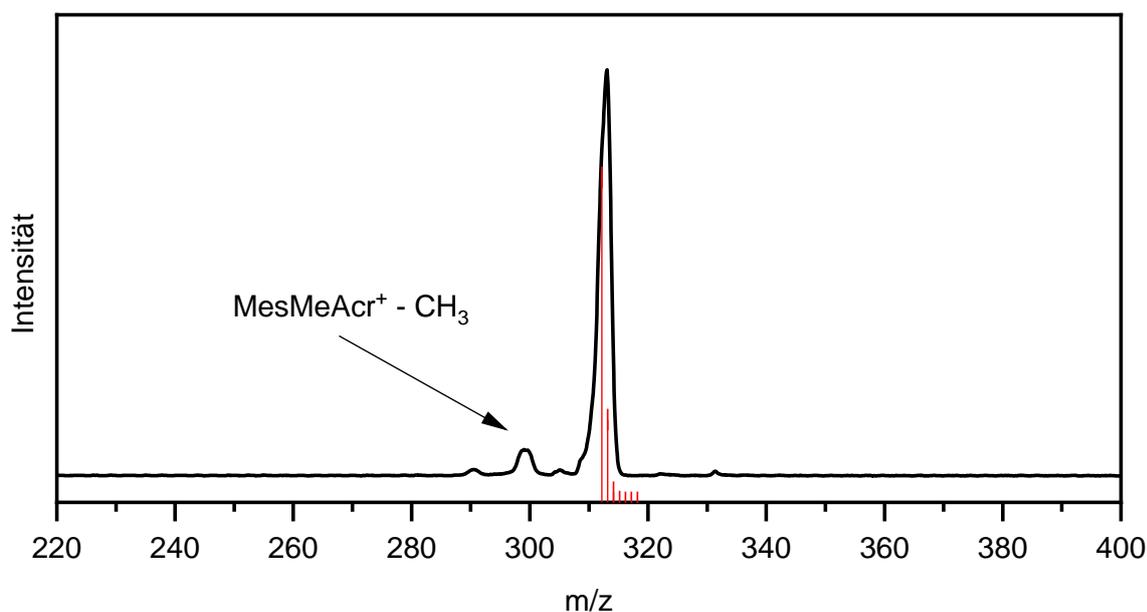


Abbildung 23: Massenspektrum der gesprühten Ionen in der Ionenfalle der TLIF-Apparatur. Die Summenformel des gesuchten MesMeAcr⁺ Kations ist C₂₃H₂₂N⁺ und ergibt ein m/z-Verhältnis von 312,43. Das simulierte Massenspektrum ist in Rot gezeigt.

In Abbildung 23 ist das Massenspektrum der in der Ionenfalle der TLIF-Apparatur gefangenen Ionen nach Elektrospray-Ionisierung gezeigt. Das zu untersuchende Ion konnte mit einem m/z-Verhältnis von 312,42 identifiziert werden. Im RF-only Modus des Quadrupol-Massenfilters ließ sich auch das Fragmentation ohne Methylgruppe bei 297,39 nachweisen.

Für die Lumineszenzmessung an der TLIF-Apparatur wurden die Kationen aus einer Methanollösung (1 mmol/mL) elektrosprayed, massenselektiert, in der Quadrupol-Ionenfalle eingefangen und durch Kollisionen mit einem He/O₂-Puffergas(1%-Vol) bei ca. 0,2 mbar thermalisiert. Die Temperatur der Fallenwand betrug 110 K. Ein Ensemble von ~10⁴ Ionen wurde dann mit einem Diodenlaser bei 405 nm (3,06 eV) angeregt. Die Emissionsspektren wurden mit einer Kombination aus einem Spektrographen (Andor, 193i) und einer CCD-Kamera (Andor, iDus) aufgenommen. Die Messungen bestanden aus je 100 Einzelaufnahmen a 120 s. Sie wurden vom kosmischen Hintergrund bereinigt, aufsummiert, um die wellenlängenabhängige Nachweiseffizienz des Spektrographen und des CCD-Detektors intensitätskorrigiert.

Es wurde hier 1 Vol% Sauerstoff in das Badgas hinzugegeben, da dies die Intensität deutlich erhöhte.

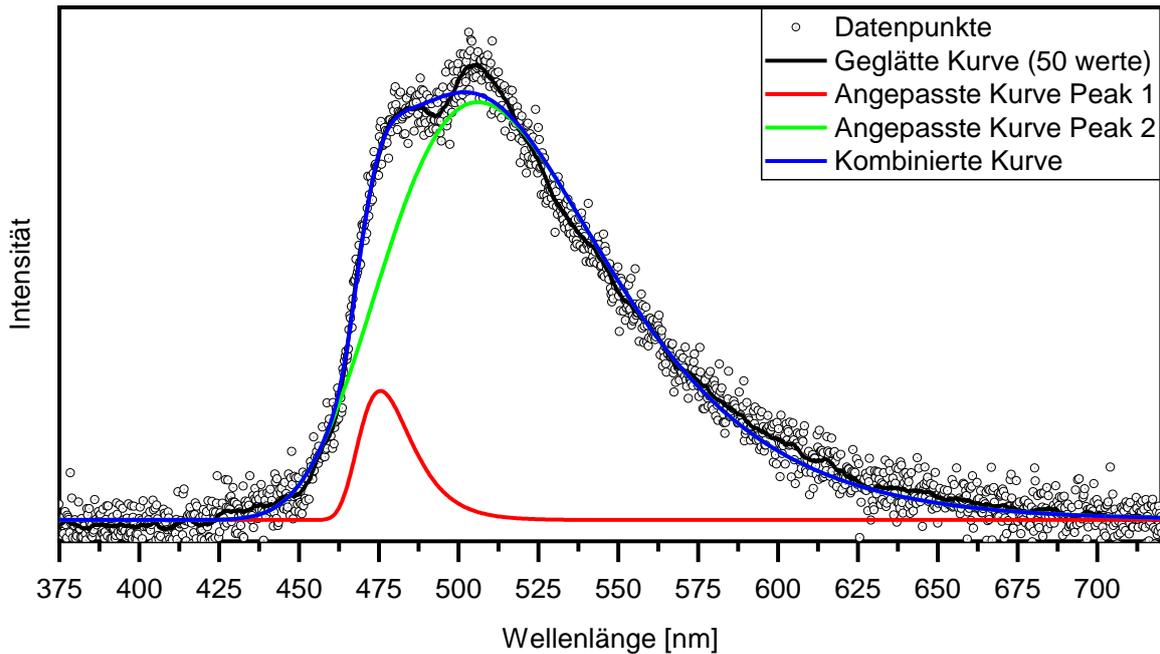


Abbildung 24: Lumineszenzspektrum des MesMeAcr⁺ Kation in Gasphase bei einer Anregungswellenlänge von 405 nm. Die geglättete Kurve ist ein laufendes Mittel von 50 Datenpunkten. Es wurden zwei Peaks angepasst, jeweils in Grün und in Rot. Die kombinierte Kurve ist in Blau dargestellt.

Das aufgenommene Photolumineszenzspektrum von MesMeAcr⁺ Kationen ist in Abb. 24 gezeigt. Hier erstreckt sich die Emissionsbande über einen Bereich von 450 bis 700 nm. Es wurden zwei Maxima bei 506 nm (2,45 eV) und 476 nm (2,60 eV) mittels Anpassung einer verbreiterten Gauß-Funktion ermittelt.

Tabelle 1: Die ermittelten Lebensdauern der Biexponentiellen Anpassung der Photokinetik.

Bedingungen	t_1	t_2
1 Vol% O ₂ in He, 110 K	5,48±0,09 ns	46,72±2,96 ns
1 Vol% O ₂ in He, RT	5,53±0,17 ns	47,79±3,17 ns
He, 110 K	4,14±0,07 ns	42,06±1,35 ns

Die Kinetik der Photolumineszenz wurde zeitaufgelöst verfolgt, indem die Intensität des Laserstrahls pulsmoduliert wurde und der PL-Zerfall mithilfe des Photomultipliers (HAMAMATSU, Modell H7421-40) und der Mehrkanal-Erfassungskarte aufgezeichnet wurde. Zusätzlich wurde getestet, ob sich die Lumineszenz mit Zugabe von O₂ verändert. Hierzu sind in Abbildung 25 drei verschiedene Messungen gezeigt. Aufgetragen ist hier die logarithmierte Intensität gegen die Zeit, um den biexponentiellen Charakter zu verdeutlichen.

Es wurde eine biexponentielle Zerfallskurve (rot) angepasst sowie die Basislinie aufgetragen. Zusätzlich ist als Vergleich die monoexponentielle Anpassung (blau) gegeben. Die entsprechenden Lebensdauern sind in Tabelle 1 gegeben. Die gemessene Lebensdauern t_1 ist nahe der minimalen Auflösung der Apparatur. Dementsprechend gilt dieser Wert eher als oberer Grenzwert.

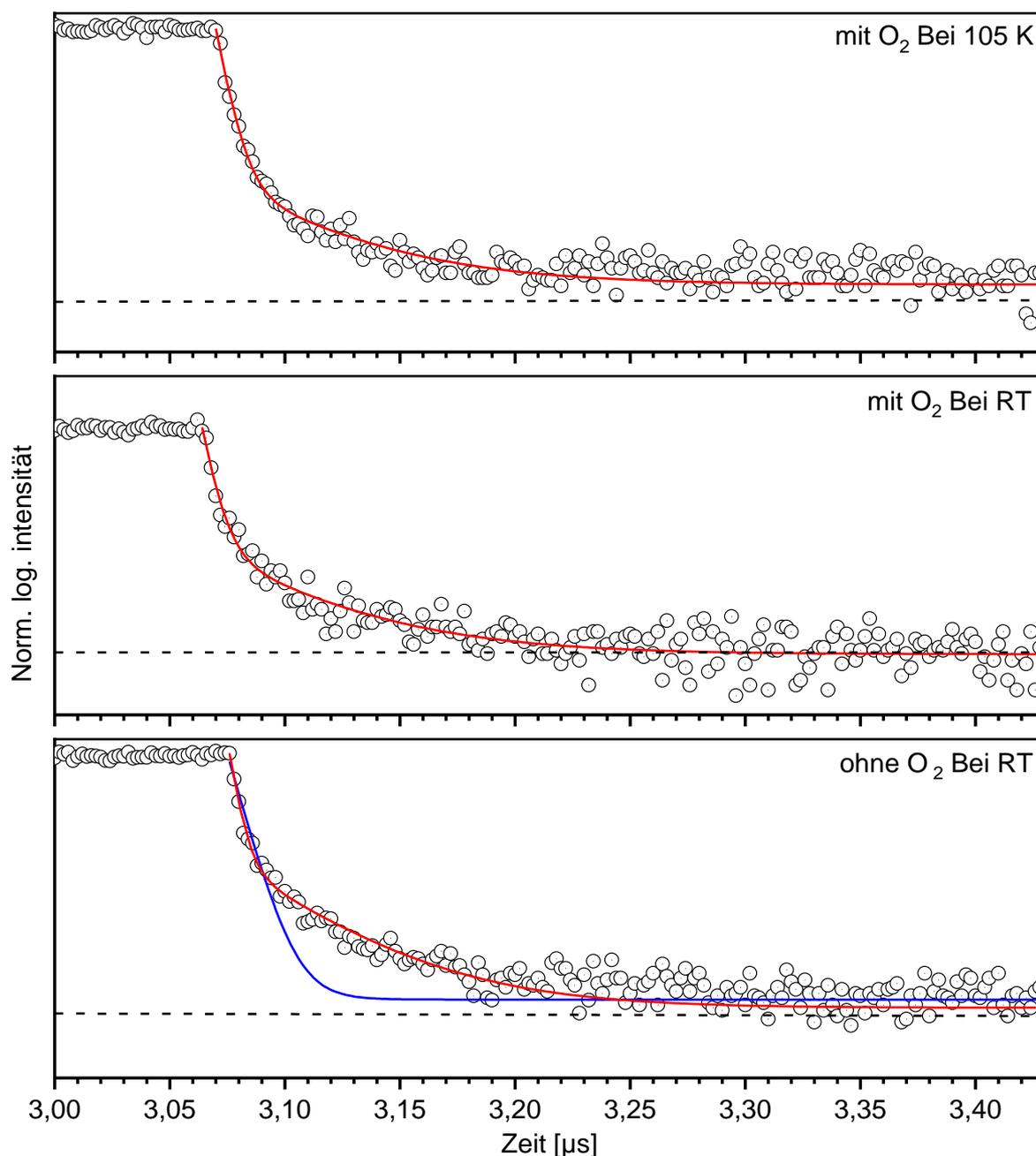


Abbildung 25: Messungen der Lebenszeit des angeregten Zustands der MesMeAcr⁺ Kationen. In Rot sind die angepassten biexponentielle Zerfallskurven gezeigt bei 105 K (oben) und RT (Mitte), jeweils mit 1% O₂ in He. Dazu ist im Vergleich eine Messung ohne Sauerstoff bei 105 K gezeigt (unten). Zum Vergleich ist eine monoexponentielle Anpassung (blau) dargestellt. Die Intensität ist logarithmisch aufgetragen. Die Basislinie ist schwarz gestrichelt dargestellt.

4.3 Diskussion & Zusammenfassung

Das kationische MesMeAcr⁺ Molekül konnte erfolgreich in der Gasphase untersucht werden. Erstmals wurden Lumineszenzspektren aufgenommen sowie zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen in Gasphase durchgeführt. Durch die Selektion in der TLIF-Apparatur konnten Einflüsse von Lösungsmittel oder Gegenionen ausgeschlossen werden. Weiterhin wurde der Einfluss von Temperatur und Sauerstoff auf die Photokinetik untersucht.

Das Absorptions- und Emissionsspektrum in Lösung stimmen gut mit dem von Benniston et al. in MeCN überein^[42,41]. Benniston et al. berichten auch über eine Phosphoreszenz bei 629 nm^[42], welche schon in deren Untersuchungen als sehr schwach angegeben sind. Messungen von Koichi et al.^[48], in denen verschiedene phosphoreszierende protonierte Acridin Derivate untersucht wurden sowie Arbeiten am naphthyl-Acridin von Jan W. Verhoeven et al.^[49] bestätigen, dass es für diese Systeme einen phosphoreszierenden Zustand geben kann. Dieser konnte jedoch in unseren Experimenten nicht beobachtet werden, allerdings wurde hier auch keine Messung in sauerstofffreien Lösungsmitteln unternommen. In Abbildung 26 ist das von Benniston et al. für MesMeAcr entwickelte Jabłoński -Diagramm gezeigt.

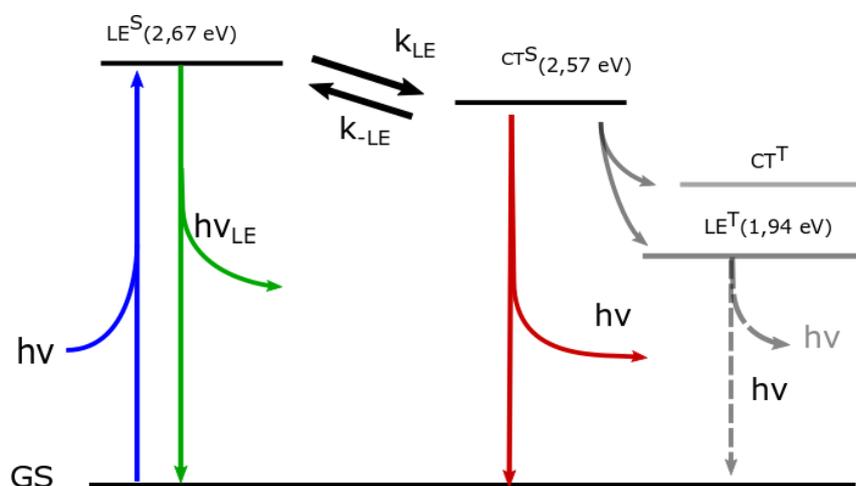


Abbildung 26: Darstellung der in der Relaxation beteiligten Zustände von MesMeAcr in Lösung. Angelehnt an^[42] Benniston et al.

Die angegebenen Energien wurden für die Singulettzustände aus den Emissionsspektren aus MeCN bei 77 K und für den Triplettzustand aus Ethanol bestimmt. Aus einer Anregung von mindestens 2,67 eV (464 nm) zwischen dem Grundzustand und einem lokal angeregten (*locally excited*, LE^S) Singulettzustand erfolgt eine Umwandlung im Gleichgewicht in einen *Charge-Transfer* Singulettzustand (CT^S) bei 2,57 eV (482 nm). Diese entsprechen der gemessenen Fluoreszenz. Weiter wird eine ISC des CT^S über einen CT-Triplettzustand

postuliert, welcher wiederum in einen LE^T umgewandelt wird und aus dem dann die Phosphoreszenz mit 1,94 eV (639 nm) erfolgt.

Zur Beurteilung der Messungen in Gasphase ist zunächst zu bemerken, dass in der TLIF-Apparatur nur über die Anregung bei 405 nm die Aufnahme eines Spektrums gelang. Anregung mit höher energetischen Photonen führte zur Dissoziierung der Ionen. Da die Anregung für verschiedene Wellenlängen in Lösung jedoch das nahezu identische Emissionsspektrum wie für die Anregung bei 424 nm ergibt, ist davon auszugehen, dass hier die gleichen Zustände beteiligt sind. Der Vergleich mit der Anregung bei 360 nm in Lösung erweitert diese nur um eine Bande, die sich mit der Absorption überschneidet. Weiter ist hier das Emissionsspektrum für die Emission mit Sauerstoff im Badgas gezeigt. Messungen ohne Sauerstoff führten nicht zu ausreichender Lumineszenz.

Vergleicht man nun die in der Gasphase gemessene Lumineszenz mit der in Lösung lassen sich die zwei Emissionsbanden bei 506 nm (2,45 eV) und 476 nm (2,60 eV) auch hier dem LE^S bzw. dem CT^S Zustand zuordnen. Anders als in Lösung sind die Zerfallsraten hier nicht monoexponentiell. In der Literatur werden allerdings auch unterschiedliche Raten wiedergegeben: Tsukada et al. berichten von 4,2 ps^[50] in PhCN, wobei hier die transiente Absorption bei 500 nm über die Zeit nach Anregung mit 355 nm betrachtet wird, also die Umwandlung des ersten angeregten Zustands in den vermutlichen CT Zustand. In deren zusätzlichen Informationen ist eine Messung für die gesamte Lebensdauer gezeigt, jedoch keine Gesamtlebensdauer t angegeben. Benniston et al. geben die Lebenszeit des CT^S Zustands mit 6 ± 1 ns an, was in guter Übereinstimmung den hier gemessenen t_1 ist. Weiterhin wird über eine Komponente 2. Ordnung berichtet, welche unter Zugabe von Iodomethan zu einer Lebenszeit von 700 ± 50 ns reduzierte werden kann. Dies wäre ähnlich der hier gemessenen t_2 . Allerdings wird ohne Iodomethan eine gemittelte Lebenszeit von 30 ± 5 μ s erreicht, was deutlich über den Werten von t_2 liegt.

Aus vorangegangenen Arbeiten hat sich gezeigt, dass die Lebenszeiten angeregter Zustände in der Gasphase tendenziell größer sind als die in Lösung^[1], da vermutlich die Schwingungsrelaxation aufgrund mangelnder Stoßpartner deutlich langsamer ist. Es liegt nahe, die in Gasphase gemessenen Maxima des Lumineszenzspektrums bei 476 nm (2,60 eV) und 506 nm (2,45 eV) den gemessenen Lebensdauern t_1 und t_2 bzw. den im Gleichgewicht stehenden Singulettzuständen LE^S und CT^S zuzuordnen.

Fukuzumi et al. berechneten mittels DFT (Gaussian 98, B3LYP/6-31G*), dass das HOMO in der Mesityl-Gruppe lokalisiert ist, während die des LUMO in der Acridin-Gruppe lokalisiert ist^[43]. Aus diesem intramolekularen Elektronübertrag ergibt sich die von MesMeAcr beobachtete Photoredoxaktivität.

Da in Gasphase auch bei niedrigen Temperaturen und ohne Sauerstoff-Zugabe keine Phosphoreszenz detektiert werden konnte, kann keine Aussage zu den in der Literatur beschriebenen Triplettzuständen getätigt werden. Da die Zugabe von Sauerstoff bei ansonsten gleichen Bedingungen jedoch zu intensiverer Emission führt, ist Beteiligung eines dunklen, also nicht emittierenden Triplettzustands wahrscheinlich. Die in der Literatur beschriebene langen Lebenszeiten für den radikalischen CT-Zustand von bis zu 2 h konnten hier nicht beobachtet werden.

5. Einfluss deuterierter Liganden auf die Photolumineszenz von [TbBTFA]-Komplexen

5.1 Einleitung

Die Beteiligung von Schwingungszuständen an der Relaxation von elektronisch angeregten Zuständen ist spätestens seit der Arbeit von Kasha et al.^[51] unbestritten. Die Struktur und Bindungen der Moleküle diktieren hierbei, welche Schwingungsmodi möglich sind und die Masse und Bindungsart der beteiligten Atome, wie groß die energetischen Abstände zwischen diesen sind. Die einfachste Schwingungsmode ist die C-H Streckschwingung, die in allen klassischen organischen Verbindungen vorhanden ist. Da diese schwingungsangeregten Zustände mangels Stöße in Gasphase langsamer relaxieren als in Lösung oder Festkörper, war es Ziel dieser Experimentreihe, zu überprüfen, ob Substitution der ¹H Wasserstoffatome durch Deuterium (²H, D) eine Änderung in der Lumineszenzlebenszeit bewirkt. In zuvor durchgeführten Messungen von E. Waldt^[40] wurden Systeme mit Tb^(III) und Benzoyl-1,1,1-trifluoräceton (BTFA) Liganden untersucht. Diese zeigten intensive Lumineszenz, welche die Aufnahme schwingungsaufgelöster Emissionsspektren ermöglichte.

Die Photolumineszenz verläuft hierbei über eine Anregung des Liganden mit anschließendem Energieübertrag auf das ⁵D₄ Niveau des Tb^(III). Von hier aus kann entweder über Lichtemission in eins der ⁷F_J Niveaus relaxieren oder nichtstrahlend über Obertöne von Schwingungszuständen, wie z.B. den C-H Streckschwingungen, in den elektronischen Grundzustand übergehen. Dies ist in Abbildung 27 schematisch dargestellt. Die Abstände zwischen den Schwingungszuständen werden durch den Austausch von Wasserstoff zu Deuterium kleiner.

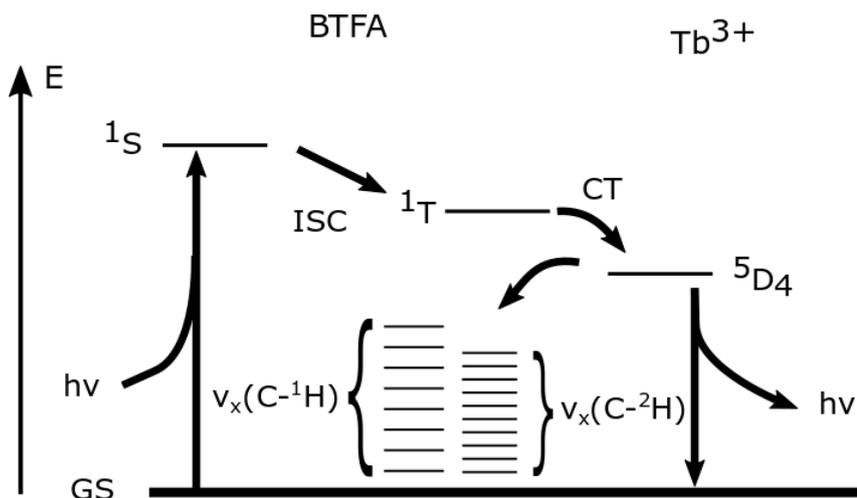


Abbildung 27: Schematisches Jablonski Diagramm.

In der Arbeitsgruppe von Seitz et al. (Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen) wurde schon in vorangegangenen Arbeiten zu deuterierten Liganden Systemen von Lanthanoiden und Übergangsmetallen geforscht^[52]. Die untersuchten Verbindungen wurden durch J. Kalmbach aus der Arbeitsgruppe hergestellt. Zu Beginn wurden die Liganden aus Ethyl-trifluoracetat und dem deuterierten Benzaldehyd synthetisiert. Anschließend wurden die Komplexe mit dem $\text{TbCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Salz und Tetrabutylammoniumhydroxid in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ hergestellt und auskristallisiert.

5.2 Ergebnisse

Zunächst wurden Massenspektren von den von Seitz et al. synthetisierten deuterierten Komplexen durchgeführt. Analog zu den Untersuchungen von E. Waldt wurde hier das Kation mit zwei Tetrabutylammonium (TBA) und vier BTFA-Liganden untersucht. Dies konnte mittels des Quadrupol-Massenfilters mit einem m/z von 1527,07 isoliert werden, wie im Massenspektrum in Abbildung 28 gezeigt. In der hochaufgelösten Messung des TIMS-ToF-MS zeigt sich, dass 22-24 Protiumatome gegen Deuterium ausgetauscht sind. Im Massenspektrum zeigt sich ein weiteres Ion zentriert um 1520, bei dem es sich um ein Nebenprodukt der Reaktion oder ein Fragment handeln muss. Im Massenspektrum der Ionenfalle der TLIF-Apparatur nach Selektion durch den Quadrupol ist es nicht zu detektieren.

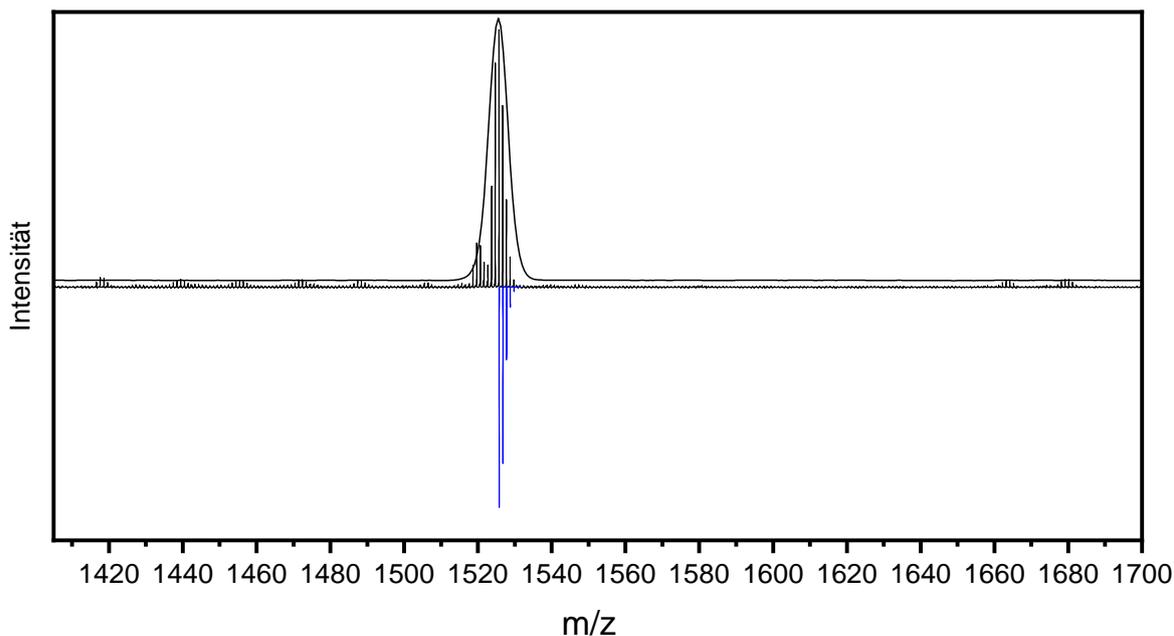


Abbildung 28: Massenspektrum des $\text{Tb(III)BTFA}_4[\text{D}_{24}](\text{TBA})_2$ -Komplexes aus der Ionenfalle der TLIF-Apparatur, sowie das höher aufgelöste TIMS-ToF-MS. In Blau das simulierte Massenspektrum des $\text{Tb(III)BTFA}_4[\text{D}_{24}](\text{TBA})_2^+$ dargestellt.

Zur Messung der Photolumineszenz an der TLIF-Apparatur wurde das gewünschte Ion aus einer Acetonitrillösung (1 mmol/mL) elektrogesprüht, massenselektiert, in der Quadrupol-Ionenfalle eingefangen und durch Kollisionen mit einem He-Puffergas bei ca. 0,2 mbar thermalisiert. Die Temperatur der Fallenwände betrug 83 K. Ein Ensemble von $\sim 10^4$ Ionen wurde dann mit einem Argonionenlaser bei 363,8 nm angeregt. Die Emissionsspektren wurden mit einer Kombination aus einem Spektrographen (Andor, 193i) und einer CCD-Kamera (Andor, iDus) aufgenommen. Die Messungen bestanden aus je 200 Einzelaufnahmen à 60 s. Diese wurden vom kosmischen Hintergrund bereinigt, aufsummiert und um die wellenlängenabhängige Nachweiseffizienz des Spektrographen und des CCD-Detektors intensitätskorrigiert. In Abbildung 29 ist diese Messung für die deuterierten und normalen $\text{Tb(III)BTFA}_4(\text{TBA})_2^+$ gezeigt.

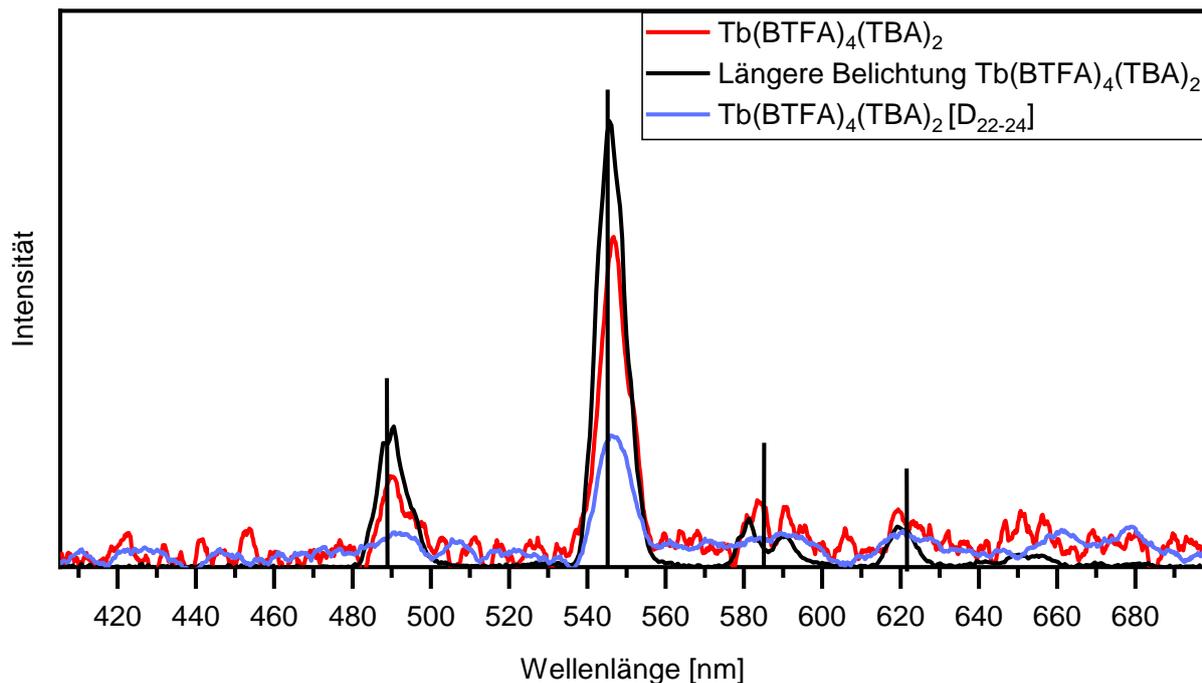


Abbildung 29: Das Photolumineszenzspektrum der $\text{Tb}^{(\text{III})}\text{BTFA}_4(\text{TBA})_2^+$ in der Gasphase. Hier dargestellt sind die Messung dieser Arbeit in Schwarz, eine ältere Messung von E. Waldt^[40] in Rot und das Spektrum von $\text{Tb}^{(\text{III})}\text{BTFA}_4(\text{TBA})_2^+[\text{D}_{22-24}]$ in Blau. Alle Spektren sind durch einen gleitenden Mittelwert über 50 Datenpunkte geglättet.

Die Photolumineszenzspektren zeigen die für $\text{Tb}^{(\text{III})}$ übliche Emission der f-f Übergänge: 488 nm für den $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ Übergang, 549 nm für den $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ Übergang, 582 nm für den $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ Übergang und 624 nm für den für den $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ Übergang. Die Emission bei 548.8 nm ist am stärksten ausgeprägt, was die asymmetrische Umgebung des $\text{Tb}^{(\text{III})}$ Atoms bestätigt. In der Messung für den undeuterten Komplex ist auch eine Aufspaltung des $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ Übergangs zu beobachten. Dagegen ist die Emission der Komplexe mit deuterierten Liganden deutlich schwächer. Schon die $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ und $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ Übergänge sind hier kaum stärker als das Rauschen des Hintergrunds. Eine spektral höher aufgelöste Aufnahme mit einem feineren Gitter, wie von E. Waldt durchgeführt, für die nicht deuterierten Komplexe war für die deuterierten Komplexe nicht möglich.

Um mögliche Einflüsse auf die Lebensdauer zu untersuchen, wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Hierfür wurde die Intensität des Laserstrahls mit einem elektrooptischen Modulator (LINOS, LM0202) pulsmoduliert und der PL-Zerfall mit Hilfe eines zählenden Photomultipliers (HAMAMATSU, Modell H7421-40) und einer Mehrkanal-Erfassungskarte aufgezeichnet.

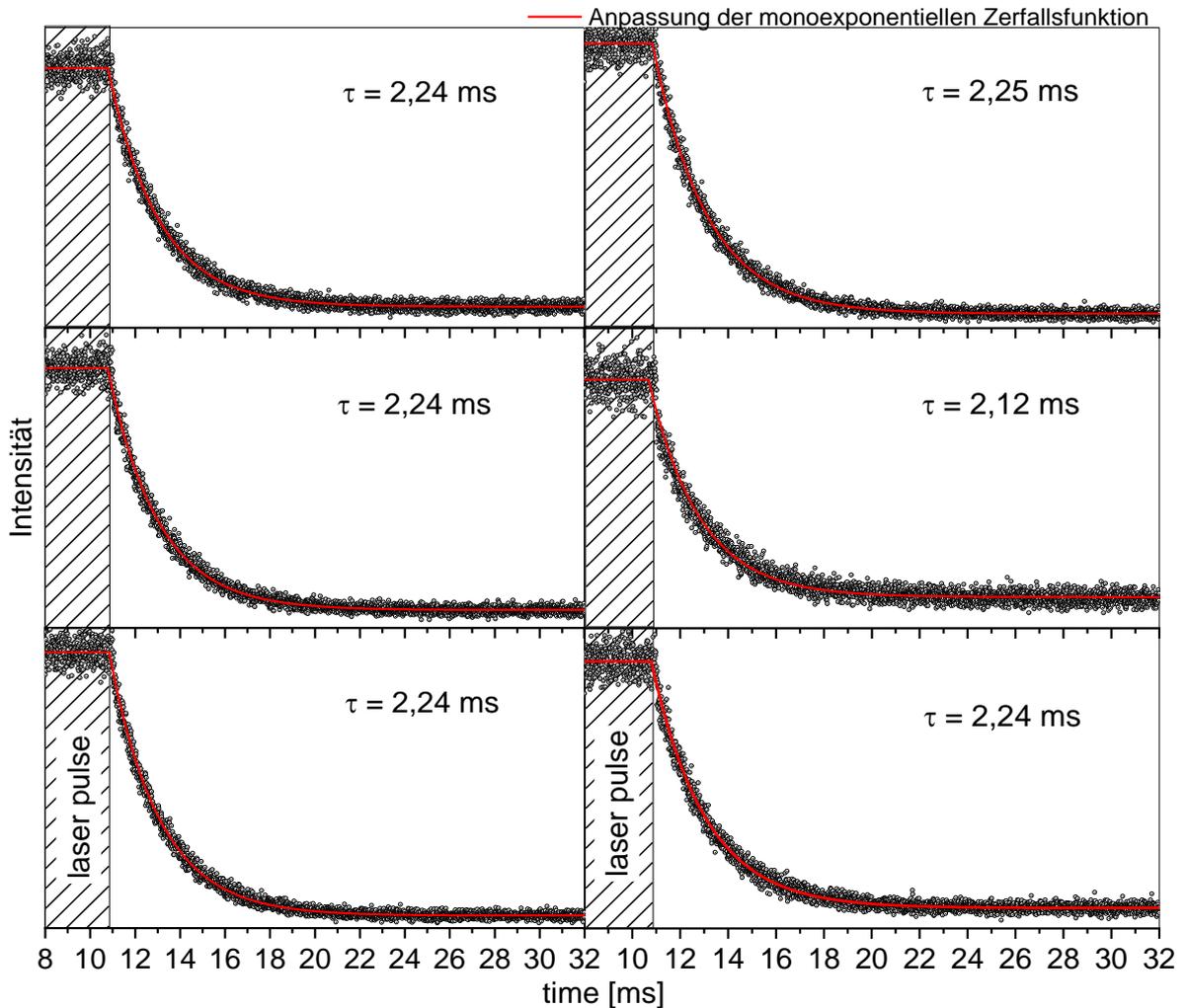


Abbildung 30: Zeitaufgelöste Messungen der Lumineszenz von $\text{Tb}(\text{III})\text{BTFA}_4(\text{TBA})_2^+$ (linke Spalte) bzw. $\text{Tb}(\text{III})\text{BTFA}_4(\text{TBA})_2[\text{D}_{22-24}]^+$.

In Abbildung 30 sind drei Messungen der Lebensdauer des emittierenden Zustands des $\text{Tb}(\text{III})\text{BTFA}_4(\text{TBA})_2^+$ sowie drei für $\text{Tb}(\text{III})\text{BTFA}_4(\text{TBA})_2[\text{D}_{22-24}]^+$ gezeigt. Die rot eingezeichneten Anpassungen entsprechen einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion. Beide Komplexe zeigen eine nahezu identische Lebensdauer τ von $2,24 \pm 0,12$ ms. Die Pulsdauer betrug 11 ms.

5.3 Interpretation & Zusammenfassung

Es konnte die Photolumineszenzeigenschaften von $\text{Tb}^{(III)}\text{BTFA}_4(\text{TBA})_2^+$ und erstmals der Vergleich dazu mit deuterierten Liganden gemessen werden. Diese sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten^[53]. Ziel dieser Experimente war es, herauszufinden, welchen Einfluss die Schwingungszustände von Antennenliganden auf die Photolumineszenz von Lanthanoidsystemen haben.

Durch die atomare Natur der Emission ist kein starker Shift durch Einfluss durch das Lösungsmittel oder Kristallgitter zu erwarten, weswegen hier auch Emissionsspektren aus Festkörper und Lösungen vergleichbar sind. Lanthanoidsysteme oder mit Lanthanoiden dotierte Festkörper zeigen grundsätzlich eine kaum durch die Umgebung beeinflussbare Emission. Ausnahmen sind hierbei die hypersensitiven Übergänge^[54,18], welche hier aber nicht beobachtet wurden, da hier nur Übergänge von max. $\Delta J = \pm 2$ detektiert werden. Außer einer Verringerung der Emissionsintensität konnte als Folge der Deuterierung deshalb kein Effekt beobachtet werden.

Ein größerer Effekt ist für die Messung der Lebensdauer zu erwarten. Hier zeigten sich auch keine messbaren Unterschiede. Zwar erfolgt die Emission aus den f-f-Übergängen, wie in der Einleitung dieses Kapitel erklärt, allerdings ist die Absorption abhängig vom Ligandensystem und dem Ladungstransfer, hier können multiphononen Relaxierungen als Konkurrenzprozesse die Lebenszeit verkürzen. Messungen von Ogata et al.^[55] in fester Phase zeigten zwei Lebenszeiten. Sie ordneten diese aufgrund der Polymorphie zwei unterschiedlichen Strukturen zu. Ihre Messungen ergaben, dass die Lebenszeit des angeregten Zustands sich durch Deuterierung des 1,10-Phenathrolin-Liganden bei 77 K von 0,59 auf 0,57 ms bzw. 1,42 zu 1,31 ms verkürzte. Hier wurde kein merkbarer Unterschied für die Gesamtintensität zwischen deuterierten und nicht-deuterierten Komplexen festgestellt.

Eine mögliche Ursache, dass hier keine große Differenz festgestellt wurde, ist, dass nur eine geringe Kopplung zwischen den Schwingungszuständen und den an der Emission beteiligten Zuständen besteht. Ein weiterer Grund könnte auch sein, dass die Deaktivierung nicht über Schwingungszustände der H/D-C Bindungen erfolgt.

6. Fluoreszenzlöschungsexperimente an PdTMPyP⁴⁺ Ionen

6.1 Einleitung

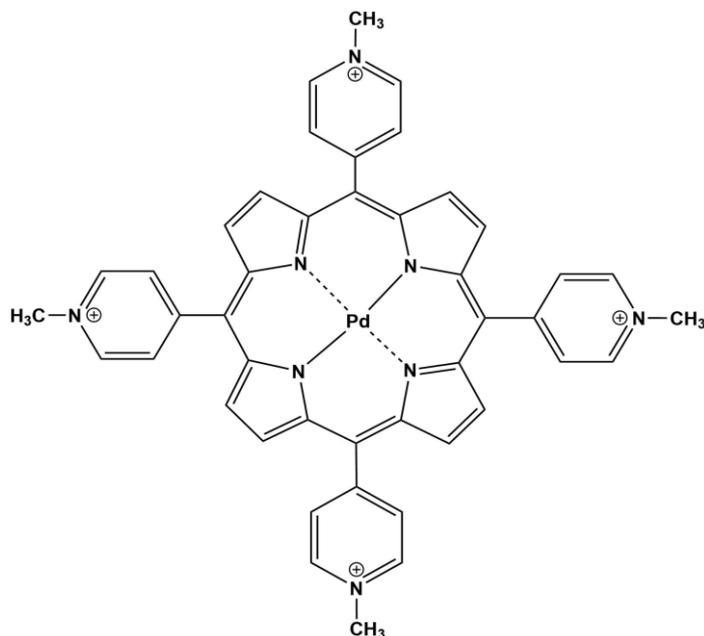


Abbildung 31: Strukturformel des PdTMPyP⁴⁺ Komplexes.

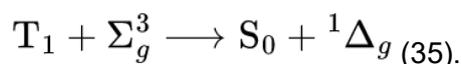
In diesem Kapitel wird die Kinetik von Löschprozessen der angeregten Zustände in 5,10,15,20-Tetrakis(N-methyl-4-pyridyl)porphyrin-Pd(II) (PdTMPyP⁴⁺) untersucht. Hierbei handelt es sich um einen vierfach-kationischen makrozyklischen Komplex mit einem zentralen Pd-Metallatom, wie in Abbildung 31 zu sehen ist. Porphyrinsysteme^[56] sind aufgrund ihrer biologischen Relevanz, ihrer besonderen zyklisch-planaren Struktur, sowie ihrer Aromatizität interessante Ligandensysteme. In der Natur sind sie Kernelement wichtiger Prozesse, wie etwa der Häm-Komplex als Träger des Blutsauerstoffs oder dem Chlorophyll im Lichtsammelkomplex als Teil der Photosynthese sowie dem Vitamin B12, dem Cobalmin.^[57] In aktueller Forschung wurde auch versucht, auf synthetischem Weg neue nützliche Porphyrinverbindungen herzustellen, unter anderem als eventueller Photokatalysator für verschiedene chemische Reaktionen^[58]. Abhängig von Umgebung oder Natur des zentralen Metallatoms, Ladung oder Seitenketten des Porphyrinrings nimmt das System unterschiedliche Farben an und absorbiert damit Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich.

Porphyrinsysteme zeigen im Absorptionsspektrum zwei Banden. Diese werden in der Literatur als Q- und B-Bande^[59] bzw. letztere auch als Soret-Bande bezeichnet^[60]. Die Soret-Bande ist dabei meist die intensivere und beschreibt einen Übergang vom Singulett-Grundzustand S₀

in den zweiten angeregten Singulett Zustand S_2 . Von hieraus folgt dann meist eine IC in den S_1 Zustand. Die weitere Relaxation ist dann abhängig von den Seitengruppen des Porphyrins und der Natur des zentralen Metallatoms. Lumineszenzmessung von Porphyrinen in Lösung zeigten in der Literatur sowohl aus dem Singulettzustand Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz aus einem Triplettzustand^[61].

Von E. Waldt^[40] wurden an der TLIF-Apparatur bereits erste Untersuchungen an PdTMPyP⁴⁺ vorgenommen. In dieser Arbeit wird ein besonderes Augenmerk auf das Löschen der Lumineszenz der ionischen Porphyrine in Gasphase gelegt. Dank der experimentellen Erweiterungen (RGA, siehe Kapitel 4.1) kann nun der Sauerstoffpartialdruck zuverlässig bestimmt werden. Dies ist Voraussetzung für eine Stern-Volmer-Analyse in der Gasphase.

Die Stern-Volmer-Analyse^[62] dient zum einen der Untersuchung des Löschens von Lumineszenz und allgemein zur Bestimmung der Zugänglichkeit von Fluoreszenzlöschern zu Luminophoren, also der effektiven Fluoreszenzlöschung, zum anderen zur Bestimmung der Konzentration von Fluoreszenzlöschern^[63]. Beim Löschen reagiert ein angeregtes Molekül, welches unter normalen Umständen radiativ relaxieren würde, mit einem weiteren Molekül und löscht damit die Lumineszenz. Hierbei gilt als Randbedingung die Energie- und Spinerhaltung. Eine der bekanntesten Löscher von Lumineszenz ist Sauerstoff (O_2)^[64]. Der Grundzustand des Sauerstoffs ist ein Triplettzustand, dadurch ist Sauerstoff gut geeignet, um über den Dexter-Mechanismus Triplettzustände zu löschen. Im Luminophor, in diesem Fall PdTMPyP⁴⁺, geht bei einem Stoß von einem Triplettzustand T_1 ein Elektron in den angeregten Singulettzustand $^1\Delta_g$ des Sauerstoffs über. Somit wird die Energie übertragen. Gleichzeitig geht ein Elektron des Triplett-Grundzustands $^3\Sigma_g$ des Sauerstoffs in den Singulett-Grundzustand S_0 des Luminophors über.



Die Intensität des emittierten Lichts ist proportional zu der Menge des Emitters (hier T_1) in einem angeregten Zustand mit ausreichender Quantenausbeute. Viele Porphyrine besitzen eine hohe Quantenausbeute^[65] und zeigen Phosphoreszenzlöschung, wenn Sauerstoff in das System eingebracht wird^[66].

Möchte man nun etwas über die Kinetik des Löschens der Lumineszenz herausfinden, betrachtet man entweder die Intensität der Emission mit und ohne Löscher oder die Lebensdauer des emittierenden Zustands, also die Emmisionsintensität in Abhängigkeit der Zeit nach einer Anregung. Wir betrachten in dieser Arbeit Letzteres.

In der Regel (siehe Kapitel 2.3) erfolgt diese einer monoexponentiellen Zerfallskurve. Hieraus lässt sich eine Lebensdauer τ bestimmen. Diese entspricht der inversen Summe aller Raten k , die zum Zerfall des Angeregten Zustands beitragen:

$$\tau = \frac{1}{k_{nr} + k_{phos} + k_{lösch}[Q]} \quad (36)$$

Wobei hier k_{nr} die Rate für alle nicht radiativen Prozesse und k_{phos} die Rate für den radiativen Prozess ist. Diese werden häufig unter der effektiven Rate k_{eff} zusammengefasst. Deren Kehrwert ist die Lebensdauer ohne Löscher τ_0 . k_q ist die Löschrates und $[Q]$ der Konzentration an Löschern.

Trägt man nun den Quotienten $\frac{\tau_0}{\tau}$ gegen die Konzentration des Löschers auf, ergibt sich folgender linearer Zusammenhang, auch Stern-Volmer-Gleichung genannt^[6]:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{k_{nr} + k_{phos} + k_{lösch}[Q]}{k_{nr} + k_{phos}} = 1 + \frac{k_{lösch}[Q]}{k_{nr} + k_{phos}} = 1 + k_{lösch}\tau_0[Q] \quad (37)$$

Dies gilt nur für dynamische, also durch Stöße induzierte Löscherprozess.

Zu Beginn werden Massenspektren aufgenommen, um das zu untersuchende Ion zu bestimmen und auf eventuelle Kontamination, Ionenverlust oder andere Reaktionen zu überprüfen. Weiter wurden ein Photolumineszenzspektrum sowie eine Lebenszeitmessung des angeregten Zustands aufgenommen. Darauf aufbauend wurden die oben motivierten Stern-Volmer Analysen anhand von Lebenszeitmessung durchgeführt.

6.2 Ergebnisse

Für die Lumineszenzmessung an der TLIF-Apparatur wurden Ionen aus einer Methanol-Lösung elektrosprüht, massenselektiert und in der Quadrupol-Ionenfalle eingefangen. Durch Kollisionen mit einem He-Puffergas bei ca. 0,2 mbar wird die Ionenwolke auf die Temperatur der Fallenwand thermalisiert. Das Ensemble von $\sim 10^4$ gefangenen Ionen wurde mit einem Diodenlaser (TOPTICA, iBeam smart) bei 405 nm angeregt. Die Emissionsspektren wurden mit einer Kombination aus einem Andor Kymera 193i Spektrographen und einer Andor iDus CCD-Kamera aufgenommen.

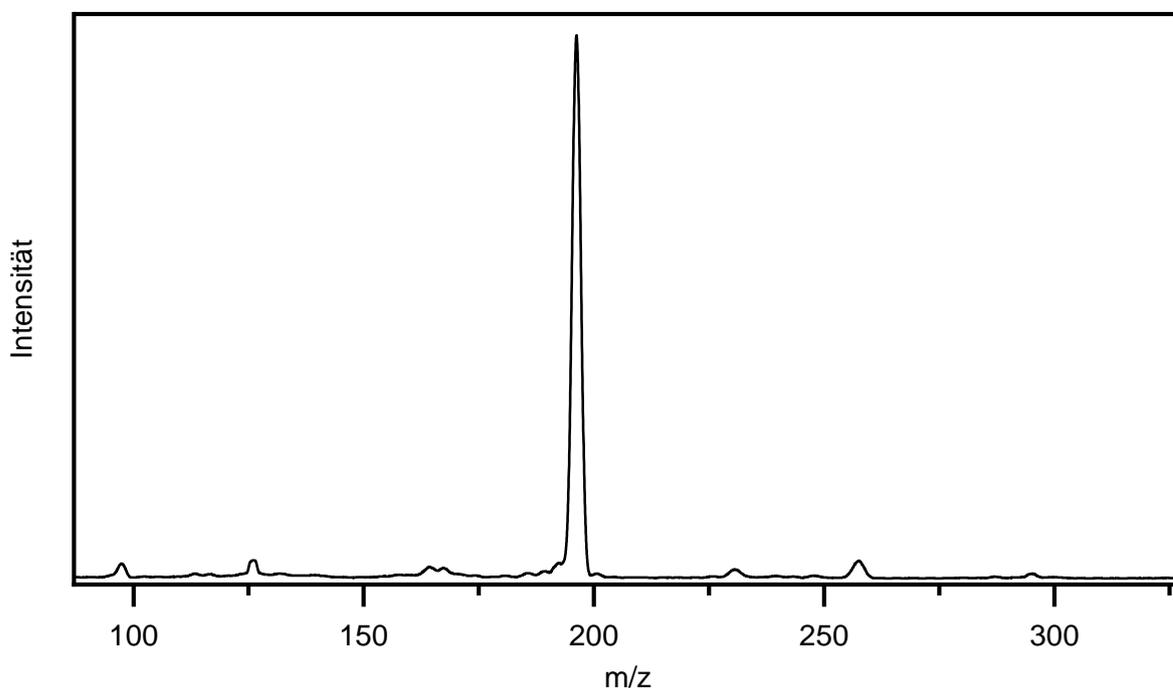


Abbildung 32: Massenspektrum von PdTMPyP⁴⁺ bei RT gemessen an der TLIF.

Das TLIF-Massenspektrum (Abb. 32) zeigt die im Elektrospray enthaltenen Ionen. Der Hauptpeak ist das vierfach geladene Ion des Porphyrins mit Palladium(II) bei einem m/z von 196 ($C_{44}H_{36}N_8Pd^{4+}$). Höher aufgelöste Massenspektren derselben Ausgangslösung bestätigten, dass in diesem Massenbereich neben PdTMPyP⁴⁺ keine weiteren Ionen vorhanden sind. Dem Peak bei 261 ($C_{44}H_{37}N_8Pd^{3+}$) können deprotonierte dreifach geladene Ionen zugeordnet werden.

Der Ionenstrahl wurde durch einen linearen Quadrupol gefiltert, um die einzelnen Ionenspezies zu untersuchen. Das Emissionsspektrum des vierfach-geladenen Ions ist in der Abbildung 33 dargestellt. Es zeigt zwei Maxima bei 681 nm (1,82 eV) und 745 nm (1,66 eV) nach Anregung mit 405 nm (3,06 eV).

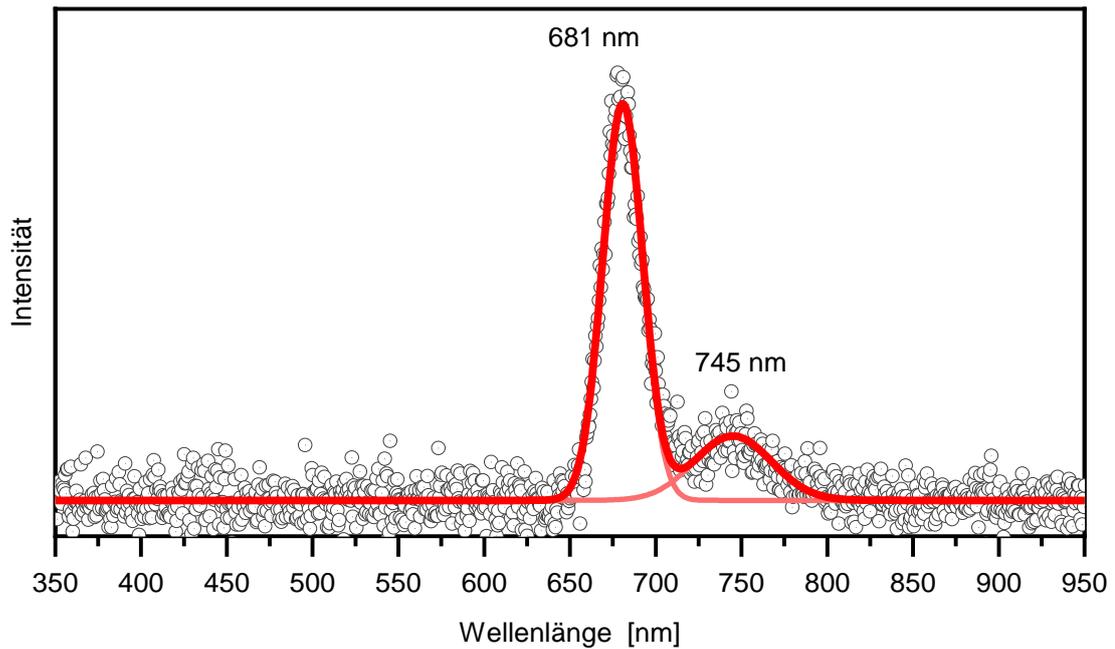


Abbildung 33: Emissionsspektrum von PdTMPyP⁴⁺ in Gasphase bei 110 K Falltemperatur. Angeregt bei 405 nm.

6.2.1 Messung und Analyse der Photokinetik

Zur Bestimmung der Photokinetik des Lumineszenzprozesses wurde der Zerfall des emittierenden Zustands untersucht. Es wurde die Ionenwolke mit dem 405 nm Diodenlaser mit einer Pulslänge von 7 ms in einen Gleichgewichtszustand angeregt und die Emission nach Ausschalten des Lasers über einen Zeitraum von einigen zehn Millisekunden registriert. Diese Messung wurde in Sets für 2 verschiedene Temperaturen (240 K und 110 K) und für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen von 0,07 bis 30 mol/m³ durchgeführt.

Tabelle 2: Bestimmte Lebenszeiten der Angeregten Zustände bei T=240 K und T =110 K.

240 K		110 K	
Stoffmenge O ₂ in mol/m ³	Lebenszeit t in ms	Stoffmenge O ₂ in mol/m ³	Lebenszeit t in ms
<0,001	0,932 ± 3,8*10 ⁻³	<0,001	1,20 ± 3,4*10 ⁻³
0,1*10 ⁻³	0,526 ± 2,0*10 ⁻³	0,004*10 ⁻³	0,58 ± 1,1*10 ⁻³
0,11*10 ⁻³	0,423 ± 1,2*10 ⁻³	0,006*10 ⁻³	0,48 ± 1,0*10 ⁻³
0,12*10 ⁻³	0,386 ± 1,8*10 ⁻³	0,027*10 ⁻³	0,25 ± 5,2*10 ⁻⁴
0,23*10 ⁻³	0,351 ± 6,2*10 ⁻⁴	0,035*10 ⁻³	0,20 ± 5,5*10 ⁻⁴
0,53*10 ⁻³	0,255 ± 5,9*10 ⁻⁴	0,059*10 ⁻³	0,17 ± 6,1*10 ⁻⁴
0,75*10 ⁻³	0,164 ± 6,5*10 ⁻⁴	0,097*10 ⁻³	0,14 ± 4,9*10 ⁻⁴
1,02*10 ⁻³	0,143 ± 3,9*10 ⁻⁴	0,106*10 ⁻³	0,11 ± 5,1*10 ⁻⁴
1,31*10 ⁻³	0,101 ± 5,1*10 ⁻⁴	0,133*10 ⁻³	0,090 ± 6,3*10 ⁻⁴
		0,301*10 ⁻³	0,088 ± 2,9*10 ⁻⁴
		0,58*10 ⁻³	0,091 ± 3,3*10 ⁻⁴
		1,5*10 ⁻³	0,089 ± 2,1*10 ⁻⁴

Eine monoexponentielle Anpassung (Gleichung 30, Kapitel 2.4.1) ergibt eine Lebenszeit von 1,2 ms bei einer Falltemperatur von 110 K und 0,93 ± 0,04 ms bei 240 K. Wurde dem He-Stoßgas Sauerstoff zugesetzt, so wurde die Emission erheblich abgeschwächt.

In Abbildung 34 sind exemplarisch vier dieser Lebenszeitmessungen gezeigt. Jeweils für eine reine He Atmosphäre (p=0,2 mbar), eine für eine Atmosphäre mit einem Partialdruck von ca. 1*10⁻⁶ mbar O₂ in der Falle, sowie bei 240 K und 110 K. Die gemessenen Lebensdauern sind tabellarisch in Tabelle 1 für alle weiteren Messungen zu entnehmen.

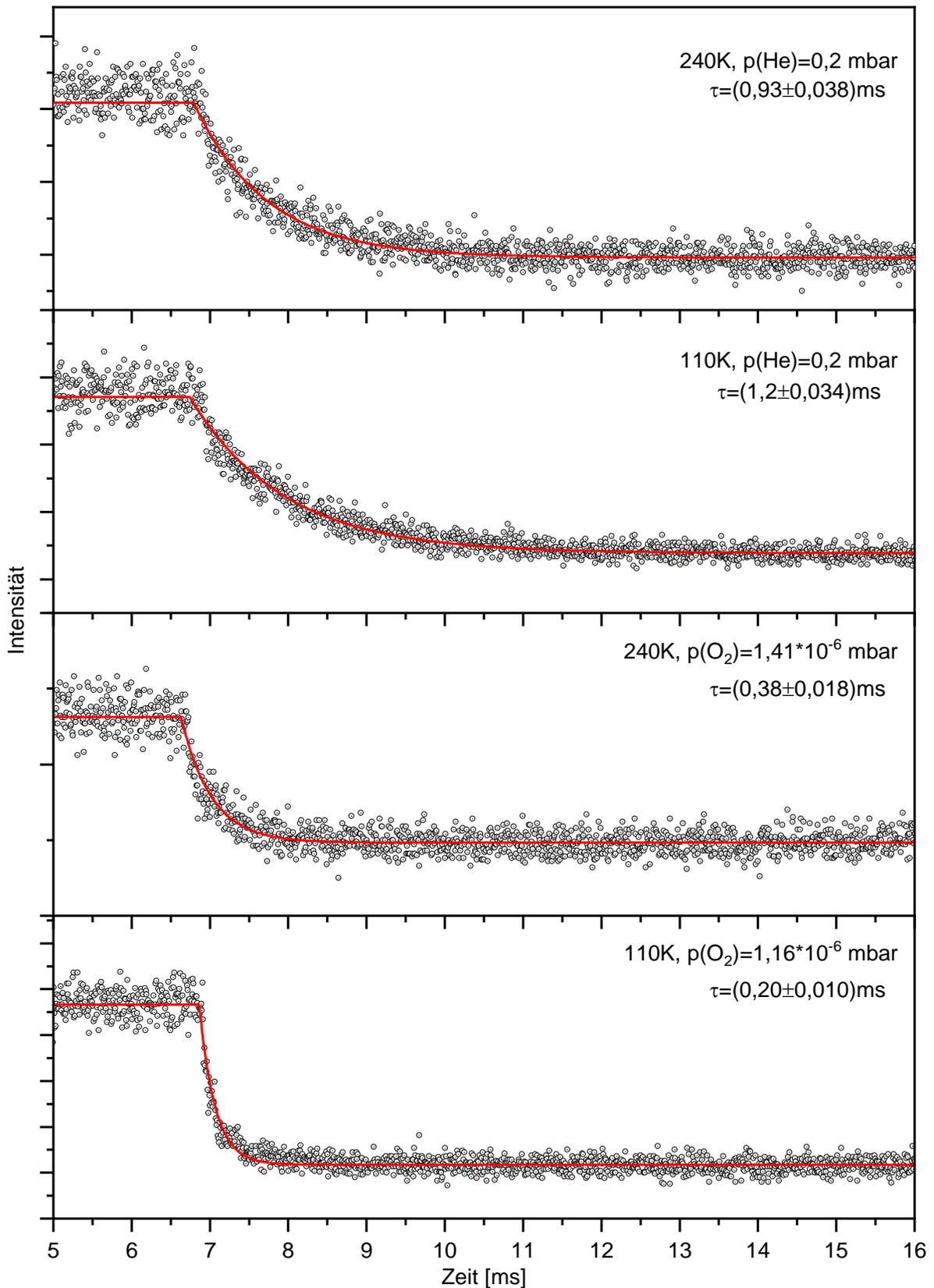


Abbildung 34: Lebenszeitmessungen von PdTMPyP⁴⁺ bei verschiedenen Fallentemperaturen und Sauerstoffpartialdrücken. Die Anregungswellenlänge betrug 405 nm. In Rot ist die angepasste monoexponentielle Zerfallskurve dargestellt. Die ermittelten Lebenszeiten τ sind im Graphen angegeben. Der Gesamtdruck war konstant 0,2 mbar.

Bei 240 K folgt die Abnahme der Lebensdauerverhältnisse $\frac{\tau_0}{\tau}$ dem linearen Trend, der von der Stern-Volmer-Theorie vorhergesagt wird, wie in Abbildung 35 zu erkennen ist. Hier wurde das Verhältnis der ungelöschten Lebenszeit τ_0 und gelöschten Lebenszeit τ zu der jeweiligen Stoffmenge Sauerstoff in der Falle aufgetragen. Aus der Steigung ergibt sich mit der Geradengleichung (37) die Löschrates zu $k_{\text{lös}} = 125,93 \text{ mol}^{-1}\text{ms}^{-1}$.

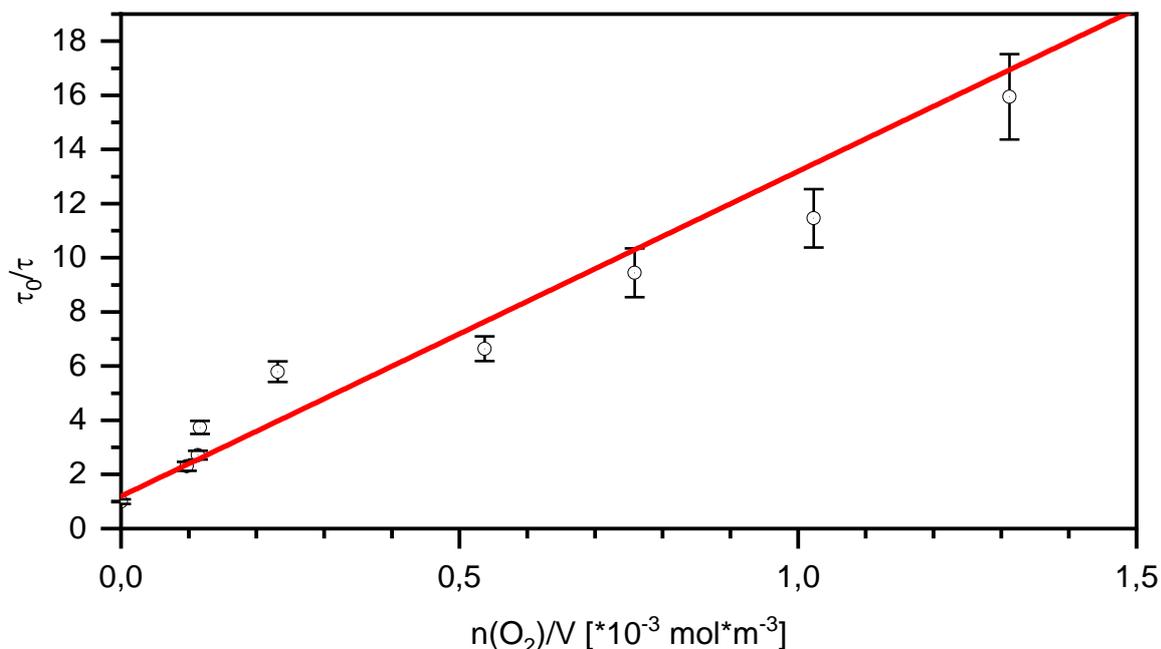


Abbildung 35: Stern-Volmer Auftragung mit Lebenszeiten. Gemessen bei 240 K Falltemperatur. Die Fehlerbalken entsprechen den kombinierten Fehlern der Anpassung der exponentiellen Kurve.

Die analoge Auftragung bei 110 K ist Abbildung 36 zu entnehmen. Hier zeigt sich eine deutliche Abweichung vom linearen Verhalten. Betrachtet man nur die ersten 8 Messwerte lässt sich näherungsweise $k_{\text{lös}}$ aus der Steigung zu $119,96 \text{ mol}^{-1}\text{ms}^{-1}$ bestimmen. Die Löschrates scheint im Gegensatz zu den Experimenten bei 240 K limitiert und der einfache Stern-Volmer Ansatz ist hier nicht ausreichend.

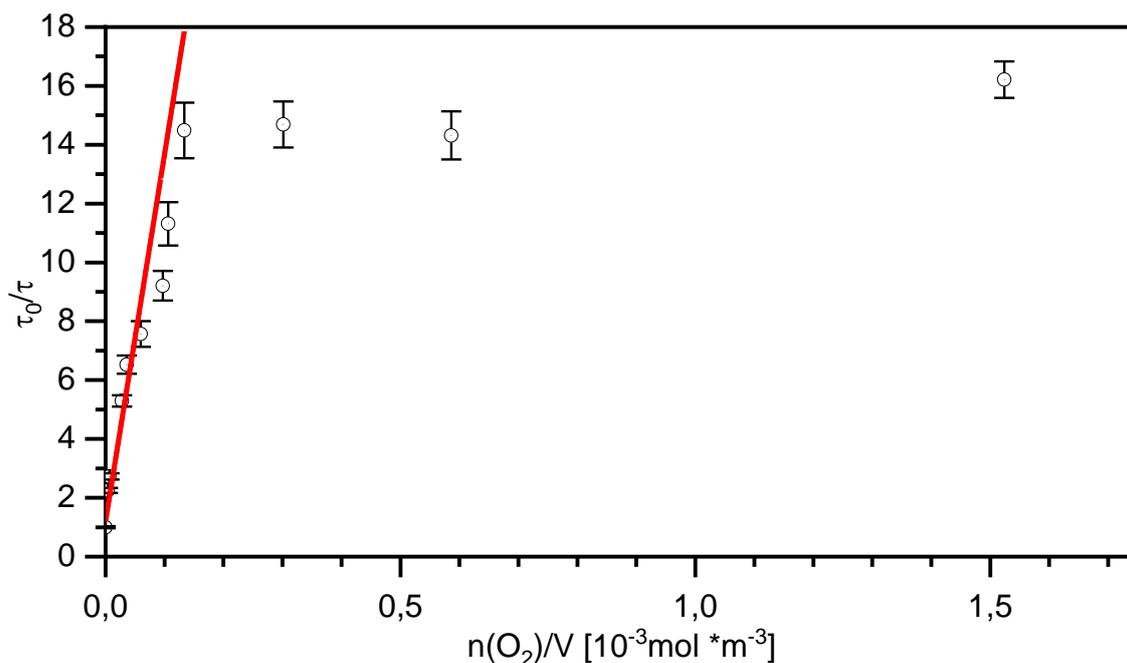


Abbildung 36: Stern-Volmer Auftragung bei 240 K Falltemperatur. Die Fehlerbalken entsprechen den kombinierten Fehlern der Anpassungen der exponentiellen Kurven. In Rot ist die lineare Anpassung für die ersten 6 Werte gezeigt bei niedriger Sauerstoffstoffmenge.

6.3 Interpretation & Diskussion

Es konnten erfolgreich Messungen zur Photolumineszenz von PdTMPyP⁴⁺ in Gasphase durchgeführt werden. Das Massenspektrum in Abbildung 32 zeigt, dass die gewünschten Ionen PdTMPyP⁴⁺ isoliert werden konnten.

Das Lumineszenzspektrum in Abbildung 3 zeigt mit den in der Literatur gemessenen Spektren in Lösung bei 77 K sowie den Arbeiten von E. Waldt^[40] eine gute Übereinstimmung^[67,40]. In der Lösung wird eine breite Bande von 650 nm bis 750 nm detektiert^[68]. E. Waldt maß ebenfalls ein intensives Signal bei 681 nm mit schwacher Schulter bei 746 nm beobachtet. In der Gasphase sind die Emissionsbanden schmaler (FWHM = 27; 52) und eine Verschiebung von ca. 14 nm zu kleinerer Wellenlänge (0,04 eV) im Vergleich zur Lösung. Dies ist auf den Einfluss des Lösungsmittels auf die Grundzustände bzw. deren energetische Stabilisierung in der Solvationshülle zurückzuführen, da durch polare Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Porphyrin und den induziert geladenen Lösungsmittelmolekülen die Grundzustände energetisch niedriger liegen.

Weiter wurde die Photokinetik der Emission untersucht. Die Lebensdauern im Bereich von 0,93 bzw. 1,2 ms zusammen mit der Tatsache, dass durch Sauerstoff ein effektives Löschen

erfolgt, deutet, wie in anderen Kapiteln schon erörtert, auf Phosphoreszenz hin, also einer Emission aus einem Triplett-Zustand.

Die Lebensdauer der Emission nahm bei Zugabe von Sauerstoff in das Kühlgas ab, was auf einen dynamischen Lösungsprozess hindeutet, da bei statischen Lösungsprozessen die Lebensdauer nicht beeinflusst wird. Statisches Löschen bedeutet, dass hier der Luminophor eine dauerhafte Verbindung mit dem Löscher eingeht und entweder gar nicht erst absorbiert oder dadurch nichtstrahlend relaxiert. In Abbildung 4 ist der Vergleich der Lebenszeitmessungen ohne Sauerstoff und einem Partialdruck von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 in der Falle gezeigt. Die Lebensdauer mit Sauerstoff nach einer Anpassung eines monoexponentiellen Zerfalls ergibt sich zu 0,2 ms bzw. 0,38 ms und ist damit erheblich verkürzt. Die Intensität der Lumineszenz ist auch deutlich geringer, wie stark kann aber aufgrund der unterschiedlichen Ionenkonzentrationen nicht genau bestimmt werden. Qualitativ ist die Intensität bis auf ca. 20 % der ungelöschten Lumineszenz reduziert. Auffallend ist, dass die Lumineszenz für eine höhere Falltemperatur nicht so stark gelöscht wird wie für kältere Ionen.

Schon in vergangenen Arbeiten^[40] wurde bei tieferen Temperaturen ein abweichendes Verhalten von der klassischen linearen Korrelation zwischen der Menge an zugegebenem Sauerstoff und dem Verhältnis zwischen den Intensitäten mit und ohne Löscher beobachtet. Allerdings konnte zu dem damaligen Zeitpunkt nicht der genaue Sauerstoff-Partialdruck in der Falle bestimmt werden. Weiter wurde nur die absolute Emission verglichen. Diese ist aber stärker abhängig von der Anzahl der in der Ionenfalle enthaltenen Ionen.

Für die Messung bei 240 K wird hier ein dynamisches Löschen nach Stern-Volmer^[62] postuliert. Das bedeutet, dass angenommen wird, dass die Löschung der $PdTMPyP^{4+}$ durch Stöße erfolgt. Dies ergibt aufgrund der Reaktion erster Ordnung einen linearen Zusammenhang für das Verhältnis von Lebenszeit ohne und mit Sauerstoff im Puffergas.

Komplexer wird die Kinetik jedoch für tiefere Temperaturen von 110 K in der Falle. Hier zeigt sich ein nichtlineares Verhalten, welches in ein Limit läuft. Schneller kann die Löschung des $PdTMPyP^{4+}$ nicht erfolgen, trotz Erhöhung der Sauerstoffmenge in der Ionenfalle. Das widerspricht dem Modell einer dynamischen Löschung, da hierbei der limitierende Faktor nur die löschtenden Stöße zwischen dem Luminophor und dem Sauerstoff ist. Die Obergrenze ist gegeben durch die theoretische Stoßzahl pro Volumen^[69], sie beträgt bei den experimentellen Bedingungen von $0,2 \cdot 10^{-5}$ mbar Sauerstoff-Partialdruck, einer Temperatur von 110 K und einem Teilchendurchmesser von etwa 1 nm $18,1 \cdot 10^{31} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$. Unter der Annahme, dass hier alle Stöße produktiv sind, zeigt sich hier, dass sie um einige Großordnungen größer ist und damit deutlich häufiger Stöße zu erwarten sind als durch dieses Limit gegeben wären.

Als Konkurrenzprozess wird in der Literatur das statische Löschen beschrieben. Hierbei bildet sich zwischen dem Löscher und dem Luminophor ein Komplex aus, der deutlich schwächer oder gar nicht luminesziert. Dies führt zwar zu einer reduzierten Intensität, das Verhältnis $\frac{\tau_0}{\tau_q}$ ist jedoch unabhängig der Löscher Konzentration. Prozesse, bei denen beide Varianten konkurrieren, sind ebenfalls in der Literatur beschrieben.^[70] Hier zeigt sich allerdings für gewöhnlich ebenfalls eine lineare Zunahme der Löschrates wie bei der dynamischen Löschung für das Verhältnis $\frac{\tau_0}{\tau_q}$, da bei der statischen Löschung die Löscher die Luminophore schon vor der Anregung belegen und es keine zeitliche Abhängigkeit gibt und dementsprechend nicht zum Verhältnis $\frac{\tau_0}{\tau_q}$ beitragen. Der dynamische Anteil verhält sich wiederum wie zuvor beschrieben.

Der hier beobachtete Fall zeigt jedoch eine Limitierung der Löschrates in Abhängigkeit der Sauerstoffmenge. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens ist die Bildung eines Komplexes aus dem Triplettzustand und Sauerstoff $[\text{PdTMPyP}]^{4++}\text{O}_2$ als Zwischenstufen. In anderen Arbeiten wurde bereits gezeigt, dass sich Sauerstoff auch an anionische Metalloporphyrine in Gasphase anlagern lässt^[71]. Dies überrascht nicht, da diese Reaktionen die Grundlage der biologischen Bedeutung dieser Verbindungsklasse sind. Für kationische Palladium-Porphyrinkomplexe konnten jedoch solche Verbindungen noch nicht nachgewiesen werden. Auch in den Massenspektren dieser Messreihe können Komplexe dieser Art nicht nachgewiesen werden. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass aufgrund des geringen m/z Unterschieds von 8 zwischen Komplex und freiem Metalloporphyrin der Komplex in kleinen Konzentrationen kaum nachweisbar ist.

Unter der Annahme eines metastabilen $\text{PdTMPyP}^*\text{O}_2$ -Komplexes verläuft die Photokinetik über folgende Reaktionen:



Wichtig ist hier, dass die Komplexbildung nur über den angeregten Zustand (Triplet) erfolgt.

k_{hin} ist die Rate der Bildung des Komplexes. $k_{rück}$ entspricht der Rückreaktion des Komplexes ohne erfolgte Löschung. $k_{lös}$ entspricht der Rate, mit der der Komplex zum Singulett nicht-radiativ gelöscht wird. k_{sek} entspricht der Rate mit der ein zweiter Sauerstoff den Komplex ohne Löschung zum Zerfall bringt und die Rate k_{phos} schließlich dem radiativen Zerfallsprozess.

Hieraus ergeben sich folgende Ratengleichungen für die Konzentration des Komplexes

$$\frac{d[T*O_2]}{dt} = -k_{lös} * [T * O_2] - k_{rück} * [T * O_2] + k_{hin} * [T][O_2] - k_{sek} * [T * O_2][O_2] \stackrel{def}{=} 0 \quad (43).$$

Für die Konzentration des Tripletzustands ergibt sich:

$$\frac{d[T]}{dt} = -k_{phos} * [T] + k_{rück} * [T * O_2] - k_{hin} * [T][O_2] + k_{sek} * [T * O_2][O_2]. \quad (44)$$

Für Konzentration des Komplexes wird davon ausgegangen, dass sich das Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion des Zwischenzustands ausgebildet hat, da die gemessene Intensität während der Anregungsphase im Laserpuls konstant ist. Wo dieses Gleichgewicht liegt, ist abhängig von der Konzentration an Sauerstoff im System.

Dementsprechend lässt sich (45) zu (47) umformen:

$$k_{hin} * [T][O_2] = k_{lös} * [T * O_2] + k_{rück} * [T * O_2] + k_{sek} * [T * O_2][O_2], \quad (45)$$

$$k_{hin} * [T][O_2] = (k_{lös} + k_{rück} + k_{sek}[O_2]) * [T * O_2], \quad (46)$$

$$\frac{k_{hin} * [T][O_2]}{(k_{lös} + k_{rück} + k_{sek}[O_2])} = [T * O_2]. \quad (47)$$

Setzt man nun Gleichung (47) in (43) ein erhält man:

$$\frac{d[T]}{dt} = -k_{phos} * [T] + \frac{k_{rück} * k_{hin} * [T][O_2]}{(k_{lös} + k_{rück} + k_{sek}[O_2])} - k_{hin} * [T][O_2] + \frac{k_{sek} * k_{hin} * [T][O_2]}{(k_{lös} + k_{rück} + k_{sek}[O_2])} [O_2], \quad (48)$$

$$-k_{phos} * [T] + \left(\frac{(k_{rück} + k_{sek}[O_2])}{(k_{lös} + k_{rück} + k_{sek}[O_2])} \right) k_{hin} * [O_2] * [T] - k_{hin} [T][O_2], \quad (48)$$

$$- \left(k_{phos} - k_{hin} [O_2] \left(\frac{(k_{rück} + k_{sek}[O_2])}{(k_{lös} + k_{rück} + k_{sek}[O_2])} - 1 \right) \right) [T], \quad (49)$$

$$k_{eff} = \left(k_{phos} + k_{hin} [O_2] \left(1 - \frac{(k_{rück} + k_{sek}[O_2])}{(k_{lös} + k_{rück} + k_{sek}[O_2])} \right) \right). \quad (50)$$

In k_{eff} lässt sich nun alle Triplett-Konzentration unabhängigen Größen zusammenfassen und entspricht der inversen Lebenszeit aus der monoexponentiellen Anpassung. Betrachtet man nun das Limit für keinen Sauerstoff in der Ionenfalle erhält man:

$$\lim_{[O_2] \rightarrow 0} k_{\text{eff}} = \lim_{[O_2] \rightarrow 0} \left(k_{\text{phos}} + k_{\text{hin}}[O_2] \left(1 - \frac{(k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}}[O_2])}{(k_{\text{lös}} + k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}}[O_2])} \right) \right) = k_{\text{phos}} \quad (51)$$

Betrachtet man nun wieder das Verhältnis $\frac{\tau_0}{\tau}$ ergibt sich:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{k_{\text{eff}}}{k_{\text{phos}}} = 1 + \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{phos}}} \left(1 - \frac{(k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}}[O_2])}{(k_{\text{lös}} + k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}}[O_2])} \right) [O_2], \quad (52)$$

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{k_{\text{eff}}}{k_{\text{phos}}} = 1 + \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{phos}}} \left(\frac{(k_{\text{lös}} + k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}}[O_2]) - k_{\text{rück}} - k_{\text{sek}}[O_2]}{(k_{\text{lös}} + k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}}[O_2])} \right) [O_2], \quad (53)$$

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{k_{\text{eff}}}{k_{\text{phos}}} = 1 + \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{phos}}} \frac{k_{\text{lös}}[O_2]}{k_{\text{lös}} + k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}}[O_2]}. \quad (54)$$

Diese Funktion wird nun dem Graphen in Abbildung 37 mit $\frac{\tau_0}{\tau}$ gegen $[O_2]$ angepasst. Da sich die Raten in der Gleichung stark gegenseitig beeinflussen, kann für die einzelnen Raten kein genauer Wert bestimmt werden. Das Verhältnis von $\frac{k_{\text{hin}} * k_{\text{lös}}}{k_{\text{phos}} * (k_{\text{lös}} + k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}})}$ entspricht dem Limit des Verhältnisses $\frac{\tau_0}{\tau}$, wenn die Sauerstoffkonzentration gegen unendlich geht:

$$\lim_{[O_2] \rightarrow \infty} \frac{\tau_0}{\tau} = \lim_{[O_2] \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{phos}}} \frac{k_{\text{lös}}[O_2]}{k_{\text{lös}} + k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}}[O_2]} \right) = \frac{k_{\text{hin}} * k_{\text{lös}}}{k_{\text{phos}} * k_{\text{sek}}} + 1. \quad (55)$$

Für die Größen innerhalb des Bruchs $\frac{k_{\text{hin}} * k_{\text{lös}}}{k_{\text{phos}} * (k_{\text{lös}} + k_{\text{rück}} + k_{\text{sek}})}$ kann aufgrund der gegenseitigen Abhängigkeit keine genauere Aussage getroffen werden. Es kann jedoch festgehalten werden, dass $k_{\text{rück}}$ im Verhältnis zu $k_{\text{lös}}$ und k_{sek} deutlich kleiner ist (5:100) und $k_{\text{lös}}$ und k_{sek} in der gleichen Größenordnung sind:

$$k_{\text{rück}} \ll k_{\text{lös}} \sim k_{\text{sek}}. \quad (56)$$

Für den Quotienten $\frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{phos}}}$ erhält man einen Wert von 13,8. Nähert man nun im Maximum an das $k_{\text{lös}}$ und k_{sek} gleich sind, ergibt sich eine maximal Löscherfaktor von 12,8. D.h. die Lumineszenzlebensdauer ohne Löscher kann um maximal das 12,8-fache reduziert werden. Aus diesem Quotienten ergibt sich ebenfalls näherungsweise die Rate für die Hinreaktion der Komplexbildung. Setzt man für $k_{\text{phos}} \frac{1}{\tau_0}$ ein erhält man $(1,95 \pm 0,02) * 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für k_{hin} .

Dieser Ansatz wurde gewählt, da 3 Bedingungen erfüllt werden mussten. Zum einen musste die Gleichung für die Deaktivierung des Triplets immer noch monoexponentiell sein, also alle Variablen unabhängig von der sich zu einem k_{eff} zusammenfassen lassen, wie Gleichung 49

bzw. 50. Zweitens musste für das Limit von keinem Sauerstoff die ursprüngliche Abhängigkeit alleine von k_{phos} übrigbleiben (siehe Gleichung 51) und letztlich musste wie in Gleichung 55 für unendlichen Sauerstoff die Gleichung zu einem endlichen Wert konvergieren. Als Bedingung für die Herleitung dieser Gleichung musste das Prinzip der Quasistationarität für die Konzentration des $[T * O_2]$ Komplexes angenommen werden. Die bildendenden sowie verbrauchenden Prozesse sind ähnlich schnell beim Abfallen der Lumineszenz.

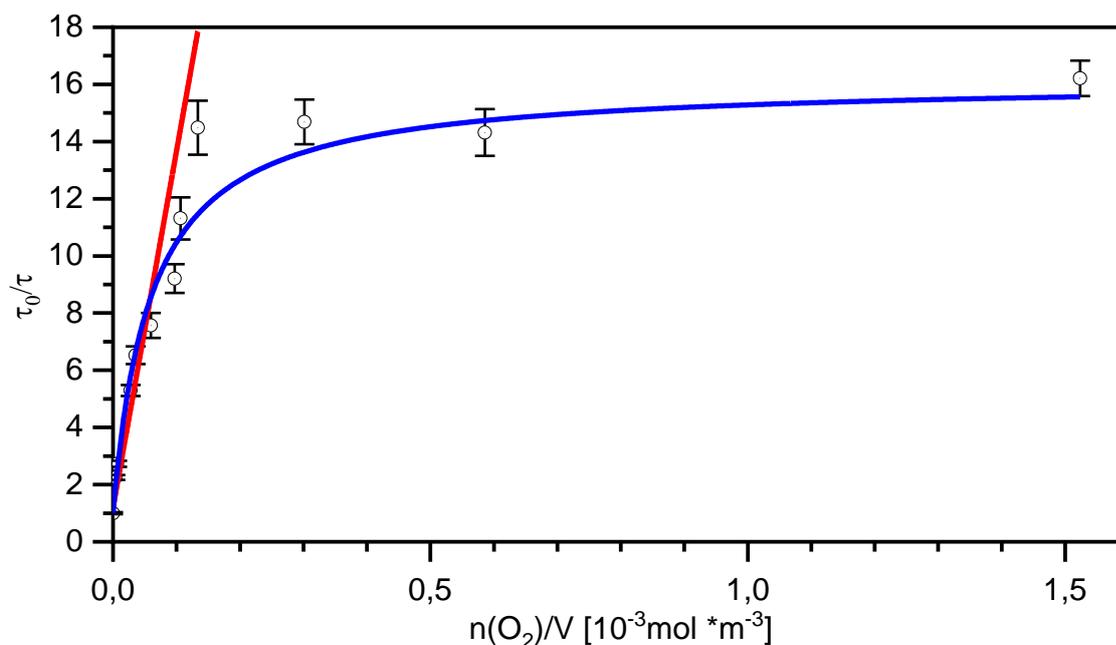


Abbildung 37: Stern-Volmer Auftragung bei 110 K Falltemperatur mit Anpassung der im Text definierten Funktion (54) und einer linearen Anpassung für die ersten 8 Werte.

Dass die thermische Abhängigkeit der Löschreaktion zu einer Änderung des Reaktionspfades führt und somit ein maximales Limit der Löschrates einführt, ist eine für Löschreaktion ungewöhnliches Verhalten und konnte nur aufgrund der Untersuchungen in Gasphase ermöglicht werden.

Aufgrund des komplexen Mechanismus ist eine eindeutige Bestimmung der Größen zwar nicht möglich, dennoch konnte hier eine Theorie zum Mechanismus entwickelt werden, der das Verhalten wiedergibt.

6.4 Ausblick

Durch die hier gezeigte Methode ließ sich die längere Lebenszeit angeregter Zustände in Gasphase und die Kinetik von Phosphorszenzlöschern wie in diesem Fall Sauerstoff mit einem Palladium-Porphyrin genauer untersuchen. Diese Entwicklung ermöglicht es, simple photokinetische Reaktionen zu vergleichen. In der Umkehrung kann über die hier entwickelte Methode die Untersuchung von Stoffen mit phosphorszenzlöschenden Eigenschaften verglichen werden.

Die Analyse der komplexen Photokinetik des Löschens von PdTMPyP bei niedrigen Temperaturen könnte in anschließenden Arbeiten mithilfe von numerischen Methoden verfeinert werden um quantenmechanischen Rechnungen, etwa die Bindungsstärke des zwischen Sauerstoffs und des PdTMPyP Singulett- und Triplettzustands zu untersuchen.

7. Lineare Münzmetallkomplexe und metallophile Wechselwirkungen

7.1 Motivation

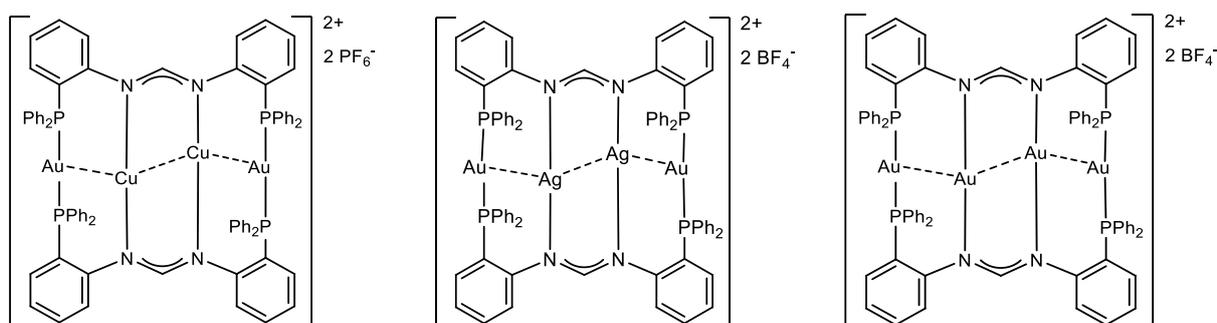


Abbildung 38: Strukturformeln $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{M}_2]^{2+}$, $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ^[72],

Metallophilizität^[73] beschreibt eine Eigenschaft der Metallatome in Münzmetallkomplexen sich entgegen der chemischen Intuition, geringere Abstände, als die Summe ihrer Van-der-Waals Radien zueinander einzunehmen^[2,1], mit Bindungsstärken in der Größenordnung von Wasserstoffbrücken, obwohl sie aufgrund ihrer Ladung eine abstoßende Coulombwechselwirkung besitzen.

Diese Metallophilizität ermöglicht es, Metallkomplexen nicht nur Strukturen wie tetraedrische oder quadratische Metallzentren, sondern auch, wie die in dieser Arbeit untersucht, unübliche linearen Ketten^[74] (Abbildung 38) auszubilden. Eine Besonderheit dieser Komplexe mit $\text{P}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{P}$ -Liganden (*N,N'*-bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]formamidinate (dpfam)) ist die Möglichkeit, durch den mehrstufigen Syntheseweg die zentralen zwei der vier in der Kette angeordneten Metallatome gezielt einzufügen. So wurden 3 unterschiedliche Varianten von M. Dahlen^[72,75] et al. synthetisiert und in dieser Arbeit spektroskopisch untersucht: Au-Cu-Cu-Au, Au-Ag-Ag-Au und Au-Au-Au-Au.

Diese zeigten schon unter Anregung mit UV-Licht Lumineszenz auf. Um den Einfluss der Metallophilizität der verschiedenen Metalle auf die Photolumineszenz eingehender zu untersuchen, wurden Experimente in verschiedenen kondensierten Phasen und zusätzlich in der Gasphase durchgeführt, um den Einfluss der Umgebung auf die Emissionseigenschaften zu eliminieren bzw. zu untersuchen.

7.2 Ergebnisse

Zur Charakterisierung wurden die lumineszierenden Eigenschaften in kondensierter Phase untersucht. Es wurden sowohl Absorptionsspektren und Photolumineszenzmessung in Lösung (Acetonitril, MeCN) als auch im Feststoff untersucht. In Kooperation zu dieser Arbeit wurden ebenfalls temperaturabhängige Messungen durch M. Dahlen (AK Roesky, KIT) und S. Lebedkin (AK Kappes, KIT) am Feststoff so wie TDDFT Rechnungen von M. Kehry (AK Klopfer, KIT) durchgeführt.

7.2.1 Messungen in Lösung der untersuchten $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{M}_2]$ Komplexe

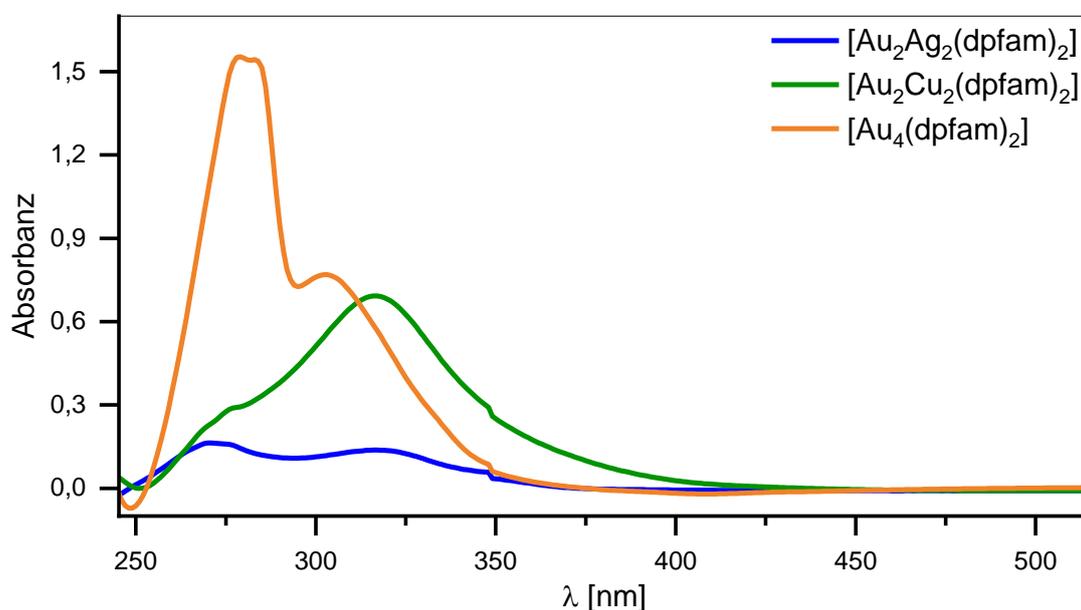


Abbildung 39: Absorptionsspektren der untersuchten Münzmetallkomplexe in MeCN mit einer 1 mmol/ml Konzentration. Die Spaltbreite betrug 2 nm. Die Darstellung enthält nur einen Ausschnitt der gesamten Messung. Es wurde kontinuierlich von 200 bis 800 nm gemessen mit einem Gitterwechsel bei 350 nm. Es sind die Absorptionsbanden in Orange für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]$, in Grün für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]$ und in Blau für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Ag}_2]$ zu sehen.

Es wurden zunächst Absorptionsspektren in Lösung (Acetonitril, MeCN) aufgenommen. In Abbildung 39 sind die Absorptionsspektren für die untersuchten Münzmetallkomplexe bei Raumtemperatur gezeigt. Sie zeigen eine klare Absorptionsbande für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]$ im Bereich von 260 bis 400 nm. Ein Maximum bei 275 nm, gefolgt von einer Schulter bei 282 nm sowie eine weitere Absorption zentriert um 307 nm sind erkennbar. Das Absorptionsspektrum für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]$ zeigt eine breite Absorptionsbande, die sich von ca. 275 bis 405 nm erstreckt

und einem Maximum bei 320 nm. Das Absorptionsspektrum des [dpfam₂Au₂Ag₂]-Komplexes zeigt eine deutlich geringere Absorption, mit zwei Banden zentriert um ca. 270 nm und 320 nm.

In den Messungen von M. Dahlen in der festen Phase zeigte sich für alle drei Komplexe Photolumineszenz im sichtbaren Wellenlängenbereich sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen. In Lösung konnte nur für [dpfam₂Au₄](BF₄)₂ und [dpfam₂Au₂Cu₂](PF₆)₂ Lumineszenz detektiert werden.

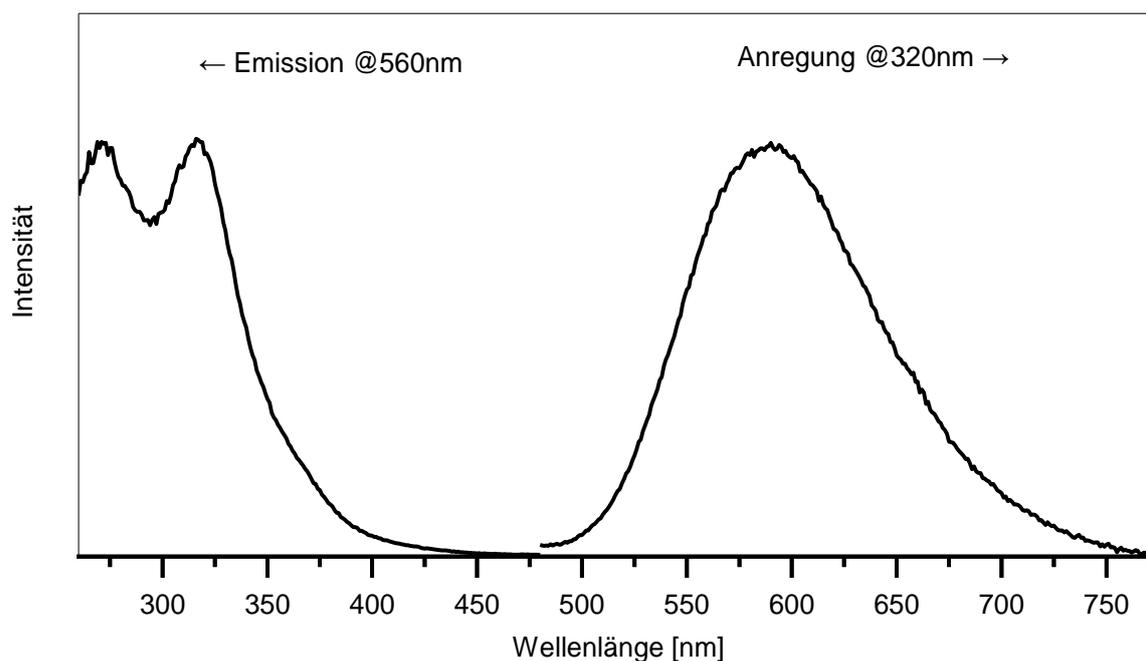


Abbildung 40: Anregungs- und Emissionsspektrum für 1 mmol/mL [dpfam₂Au₂Cu₂](PF₆)₂ MeCN-Lösung. Gemessen wurde von 200 bis 800 nm.

Zur Bestimmung der Emissionsspektren wurde die Wellenlänge der jeweils stärksten Absorption verwendet. Für die Anregungsspektren wurde die Wellenlänge mit der maximalen Emission als Detektionswellenlänge verwendet. Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Das Emissionsspektrum von [dpfam₂Au₂Cu₂]-Lösung ist in Abbildung 3 rechts gezeigt. Es zeigt eine breite Emission mit einem Maximum bei 560 nm (2,21 eV). Eine Messung bei der Anregungswellenlänge von 240 nm führte qualitativ zu der gleichen Emission aber bei niedrigerer Intensität. Das Anregungsspektrum (Abbildung 40, links) zeigt eine strukturierte Anregungsbande ab 450 nm, wobei zwei Maxima bei 260 nm (4,77 eV) und 320 nm (3,87 eV) erkennbar sind.

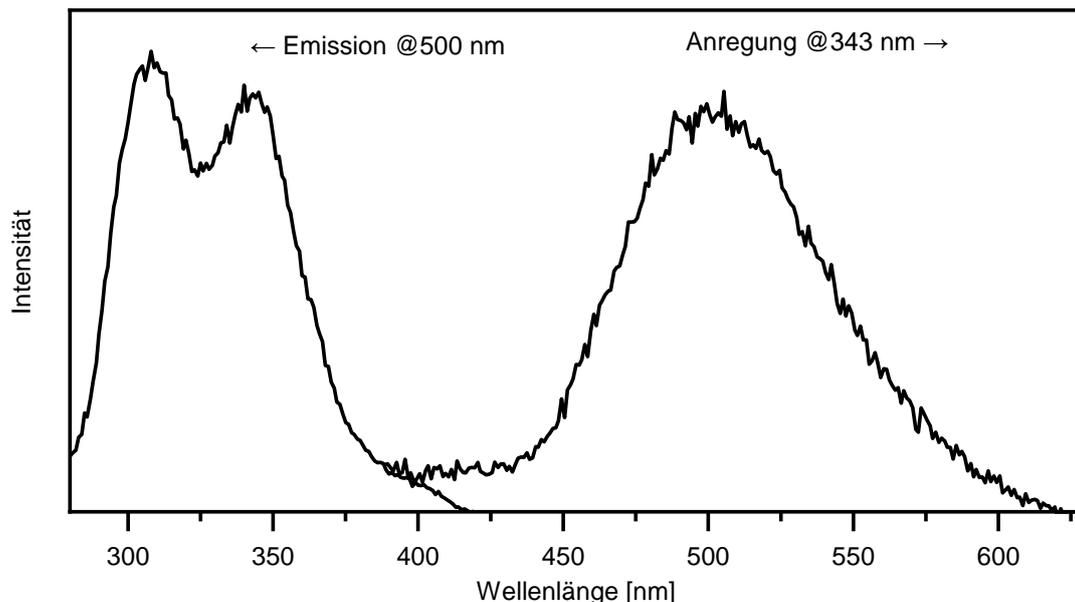


Abbildung 41: Anregungs- und Emissionsspektrum für 1 mmol/mL $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4](\text{BF}_4)_2$ MeCN-Lösung bei Raumtemperatur. Die Anregungswellenlänge für das Emissionsspektrum betrug 343 nm und die Detektionswellenlänge für das Anregungsspektrum 500 nm.

Das Emissionsspektrum einer $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]$ -Lösung in Abbildung 41 rechts ist ebenfalls breit und unstrukturiert, mit einem Maximum bei etwa 500 nm (2,48 eV). Die Anregung bei 310 nm führte zu der gleichen Emission, wenn auch bei niedrigerer Intensität. Wie für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]$ ist auch das Anregungsspektrum von $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]$ in Lösung (Abbildung 41) strukturiert mit zwei Maxima bei 309 nm (4,01 eV) und 343 nm (3,61 eV).

Die Quantenausbeute in Lösung wurde nicht bestimmt, qualitativ konnte hier aber eine effizientere Photolumineszenz für das $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]$ festgestellt werden. Für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Ag}_2]$ konnte selbst für höhere Konzentrationen keine Photolumineszenz detektiert werden.

7. 2. 2 Interpretation Lösung

Die Emissionsmaxima in der Lösung von $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]$ als auch $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]$ sind jeweils unabhängig davon, in welches Maximum angeregt wird. Daraus lässt sich schließen, dass in beiden Fällen für dasselbe Molekül die Emission aus dem gleichen Zustand erfolgt, welcher nicht derselbe ist, in den ursprünglich angeregt wurde. Diese Emission ist jedoch im Vergleich der Verbindungen um 0,36 eV verschoben.

Der Vergleich der Anregungsspektren mit den Absorptionsspektren zeigt zudem, dass es außerdem möglich ist, das Molekül in Zustände anzuregen, welche nicht emittieren. Die große Verschiebung zwischen Anregungsmaximum und Emissionsmaximum von 1,66 eV bzw. 1,13 eV deutet eine Relaxation über vermutlich mehrere elektronische und/oder Schwingungszustände an, was aber anhand dieser Daten alleine nicht bewiesen werden kann.

7.2.3 Messungen in der Gasphase

Als Vorarbeit für TLIF-Messungen und zur Reinheitskontrolle wurden hochaufgelöste Massenspektren bestimmt. Dazu diente ein kommerzielles TIMS-ToF-MS Instrument von Bruker. Es wurde eine 1 mmol/mL [dpfam₂Au₂Cu₂](PF₆)₂ bzw. [dpfam₂Au₄](BF₄)₂ MeCN-Lösung bei Raumtemperatur elektrosprüht. Die gleichen Lösungen wurden für die Messungen an der TLIF-Apparatur verwendet.

Im Folgenden sind die Massenspektren vom TIMS-ToF und der Paul-Falle der TLIF-Apparatur dargestellt in Abbildung 42.

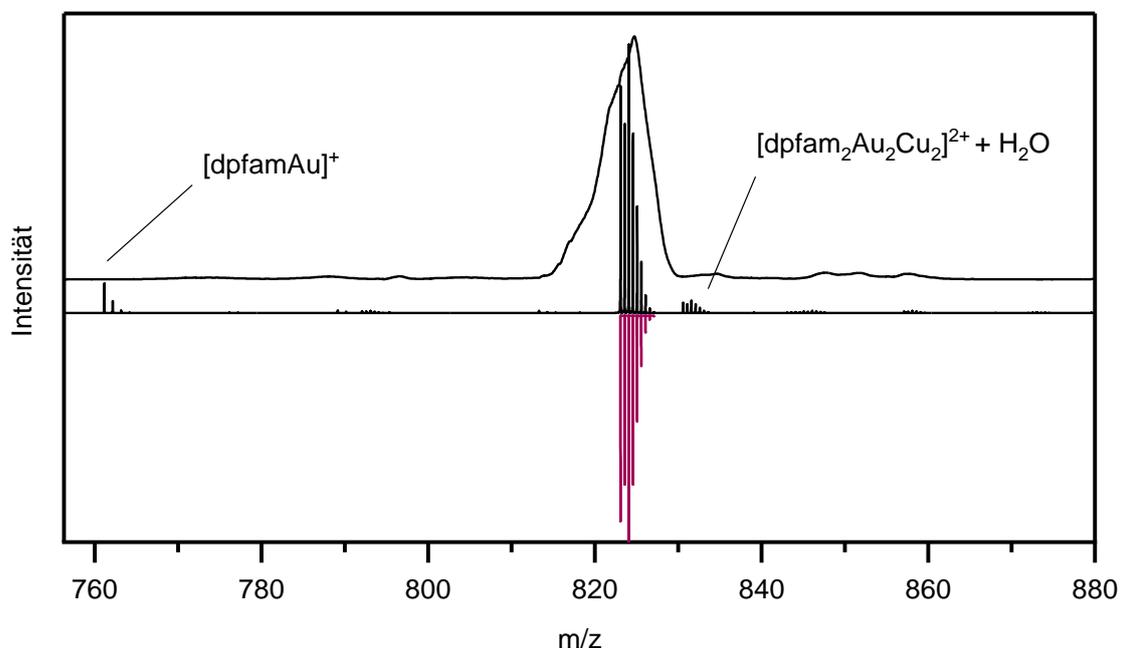


Abbildung 42: Massenspektrum [dpfam₂Au₂Cu₂]²⁺. In Rot ist das simulierte Massenspektrum des Ions mit der Summenformel C₇₄H₅₈Au₂Cu₂N₄P₄²⁺ mit einem m/z-Verhältnis von 823,07. Darüber sind in Schwarz das hochaufgelöste und ungefilterte Massenspektrum des TIMS-ToF sowie das niedrige aufgelöste Massenspektrum der TLIF-Falle. Die Ionen wurden erzeugt mittels Raumtemperatur-ESI aus einer Acetonitrillösung (1 mmol/mL).

Das untersuchte Ion ist der zweifach geladene Komplex $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]^{2+}$ ohne Gegenionen oder Lösungsmitteladdukten. Nach Simulation hat das bei einem m/z Verhältnis von 824,07 m/z den Hauptpeak. Es konnte sowohl am TIMS-ToF, als auch an der TLIF-Apparatur isoliert werden und war auch dort nach den folgenden Photolumineszenzversuchen stabil.

Für das $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ konnte ebenfalls der zweifach geladene Komplex ohne Lösungsmitteladdukte mit 2 Liganden isoliert werden. Die entsprechenden Massenspektren sind in Abb. 6 gezeigt. Gesprüht wurde bei Raumtemperatur.

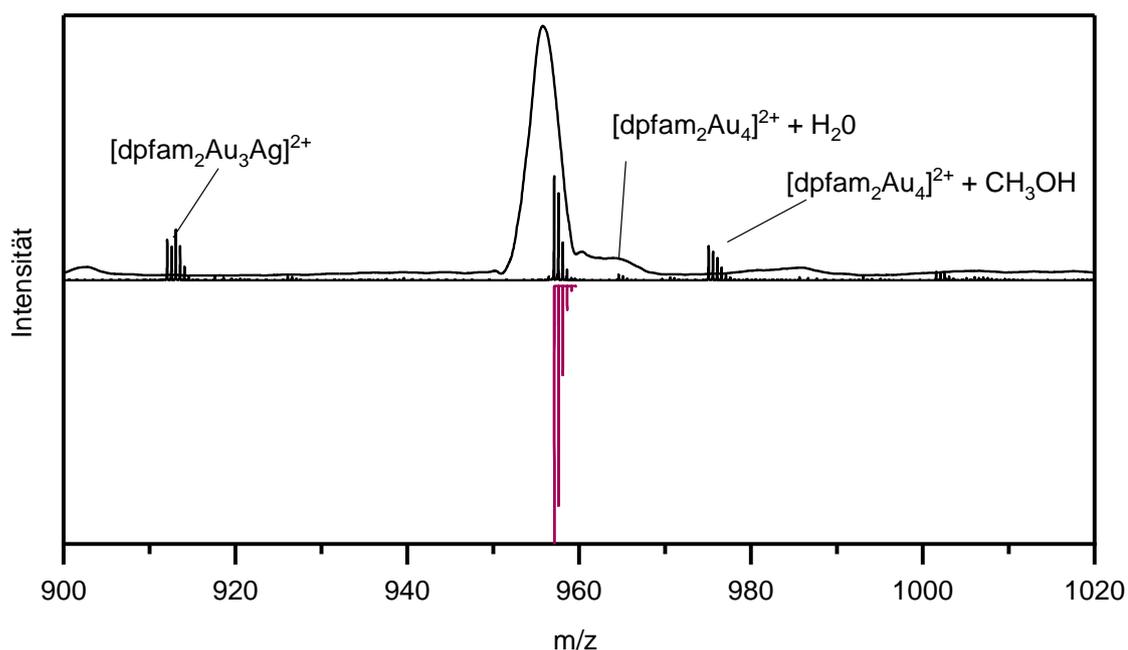


Abbildung 43: Massenspektren von $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$. In Rot ist das simulierte Massenspektrum des Ions mit der Summenformel $\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{Au}_4\text{N}_4\text{P}_4^{2+}$ mit einem m/z -Verhältnis von 957,11. Darüber sind in Schwarz das hochaufgelöst und ungefilterte Massenspektrum des TIMS-ToF sowie das niedrig aufgelöste Massenspektrum der TLIF-Falle. Die Ionen wurden erzeugt mittels ESI und einer Acetonitrillösung.

Für die Lumineszenzmessung an der TLIF-Apparatur wurden die Dikationen aus einer Acetonitrillösung (1 mmol/mL) elektrosprüht, massenselektiert, in der Quadrupol-Ionenfalle eingefangen und durch Kollisionen mit einem He-Puffergas bei ca. 0,2 mbar thermalisiert. Die Temperatur der Fallenwand betrug 83 K. Ein Ensemble von $\sim 10^4$ Ionen wurde dann mit einem Argonionenlaser bei 363,8 nm angeregt. Die Emissionsspektren wurden mit einer Kombination aus einem Spektrographen (Andor, 193i) und einer CCD-Kamera (Andor, iDus) aufgenommen. Die Messungen bestanden aus je 100 Einzelaufnahmen a 60 s. Sie wurden vom kosmischen Hintergrund bereinigt, aufsummiert

um die wellenlängenabhängige Nachweiseffizienz des Spektrographen und des CCD-Detektors intensitätskorrigiert.

Die Kinetik der Photolumineszenz wurde verfolgt, indem die Intensität des Laserstrahls mit einem elektrooptischen Modulator (LINOS, LM0202) pulsmoduliert und der PL-Zerfall mit Hilfe eines zählenden Photomultipliers (HAMAMATSU, Modell H7421-40) und einer Mehrkanal-Erfassungskarte aufgezeichnet wurde. Zusätzlich wurde getestet, ob sich die Lumineszenz mit Zugabe von O₂ löschen lässt.

Das Photolumineszenzspektrum von [dpfam₂Au₂Cu₂]²⁺ ist in Abb. 44 gezeigt. Eine Bande von 425 bis 600 nm mit einem Maximum bei 480 nm (2,58 eV) ist zu erkennen.

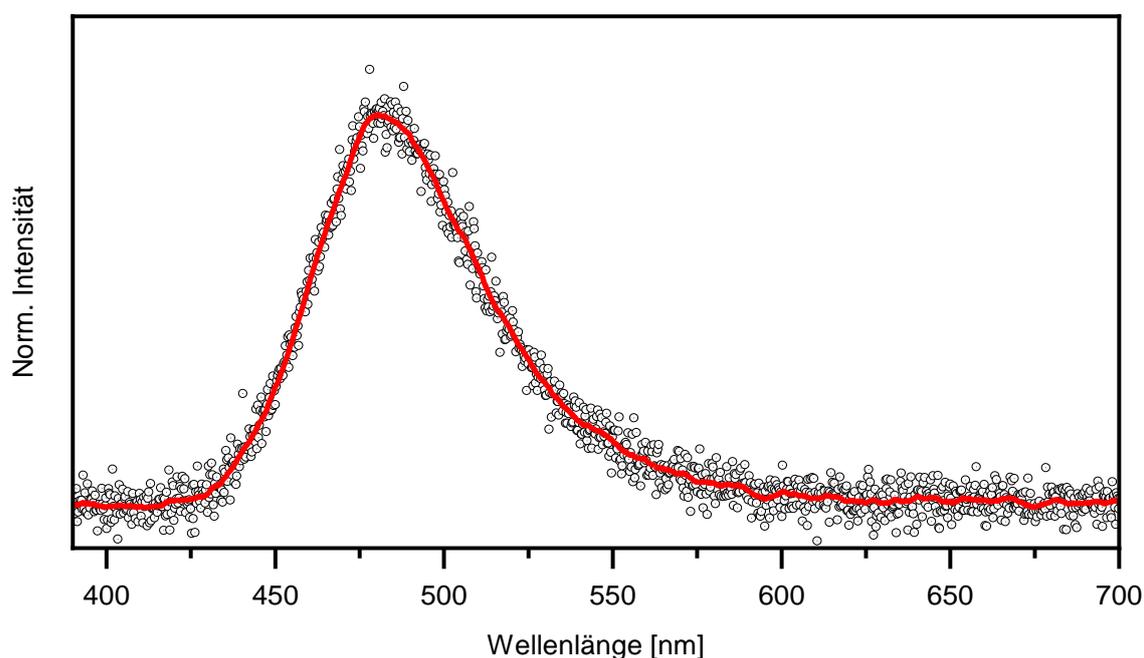


Abbildung 44: Lumineszenzspektrum von [dpfam₂Au₂Cu₂]²⁺. Die Anregungswellenlänge betrug 363,8 nm. In Rot ist die geglättete Kurve mit einem laufenden Mittel über 60 Punkte gezeigt. Gemessen wurde bei 0,2 mbar He und 83 K Falltemperatur.

Für die Lebenszeitmessungen in Abbildung 45 wurde wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben vorgegangen. Der Laser wurde zu 1 ms langen Pulsen mit einer Wartezeit von 3 ms moduliert. Die Anpassung mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion ergab eine Lebensdauer von 158±5 µs für den angeregten Zustand. Bei der Zugabe von O₂ in das Kühlgas der Falle (1%-Vol.) konnte keine Lumineszenz mehr detektiert werden.

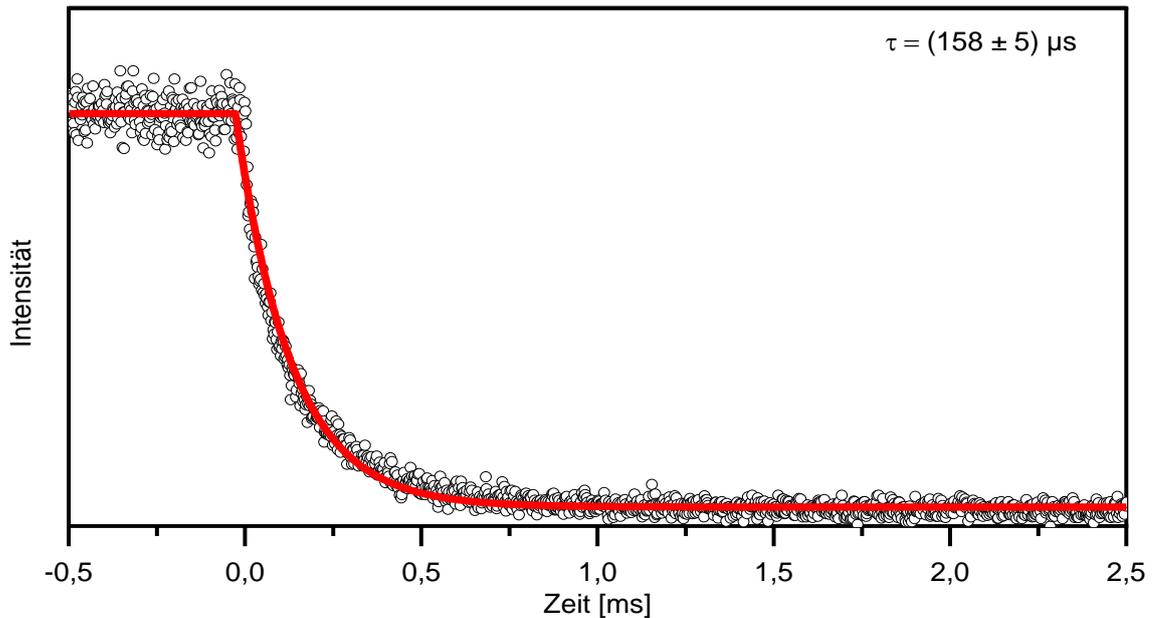


Abbildung 45: Die Lebenszeitmessung mit $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]^{2+}$. Es wurde mit 363,8 nm angeregt. Die Messdauer betrug 4h. In Rot ist die angepasst exponentielle Zerfallskurve gezeigt. Die ermittelte Lebenszeit beträgt $158 \pm 5 \mu\text{s}$.

Das Photolumineszenzspektrum von $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ ist in Abb. 46 gezeigt. Hier erstreckt sich die Emissionsbande über einen Bereich von 425 bis 600 nm mit einem Maximum bei 490 nm (2,53 eV). Die Messung bestand aus 250 Einzelaufnahmen a 80 s, sie wurde von kosmischen Strahlungspeaks bereinigt und aufsummiert.

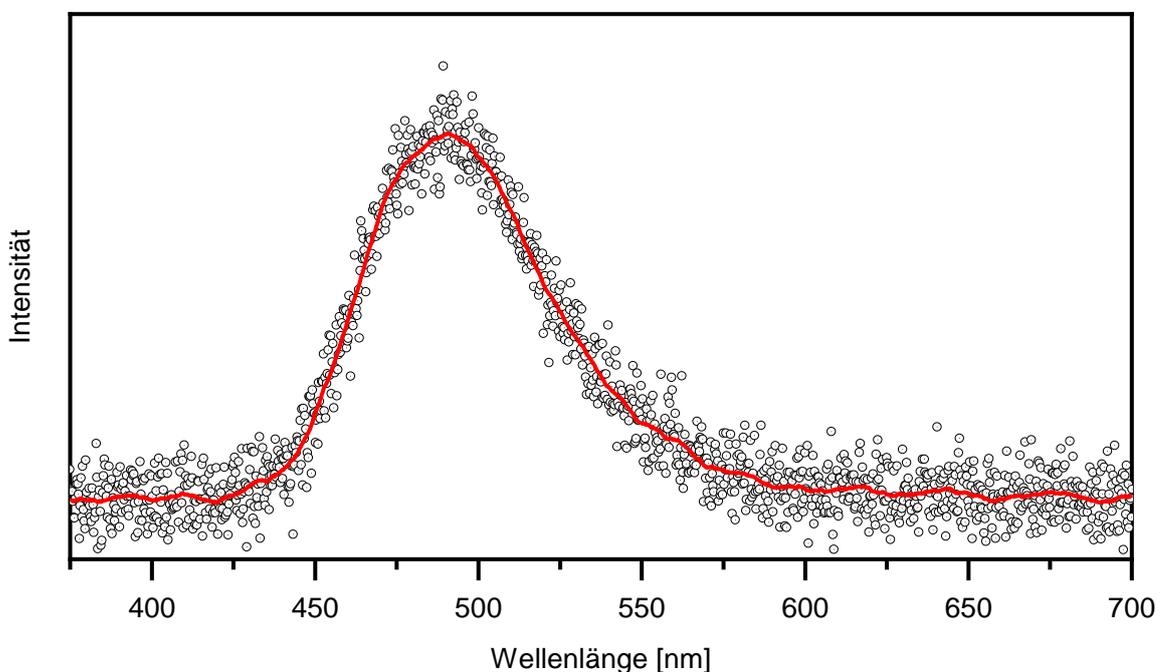


Abbildung 46: Lumineszenzspektrum von $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ in Gasphase. Gemessen bei 0,2 mbar He und 83 K Falltemperatur. Die Anregungswellenlänge betrug 363,8 nm. In Rot ist die geglättete Kurve mit einem laufenden Mittel über 60 Punkte gezeigt. Gemessen wurde bei 0,2 mbar He und 83 K Falltemperatur.

Die Lebenszeitmessungen von $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ sind in Abb. 47 gezeigt. Die Anpassung der monoexponentiellen Zerfallskurve ergab hier eine Lebensdauer von $65,9 \pm 2,3 \mu\text{s}$. Bei der Zugabe von O_2 in das Kühlgas der Falle (1%-Vol.) konnte nur noch das Streulicht des Lasers detektiert werden.

Um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern wurde versucht, die $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ Ionen mit einer höheren Energie anzuregen (Helium-Cadmium Laser (325 nm und 353 nm)). Dies führte jedoch zur Dissoziation der Ionen.

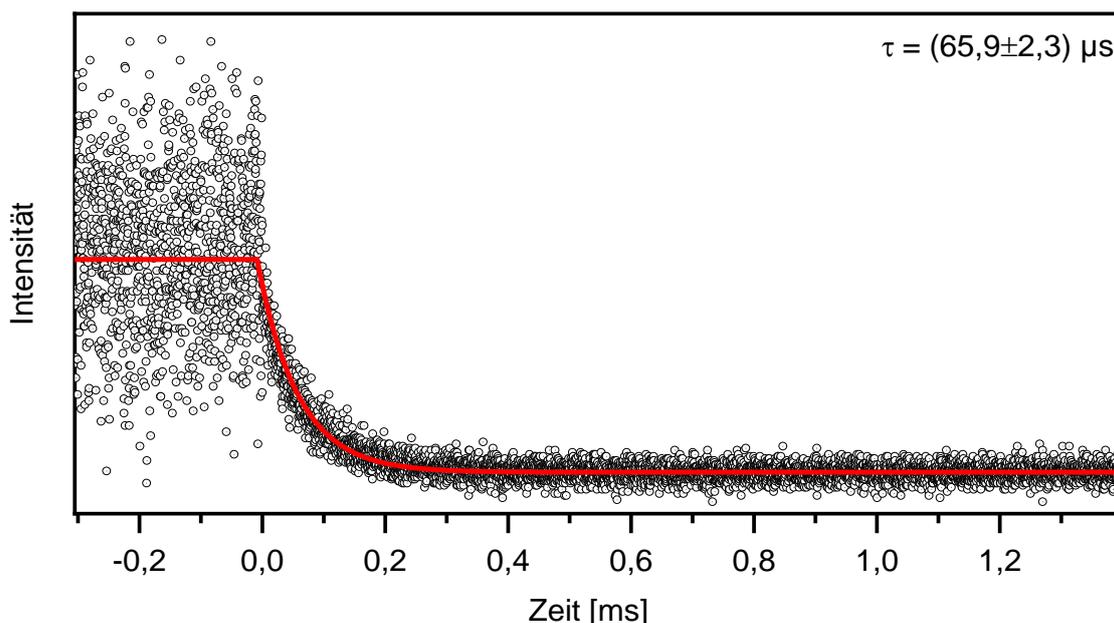


Abbildung 47: Die Lebenszeitmessung mit der $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ Variante. Es wurde mit einem Ar^+ -Laser bei 363,8 nm angeregt. Es wurde über 6 h gemessen in Zyklen gemessen. In Rot ist die angepasst exponentielle Zerfallskurve gezeigt. Die ermittelte Lebenszeit beträgt $65,9 \pm 2,3 \mu\text{s}$.

7.2.4 Interpretation der Gasphasen Messungen

Die Massenspektren zeigen, dass sich die Ionen mit der hier motivierten Methode untersuchen lassen. Es konnten erfolgreich zwei ionische Moleküle mit unterschiedlicher Konfiguration von Münzmetallen mit dem Argonionenlaser zur Photolumineszenz angeregt werden.

Die Emission konnte eindeutig dem einzelnen zweifach geladenen Ion mit zwei Liganden zugeordnet werden. Beim direkten Vergleich der Spektren (Abbildung 48) ist zu erkennen, dass sich für die verschiedenen Zentralatome das Emissionsmaximum nur leicht verschiebt.

Dies deutet darauf hin, dass der emittierende Zustand qualitativ ähnlich und vermutlich eher ligandenähnlichen Charakter besitzt.

Aus den Lebenszeiten der Lumineszenz (158 μs bzw. 63 μs) folgt direkt, dass es sich bei der Lumineszenz um Phosphoreszenz handelt, also einer Emission aus einem Triplettzustand, da die Lebenszeit mit im Rahmen typischer Phosphoreszenzprozesse liegt. Ein weiteres Indiz für den Triplett-Charakter ist das Löschen der Lumineszenz mit O_2 im Kühlgas.

Ein starker Einfluss der unterschiedlichen zentralen Metallatome ist aber auf die Lebenszeit zu erkennen. Da vermutlich das ISC von S_1 zu T_1 der langsamste und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Photokinetik ist, muss davon ausgegangen werden, dass dieser durch die zentralen Goldatome deutlich beschleunigt wird.

Die absoluten Werte der Intensität der gemessenen Lumineszenz lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Messdauern nicht direkt vergleichen. Jedoch am Signal/Rausch-Verhältnis zeigt sich, dass die $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ Effizienz ($\sim 130:1$, Maximum:Grundlinie) des Lumineszenzprozesses nicht so groß ist wie für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]^{2+}$ ($\sim 1000:1$). Alleine anhand der Ergebnisse kann dies jedoch nicht weiter interpretiert werden, spricht jedoch für ein geringeres Überlappungsintegral der an der Lumineszenz beteiligten Zustände. Der Vergleich zu den anderen Phasen bestätigt dies (siehe Diskussion).

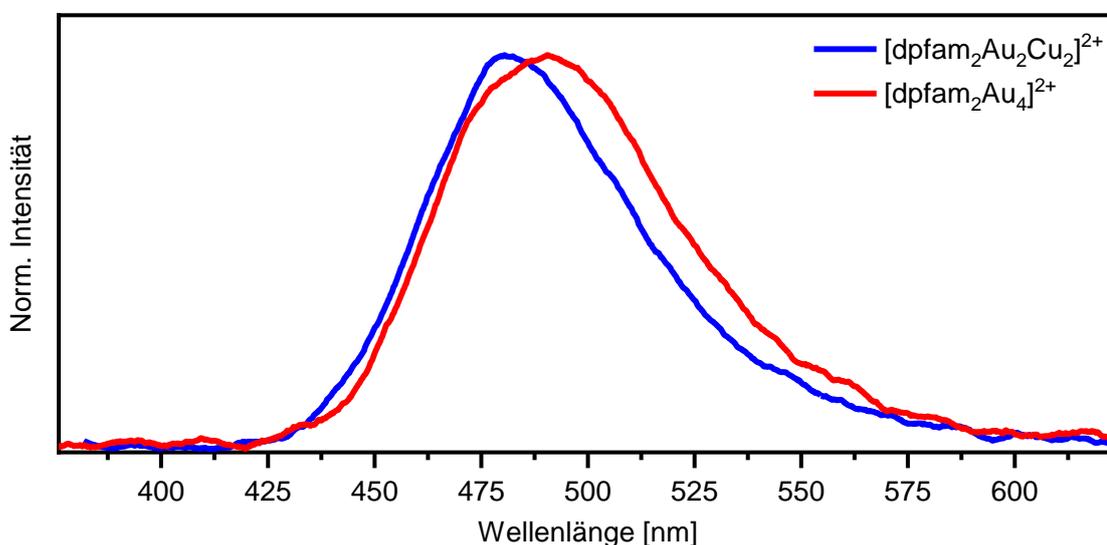


Abbildung 48: Die Lumineszenzspektren der $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{X}_2]^{2+}$ an der TLIF-Apparatur im Vergleich. In Rot ist die Emission für $\text{X}=\text{Au}$ in Blau für $\text{X}=\text{Cu}$. Der Unterschied der Peakzentren entspricht ca. 10 nm oder 0,04 eV.^[72]

Für die Au-Ag-Ag-Au Variante wurden ebenfalls Gasphasenexperimente angestrebt. Hier konnte aber wie in Lösung keine Lumineszenz detektiert werden. Bei Anregung mit hoher Laserleistung erfolgte lediglich die Fragmentierung der Ionen. Dies spricht dafür, dass die

Ionen zwar absorbierten, aber strahlungslose Prozesse, insbesondere Dissoziationskanäle dominieren.

7.3 Zusammenfassung & Diskussion

Die hier untersuchten Verbindungen von M. Dahlen zeigen eine intensive Phosphoreszenz im festen Zustand. Der effiziente Energieübertrag zeigt sich sowohl bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen, dort mit hohen Quantenausbeuten von 55 % für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]^{2+}$ und 32 % für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$. Im Vergleich zur festen Phase ist die Photolumineszenz dieser Komplexe in Lösung (MeCN) eher schwach. In dieser Arbeit wurden nun die Lumineszenzeigenschaften dieser Komplexe erstmals in der Gasphase untersucht.

TDDFT-Rechnungen^[76] durch M. M. Kehry unterstützen die Vermutung, dass in den untersuchten Komplexen metallophile Au-M-Wechselwirkungen aufgrund der verringerten Abstände im angeregten T_1 Zustand vorliegen. Die berechneten Emissionsenergien der Ionen $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ und insbesondere für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]^{2+}$ stimmen in bemerkenswerter Weise mit den experimentellen Werten überein (siehe Tabelle 1). Die berechneten nicht-relaxierten Differenzdichten zwischen den angeregten S_1 Zuständen, welche eine höhere Elektronendichte an den Metallatomen aufweisen, und den T_1 Zuständen, die wiederum eine höhere Elektronendichte an den Liganden zeigen, bestätigen die Vermutung, dass es sich um einen *metal-to-ligand-charge-transfer* (MLCT) handelt.

Tabelle 1: Experimentelle Emissionsmaxima und berechnete Übergangsenergien (in eV) für die tetrametallischen Komplexe. Zusätzlich sind die niedrigsten Triplett-Anregungen unter Verwendung von Symmetriebeschränkungen aufgeführt. Irreduzible Darstellungen sind in Klammern angegeben.^[72]

	Experiment			Berechnung (PBE0 ^a)			
	Feststoff	Lösung	Gasphase ^b	S ₀ →S ₁	S ₀ ←S ₁	S ₀ ←T ₁	S ₀ ←T ₁
Geometrie				S ₀ (C ₁)	S ₁ (C ₁)	T ₁ (C ₁)	T ₁ (C _{2h})
[dpfam ₂ Au ₂ Cu ₂] ²⁺	2.34 (20 K)	2.10 (295 K)	2.58 (83 K)	3.36	3.14	2.55	2.83 (A _g)
[dpfam ₂ Au ₂ Ag ₂] ²⁺	2.90 (18 K)	n/a	n/a	3.74	2.90	2.51 ^c	2.97 (B _g) ^d
[dpfam ₂ Au ₄] ²⁺	2.53 (20 K)	2.46 (295 K)	2.54 (83 K)	3.31	2.86	2.65	2.65 (A _g)

^a Berechnete^[77] und ^b gemessen für Dikationen der tetrametallischen Komplexe. TDDFT Berechnungen unter Nutzung des PBE0 Funktionals. S₀, S₁ and T₁ stehen für die optimierten Geometrien. ^c Durch TDA ergab sich eine Anregungsenergie von 2,82 eV^[72]. ^d Für [dpfam₂Au₂Ag₂]²⁺ ist die Reihenfolge von HOMO und HOMO-1 invertiert.

Die Motivation dieser Arbeit war es auch, die Einflüsse der Umgebung zu untersuchen. Es zeigt sich, dass die angewandte Methode nicht nur geeignet ist, Einflüsse durch die Umgebung der Emitter effektiv auszuschalten, sondern auch abweichendes Verhalten bezüglich der analogen Verbindung aufzuzeigen. Dies kann man deutlich aus den Abbildungen 49 und 50 entnehmen: Während die Emission für [dpfam₂Au₄]²⁺ von Umgebung und Temperatur kaum beeinflusst wird, so ist die Emission für [dpfam₂Au₂Cu₂]²⁺ in der Gasphase um ca. zu 0,48 eV zu höheren Energien verschoben. Modelle zur Berechnung wie COSMO^[78] konnten diese Unterschiede zwischen Lösung und Gasphase jedoch nicht wiedergeben. Dass für [dpfam₂Au₂Ag₂]²⁺ keine Lumineszenz detektiert wurde, liegt wahrscheinlich an den höheren Energiedifferenzen zwischen den im photokinetischen Prozess beteiligten Zuständen. Die gemessene als auch die im Feststoff detektierte Emission liegt bei 2,90 bzw. 2,97 eV und ist damit ca. 0,4 eV höherenergetisch als die der anderen Komplexe. Vermutlich dominierte hier für die Verbindungen ein dissoziativer Prozess.

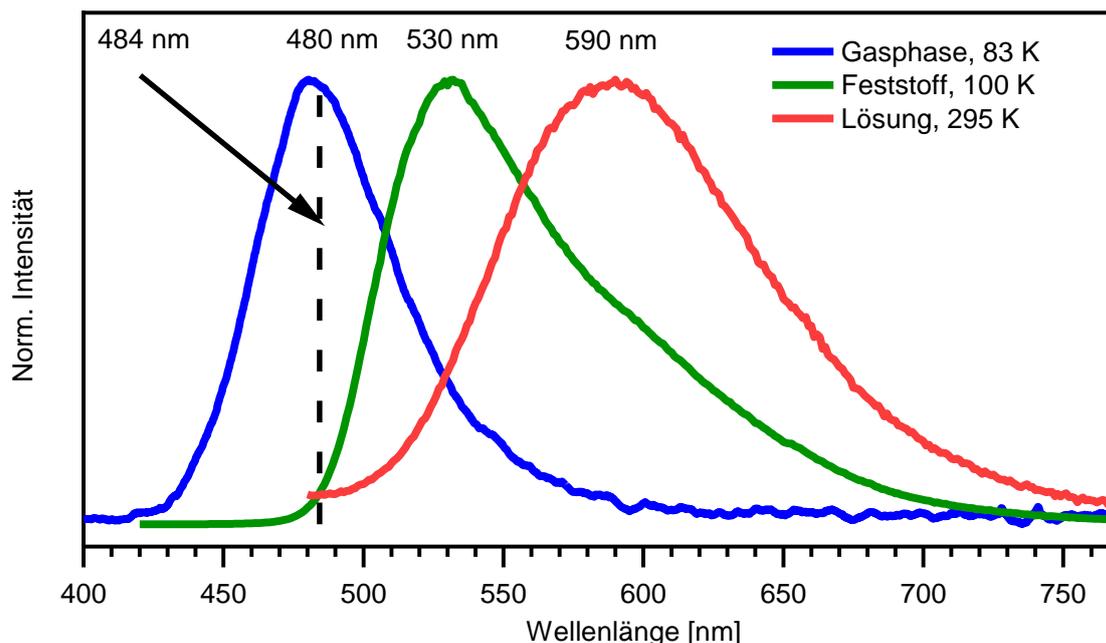


Abbildung 49: Vergleich der Emissionsbanden für $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]^{2+}$ für verschiedene Phasen. In Orange ist die Emission in MeCN-Lösungen bei RT, in Grün die Emission für den kristallinen Feststoff und in Blau für die Gasphase bei einer Falltemperatur von 83 K gezeigt. Schwarz zeigt TDDFT berechnete Emission.^[72]

Ein weiterer Unterschied ist die beobachtete Lebenszeit der angeregten Triplett-Zustände. Die Triplett-Lebensdauer von $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]^{2+}$ ist deutlich größer als die Lebenszeit von $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ und für beide Ionen im Vergleich Gasphase zum Feststoff. Längere Lebenszeiten für die angeregten Zustände im Vergleich zur kondensierten Phase wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten an diesem Experiment bemerkt^[79,8] und werden vermutlich dadurch bedingt, dass die Ionen weniger Stöße mit andern Teilchen haben und dadurch die Ionen langsamer aus ihren schwingungsangeregten Zuständen relaxieren. Dies verlangsamt wiederum den elektronischen Relaxationsprozess. Die im Vergleich zwischen $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]^{2+}$ und $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ kürzere PL-Lebenszeit der Au_4 -Verbindung kann durch das ISC erklärt werden. Für die $[\text{dpfam}_2\text{Au}_4]^{2+}$ verläuft es deutlich schneller, als für die $[\text{dpfam}_2\text{Au}_2\text{Cu}_2]^{2+}$. Dies liegt am *Heavy atoms effect*^[21,80] durch die zusätzlichen Goldatome. Hierbei verursachen Atome höherer Ordnungszahl eine stärkere Spin-Orbit-Kopplung.

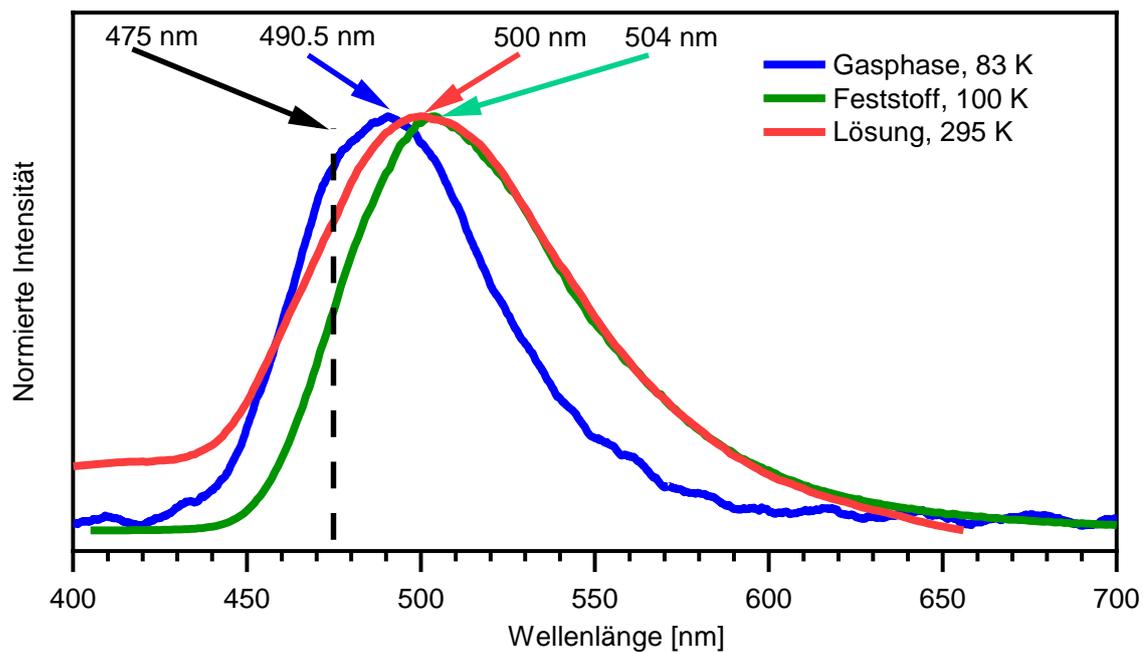


Abbildung 50: Vergleich der Emissionsbanden für [dpfam₂Au₄]²⁺ für verschiedene Phasen. In Orange ist die Emission in MeCN-Lösungen bei RT, in Grün die Emission für den kristallinen Feststoff und in Blau für die Gasphase bei einer Falltemperatur von 83 K gezeigt. Schwarz zeigt die mit TDDFT berechnete Emission^[72].

8. Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit wurden mithilfe der TILF-Apparatur Lumineszenz-Eigenschaften von Luminophoren in der Gasphase untersucht. Es wurden Kationen verschiedener Substanzklassen spektroskopisch und photokinetisch untersucht. Zum einen wurde der Vorteil der Gasphase genutzt, um möglichst genaue intrinsische Eigenschaften ohne Beeinflussung der Umgebung zu bestimmen. Zum anderen wurde die Methode genutzt, um genau die Unterschiede zwischen dem beeinflussten System in Lösung oder im Festkörper und der Messung in Gasphase zu zeigen.

Anhand der Messung des organischen Emitters 9-Mesityl-10-Methylacridin konnte experimentell gezeigt werden, dass hier ein Gleichgewicht energetisch naheliegender Zustände vorliegt, welche beide emittieren. Des Weiteren konnte hier auch die Beteiligung eines Triplettzustands im Relaxionsprozess bestätigt werden.

Für den Lanthanoid-Komplex $\text{Tb}^{(\text{III})}\text{BTFA}_4(\text{TBA})_2^+$ konnte gezeigt werden, dass in diesem konkreten Fall die Deuterierung nicht zu einer Veränderung der Lebenszeit führte, obwohl dies für ähnliche Verbindungen beobachtet wurde. Es konnte nur eine geringere Lumineszenzintensität festgestellt werden.

Die aufwendigste Messreihe dieser Arbeit betrifft die Löschkinetik der Pd-Porphyrin Kationen (PdTMPyP^{4+}). Die hierfür von der Stern-Volmer Analyse inspirierte Messmethode wurde durch die experimentelle Erweiterung durch den RGA in dieser Arbeit ermöglicht. Hierdurch konnten genaue Sauerstoffmengen in der Falle bestimmt werden und somit die Abhängigkeit der Phosphoreszenzlöschung von geringen Mengen Sauerstoff in der Gasphase untersucht werden. Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich in Abhängigkeit der Temperatur der Mechanismus verändert und von einem dynamischen Prozess zu einem Prozess mit langlebigem Übergangskomplex ändert.

Weiter wurden lineare Heteromünzmetall-Komplexe in der Gasphase charakterisiert. Hier zeigte sich im Vergleich der Messungen der Phasen deutlich unterschiedliche Verschiebungen, die so noch nicht durch theoretische Modelle beschrieben werden konnten.

Zur Verbesserung der Apparatur wurde der oben erwähnte RGA eingebaut, der auch für andere Gasgemische für zukünftige Messungen genutzt werden könnte. Insbesondere aber die neu verbaute Optik sollte die Bandbreite an möglichen Analyten aufgrund der höheren Messeffizienz vergrößern.

Hierfür könnte in anknüpfender Arbeit auch noch weiter angesetzt werden, um etwa einen sogenannten 4f-Aufbau zu ermöglichen. Hierbei handelt es sich um ein optisches System, das sich der Fourier Optik bedient^[81]. Momentan tritt das Lumineszenzlicht parallelisiert aus der neuen Asphärenlinse aus und wird nach 80 cm durch eine simple Konvexlinse auf den Detektor fokussiert. Dazwischen ist ein Kantenfilter für die Laserwellenlänge angebracht. Würde man nun zwei weitere Linsen mit gleicher fokaler Länge mit dem Abstand einer fokalen Länge dazwischen setzen, würden sich die Lichtstrahlen gleicher Wellenlänge dazwischen in einer sogenannten Fourier-Ebene bündeln. Licht mit der niedrigsten Frequenz (also hoher Wellenlänge) ist nahe dem Zentrum. Je höher die Frequenz ist, desto weiter ist der Radius in der Fourier-Ebene. Bringt man hier simple Kreisförmige Masken ein, lässt sich so das Spektrum leicht filtern ohne Verluste bezüglich der gewünschten Wellenlängen. Für eine ausführliche Erklärung verweisen wir an dieser Stelle auf die Literatur^[82].

Weiter ist durch die Anregung mit einer Auswahl von diskreten Laserwellenlängen nie gewährleistet, dass im Absorptionsmaximum der Substanzen angeregt wird. Die Erweiterung um einen wellenlängenverstellbaren Laser könnte es ermöglichen, Analyten effizienter anzuregen.

Weiter könnten durch Erweitern der Kühlung um einen Heliumkryostaten Messungen bei noch tieferen Temperaturen ermöglicht werden. Allerdings muss hier die Sublimation bei der Verwendung anderer Gase in der Falle beachtet werden.

Literatur

- [1] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, **2006**.
- [2] D. Magde, G. E. Rojas, P. G. Seybold, *Photochemistry and Photobiology* **1999**, *70*, 737.
- [3] S. E. Braslavsky, *Pure and Applied Chemistry* **2007**, *79*, 293.
- [4] a) *Optical Imaging in Human Disease and Biological Research*, Springer, Singapore, **2021**; b) N. Abbasizadeh, J. A. Spencer in *Optical Imaging in Human Disease and Biological Research*, Springer, Singapore, **2021**, S. 63–82; c) A. T. Iavarone, D. Duft, J. H. Parks, *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 12714.
- [5] D. Magde, R. Wong, P. G. Seybold, *Photochemistry and Photobiology* **2002**, *75*, 327.
- [6] *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, **2006**.
- [7] a) S. Ezekiel, R. Weiss, *Physical Review Letters* **1968**, *20*, 91; b) Z. J. Jakubek, S. G. Nakhate, B. Simard, W. J. Balfour, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2002**, *211*, 135.
- [8] J.-F. Greisch, M. E. Harding, M. Kordel, W. Klopfer, M. M. Kappes, D. Schooss, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 8162.
- [9] M. Kordel, *Fluoreszenzmessungen an gespeicherten Farbstoffmolekülen in der Gasphase*, **2007**.
- [10] a) M. W. Forbes, R. A. Jockusch, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2011**, *22*, 93; b) M. H. Stockett, J. Houmøller, S. Brøndsted Nielsen, *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*, 104303; c) Jockusch, R.A., Bian, Q., Talbot, F.O., Forbes, M.W., *Development and characterization of laser induced fluorescence spectroscopy coupled with ion trap mass spectrometry Proc. 56th ASMS Conference of Mass Spectrometry. Allied Topics, Denver, CO, USA, 2008*; d) W.-P. Peng, Y. Cai, Y. T. Lee, H.-C. Chang, *International Journal of Mass Spectrometry* **2003**, *229*, 67; e) Y. Wang, C. L. Hendrickson, A. G. Marshall, *Chemical Physics Letters* **2001**, *334*, 69.
- [11] W. Paul, H. Steinwedel, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1953**, *8*, 448.
- [12] M. Kordel, D. Schooss, C. Neiss, L. Walter, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 5509.
- [13] B. Cage, J. Friedrich, R. B. Little, Y.-S. Wang, M. A. McFarland, C. L. Hendrickson, N. Dalal, A. G. Marshall, *Chemical Physics Letters* **2004**, *394*, 188.
- [14] A. Jabłoński, *Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren*, J. Springer, Berlin, Warszawa, **1935**.

- [15] a) Paul Adrien Maurice Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London A* **1927**, 114, 243; b) *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1929**, 123, 714.
- [16] H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2006**.
- [17] E. Schrödinger, *Annalen der Physik* **1926**, 384, 489.
- [18] D. E. Henrie, G. R. Choppin, *The Journal of Chemical Physics* **1968**, 49, 477.
- [19] M. H. V. Werts, *Science progress* **2005**, 88, 101.
- [20] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals . Edited by H.M. Crosswhite and Hannah Crosswhite*, Interscience Publishers, New York, **1968**.
- [21] J. C. Miller, J. S. Meek, S. J. Strickler, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 8175.
- [22] T. Förster, *Annalen der Physik* **1948**, 437, 55.
- [23] M. D. Ward, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 2634.
- [24] D. L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 836.
- [25] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent materials*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, **1994**.
- [26] O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, 11, 459.
- [27] Q. Bian, M. W. Forbes, F. O. Talbot, R. A. Jockusch, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 2590.
- [28] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *The Journal of Chemical Physics* **1968**, 49, 2240.
- [29] a) M. Wilm, M. Mann, *Analytical Chemistry* **1996**, 68, 1; b) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science (New York, N.Y.)* **1989**, 246, 64.
- [30] J. H. Gross, *Massenspektrometrie. Ein Lehrbuch*, Springer Spektrum, Berlin, **2013**.
- [31] *Proceedings of the Royal Society of London A* **1964**, 280, 383.
- [32] R. E. March, *Journal of Mass Spectrometry* **1997**, 32, 351.
- [33] É. Mathieu, *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées* **1868**, 13, 137.
- [34] M. H. Stockett, J. Houmøller, K. Støchkel, A. Svendsen, S. Brøndsted Nielsen, *The Review of scientific instruments* **2016**, 87, 53103.
- [35] I. Siemers, R. Blatt, T. Sauter, W. Neuhauser, *Physical review. A, General physics* **1988**, 38, 5121.
- [36] M. Dashtiev, R. Zenobi, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2006**, 17, 855.
- [37] a) J. A. Basford, M. D. Boeckmann, R. E. Ellefson, A. R. Filippelli, D. H. Holkeboer, L. Lieszkovsky, C. M. Stupak, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum*,

- Surfaces, and Films* **1993**, *11*, A22-A40; b) M. J. Drinkwine and D. Lichtman in *The Education Committee of the American Vacuum Society*, S. 57.
- [38] C. Kjær, J. Langeland, T. T. Lindkvist, E. R. Sørensen, M. H. Stockett, H. G. Kjaergaard, S. B. Nielsen, *The Review of scientific instruments* **2021**, *92*, 33105.
- [39] a) M. Kordel, D. Schooss, C. Neiss, L. Walter, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 5509; b) R. F. Kubin, A. N. Fletcher, *Journal of Luminescence* **1982**, *27*, 455; c) F. López Arbeloa, T. López Arbeloa, E. Gil Lage, I. López Arbeloa, F. C. de Schryver, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1991**, *56*, 313; d) A. M. Nagy, F. O. Talbot, M. F. Czar, R. A. Jockusch, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *244*, 47; e) N. A. Sassin, S. C. Everhart, B. B. Dangi, K. M. Ervin, J. I. Cline, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2009**, *20*, 96; f) J. Schmidt, A. Penzkofer, *Chemical Physics* **1989**, *133*, 297; g) P. C. Beaumont, D. G. Johnson, B. J. Parsons, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, *89*, 4185; h) M. Fischer, J. Georges, *Chemical Physics Letters* **1996**, *260*, 115.
- [40] E. Waldt, *Lumineszenzspektroskopie von Lanthanoidkomplexen und Farbstoffmolekülen in einer Ionenfalle*, Karlsruhe, **2017**.
- [41] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, H. J. van Ramesdonk, M. M. Groeneveld, H. Zhang, J. W. Verhoeven, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16054.
- [42] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, J. W. Verhoeven, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2005**, 2701.
- [43] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600.
- [44] a) T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 12221; b) F. Wilkinson, J. T. Dubois, *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *48*, 2651; c) H. Schmidt, A. Laßmann, *Zeitschrift für Naturforschung C* **1974**, *29*, 301.
- [45] J. Du, Y. Deng, Y. He, *The Analyst* **2019**, *144*, 5420.
- [46] K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *BCSJ* **2009**, *82*, 303.
- [47] a) A. C. Benniston, A. Harriman, J. W. Verhoeven, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 5156; b) A. C. Benniston, K. J. Elliott, R. W. Harrington, W. Clegg, *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 253.
- [48] K. Kikuchi, C. Sato, M. Watabe, H. Ikeda, Y. Takahashi, T. Miyashi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 5180.
- [49] J. W. Verhoeven, H. J. van Ramesdonk, H. Zhang, M. M. Groeneveld, A. C. Benniston, A. Harriman, *International Journal of Photoenergy* **2005**, *7*, 103.

- [50] T. Tsudaka, H. Kotani, K. Ohkubo, T. Nakagawa, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, S. Fukuzumi, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 1306.
- [51] a) M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society* **1950**, *9*, 14; b) M. Kasha, *The Journal of Chemical Physics* **1952**, *20*, 71.
- [52] a) C. Wang, S. Otto, M. Dorn, E. Kreidt, J. Lebon, L. Sršan, P. Di Martino-Fumo, M. Gerhards, U. Resch-Genger, M. Seitz et al., *Angewandte Chemie (International ed.)* **2018**, *57*, 1112; b) E. Kreidt, C. Kruck, M. Seitz, S. 35–79; c) C. Doffek, M. Seitz, *Angewandte Chemie (International ed.)* **2015**, *54*, 9719; d) C. Doffek, J. Wahsner, E. Kreidt, M. Seitz, *Inorganic chemistry* **2014**, *53*, 3263.
- [53] a) Y. Zheng, J. Lin, Y. Liang, Q. Lin, Y. Yu, Q. Meng, Y. Zhou, S. Wang, H. Wang, H. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 2615; b) M. Hasegawa, H. Ohmagari, H. Tanaka, K. Machida, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2022**, *50*, 100484.
- [54] a) G. Blasse, A. Brill, *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47*, 5442; b) K. Enders, E. Stachowska, G. Marx, C. Zölch, U. Georg, J. Dembczynski, G. Werth, *Physical Review A* **1997**, *56*, 265; c) D. E. Henrie, R. L. Fellows, G. R. Choppin, *Coordination Chemistry Reviews* **1976**, *18*, 199.
- [55] S. Ogata, A. Ishii, C. L. Lu, T. Kondo, N. Yajima, M. Hasegawa, *Polymorphism-based luminescence of lanthanide complexes with a deuterated 1,10-phenanthroline*, **2017**.
- [56] P. G. Seybold, M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1969**, *31*, 1.
- [57] P. Hambright, P. B. Chock, *Inorganic chemistry* **1974**, *13*, 3029.
- [58] a) K. Rybicka-Jasińska, W. Shan, K. Zawada, K. M. Kadish, D. Gryko, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 15451; b) J. C. Barona-Castaño, C. C. Carmona-Vargas, T. J. Brocksom, K. T. de Oliveira, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2016**, *21*, 310.
- [59] J. Bohandy, *Spectroscopy OF Porphyrins* **2015**.
- [60] Jacques-Louis Soret in *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, S. 1269–1270.
- [61] Elvis Nyarko, Nami Hanada, Ahsan Habib, Masaaki Tabata, *Fluorescence and phosphorescence spectra of Au(III), Pt(II) and Pd(II) porphyrins with DNA at room temperature*, *Inorganica Chimica Acta*, *357*, *3*, 739-745, **2004**,
- [62] M. V. Otto Stern, *Physik. Z.* **1919**, 183.
- [63] H. Boaz, G. K. Rollefson, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 3435.
- [64] a) H. Kautsky, *Transactions of the Faraday Society* **1939**, *35*, 216; b) F. Wilkinson, A. A. Abdel-Shafi, *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101*, 5509.
- [65] M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, *6*, 138.
- [66] X. Shi, D. Duft, J. H. Parks, *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 12801.

- [67] a) K. Kalyanasundaram, M. Neumann-Spallart, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 5163; b) P. Jäger, K. Brendle, U. Schwarz, M. Himmelsbach, M. K. Armbruster, K. Fink, P. Weis, M. M. Kappes, *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 1167.
- [68] E. Nyarko, N. Hanada, A. Habib, M. Tabata, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 739.
- [69] G. Gioumouisis, D. P. Stevenson, *The Journal of Chemical Physics* **1958**, *29*, 294.
- [70] *Nonlinear fluorescence quenching and the origin of positive curvature in Stern-Volmer plots*, **1983**.
- [71] T. Archipov, J. K. Kirkland, K. D. Vogiatzis, A. Steiner, G. Niedner-Schatteburg, P. Weis, K. Fink, O. Hampe, M. M. Kappes, *The journal of physical chemistry. A* **2018**, *122*, 4357.
- [72] M. Dahlen, E. H. Hollesen, M. Kehry, M. T. Gamer, S. Lebedkin, D. Schooss, M. M. Kappes, W. Klopper, P. W. Roesky, *Angewandte Chemie (International ed.)* **2021**, *60*, 23365.
- [73] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1931.
- [74] D. Li, C.-M. Che, S.-M. Peng, S.-T. Liu, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *Journal of the Chemical Society , Dalton Transactions* **1993**, 189.
- [75] a) M. Dahlen, M. Kehry, S. Lebedkin, M. M. Kappes, W. Klopper, P. W. Roesky, *Dalton Transactions* **2021**, *50*, 13412; b) M. Dahlen, N. Reinfandt, C. Jin, M. T. Gamer, K. Fink, P. W. Roesky, *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27*, 15127.
- [76] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165; b) F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *WIREs Comput Mol Sci* **2014**, *4*, 91; c) M. Kühn, F. Weigend, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 5341; d) F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chemical Physics* **2009**, *356*, 98; e) E. Runge, E. K. U. Gross, *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 997.
- [77] a) R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1997**, *264*, 573; b) F. Furche, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 7433; c) F. Furche, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 7433; d) D. Rappoport, F. Furche, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 64105; e) "TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007".
- [78] A. Klamt, G. Schüürmann, *Journal of the American Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1993**, 799.
- [79] J.-F. Greisch, J. Chmela, M. E. Harding, W. Klopper, M. M. Kappes, D. Schooss, *Inorganic chemistry* **2016**, *55*, 3316.
- [80] J. C. Koziar, D. O. Cowan, *Accounts of chemical research* **1978**, *11*, 334.

- [81] P. M. Duffieux, *The Fourier Transform and Its Applications to Optics*, Wiley, **1983**.
 [82] J. W. Goodman, *Introduction to Fourier optics*, W.H. Freeman Macmillan Learning, New York, **2017**.

Anhang

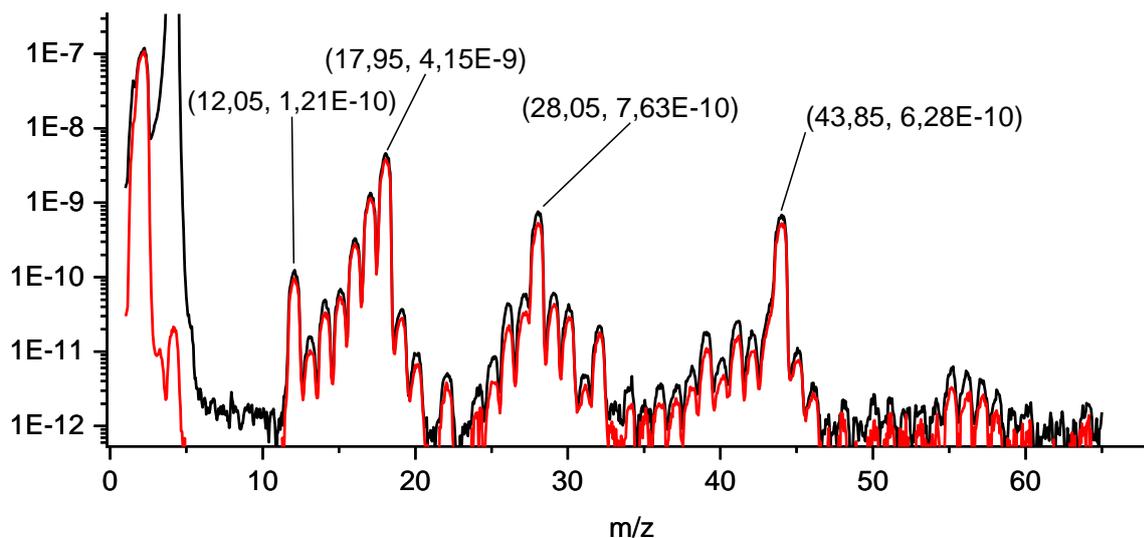


Abbildung 51: Restgasanalyse ohne Beimischung von O_2 im Helium (Schwarz). Und Restgase ohne geöffnetes Ventil.

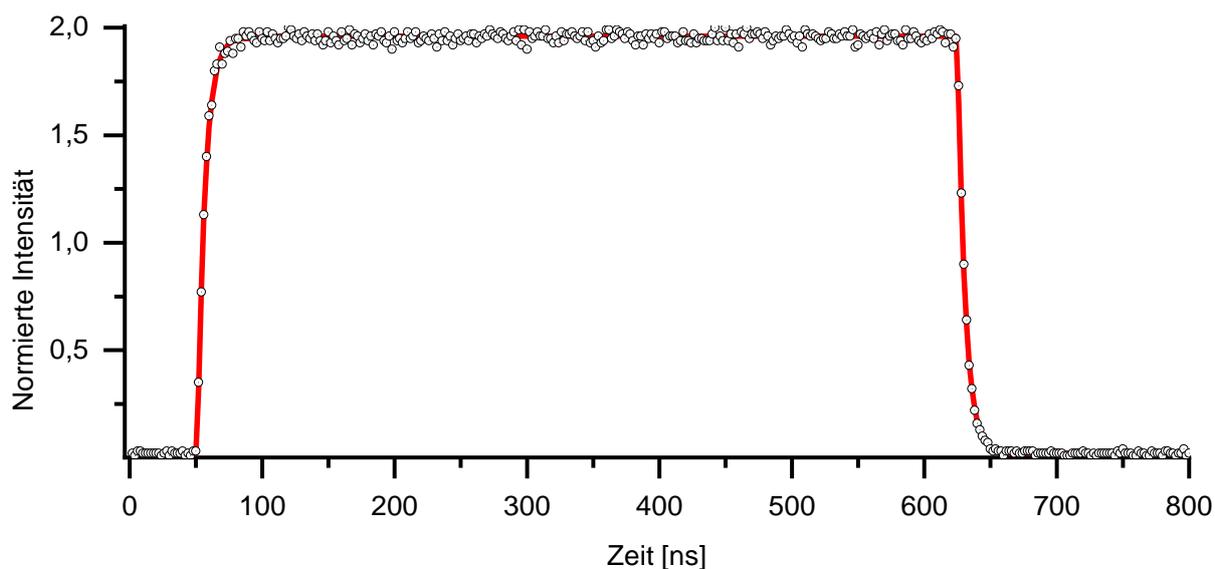


Abbildung 52: Anpassung für die gefaltete Lebensdauerfunktion wie in Kapitel 2.4.1, Gl. 31 beschrieben. Hier für Rhodamin $6G^+$ gezeigt.

Publikationen bis zur Veröffentlichung

„*Bright Luminescence in Three Phases—A Combined Synthetic, Spectroscopic and Theoretical Approach*” M. Dahlen, E. H. Hollesen, M. Kehry, M. T. Gamer, S. Lebedkin, D. Schooss, M. M. Kappes, W. Klopper, P. W. Roesky, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2021**, *60*, 23365.