

# **Aufbau und Anwendung einer Helium-Tagging-Apparatur zur Laserspektroskopie ultrakalter Molekülionen**

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  
Alexander Schäfer

1. Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes
  2. Referent: apl. Prof. Dr. Andreas-Neil Unterreiner
- Tag der mündlichen Prüfung: 11. Februar 2025



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>vi</b>
<b>IUPAC-Bezeichnungen</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> . . . . .	<b>xv</b>
<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1. Einleitung</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>II. Grundlagen</b>	<b>7</b>
<b>2. Helium-Tagging-Spektroskopie</b> . . . . .	<b>9</b>
2.1. Tagging: Adsorption an Ionen . . . . .	9
2.1.1. Ladung . . . . .	9
2.1.2. Polarisierbarkeit . . . . .	10
2.1.3. Adsorptionsmechanismus . . . . .	10
2.2. Spektroskopie . . . . .	11
2.2.1. Verlust des Heliums . . . . .	12
2.2.2. Mathematische Betrachtung der Ein- und Zwei-Photonen-Absorption	13
<b>3. Ionenmobilitätspektrometrie</b> . . . . .	<b>17</b>
3.1. Allgemeine Funktionsweise . . . . .	17
3.2. Cyclic IMS . . . . .	18
3.2.1. Funktionsweise . . . . .	19
3.2.2. Bestimmung der Stoßquerschnitte . . . . .	19
<b>4. Rechnungen und Simulationen</b> . . . . .	<b>21</b>
4.1. Dichtefunktionaltheorie (DFT) . . . . .	21
4.2. Berechnung der Schwingungsstruktur von elektronischen Spektren . . .	22
4.2.1. Modelle für die Potenzialhyperfläche . . . . .	23
4.2.2. Berechnung des Spektrums . . . . .	24
4.3. Berechnung der Stoßquerschnitte . . . . .	25

<b>III. Aufbau und Umsetzung</b>	<b>27</b>
<b>5. Aufbau und Umsetzung der He-TAG-Apparatur</b>	<b>29</b>
5.1. Übersicht über die He-TAG Apparatur . . . . .	29
5.2. Pulssequenz eines Messzyklus . . . . .	31
5.3. Vakuumssystem . . . . .	32
5.4. Ionenquellen . . . . .	33
5.4.1. Elektrospray-Ionisation . . . . .	33
5.4.1.1. Ionisierungsverfahren . . . . .	33
5.4.1.2. Aufbau der ESI-Quelle . . . . .	33
5.4.2. Elektronenstoßionisation . . . . .	35
5.4.2.1. Ionisierungsverfahren . . . . .	35
5.4.2.2. Aufbau der EI-Quelle . . . . .	35
5.4.2.3. Weitere Optionen für Ionenquellen . . . . .	36
5.5. Multipole . . . . .	37
5.5.1. Theoretischer Hintergrund . . . . .	37
5.5.1.1. Quadrupole . . . . .	37
5.5.1.2. Höhere Multipole . . . . .	40
5.5.1.3. Lineare Ionenfallen . . . . .	40
5.5.2. Quadrupolmassenfilter . . . . .	41
5.5.3. Hexapolvorfalle . . . . .	41
5.5.4. Oktopolionenführung . . . . .	43
5.5.5. Quadrupolkryofalle . . . . .	43
5.6. Ionenlinsen . . . . .	45
5.7. Ionenumlenker . . . . .	45
5.8. Detektor . . . . .	46
5.9. Piezoelektrisches Ventil . . . . .	48
5.10. Elektronik . . . . .	50
5.10.1. TSQ7000 Massenspektrometer . . . . .	50
5.10.2. Delayed Pulse Magnifier . . . . .	51
5.11. Restgasanalysator . . . . .	52
5.12. Lasersysteme . . . . .	52
5.12.1. Funktionsweise eines Lasersystems . . . . .	52
5.12.1.1. Pumplaser . . . . .	52
5.12.1.2. Optisch parametrischer Oszillator . . . . .	54
5.12.2. Continuum Panther EX OPO . . . . .	54
5.12.3. Ekspla NT342B . . . . .	55
5.12.4. LaserVision IR OPO/OPA . . . . .	55
5.12.5. Wavemeter . . . . .	55
5.12.6. Neutraldichtefilter und Attenuator . . . . .	56
5.12.7. Shutter . . . . .	56
5.12.8. Powermeter . . . . .	57
5.13. Steuerung . . . . .	57
5.13.1. Python-Steuerungssoftware <i>HeTag</i> . . . . .	57
5.13.1.1. MS . . . . .	58

5.13.1.2. Spectrum . . . . .	59
5.13.1.3. Tune . . . . .	59
5.13.1.4. Connections . . . . .	60
5.13.1.5. Voltages . . . . .	60
5.13.1.6. Delayed-Pulse Generator . . . . .	60
5.13.1.7. Counter . . . . .	60
5.13.1.8. Temperature . . . . .	60
5.13.1.9. LaserT . . . . .	61
5.13.1.10. Piezo PID . . . . .	61
5.13.2. TSQ7000 Steuerungssoftware <i>Xcalibur</i> . . . . .	61
5.13.3. Lasersteuerung . . . . .	61
5.13.3.1. Continuum Panther EX OPO . . . . .	61
5.13.3.2. Ekspla NT342B . . . . .	62
5.13.3.3. LaserVision OPO/OPA . . . . .	63
5.14. Auswertung . . . . .	63
<b>IV. Anwendung</b>	<b>67</b>
<b>6. Rhodamin B</b> . . . . .	<b>69</b>
6.1. Massenspektrometrie . . . . .	69
6.2. Photodissoziationsspektroskopie . . . . .	70
6.3. Theorie und Diskussion . . . . .	73
6.4. Zusammenfassung . . . . .	77
<b>7. Pyronin Y</b> . . . . .	<b>79</b>
7.1. Massenspektrometrie . . . . .	80
7.2. Ionenmobilitätsspektrometrie . . . . .	81
7.3. Photodissoziationsspektroskopie . . . . .	82
7.4. Theorie und Diskussion . . . . .	84
7.5. Zusammenfassung . . . . .	85
<b>8. Phenothiazin-Derivate</b> . . . . .	<b>87</b>
8.1. Massenspektrometrie . . . . .	88
8.2. Ionenmobilitätsspektrometrie . . . . .	88
8.3. Photodissoziationsspektroskopie . . . . .	90
8.4. Theorie und Diskussion . . . . .	92
8.5. Zusammenfassung . . . . .	96
<b>9. Triphenylmethanfarbstoffe</b> . . . . .	<b>97</b>
9.1. Massenspektrometrie . . . . .	99
9.2. Ionenmobilitätsspektrometrie . . . . .	101
9.3. Photodissoziationsspektroskopie . . . . .	102
9.4. Theorie und Diskussion des Kristallviolett . . . . .	107
9.5. Theorie und Diskussion der übrigen Triphenylmethanfarbstoffe . . . . .	112

9.6. Zusammenfassung . . . . .	114
<b>10. Acridinfarbstoffe . . . . .</b>	<b>115</b>
10.1. Singulett-Singulett-Absorptionsspektroskopie . . . . .	116
10.1.1. Proflavin, Acridinorange und 9-Mesityl-10-methylacridinium . . . . .	116
10.1.1.1. Massenspektrometrie . . . . .	117
10.1.1.2. Ionenmobilitätsspektrometrie . . . . .	118
10.1.1.3. Photodissoziationsspektroskopie . . . . .	119
10.1.1.4. Theorie und Diskussion . . . . .	122
10.1.1.5. Zusammenfassung . . . . .	127
10.1.2. Acriflavin . . . . .	129
10.1.2.1. Absorption in wässriger Lösung . . . . .	130
10.1.2.2. Massenspektrometrie . . . . .	131
10.1.2.3. Ionenmobilitätsspektrometrie . . . . .	132
10.1.2.4. Photodissoziationsspektroskopie . . . . .	134
10.1.2.5. Theorie und Diskussion . . . . .	138
10.1.2.6. Zusammenfassung . . . . .	140
10.1.3. Acridingelb . . . . .	141
10.1.3.1. Massenspektrometrie . . . . .	141
10.1.3.2. Ionenmobilitätsspektrometrie und $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie	142
10.1.3.3. Photodissoziationsspektroskopie . . . . .	144
10.1.3.4. Theorie und Diskussion . . . . .	147
10.1.3.5. Zusammenfassung . . . . .	150
10.2. Triplett-Triplett-Absorptionsspektroskopie . . . . .	151
10.2.1. Proflavin . . . . .	153
10.2.1.1. Messablauf . . . . .	153
10.2.1.2. Photodissoziationsspektren . . . . .	153
10.2.1.3. Vertikale TDDFT-Rechnungen . . . . .	155
10.2.1.4. Vergleich zwischen Triplett- und Singulett-Spektren . .	156
10.2.1.5. Simulation der schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren . . . . .	157
10.2.2. Acridinorange . . . . .	159
10.2.2.1. Messablauf . . . . .	159
10.2.2.2. Photodissoziationsspektren . . . . .	160
10.2.2.3. Vertikale TDDFT-Rechnungen . . . . .	161
10.2.2.4. Vergleich zwischen Triplett- und Singulett-Spektren . .	162
10.2.2.5. Simulation der schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren . . . . .	163
10.2.3. Vergleich mit Messungen in der kondensierten Phase . . . . .	164
10.2.4. Diskussion und Ausblick . . . . .	165
10.2.5. Zusammenfassung . . . . .	165
<b>11. Lanthanoid-Verbindungen . . . . .</b>	<b>167</b>
11.1. Komplexe des Holmiumnitrats . . . . .	167

11.2. Cryptanden . . . . .	172
11.2.1. Massenspektrometrie . . . . .	173
11.2.2. Ionenmobilitätsmessungen . . . . .	174
11.2.3. Photodissoziationspektroskopie . . . . .	175
11.2.4. Deuterierung des en-pypa-Yb <sup>+</sup> . . . . .	176
11.3. Zusammenfassung . . . . .	178
 <b>V. Zusammenfassung und Ausblick</b>	 <b>179</b>
<b>12. Zusammenfassung und Ausblick</b> . . . . .	<b>181</b>
<b>Danksagung</b> . . . . .	<b>184</b>
 <b>VI. Anhang</b>	 <b>187</b>
<b>A. Aufbau und Umsetzung</b> . . . . .	<b>189</b>
<b>B. Rhodamin B</b> . . . . .	<b>191</b>
<b>C. Pyronin Y</b> . . . . .	<b>197</b>
<b>D. Phenothiazin-Derivate</b> . . . . .	<b>203</b>
<b>E. Triphenylmethanfarbstoffe</b> . . . . .	<b>207</b>
<b>F. Acridinfarbstoffe</b> . . . . .	<b>213</b>
<b>G. Lanthanoid-Verbindungen</b> . . . . .	<b>229</b>
<b>Literatur</b> . . . . .	<b>231</b>



# Abkürzungsverzeichnis

**1PA** Ein-Photonen-Absorption

**2PA** Zwei-Photonen-Absorption

**6P** Hexapolvorfälle der He-TAG-Apparatur

**Abb.** Abbildung

**ACF** Acriflaviniumchlorid

**ACF<sup>+</sup>** Acriflavin-Kation

**AG** Acridingelb-Hydrochlorid

**AG<sup>+</sup>** Acridingelb-Kation

**AH** *adiabatic hessian*

**AO** Acridinorange-Hydrochlorid

**AO<sup>+</sup>** Acridinorange-Kation

**APCI** Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (engl. *atmospheric pressure chemical ionization*)

**AS** *adiabatic shift*

**ASF** *adiabatic shift and frequency*

**AZ** elektronisch angeregter Zustand

**CCS** Stoßquerschnitt (engl. *collision cross section*)

**CV** Kristallviolett-Chlorid (engl. *crystal violet*)

**CV<sup>+</sup>** Kristallviolett-Kation

**D** Dublett

**DFT** Dichtefunktionaltheorie

**DMF** Dimethylformamid

**DMSO** Dimethylsulfoxid

---

**DPM** Delayed Pulse Magnifier

**EI** Elektronenstoß-Ionisation

**ESI** Elektrospray-Ionisation

**F** Fluoreszenz

**FC** Franck-Condon(-Näherung)

**FCHT** Franck-Condon-Herzberg-Teller(-Näherung)

**FWHM** Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*)

**GZ** elektronischer Grundzustand

**HT** Herzberg-Teller(-Näherung)

**IC** Innere Umwandlung (engl. *internal conversion*)

**ISC** Interkombination (engl. *intersystem crossing*)

**JT** Jahn-Teller

**MA** 9-Mesityl-10-methylacridiniumtetrafluoroborat

**MA<sup>+</sup>** 9-Mesityl-10-methylacridinium-Kation

**MB** Methylenblau-Chlorid

**MB<sup>+</sup>** Methylenblau-Kation

**MG** Malachitgrün-Chlorid

**MG<sup>+</sup>** Malachitgrün-Kation

**MPF<sup>+</sup>** methyliertes Proflavinium

**N<sub>0</sub>** Anzahl an (markierten) Ionen ohne Bestrahlung

**N<sub>i</sub>** Anzahl an (markierten) Ionen nach der Bestrahlung

**NF** Neufuchsin-Hydrochlorid

**NF<sup>+</sup>** Neufuchsin-Kation

**NMB** Neu-Methylenblau-Chlorid

**NMB<sup>+</sup>** Methylenblau-Kation

**OPO** optisch parametrischer Oszillator

**P** Phosphoreszenz

- 
- PA** Parafuchsin-Hydrochlorid (engl. *pararosaniline*)
- PA<sup>+</sup>** Parafuchsin-Kation
- PD** Photodissoziation
- PES** Potenzialhyperfläche (engl. *potential energy surface*)
- PF** Proflaviumchlorid
- PF<sup>+</sup>** Proflavin-Kation
- PyY** Pyronin Y-Chlorid
- PyY<sup>+</sup>** Pyronin Y-Kation
- Q1** erster Quadrupolmassenfilter der He-TAG-Apparatur
- Q2** Oktopolionenführung der He-TAG-Apparatur
- Q3** letzter Quadrupolmassenfilter der He-TAG-Apparatur
- RhB** Rhodamin B-Chlorid
- RhB<sup>+</sup>** Rhodamin B-Kation
- S** Singulett
- SLIM** *structures for lossless ion manipulations*
- sp** *spectrum progression*-Parameter
- T** Triplet
- TD** zeitabhängig (engl. *time-dependent*)
- TDDFT** zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. *time-dependent density-functional theory*)
- TI** zeitunabhängig (engl. *time-independent*)
- TIMS** *trapped ion mobility spectrometry*
- TW** *traveling wave*
- VG** *vertical gradient*
- VGF** *vertical gradient and frequency*
- VH** *vertical hessian*
- VR** vibronische Relaxation

x

# IUPAC-Bezeichnungen

ACF <sup>+</sup>	3,6-diamino-10-methylacridin-10-i um
AG <sup>+</sup>	3,6-diamino-2,7-dimethylacridin-10-i um
AGb <sup>+</sup>	1,6-diamino-2,7-dimethylacridin-10-i um
AGc <sup>+</sup>	1,8-diamino-2,7-dimethylacridin-10-i um
en-pypa	6',6'''-((ethane-1,2-diylbis(azanediyl))bis(methylene))bis([2,2'-bipyridine]-6-carboxylic acid))
AO <sup>+</sup>	3,6-bis(dimethylamino)acridin-10-i um
CV <sup>+</sup>	N-(4-(bis(4-(dimethylamino)phenyl)methylene)cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)-N-methylmethanaminium
MA <sup>+</sup>	9-mesityl-10-methylacridin-10-i um
MB <sup>+</sup>	3,7-bis(dimethylamino)phenothiazin-5-i um
MG <sup>+</sup>	N-(4-((4-aminophenyl)(4-(dimethylamino)phenyl)methylene)cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene)-N-methylmethanaminium
MPF <sup>+</sup>	3-amino-6-(methylamino)acridin-10-i um
NF <sup>+</sup>	4-(bis(4-amino-3-methylphenyl)methylene)-2-methylcyclohexa-2,5-dien-1-iminium
NMB <sup>+</sup>	3,7-bis(ethylamino)-2,8-dimethylphenothiazin-5-i um
PA <sup>+</sup>	4-(bis(4-aminophenyl)methylene)cyclohexa-2,5-dien-1-iminium
PF <sup>+</sup>	3,6-diaminoacridin-10-i um
PyY <sup>+</sup>	N-(6-(dimethylamino)-3H-xanthen-3-ylidene)-N-methylmethanaminium
RhB <sup>+</sup>	N-(9-(2-carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-3H-xanthen-3-ylidene)-N-ethylmethanaminium

# Abbildungsverzeichnis

1.1.	Messungen in Lösung und in der Gasphase. . . . .	3
2.1.	Jablonski-Diagramm. . . . .	11
4.1.	Methoden zur Simulation des Stoßquerschnittes. . . . .	26
5.1.	Schematischer, nicht maßstabsgetreuer Aufbau der He-TAG Apparatur. .	30
5.2.	He-TAG-Messzyklus der Photodissoziation. . . . .	31
5.3.	Schematischer Aufbau der verwendeten ESI-Quelle. . . . .	34
5.4.	Fotos der ESI-Quelle. . . . .	34
5.5.	Schematischer Aufbau der verwendeten EI-Quelle. . . . .	36
5.6.	Aufbau der EI-Quelle. . . . .	37
5.7.	Geometrie und Potenziale einer Quadrupolionenführung. . . . .	38
5.8.	Stabilitätsdiagramm eines linearen Quadrupolmassenfilters. . . . .	39
5.9.	Ablauf der Ionenspeicherung in einer linearen Ionenfalle. . . . .	40
5.10.	Foto des Quadrupolmassenfilters. . . . .	41
5.11.	Foto des Hexapols. . . . .	42
5.12.	Foto der Oktopolionenführung. . . . .	43
5.13.	Aufbau der kryogenen Ionenfalle. . . . .	44
5.14.	Aufbau des Ionenumlenkers. . . . .	46
5.15.	Aufbau des verbauten Detektors. . . . .	47
5.16.	Aufbau eines piezoelektrischen Ventils. . . . .	48
5.17.	Überblick über die verwendete Elektronik. . . . .	50
5.18.	Aufbau und Energieniveaus eines Nd:YAG-Lasers. . . . .	53
5.19.	Screenshots der Steuerungssoftware <i>HeTag</i> („MS“). . . . .	58
5.20.	Screenshots der Steuerungssoftware <i>HeTag</i> („Spectrum“). . . . .	59
5.21.	Kommunikation und Synchronisation des Ekspla NT342B. . . . .	62
5.22.	Screenshots der Analysesoftware <i>EMD</i> (Messdaten). . . . .	63
5.23.	Screenshots der Analysesoftware <i>EMD</i> (Rechnung). . . . .	64
6.1.	Strukturformel des Rhodamin B (RhB). . . . .	69
6.2.	Massenspektren der RhB-Probe erhalten an der LTQ Orbitrap XL. . . .	70
6.3.	Massenspektrum der mit Helium getaggten RhB <sup>+</sup> -Ionen bei unter 3 K. .	71
6.4.	Photodissoziationsspektrum des [RhB <sup>+</sup> · He] und Anregungsspektrum. .	72
6.5.	Laserleistungsabhängigkeit des RhB <sup>+</sup> . . . . .	73
6.6.	Simulierte Absorptionspektren des RhB <sup>+</sup> . . . . .	75
6.7.	Photodissoziationsspektrum und dispergierte Fluoreszenzspektren. . . .	76
7.1.	Strukturformel des Pyronin Y (PyY). . . . .	79

7.2.	Massenspektrum der PyY-Probe erhalten an der LTQ Orbitrap XL. . . . .	80
7.3.	Ankunftszeitverteilung der PyY <sup>+</sup> -Ionen im Cyclic IMS nach 60 Zyklen. .	81
7.4.	Massenspektrum der mit Helium getaggten PyY <sup>+</sup> -Ionen. . . . .	82
7.5.	Photodissoziationsspektrum und Fluoreszenzanregungsspektrum. . . . .	83
7.6.	Photodissoziationsspektrum und simulierte Absorptionsspektren des PyY <sup>+</sup> . .	84
8.1.	Strukturformeln von Methylenblau und Neu-Methylenblau. . . . .	87
8.2.	Massenspektren der MB- und NMB-Proben. . . . .	88
8.3.	Ankunftszeitverteilung von MB <sup>+</sup> und NMB <sup>+</sup> . . . . .	89
8.4.	Strukturformel des zweiten NMB-Isomers. . . . .	89
8.5.	Massenspektren des mit Helium getaggten MB <sup>+</sup> und NMB <sup>+</sup> . . . . .	90
8.6.	Photodissoziationsspektren von [MB <sup>+</sup> ·He] und [NMB <sup>+</sup> ·He]. . . . .	91
8.7.	Absorptionsmaxima als Funktion der Anzahl an adsorbierten Heliumatomen.	91
8.8.	Simulierte Absorptionsspektren des MB <sup>+</sup> und NMB <sup>+</sup> . . . . .	92
8.9.	Simulierte Absorptionsspektren des MB <sup>+</sup> und NMB <sup>+</sup> (verschoben). . . . .	93
8.10.	Schwingungen des MB <sup>+</sup> . . . . .	94
8.11.	Schwingungen des NMB <sup>+</sup> . . . . .	95
9.1.	Strukturformeln der untersuchten Triphenylmethanfarbstoffe. . . . .	97
9.2.	Mesomere Grenzstrukturen des CV <sup>+</sup> . . . . .	98
9.3.	Absorptionsspektren der wässrigen Lösung von CV, PA, NF und MG. .	99
9.4.	Massenspektren der Triphenylmethanfarbstoff-Proben. . . . .	100
9.5.	Ankunftszeitverteilung der Triphenylmethanfarbstoffe im Cyclic IMS. .	101
9.6.	Massenspektren der mit Helium getaggten Triphenylmethanfarbstoffe. .	102
9.7.	Photodissoziationsspektren der getaggten Triphenylmethanfarbstoffe. .	103
9.8.	Positionen und Intensitäten der Absorptionsmaxima des [CV <sup>+</sup> ·He]. . . .	104
9.9.	Photodissoziationsspektrum bei <5 K und RT-Photodissoziationsspektrum.	105
9.10.	Photodissoziationsspektrum der Peaks A und B des [CV <sup>+</sup> ·He]. . . . .	105
9.11.	Absorptionsmaxima des [CV <sup>+</sup> ·He <sub>n</sub> ]. . . . .	106
9.12.	Struktur des CV <sup>+</sup> im S <sub>0</sub> -Zustand. . . . .	107
9.13.	Simulierte Absorptionsspektrum des CV <sup>+</sup> (FC TD VG). . . . .	108
9.14.	Schwingungen des CV <sup>+</sup> . . . . .	109
9.15.	Beschriftete Simulation des CV <sup>+</sup> (FC TD VG). . . . .	110
9.16.	Simulierte Absorptionsspektren des PA <sup>+</sup> und NF <sup>+</sup> (FC TD VG). . . . .	112
9.17.	Simulierte Absorptionsspektrum des MG <sup>+</sup> (FC TD VG). . . . .	113
10.1.	Strukturformel des Acridins. . . . .	115
10.2.	Strukturformeln des PF, AO und MA. . . . .	116
10.3.	Massenspektren der Acridinfarbstoffproben. . . . .	117
10.4.	Ankunftszeitverteilung der Acridinfarbstoffe. . . . .	118
10.5.	Massenspektren des mit Helium getaggten PF <sup>+</sup> , AO <sup>+</sup> und MA <sup>+</sup> . . . . .	119
10.6.	Photodissoziationsspektren des [PF <sup>+</sup> ·He], [AO <sup>+</sup> ·He] und [MA <sup>+</sup> ·He]. .	121
10.7.	Simulierte Absorptionsspektren des PF <sup>+</sup> (FCHT TI AH). . . . .	123
10.8.	Simulierte Absorptionsspektren des AO <sup>+</sup> (FCHT TI AH). . . . .	125
10.9.	Simulierte Absorptionsspektren des MA <sup>+</sup> (FCHT TI AH). . . . .	126

10.10.	Strukturformel des Acriflaviniumchlorids (ACF). . . . .	129
10.11.	UV/VIS-Absorptionsspektrum des ACF. . . . .	130
10.12.	Massenspektrum der ACF-Probe erhalten an der LTQ Orbitrap XL. . . .	131
10.13.	Ankunftszeitverteilung der Ionen des ACF. . . . .	132
10.14.	Ankunftszeitverteilung des ACF mit NaOH. . . . .	133
10.15.	Strukturformel des Isomers MPF <sup>+</sup> des Acriflavins. . . . .	133
10.16.	Massenspektrum der mit Helium getaggten ACF <sup>+</sup> -Ionen. . . . .	134
10.17.	Photodissoziationsspektrum der Ionen mit $m/z = 228$ . . . . .	135
10.18.	Aufbau des Zweifarbenexperiments. . . . .	136
10.19.	Zweifarbenexperiment des ACF. . . . .	137
10.20.	Simulierte Absorptionsspektren des ACF. . . . .	139
10.21.	Strukturformel des Acridingelb-Hydrochlorids (AG). . . . .	141
10.22.	Massenspektrum der AG-Probe erhalten an der LTQ Orbitrap XL. . .	141
10.23.	Ankunftszeitverteilung des AG <sup>+</sup> . . . . .	142
10.24.	Mögliche Isomere des AG <sup>+</sup> . . . . .	143
10.25.	Massenspektrum der mit Helium getaggten Ionen der AG <sup>+</sup> -Probe. . .	144
10.26.	Photodissoziationsspektrum der Ionen mit $m/z = 242$ . . . . .	145
10.27.	Zweifarbenexperiment des AG. . . . .	146
10.28.	Simulierte Absorptionsspektren des AG <sup>+</sup> und AGB <sup>+</sup> ( $S_0$ - $S_1$ ). . . . .	147
10.29.	Simulierte Absorptionsspektren des AGB <sup>+</sup> (FCHT TD AH). . . . .	149
10.30.	Jablonski-Diagramm: Triplettabsorptionsspektroskopie. . . . .	151
10.31.	Strukturformeln des PF <sup>+</sup> und AO <sup>+</sup> . . . . .	152
10.32.	T-T-Absorptionsspektren des PF <sup>+</sup> . . . . .	154
10.33.	Vertikale Anregungsenergien des PF <sup>+</sup> . . . . .	155
10.34.	Vergleich der T-T- und S-S-Spektren [PF <sup>+</sup> ·He]. . . . .	156
10.35.	Simulierte T <sub>1</sub> -T <sub>3</sub> -Absorptionsspektren des PF <sup>+</sup> (FC TD AH/VH). . .	158
10.36.	T-T-Absorptionsspektren des AO <sup>+</sup> . . . . .	160
10.37.	Vertikale Anregungsenergien des AO <sup>+</sup> . . . . .	161
10.38.	Vergleich der T-T- und S-S-Spektren [AO <sup>+</sup> ·He]. . . . .	162
10.39.	Simulierte T <sub>1</sub> -T <sub>3</sub> -Absorptionsspektren des AO <sup>+</sup> (FC TD AH/VH). . .	163
10.40.	T-T-Spektren des PF <sup>+</sup> und AO <sup>+</sup> . . . . .	164
11.1.	PD-Spektren der Holmium(III)-nitrat-Komplexe mit DMSO. . . . .	169
11.2.	PD-Spektren der Ho(III)-nitrat-Komplexe mit DMF und Urea. . . . .	170
11.3.	Strukturformel des en-pypa-Ln. . . . .	172
11.4.	Massenspektren des en-pypa-Ln. . . . .	173
11.5.	Stoßquerschnitte des en-pypa-Ln <sup>+</sup> am Cyclic IMS. . . . .	174
11.6.	PD-Spektren des en-pypa-Ho <sup>+</sup> und en-pypa-Yb <sup>+</sup> . . . . .	175
11.7.	Massen- und PD-Spektren des en-pypa-Yb-d2 <sup>+</sup> . . . . .	177
A.1.	CAD-Halbschnitt durch die He-TAG-Apparatur. . . . .	189
A.2.	Bezeichnungen der Bauteile zur Ionenmanipulation. . . . .	190
B.1.	Geometrien und Energien der Isomere a und b des RhB <sup>+</sup> . . . . .	192
B.2.	Geometrien und Energien der Isomere c und d des RhB <sup>+</sup> . . . . .	192

B.3. Geometrien und Energien der Isomere e und f des RhB <sup>+</sup> . . . . .	193
B.4. Visualisierung der Dutschinsky-Matrizen für RhB <sup>+</sup> . . . . .	194
B.5. Mit Gaussian 16 simulierte Absorptionsspektren. . . . .	195
B.6. Mit ezFCF simulierte Absorptionsspektren. . . . .	196
C.1. Absorptionsmaxima als Funktion der Anzahl an adsorbierten Heliumatomen.	200
C.2. Schwingungen des PyY <sup>+</sup> . . . . .	201
E.1. Absorptionsmaxima des [PA <sup>+</sup> · He <sub>n</sub> ]. . . . .	208
E.2. Absorptionsmaxima des [NF <sup>+</sup> · He <sub>n</sub> ]. . . . .	209
E.3. Absorptionsmaxima des [MG <sup>+</sup> · He <sub>n</sub> ]. . . . .	210
E.4. Struktur des PA <sup>+</sup> im S <sub>0</sub> -Zustand. . . . .	210
E.5. Struktur des NF <sup>+</sup> im S <sub>0</sub> -Zustand. . . . .	211
E.6. Struktur des MG <sup>+</sup> im S <sub>0</sub> -Zustand. . . . .	211
F.1. Schwingungen des PF <sup>+</sup> - Teil 1. . . . .	214
F.2. Schwingungen des PF <sup>+</sup> - Teil 2. . . . .	215
F.3. Schwingungen des AO <sup>+</sup> . . . . .	216
F.4. Laserleistung des NT342B. . . . .	218
F.5. <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des AG (1). . . . .	220
F.6. <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des AG (2). . . . .	221
F.7. <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum des AG (3). . . . .	222
F.8. Photodissoziationsspektrum der Ionen mit <i>m/z</i> = 242. . . . .	223
F.9. Simulierte Absorptionsspektren des AGB <sup>+</sup> (FC TD VG). . . . .	224
F.10. Pulssequenz für T-T-Spektren des [PF <sup>+</sup> · He]. . . . .	225
F.11. T <sub>1</sub> - und T <sub>3</sub> -Strukturen des PF <sup>+</sup> . . . . .	226
F.12. Pulssequenz für T-T-Spektren des [AO <sup>+</sup> · He]. . . . .	227
G.1. PD-Spektren des en-pypa-Yb <sup>+</sup> und en-pypa-Yb-d2 <sup>+</sup> . . . . .	230

# Tabellenverzeichnis

B.1. Absorptionsmaxima von $[\text{RhB}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	191
B.2. Energien der Isomere mit verschiedenen Funktionalen. . . . .	191
C.1. Absorptionsmerkmale des $[\text{PyY}^+ \cdot \text{He}]$ - Teil 1. . . . .	198
C.2. Absorptionsmerkmale des $[\text{PyY}^+ \cdot \text{He}]$ - Teil 2. . . . .	199
C.3. Vertikalen Anregungen des $\text{PyY}^+$ . . . . .	201
D.1. Absorptionsmaxima von $[\text{MB}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	203
D.2. Absorptionsmaxima von $[\text{NMB}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	203
D.3. Absorptionsmerkmale des $[\text{MB}^+ \cdot \text{He}]$ bzw. $\text{MB}^+$ . . . . .	204
D.4. Absorptionsmerkmale des $[\text{NMB}^+ \cdot \text{He}]$ bzw. $\text{NMB}^+$ . . . . .	205
E.1. Stoßquerschnitte der Triphenylmethanfarbstoffe. . . . .	207
E.2. Absorptionsmaxima von $[\text{CV}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	207
E.3. Absorptionsmaxima von $[\text{PA}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	207
E.4. Absorptionsmaxima von $[\text{NF}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	208
E.5. Absorptionsmaxima von $[\text{MG}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	208
F.1. Absorptionsmaxima von $[\text{PF}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	213
F.2. Absorptionsmaxima von $[\text{AO}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	213
F.3. Absorptionsmaxima von $[\text{MA}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	213
F.4. Vertikalen Anregungen des $\text{MA}^+$ . . . . .	217
F.5. Isomerenverhältnisse im ACF. . . . .	218
F.6. Absorptionsmaxima von $[\text{ACF}^+ \cdot \text{He}]$ und $[\text{MPF}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	219
F.7. Absorptionsmaxima der AG-Probe. . . . .	223
F.8. T-T-Absorptionsmaxima des $[\text{PF}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	226
F.9. Vertikale Anregungsenergien des $\text{PF}^+$ . . . . .	226
F.10. T-T-Absorptionsmaxima des $[\text{AO}^+ \cdot \text{He}]$ . . . . .	228
F.11. Vertikale Anregungsenergien des $\text{AO}^+$ . . . . .	228
G.1. Absorptionsmaxima von en-pypa-Ho <sup>+</sup> . . . . .	229
G.2. Absorptionsmaxima von en-pypa-Yb <sup>+</sup> . . . . .	229
G.3. Absorptionsmaxima von en-pypa-Yb-d2 <sup>+</sup> . . . . .	230



## **Teil I.**

### **Einleitung**



# 1. Einleitung

Die Absorptionsspektroskopie stellt eine vielseitige Methode zur Untersuchung bekannter und unbekannter Substanzen dar. Sie findet sowohl bei der Konzentrationsbestimmung im sichtbaren Spektralbereich als auch bei der Strukturaufklärung im infraroten Bereich Anwendung. Das Absorptionsspektrum einer Substanz ist jedoch nicht nur stoffspezifisch, sondern wird zudem maßgeblich von der Temperatur sowie den jeweiligen Umgebungseinflüssen bestimmt. In kondensierter Materie wie in Lösung oder im Festkörper ist stets eine Umgebung präsent – sei es das Lösungsmittel oder weitere Analytmoleküle. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, welchen Einfluss die Umgebung auf das tatsächliche Absorptionsspektrum einer Substanz ausübt. Bei der Suche nach den intrinsischen Absorptionseigenschaften eines Moleküls wird zudem die Reinheit der Verbindung zu einem entscheidenden Thema. Im Festkörper finden sich häufig Lösungsmittelrückstände, in Lösung sind es Verunreinigungen aus der Synthese oder schlicht das Gegenion eines ionischen Analyten. Doch wo befindet sich das Gegenion und welchen Einfluss hat es auf das Absorptionsspektrum?

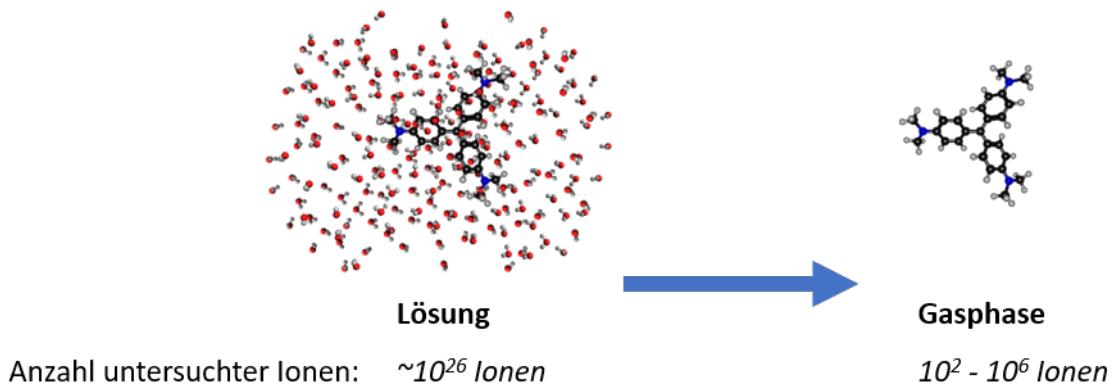


Abbildung 1.1.: Messungen in Lösung und in der Gasphase: In der Lösung wird das Absorptionsspektrum maßgeblich von der Umgebung bestimmt, während das zu untersuchende Molekül in der Gasphase isoliert und eindeutig selektiert werden kann. Jedoch liegen in der Gasphase erheblich weniger Ionen vor, die gleichzeitig untersucht werden können.

Alle diese Überlegungen führen zu der Schlussfolgerung, dass ein kondensiertes System schlecht definiert ist. In der Folge stellt sich die Frage, welche Möglichkeiten es gibt, ein genau definiertes Analytmolekül von seiner Umgebung zu befreien. Die Lösung dieses Problems kann in der Gasphase gefunden werden. Dort fehlt nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch die gegenseitige Beeinflussung der Analytmoleküle. Zudem können die aus

## 1. Einleitung

---

der Massenspektrometrie bekannten Methoden verwendet werden, um ein Ion anhand seines Masse-zu-Ladung-Verhältnisses oder gar seiner Ionenmobilität zu selektieren.

Soll nun das Absorptionsspektrum eines Moleküls auf die herkömmliche Weise bestimmt werden, offenbart sich jedoch eine Herausforderung. Werden im Versuchsaufbau der Absorptionsspektroskopie in Lösung noch etwa  $10^{26}$  Ionen bestrahlt und die resultierende Lichtabschwächung gemessen, so sind in der Gasphase nur  $10^2$  bis  $10^6$  Ionen gleichzeitig zugänglich. Entsprechend ist die einfache Messung der Lichtabschwächung keine Option. Stattdessen muss von indirekten Methoden Gebrauch gemacht werden. Absorbiert ein Ion Licht, so kann es aufgrund der zugeführten Energie zur Dissoziation kommen. Diese Messmethode nennt man daher Photodissoziationsspektroskopie (PD). Im einfachsten Fall geschieht dies über die Fragmentation des Analyten. Der Massenverlust lässt sich durch massenspektrometrische Methoden feststellen. Jedoch können auf diese Weise nur Absorptionen gemessen werden, die zu einem Bindungsbruch führen und dies ist bei weitem nicht immer der Fall. Mithilfe der Tagging-Spektroskopie kann ein Atom oder Molekül, der sogenannte *Tag* (engl. Markierung), an den Analyten adsorbiert werden.



Dieser ist besonders schwach gebunden, sodass er durch Lichtabsorption leicht desorbiert. Wird das entstandene Addukt nun mit Licht einer bekannten Wellenlänge bestrahlt, so führt eine Absorption zum Verlust des *Tags*, ohne dass es im Analyten selbst zu Bindungsbrüchen kommen muss.



Da die verwendete Markierung als Bote fungiert, der die Absorption des Lichts bekanntgibt, wird dieses Verfahren auch als *Messenger-Spektroskopie* bezeichnet.

Bei der genauen Betrachtung der Absorptionsspektren muss jedoch festgestellt werden, dass auch der *Tag* die Absorptionseigenschaften des Analyten beeinflussen kann. Im Rahmen dieser Dissertation kam daher eine besondere Form dieser Spektroskopie zur Anwendung. Bei der sogenannten Helium-Tagging-Spektroskopie wird das Edelgas Helium als *Tag* verwendet. Aufgrund seiner äußerst geringen Polarisierbarkeit ist es möglich, die Wechselwirkung des *Tags* mit dem Ion zu minimieren und die intrinsischen Absorptionseigenschaften des Analyten zu bestimmen. Doch genau diese verschwindende Wechselwirkung macht diese Methodik experimentell äußerst anspruchsvoll. Neben den komplexen massenspektrometrischen Aufbauten sind Temperaturen unter 7 K nötig, damit sich die Heliumaddukte überhaupt bilden können. Zu diesem Zweck wurde im Verlauf dieser Dissertation eine Helium-Tagging-Apparatur am Karlsruher Institut für Technologie aufgebaut. Mit ihr können Photodissoziationsspektren von Ionen, die exakt durch ihr Masse-zu-Ladung-Verhältnis bestimmt sind, ohne den Einfluss von Solvathülle oder Gegenion bei tiefsten Temperaturen und mit hoher Auflösung aufgenommen werden. Dies erlaubt den direkten Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen genauso wie die detaillierte Betrachtung des Einflusses der Umgebung oder der Substitution an einem Ion.

Die Methodik der Helium-Tagging-Spektroskopie wurde bereits 1977 von Yuan T. Lee beschrieben, jedoch waren die benötigten Technologien noch nicht ausgereift.<sup>[1]</sup> Es waren sowohl technologische Fortschritte bei der Bildung von Heliumkomplexen als auch bei der Erzeugung von durchstimmbarem Laserlicht nötig. So gelang es der Gruppe um Donald

---

H. Levy im Jahre 1980  $I_2NeHe$  durch Düsenstrahlexpansion zu erzeugen.<sup>[2]</sup> Über Jahre hinweg blieb die Düsenstrahlexpansion in Helium die einzige Möglichkeit, Heliumaddukte zu bilden. Erst im nächsten Jahrtausend konnten schließlich erste Apparaturen gebaut werden, die kryogene Ionenfallen zum *Tagging* mit Helium nutzen.<sup>[3–5]</sup> Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgebaute Apparatur stellt eine Weiterentwicklung dieser ersten Helium-Tagging-Apparaturen mit kryogenen Ionenfallen dar.



**Teil II.**

**Grundlagen**



## 2. Helium-Tagging-Spektroskopie

Die Helium-Tagging-Spektroskopie ist ein indirektes Verfahren zur Messung von Absorptionen in der Gasphase. Im Gegensatz zur klassischen Photodissoziationspektroskopie, bei der das Mutterion nach der Bestrahlung fragmentiert, ist lediglich der Verlust eines sogenannten *Tags* nötig. Hierbei handelt es sich um Helium, das zuvor an das Mutterion adsorbiert wird. Dieser Massenverlust und damit die Absorption kann massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Dazu wird zunächst ein Ion in die Gasphase, d. h. in ein Vakuumsystem, überführt und massenselektiert. Im Anschluss kann es in einer radiofrequenten Multipolionenfalle eingefangen und durch Stöße mit kaltem Helium abgekühlt werden. Bei Temperaturen unter etwa 7 K adsorbiert das Mutterion Helium. Die so entstandenen Addukte können mit Licht einer bekannten Wellenlänge bestrahlt werden. Absorbiert das Ion bei dieser Wellenlänge, so kommt es zum Heliumverlust. Indem die Ionen eine zweite Massenselektion durchlaufen, kann die Anzahl an Ionen bestimmt werden, die ihren *Tag* durch Bestrahlung verloren haben. Um ein Spektrum aufzunehmen, muss dieser Vorgang für verschiedene Wellenlängen wiederholt werden.

Im Nachfolgenden wird zunächst auf die Adsorption des *Tags* bei der Tagging-Spektroskopie sowie dessen Eigenschaften eingegangen, bevor im nächsten Teil dieses Kapitels die Spektroskopie und der Verlust des *Tags* betrachtet wird.

### 2.1. Tagging: Adsorption an Ionen

Eine Vielzahl an möglichen *Tags* stehen für die *Messenger*-Spektroskopie zur Verfügung. Diese unterscheiden sich unter anderem in ihrer Ladung und ihrer Polarisierbarkeit. Diese Faktoren sind entscheidend für die Stärke der Adsorption des *Tags* an das Analytmolekül, der somit nötigen Temperatur für die Adsorption und den Einfluss des *Tags* auf das Absorptionsspektrum.

#### 2.1.1. Ladung

Geladene *Tags* (z. B. Tetramethylammonium) bieten den Vorteil, dass sie auch leicht an ungeladene Analytmoleküle adsorbiert werden können und aufgrund der Ladung die Untersuchung von eigentlich ungeladenen Teilchen mittels massenspektrometrischer Methoden ermöglichen. Oftmals reicht bereits Raumtemperatur für die Adsorption aus. Jedoch können sie das Absorptionsverhalten erheblich beeinflussen. Daher sind bei bereits geladenen Analyten ungeladene *Tags* klar im Vorteil.

### 2.1.2. Polarisierbarkeit

Je geringer die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des *Tags* ist, desto schwächer ist dessen Einfluss auf das Absorptionsspektrum und desto leichter ist er vom Ion wieder abzulösen.

Häufig kommt Stickstoff ( $N_2$ ) zur Anwendung, da er ungeladen ist und eine geringe Polarisierbarkeit ( $1,97 \cdot 10^{-40} J^{-1} C^2 m^2$ ) aufweist.<sup>[6]</sup> Gleichzeitig ist die Polarisierbarkeit jedoch so groß, dass er bei Temperaturen um circa 30 K an Monokationen adsorbiert, während Methan ( $\alpha = 2,89 \cdot 10^{-40} J^{-1} C^2 m^2$ ) bei ungefähr 60 K adsorbiert wird.<sup>[6,7]</sup>

Um eine noch geringere Polarisierbarkeit zu erreichen, kann auf Edelgase zurückgegriffen werden. Die geringste Polarisierbarkeit weist Helium auf ( $0,22 \cdot 10^{-40} J^{-1} C^2 m^2$ ).<sup>[6]</sup> Hierdurch ist es am besten für die Photodissoziationspektroskopie geeignet. Jedoch stellt es auch die größte experimentelle Herausforderung dar, da es kaum am Ion haftet und dementsprechend die geringsten Temperaturen nötig sind (ca. < 7 K). Abhängig vom Molekül kann es durch den *Tag* zu einer Verschiebung der Absorptionslinien kommen. Zwischen  $C_{60}^+ \cdot He$  und  $C_{60}^+ \cdot N_2$  wurde im IR (1100 cm<sup>-1</sup> bis 1620 cm<sup>-1</sup>) eine Verschiebung von bis zu 6 cm<sup>-1</sup> gefunden, während zwischen  $C_{60}^+ \cdot He$  und  $C_{60}^+ \cdot He_2$  eine Differenz in den elektronischen Spektren von weniger als 0,1 cm<sup>-1</sup> festgestellt wurde.<sup>[8,9]</sup> Selbst für die unterschiedlichen Edelgase gibt es bedeutende Unterschiede. Während die Bindungsenergie zwischen Helium und  $C_7H_6^{2+}$  nur etwa 1 kJ mol<sup>-1</sup> beträgt, sind es bei Argon bereits 37 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[10]</sup>

Eine Herausforderung für die Helium-Tagging-Technik sind Anionen. Insbesondere an Monoanionen adsorbiert Helium häufig wesentlich schlechter als an Kationen und daher kann nur ein Bruchteil des Mutterions mit einem *Tag* versehen werden. Mit höherer Ladung der Ionen stellt dies ein geringeres Problem dar. Als alternativer *Tag* für Anionen wird in der Literatur häufig  $H_2$  bzw.  $D_2$  verwendet, da dieses besser an die Anionen anhaftet.<sup>[11]</sup> Dabei muss jedoch in Kauf genommen werden, dass Wasserstoff nicht immer inert ist und die stärkere Wechselwirkung auch zu stärkeren Veränderungen des optischen Spektrums führt.

### 2.1.3. Adsorptionsmechanismus

Der Adsorptionsmechanismus des Heliums an Ionen in einer Ionenfalle wurde von Dieter Gerlich ausführlich am  $C_{60}^{z+}$  untersucht.<sup>[12]</sup> Dabei wurde festgestellt, dass die heißen Ionen zunächst über Stöße mit Helium abkühlen müssen.



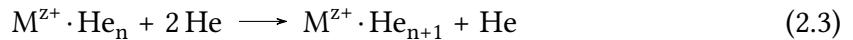
Da in der Ionenfalle eine hohe Heliumdichte vorherrscht, ist dies nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Stattdessen müssen die kalten Ionen in einem nächsten Schritt, der anhand der experimentellen Daten als eine Reaktion dritter Ordnung modelliert wurde, das Helium adsorbieren.<sup>[12]</sup>



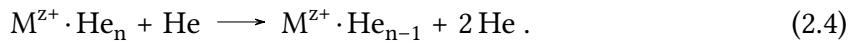
Das nicht adsorbierte Helium muss dabei die Energie abführen. Diese erste Adsorption ist entscheidend für den Anteil an getagten Ionen. Es wurde gezeigt, dass für  $C_{60}^+$  die

Anzahl an getaggten Ionen mit steigender Temperatur exponentiell gemäß  $\exp(-T/T_0)$  (mit  $T_0 = 1,44 \text{ K}$ ) abnimmt.<sup>[12]</sup>

Im Nachfolgenden gibt es zwei weitere mögliche Reaktionstypen. Zum einen kann mehr Helium in einer Reaktion dritter Ordnung an das bereits getaggte Ion gemäß



angelagert werden. Zum anderen erfolgt kollisionsinduzierte Dissoziation durch Stöße mit Helium:



Dabei handelt es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung.

## 2.2. Spektroskopie

Im Folgenden werden die optische Anregung eines Moleküls und die darauf folgenden Prozesse betrachtet. Die ablaufenden Prozesse können in einem sogenannten Jablonski-Diagramm dargestellt werden (s. Abb. 2.1).<sup>[13]</sup> Die horizontalen Linien stellen dabei gegen deren Energie aufgetragene Zustände dar. Die Absorptionen erfolgen gemäß der Quantenmechanik nur in diskreten Schritten. Es kann also nur Licht mit einer Energie absorbiert werden, die der Differenz zwischen zwei Zuständen des Moleküls entspricht. Dies gilt auch für die Emission. Im gezeigten Jablonski-Diagramm können mehrere Mechanismen unterschieden werden. Diese werden hier genauer betrachtet.

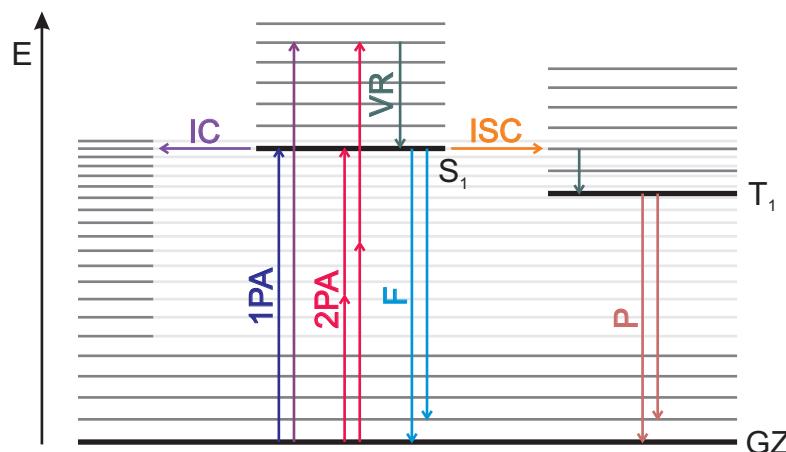


Abbildung 2.1.: Jablonski-Diagramm mit Ein-Photonen-Absorption (1PA), Zwei-Photonen-Absorption (2PA), vibratorische Relaxation (VR), innere Umwandlung (IC), Fluoreszenz (F), Interkombination (ISC) und Phosphoreszenz (P).

Das Molekül befindet sich bei niedrigen Temperaturen zunächst im elektronischen Grundzustand (GZ). Dieser kann rotations- und schwingungsangeregt sein. Bei den tiefen Temperaturen der He-TAG-Apparatur sind zumeist nur noch Rotationen angeregt. Bei heißen Systemen können aber zusätzlich Schwingungen angeregt sein. Im gezeigten

## 2. Helium-Tagging-Spektroskopie

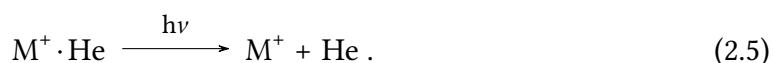
---

Schema wird davon ausgegangen, dass der GZ ein Singulett-Zustand ist. Er kann daher auch als  $S_0$ -Zustand bezeichnet werden. Durch Absorption eines einzelnen Photons (1PA) kann - je nach Wellenlänge - in einen höheren Singulettzustand ( $S_1, S_2, \dots$ ) angeregt werden. Dabei muss die Energiedifferenz der Zustände der Energie des Photons entsprechen. Aufgrund der Energie-Zeit-Unschärferelation ist es möglich bei sehr hoher Photonenfluenz Zwei-Photonen-Absorptionen (2PA) durchzuführen. Dabei muss die Energie des Photons der Hälfte der Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand entsprechen und die Absorption beider Photonen erfolgt nahezu gleichzeitig.

Auf die Anregung können verschiedene Relaxationsprozesse folgen. Der schnellste Prozess ist die vibratorische Relaxation (engl. *vibrational relaxation*, VR). Hierbei findet die Relaxation über Schwingungszustände des elektronisch angeregten Zustands statt. Somit erreicht es strahlungslos den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands. Hieraus können weitere Prozesse folgen. Befindet sich das System noch in einem höheren angeregten Zustand (z. B.  $S_2$ -Zustand), so kann eine innere Umwandlung (engl. *internal conversion*, IC) in den  $S_1$ -Zustand und darauf folgend die vibratorische Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Zustands ablaufen. Wenn die Energielücke zwischen  $S_1$ - und  $S_0$ -Zustand (GZ) zu groß ist, kann die Relaxation nicht mehr mittels IC und VR erfolgen. Stattdessen wird ein Photon emittiert, dessen Wellenlänge der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem GZ entspricht. Dies nennt man Fluoreszenz (F). Dabei kann der Endzustand sowohl der Schwingungsgrundzustand des GZ, als auch vibratisch angeregt sein. Die Multiplizität ändert sich dabei nicht. Bei der sogenannten Interkombination (engl. *intersystem crossing*, ISC) findet hingegen eine Spinumkehr statt. Dadurch ändert sich die Multiplizität von einem Singulett zu einem Triplett. Vom  $T_1$ -Zustand kann das System unter Spinumkehr in den GZ relaxieren. Bei dieser sogenannten Phosphoreszenz (P) wird ein Photon emittiert. Dieser Prozess ( $10^{-6}$  s bis 1 s) ist aufgrund des Multiplizitätswechsels wesentlich langsamer als die Fluoreszenz ( $10^{-9}$  s bis  $10^{-7}$  s). Alternativ kann es im Triplett-Zustand zu weiteren Absorptionen kommen. So können höhere Triplett-Zustände angeregt werden.

### 2.2.1. Verlust des Heliums

Nach der Anregung des getagten Ions verliert dieses den *Tag* (Helium) gemäß



Durch die Absorption gelangt das Ion in einen angeregten Zustand. Dabei kann es sich je nach Wellenlänge des Photons um nur schwingungsangeregte oder auch elektronisch angeregte Zustände handeln. Im Falle von elektronischer Anregung wird durch verschiedene in Kapitel 2.2 erläuterte Mechanismen Energie in die Schwingungsfreiheitsgrade transferiert. Da das Helium jedoch nur sehr schwach gebunden ist, kommt es aufgrund der angeregten Schwingungen zur Dissoziation, also dem Verlust des Heliums. So beträgt die Bindungsenergie des Heliums an ein  $C_7H_6^{2+}$ -Ion etwa  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $\approx 0,01 \text{ eV} \approx 84 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[10]</sup>

Im Folgenden werden die Zeitpunkte betrachtet, zu denen die Dissoziation stattfinden kann. Das Heliumaddukt kann direkt nach der Absorption und der anschließenden VR dis-

soziieren. Insbesondere bei Anregung in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustandes kann eine IC auch vor der VR erfolgen. Weiterhin ist es möglich, dass Fluoreszenz zu einem schwingungsangeregten GZ führt, woraufhin die Dissoziation nach der VR erfolgt. Schließlich ist es denkbar, dass nach der Anregung eine ISC in einen Triplet-Zustand erfolgt, worauf VR und Dissoziation folgen.

### 2.2.2. Mathematische Betrachtung der Ein- und Zwei-Photonen-Absorption

An dieser Stelle wollen wir die Formel für die Leistungsabhängigkeit der Photodissoziation in einem Einfarbenexperiment herleiten. Für eine Herleitung mit Betrachtung der Überlappung zwischen Laserstrahl und Ionenwolke sei auf [14] verwiesen. Da an der He-TAG-Apparatur eine Quadrupolionenfalle verwendet wird, ist die resultierende Ionenwolke radial klein und es kann eine Überlappung zwischen Laser und Ionenwolke von 100 % angenommen werden.

In diesem Fall sei  $I_m(t)$  die Anzahl an getaggten Ionen, die zur Zeit  $t$  genau  $m$  Photonen absorbiert haben. Es wird angenommen, dass für die Betrachtung nur  $m = 0,1,2$  relevant ist. Damit ergeben sich die Ratengleichungen gemäß einer kinetischen Betrachtung als

$$\frac{dI_0(t)}{dt} = -I_0(t)\sigma_1\phi \quad (2.6)$$

$$\frac{dI_1(t)}{dt} = I_0(t)\sigma_1\phi - I_1(t)\sigma_2\phi \quad (2.7)$$

und

$$\frac{dI_2(t)}{dt} = I_1(t)\sigma_2\phi . \quad (2.8)$$

$\sigma_i$  ist hierbei der Absorptionsquerschnitt des  $m$ -ten Photons, während  $\phi$  den Photonenfluss darstellt.

Es gelten des Weiteren die Anfangsbedingungen

$$I_0(t=0) = N_0 \quad (2.9)$$

und

$$I_1(t=0) = I_2(t=0) = 0 . \quad (2.10)$$

Durch Variablenentrennung lässt sich aus Gleichung 2.6

$$I_0(t) = N_0 e^{-\sigma_1 \phi t} \quad (2.11)$$

erhalten.

Durch Einsetzen in Gleichung 2.7 und Umformen ergibt sich

$$\frac{dI_1(t)}{dt} + I_1(t)\sigma_2\phi = N_0 e^{-\sigma_1 \phi t} \sigma_1\phi . \quad (2.12)$$

Diese Differenzialgleichung lässt sich lösen, indem zunächst beide Seiten mit

$$e^{\sigma_2 \phi t}$$

multipliziert werden:

$$e^{\sigma_2 \phi t} \frac{dI_1(t)}{dt} + e^{\sigma_2 \phi t} I_1(t) \sigma_2 \phi = e^{\sigma_2 \phi t} N_0 e^{-\sigma_1 \phi t} \sigma_1 \phi . \quad (2.13)$$

Mit der Differenzierung

$$\frac{d(I_1(t)e^{\sigma_2 \phi t})}{dt} = e^{\sigma_2 \phi t} \frac{dI_1(t)}{dt} + e^{\sigma_2 \phi t} I_1(t) \sigma_2 \phi \quad (2.14)$$

folgt

$$\frac{d(I_1(t)e^{\sigma_2 \phi t})}{dt} = \sigma_1 \phi N_0 e^{(\sigma_2 - \sigma_1)\phi t} . \quad (2.15)$$

Die anschließende Integration

$$\int_0^t d(I_1(t)e^{\sigma_2 \phi t}) = \sigma_1 \phi N_0 \int_0^t e^{(\sigma_2 - \sigma_1)\phi t} dt \quad (2.16)$$

liefert

$$I_1(t)e^{\sigma_2 \phi t} - I_1(t=0)e^0 = \frac{\sigma_1 \phi N_0}{(\sigma_2 - \sigma_1) \phi} (e^{(\sigma_2 - \sigma_1)\phi t} - 1) . \quad (2.17)$$

Kürzen und Einsetzen der Anfangsbedingung 2.10 ergibt

$$I_1(t) = \frac{\sigma_1 N_0}{\sigma_2 - \sigma_1} (e^{-\sigma_1 \phi t} - e^{-\sigma_2 \phi t}) . \quad (2.18)$$

$I_2(t)$  lässt sich aus den Anfangsbedingungen und der Stoffbilanz

$$I_2(t) = N_0 - I_0(t) - I_1(t) \quad (2.19)$$

herleiten:

$$I_2(t) = N_0 \left( 1 + \frac{\sigma_1 e^{-\sigma_2 \phi t} - \sigma_2 e^{-\sigma_1 \phi t}}{\sigma_2 - \sigma_1} \right) . \quad (2.20)$$

Der Photonenfluss  $\phi$  und die Zeit  $t$  lassen sich zur Photonenfluenz  $\Phi = \phi t$  zusammenfassen. In dieser Arbeit wird für die bessere Lesbarkeit  $I_0(t)$  nach der Bestrahlung mit dem Laser als  $N_i$  bezeichnet. Damit ergibt sich

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{I_0(t)}{I_0(0)} = e^{-\sigma_1 \Phi} , \quad (2.21)$$

$$\frac{I_1(t)}{N_0} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2 - \sigma_1} (e^{-\sigma_1 \Phi} - e^{-\sigma_2 \Phi}) \quad (2.22)$$

und

$$\frac{I_2(t)}{N_0} = 1 + \frac{\sigma_1 e^{-\sigma_2 \Phi} - \sigma_2 e^{-\sigma_1 \Phi}}{\sigma_2 - \sigma_1} . \quad (2.23)$$

Es ist anzumerken, dass sowohl der Absorptionsquerschnitt, als auch die Laserintensität und damit  $\Phi$  wellenlängenabhängig sind. Aus Gleichung 2.21 lässt sich somit der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt  $\sigma_1(\lambda)$  bestimmen.

$$\sigma_1(\lambda) = -\frac{1}{\Phi(\lambda)} \ln \left( \frac{N_i(\lambda)}{N_0(\lambda)} \right) . \quad (2.24)$$

Wenn  $N_i$  als die Anzahl an getaggten Ionen nach Bestrahlung und  $N_0$  als die Anzahl an getaggten Ionen ohne Bestrahlung angenommen wird, lässt sich der Absorptionsquerschnitt aus diesen Messgrößen zusammen mit der ebenfalls zu messenden Laserleistung und der Größe des Laserstrahls berechnen. Tatsächlich sind die Ionen jedoch radial nicht gleichmäßig, sondern gaußförmig verteilt. Die Ausmaße der Ionenwolke lassen sich ebenso nicht genau bestimmen. Auch das Profil des Laserstrahls ist nicht perfekt kreisförmig und homogen. Oftmals handelt es sich um Gauß- oder *Flat-Top*-Strahlen. Zusätzlich kann der Strahl zwischen unterschiedlichen Wellenlängen leicht (vertikal) wandern. Daher ist eine absolute Angabe des Absorptionsquerschnitts nur schwer und mit großen Fehlern möglich. Aus diesem Grund sind alle in dieser Arbeit angegebenen Absorptionsquerschnitte als relativ innerhalb eines Spektrums zu betrachten.

Für eine Betrachtung der Strahl- und Ionenwolkenprofile sei an dieser Stelle erneut auf [14] verwiesen. Das genaue Verfahren zur Leistungskorrektur aus den Messdaten ist in Kapitel 5.14 wiedergegeben. Dort wird die Funktionsweise der eigens für die He-TAG-Apparatur programmierten Analysesoftware betrachtet.

Letztlich muss erwähnt werden, dass sich diese Herleitung auf ein Einfarbenexperiment bezieht. Auf die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Zweifarbenexperimente ist diese nur teilweise anwendbar.



# 3. Ionenmobilitätsspektrometrie

Ein Problem der Massenspektrometrie ist, dass Isomere mit gleichem Masse-zu-Ladung-Verhältnis nicht direkt unterschieden werden können. Durch die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) wird es möglich, eine weitere Dimension der Analyse einzuführen. Sie dient der Auf trennung von Isomeren in der Gasphase gemäß ihrer Mobilität bzw. ihres Stoßquerschnitts mit einem Stoßgas.

## 3.1. Allgemeine Funktionsweise

In der einfachsten Methode der IMS werden Ionen mittels eines elektrischen Felds durch ein stationäres Stoßgas gezogen. Bei dem Stoßgas, mit dem die sogenannte Driftröhre gefüllt ist, handelt es sich meistens um Helium oder Stickstoff. Die Driftzeit  $t_d$ , die die Ionen benötigen, um eine Strecke  $l$  zurückzulegen, ist aufgrund der Stöße länger, als sie im Vakuum wäre. Die genaue Zeit ist dabei von einer Ioneneigenschaft, der sogenannten Ionenmobilität, abhängig. Die Ionenmobilität  $K$  ist definiert als

$$K = \frac{v_d}{E} = \frac{l}{t_d E} \quad (3.1)$$

mit der Driftgeschwindigkeit  $v_d$  und der elektrischen Feldstärke  $E$ . Dies bedeutet, dass Ionen mit einer geringeren Mobilität länger brauchen, um die Driftröhre zu durchqueren. In grober Näherung kann angenommen werden, dass bei gleicher Ladung ein größeres Ion eine geringere Ionenmobilität aufweist. Über die Mason-Schamp-Gleichung<sup>[15,16]</sup> ist die Ionenmobilität  $K$  mit dem Stoßquerschnitt  $\Omega$  (engl. *collision cross section*, CCS) verknüpft:

$$\Omega = \frac{(18\pi)^{\frac{1}{2}}}{16} \frac{q}{(k_b T \mu)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{K} \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} \frac{1}{N}. \quad (3.2)$$

In der Gleichung finden sich die Ladung  $q$  der Ionen, die Boltzmann-Konstante  $k_B$ , die reduzierte Masse  $\mu$  von Stoßgas und Ion, der Druck  $p$ , die Temperatur  $T$  und die Teilchenzahldichte  $N$ . Die reduzierte Masse berechnet sich zu

$$\mu = \frac{m_{Gas} m_{Ion}}{m_{Gas} + m_{Ion}}. \quad (3.3)$$

Des Weiteren sind die Konstanten definiert als  $p_0 = 1013,25$  mbar und  $T_0 = 273,15$  K. Es ist zu erkennen, dass sich der Stoßquerschnitt stets auf ein spezifisches Stoßgas (z. B. Stickstoff) bezieht.

### 3. Ionenmobilitätsspektrometrie

---

Neben den Driftröhrenexperimenten gibt es heutzutage eine reiche Palette an IMS-Methoden. Sie unterscheiden sich unter anderem in der erreichbaren Auflösung, dem experimentellen Aufwand und der tatsächlich gemessenen Eigenschaft.

Ähnlich zur Driftröhre werden in TW-Geräten (engl. *traveling wave*) Ionen durch ein stehendes Stoßgas bewegt. Dabei werden sie jedoch nicht mittels einer Potenzialrampe durch das Gas gezogen, sondern von Potenzialwellen vorangetrieben. Diese Variante lässt sich in verschiedenen Formen umsetzen. Neben einer linearen Driftstrecke<sup>[17]</sup> kann diese auch kreisförmig (cyclic IMS)<sup>[18]</sup> oder komplexer (SLIM-IMS)<sup>[19]</sup> sein. Die cyclic IMS wird im nachfolgenden Kapitel 3.2 genauer betrachtet. Im Fall von SLIM (engl. *structures for lossless ion manipulations*) werden die Ionen zwischen zwei mit Elektroden versehenen Platinen auf kompakten, häufig auch zyklischen, Bahnen bewegt. Dies ermöglicht besonders lange Wegstrecken durch das stationäre Gas.

In TIMS-Geräten (engl. *trapped ion mobility spectrometry*) werden die Isomere entlang einer Potenzialrampe aufgereiht, indem sie je nach Mobilität eine unterschiedliche rückstellende Kraft durch ein strömendes Gas erfahren.<sup>[20]</sup> Durch Variation der Potenzialrampe werden sie schließlich mobilitätsabhängig ausgeworfen.

Eine weitere Separationsmethode stellt die sogenannte FAIMS (engl. *high-field asymmetric waveform ion-mobility spectrometry*) dar.<sup>[21]</sup> Dabei werden Ionen zwischen zwei Elektroden durchgeleitet. Zwischen diesen herrscht Atmosphärendruck und es sind Gleichspannungen sowie hohe asymmetrische Wechselspannungen angelegt. Das Verhältnis zwischen Hochfeld- und Niederfeldmobilität bestimmt dabei, wie weit sich die Ionen einer der beiden Elektroden annähern und damit, ob sie durch eine Blende gelangen können.

Schließlich ist es ebenfalls möglich, eine Ionenmobilität zu bestimmen, indem die flugzeitabhängige Abnahme der Ionenintensität in einem Flugzeitanalysator oder einem Fourier-Transform-Detektor betrachtet wird.<sup>[22–24]</sup> Die zu Grunde liegende Idee ist dabei, dass die schnellen Ionen bei Kollisionen mit Restgas im Analysator fragmentieren und daher ihre Intensität abnimmt. Auch hier hängt die Anzahl an Stößen – und damit die Intensitätsabnahme – von dem Stoßquerschnitt ab.

## 3.2. Cyclic IMS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein *SELECT SERIES Cyclic IMS* (Waters Corporation, Milford, MA, USA) verwendet. Dieses *traveling wave*-Instrument kann Auflösungen von über 750<sup>[18]</sup> erreichen, während für TIMS-Geräte Auflösungen bis maximal 400<sup>[25]</sup> typisch sind und Driftröhren aufgrund der limitierten Länge und Feldstärke oft im Bereich von 100 liegen. Die Auflösung ist dabei als  $CCS/\Delta CCS$  definiert. Bei  $\Delta CCS$  handelt es sich um die Halbwertsbreite (FWHM) eines Peaks. Für eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise des Cyclic IMS sei auf [18] verwiesen, im Folgenden wird sie vereinfacht dargestellt.

### 3.2.1. Funktionsweise

Die Ionen werden zunächst mit einer Elektrospray-Ionisationsquelle in die Gasphase überführt. Anschließend kann mit einem Quadrupol-Massenfilter ein Masse-zu-Ladung-Verhältnis selektiert werden. Die Ionen werden nun in die mit Stickstoff gefüllte Driftzelle injiziert. Die Driftzelle ist kreisförmig und die Ionen werden durch Potenzialwellen angetrieben. Solange die Wellen nicht zu hoch sind, sorgen die Stöße dafür, dass die Ionen gelegentlich über den Wellenkamm der treibenden Welle gelangen. Je häufiger dies geschieht, desto länger brauchen die Ionen, um eine Strecke zurückzulegen. Die Häufigkeit hängt von der Stoßfrequenz ab, die wiederum von der Mobilität der Ionen abhängt. Die Weglänge kann durch die Anzahl der Umläufe eingestellt werden, die durchlaufen werden, bevor die Ionen ausgeworfen werden. Nach dem Auswurf werden auswurfzeitabhängige Massenspektren mit einem Flugzeit-Massenspektrometer aufgenommen.

### 3.2.2. Bestimmung der Stoßquerschnitte

Zur Bestimmung der Stoßquerschnitte wird zunächst die Ankunftszeitverteilung des Analytions nach verschiedenen vielen Zyklen (z. B. 1, 5, 10, 20, 30, ...) gemessen. Es ist darauf zu achten, dass geringe Ionenintensitäten verwendet werden, um Raumladungseffekte zu vermeiden. Daher bietet es sich an, das entsprechende Ion mit dem Quadrupolmassenfilter vor der Driftzelle zu selektieren.<sup>[18]</sup> So tragen Ionen, die nicht untersucht werden sollen, nicht zu Raumladungseffekten bei. Des Weiteren muss darauf geachtet werden, dass die Höhe der Potenzialwelle (*Traveling Wave Height*) nicht zu hoch eingestellt ist, da die Ionen ansonsten auf den Wellen „surfen“, d. h. sich mit der Geschwindigkeit der Welle durch die Apparatur bewegen und es zu keiner Auf trennung gemäß dem Stoßquerschnitt kommt.

Um Stoßquerschnitte zu bestimmen, muss eine Kalibrierung mit Ionen bekannten Stoßquerschnitts durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurde hierfür Agilent Tuning Mix mit den Stoßquerschnitten von Stow *et al.* verwendet.<sup>[16]</sup> Die Ankunftszeitverteilungen der Kalibrantionen werden bei verschiedenen Zyklanzahlen (z. B. 1, 5, 10) aufgezeichnet. Hierfür liegt eine von *Patrick Weis* (Karlsruher Institut für Technologie) entwickelte Messsequenz vor, die die Aufnahme für Tuning Mix automatisiert.

Im nächsten Schritt werden die Ankunftszeitverteilungen der Analytionen für ihr spezifisches Masse-zu-Ladung-Verhältnis aus den zeitabhängigen Massenspektren extrahiert. An diese werden nun Gaußkurven angepasst, um so ihre Ankunftszeit  $t_i(c)$  zu bestimmen.  $c$  sei hierbei die Anzahl an Zyklen und  $i$  das spezifische Ion bzw. Isomer mit der Ladungszahl  $z_i$  und der molaren Masse  $M_i$ . Zur Bestimmung der Kalibrierungskurve aus den Messdaten der Kalibrantionen liegt ein von *Marco Neumaier* (Karlsruher Institut für Technologie) erstelltes Kalibrierungsskript vor, das dies automatisiert. Dessen Vorgehen wird im Folgenden skizziert.

Durch Anpassung von Gaußkurven an die Ankunftszeitverteilungen für ein  $m/z$  werden wie bereits für die Analytionen die Ankunftszeiten  $t_j(c)$  bestimmt. Durch eine lineare Anpassung der Form

$$t_j(c) = t_{j,x} \cdot c + t_{j,y} \quad (3.4)$$

### 3. Ionenmobilitätsspektrometrie

---

kann die Zeit  $t_{j,x}$  pro Zyklus für ein Analytion  $j$ , sowie dessen Offset  $t_{j,y}$  bestimmt werden. Mit diesen Anpassungsparametern lässt sich die Zeit berechnen, die ein Ion  $j$  für eine beliebige Anzahl  $c$  an Zyklen benötigt. Auf diese Weise wird für jedes Kalibrantion  $j$  die Ankunftszeit nach 1 bis 100 Zyklen berechnet. Nun wird für jede Zyklenzahl eine Anpassung der Form

$$CCS'_j = A(c) \sqrt{t_j(c) - t_0(c)} \quad (3.5)$$

durchgeführt, um die zyklenzahlabhängigen Kalibrierungskonstanten  $A(c)$  und  $t_0(c)$  zu erhalten.  $CCS'_j(c)$  sei dabei definiert als

$$CCS'_j = \frac{CCS\sqrt{\mu}}{z_j} \quad (3.6)$$

mit der reduzierten Masse  $\mu$  von Kalibrant und Stoßgas, sowie der Ladung  $z_j$  und dem Stoßquerschnitt  $CCS_j$  der Kalibrantionen.

Mit den aus dem Kalibrierungsskript erhaltenen Kalibrierungskonstanten können die Stoßquerschnitte der Analytionen bestimmt werden. Diese werden aus den Ankunftszeiten  $t_i(c)$  gemäß

$$CCS_i(c) = \frac{z_i A(c) \sqrt{t_i(c) - t_0(c)}}{\sqrt{\frac{M_{Gas} M_i}{M_{Gas} + M_i}}} \quad (3.7)$$

berechnet.  $M_{Gas}$  ist hierbei die molare Masse des Stoßgases, für Stickstoff also  $28 \text{ g mol}^{-1}$ . Der Stoßquerschnitt für ein Ion  $i$  berechnet sich als arithmetisches Mittel der Einzelmessungen mit verschiedenen Zyklenzahlen. Es bietet sich an, an mehreren Messtagen zu messen und hieraus ebenfalls ein arithmetisches Mittel zu bilden, da so Schwankungen des Messaufbaus ausgeglichen werden.

# 4. Rechnungen und Simulationen

## 4.1. Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Sowohl die Berechnung der elektronischen Spektren als auch die Simulation der Stoßquerschnitte benötigt optimierte Molekülstrukturen und deren Eigenschaften (z. B. Schwingungsfrequenzen oder Partialladungen). Der Grundzustand dieser Moleküle kann mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet werden.

Für die Beschreibung des Moleküls wird hierbei eine Elektronendichtevertteilung  $\rho(\mathbf{r})$  verwendet. Die Integration über den gesamten Raum ergibt die Anzahl  $N$  an Elektronen im System:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (4.1)$$

Die Elektronendichte nähert sich für große Distanzen zu den Atomkernen einem Wert von null an. Die Energie  $E(\rho)$  des Systems ist dabei ein Funktional der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.2)$$

mit den Beiträgen  $F[\rho]$  der kinetischen Energie und den Elektron-Elektron-Wechselwirkungen, sowie der Kern-Elektron-Wechselwirkung und weiteren externen Potenzialen, die in  $V_{ext}(\mathbf{r})$  inbegriffen sind.<sup>[26]</sup>

Das erste Hohenberg-Kohn-Theorem<sup>[27]</sup> besagt, dass der Grundzustand eines Systems eine eindeutige Elektronendichte besitzt. Hieraus sind der Hamilton-Operator, die Wellenfunktion und die Energie eindeutig bestimmbar. Gemäß dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem<sup>[27]</sup> gilt außerdem das Variationsprinzip für die Grundzustände. Folglich ist die Energie  $E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$  einer Testdichte  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  die obere Grenze der exakten Grundzustandsenergie  $E_0$ :

$$E[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \geq E_0. \quad (4.3)$$

Ein Übergang von einem System mit wechselwirkenden zu einem wechselwirkungsfreien Referenzsystem erlaubt es, letzteres durch eine sogenannte Slater-Determinate mit Ein-Elektronenfunktionen (Orbitalen) zu beschreiben. Dabei weist das wechselwirkungsfreie System die gleiche Elektronendichte wie das Realsystem auf. Wird die Testdichte mit nicht-wechselwirkenden Elektronen beschrieben, ergibt sich die Kohn-Sham-Gleichung

$$\left( \hat{T}_i + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.4)$$

mit dem kinetischen Anteil  $\hat{T}_i$  und dem effektiven Potenzial  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , das die Coulombwechselwirkung, das externe Potenzial und das Austausch-Korrelationsfunktional  $E_{xc}$

umfasst.<sup>[26]</sup> Die kinetische Energie kann näherungsweise durch die kinetische Energie des Bezugssystems ausgedrückt werden.  $E_{xc}$  enthält bisher nicht berücksichtigte Anteile der kinetischen Energie und nichtklassische Anteile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, wie die Austauschkorrelation und die Selbstwechselwirkungskorrektur. Bei der Kohn-Sham-Gleichung handelt es sich um ein Eigenwertproblem, dessen Lösungen die Energieniveaus des Systems sind.

Die erhaltene Energie des Grundzustands gilt jedoch nur für eine vorgegebene Geometrie des Moleküls. Zur Optimierung einer vom Anwender vorgegebenen Geometrie wird mit dem in dieser Arbeit verwendeten Programmpaket Gaussian 16<sup>[28]</sup> zunächst die Energie wie oben beschrieben berechnet. Zur Strukturoptimierung werden die Gradienten der Energie bestimmt und die Kernkoordinaten entlang dieser Gradienten relaxiert. Dieser hier dargestellte Zyklus von Energieberechnung, Gradientenbestimmung und Geometrierelaxierung wird so lange fortgesetzt, bis die Energieänderung zwischen zwei Zyklen einen zuvor definierten Grenzwert erreicht. Wird dieser Grenzwert unterschritten, spricht man von einer konvergierten Struktur.

Zur Berechnung der angeregten Zustände kommt die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. *time-dependent density functional theory*, TDDFT) zur Anwendung. Sie ist in weiten Teilen analog zur zuvor beschriebenen Dichtefunktionaltheorie: es kann gezeigt werden, dass die zeitabhängige Elektronendichte äquivalent zur zeitabhängigen Wellenfunktion ist (Runge-Gross-Theorem)<sup>[29]</sup> und es kann erneut ein wechselwirkungsfreies Referenzsystem zur Beschreibung verwendet werden. Gleichwohl gestaltet sich die Bestimmung der Energie schwieriger.<sup>[30]</sup> Die aus der TDDFT erhaltenen Moleküleigenschaften des angeregten Zustands (z. B. Energien, Schwingungen) werden zusammen mit denen des Grundzustands benötigt, um im nachfolgenden Kapitel 4.2 die schwingungsaufgelösten elektronischen Spektren zu berechnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Funktionale B3LYP,<sup>[31]</sup> CAM-B3LYP,<sup>[32]</sup> X3LYP,<sup>[33]</sup> PBE1PBE,<sup>[34]</sup>  $\omega$ B97X-D<sup>[35]</sup> und LC- $\omega$ HPBE,<sup>[36]</sup> sowie die Basissätze cc-pVDZ,<sup>[37]</sup> aug-cc-pVDZ und 6-311++G verwendet.

## 4.2. Berechnung der Schwingungsstruktur von elektronischen Spektren

Um die gemessenen Spektren zu verstehen, kann die Schwingungsstruktur in elektronischen Spektren berechnet werden. Eine detaillierte Betrachtung der verwendeten Methoden ist in der entsprechenden Literatur<sup>[38–48]</sup> zu finden. Für die Berechnung muss die Potenzialhyperfläche (engl. *potential energy surface*, PES) des Anfangs- und Endzustands in einer Taylorreihe um Bezugsatomkoordinaten entwickelt werden. Es wird die harmonische Näherung verwendet, dabei wird zwischen zwei Vorgehensweisen unterschieden. Die PES des Endzustands wird entweder im vertikalen (engl. *Vertical*, V) Ansatz um die Gleichgewichtsstruktur des Anfangszustands oder im adiabatischen (engl. *Adiabatic*, A) um die des Endzustands entwickelt. Zur tatsächlichen Berechnung gibt es Methoden mit verschiedener Komplexität. Diese können beispielsweise nur die Verschiebung der Minima

im Anfangs- und Endzustand betrachten (sog. *Vertical Gradient* (VG) und *Adiabatic Shift* (AS)). Weitere Modelle (sog. *Vertical Gradient and Frequencies* (VGF) und *Adiabatic Shift and Frequencies* (ASF)) ziehen zusätzlich die Frequenzunterschiede der Zustände zur Berechnung hinzu und komplexere Modelle (sog. *Vertical Hessian* (VH) und *Adiabatic Hessian* (AH)) betrachten darüber hinaus den sogenannten Dushinsky-Effekt, die Rotation der Normalmoden bei elektronischer Anregung.

Im Nachfolgenden werden das *Adiabatic Hessian* und das *Vertical Hessian* Modell, sowie die Berechnung des schwingungsaufgelösten Absorptionsspektrum gemäß [38, 39] betrachtet.

#### 4.2.1. Modelle für die Potenzialhyperfläche

Die Näherung der PES  $V_i$  des Anfangszustands (i) ist als

$$V_i(Q_i) = \frac{1}{2} Q_i^T \Omega_i^2 Q_i \quad (4.5)$$

mit der Diagonalmatrix  $\Omega_i$  der Normalfrequenzen und dem Vektor  $Q_i$  der entsprechenden Normalkoordinaten gegeben. Letzterer ist als

$$L_i Q_i = M^{\frac{1}{2}} (x - x_i^{eq}) \quad (4.6)$$

mit der Matrix  $L_i$  der Normalmoden, der Diagonalmatrix  $M$  der Atommassen, den kartesischen Ortskoordinaten  $x$  und der Gleichgewichtsstruktur  $x_i^{eq}$  des Anfangszustands definiert.

In dem nun betrachteten AH-Modell, wird die PES  $V_f$  des Endzustands (f) um seine Gleichgewichtsstruktur  $x_f^{eq}$  entwickelt. Folglich ist dies analog zum Anfangszustand (Gl. 4.5)

$$V_f(Q_f) = \frac{1}{2} Q_f^T \Omega_f^2 Q_f + E_{ad}, \quad (4.7)$$

wobei für den Endzustand die Differenz zwischen Energieminimum des End- und Anfangszustands, die sogenannte adiabatische Energie  $E_{ad}$ , berücksichtigt wird. Für  $Q_f$  gilt somit

$$L_f Q_f = M^{\frac{1}{2}} (x - x_f^{eq}). \quad (4.8)$$

Wenn dies nach  $x$  umgeformt und in Gleichung 4.6 eingesetzt wird, lässt sich

$$Q_i = J Q_f + K \quad (4.9)$$

erhalten.  $J = L_i^{-1} L_f$  ist dabei die sogenannte Dushinsky-Matrix. Sie beschreibt die Rotation der Normalmoden bei der elektronischen Anregung. Der Vektor  $K = L_i^{-1} M^{\frac{1}{2}} (x_f^{eq} - x_i^{eq})$  charakterisiert die Verschiebung der Gleichgewichtsstruktur. Wenn man nun die PES des Endzustands mit den Normalkoordinaten  $Q_i$  des Anfangszustands beschreibt, folgt die quadratische Funktion

$$V_f(Q_i) = \frac{1}{2} K^T J \Omega_f^2 J^T K - K^T J \Omega_f^2 J^T Q_i + \frac{1}{2} Q_i^T J \Omega_f^2 J^T Q_i + E_{ad}. \quad (4.10)$$

Im VH-Modell wird die Geometrie des Endzustands nicht optimiert. Stattdessen wird der Gradient  $\mathbf{g}$ , die Hesse-Matrix  $\mathbf{F}$  der PES und die Energiedifferenz  $E_v$  zwischen Anfangs- und Endzustand in der Anfangsgeometrie  $\mathbf{x}_i^{eq}$  berechnet. So lässt sich beispielsweise die PES  $\mathbf{V}_f$  des Endzustands mit

$$\mathbf{V}_f(\mathbf{Q}_i) = \mathbf{g}^T \mathbf{Q}_i + \frac{1}{2} \mathbf{Q}_i^T \mathbf{F} \mathbf{Q}_i + E_v \quad (4.11)$$

beschreiben. Für die Beschreibung der PES in den anderen Modellen sei an dieser Stelle erneut auf [38] verwiesen.

### 4.2.2. Berechnung des Spektrums

Die Intensität  $S$  und die Spektrallinienform  $L$  im Ein-Photonen-Absorptionsspektrum sind durch

$$S(\omega) = C\omega L(\omega) \quad (4.12)$$

miteinander verknüpft.  $\omega$  ist hierbei die Frequenz. Mit dem Koeffizienten  $C \approx 703$  beschreibt  $S$  bei Verwendung von atomaren Einheiten den Extinktionskoeffizienten in  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Es ist bei der Berechnung der Spektren zwischen dem zeitunabhängigen (engl. *time-independent*, TI) und zeitabhängigen (engl. *time-dependent*, TD) Formalismus zu unterscheiden. Im TI-Formalismus ist  $L(\omega)$  durch die Summe über alle Zustände gegeben:

$$L(\omega) = \sum_{v_i} \sum_{v_f} \rho_{v_i}(T) |\langle v_i | \mu_{if} | v_f \rangle|^2 g(\omega). \quad (4.13)$$

$\rho_{v_i}(T)$  ist die Boltzmannbesetzung des Schwingungszustands  $v_i$  des elektronischen Anfangszustands bei der Temperatur  $T$ . Wenn nicht anders angegeben, wurde mit einer Temperatur von 0 K gerechnet. Dies bedeutet, das Ion befindet sich zu Beginn im Schwingungsgrundzustand.  $g(\omega)$  ist eine Verbreiterungsfunktion. In dieser Arbeit wurde eine Gaußverbreiterung gewählt.  $\mu_{if}$  stellt den elektronischen Übergangsdipolmoment dar. Dieser hängt von den Normalkoordinaten ab und wird in einer Taylorreihe entwickelt.

$$\mu_{if} = \mu_i^{eq} + \dot{\mu}_i^T \mathbf{Q}_i + \dots \quad (4.14)$$

$\mu_i^{eq}$  ist der Wert von  $\mu_{if}$  bei  $\mathbf{x}_i^{eq}$  und es gilt  $\dot{\mu}_{i,j} = (\partial \mu / \partial Q_{i,j})_{(Q_i=0)}$ . Wenn lediglich der konstante Term der Reihenentwicklung verwendet wird, nennt man dies die Franck-Condon-Näherung (FC). Wird außerdem der lineare Term hinzugezogen, so ist dies die sogenannte Franck-Condon-Herzberg-Teller-Näherung (FCHT). Standardmäßig wird die Taylorreihe dabei um die Gleichgewichtsstruktur des Anfangszustands entwickelt ( $HT_i$ ). Sie kann jedoch auch um die des Endzustand entwickelt werden ( $HT_f$ ). Wenn nicht anders angegeben, wurde in dieser Arbeit für den Herzberg-Teller-Effekt die Taylorentwicklung an der Gleichgewichtsgeometrie des Anfangszustands durchgeführt. Unabhängig davon, ob FC oder FCHT gewählt wird, kann der Übergangsdipolmoment und damit schließlich die Intensität im Spektrum aus den aus Kapitel 4.2.1 bekannten Relationen berechnet werden.

Um das Spektrum tatsächlich berechnen zu können, muss zunächst eine Vorauswahl an relevanten Übergängen getroffen werden.<sup>[40–42]</sup> Dies verringert die Rechenzeit erheblich. Daraus folgend ergibt sich das Problem der TI-Rechnungen, dass die Summen teilweise nicht vollständig konvergieren. Insbesondere Übergänge, die weit vom 0-0-Übergang (d. h. Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen der beiden elektronischen Zustände) entfernt sind, und hohe Temperaturen werden dadurch teilweise schlecht wiedergegeben.<sup>[39]</sup> Gleichzeitig können aber Aussagen über die für Absorptionslinien verantwortlichen Normalschwingungen getroffen werden. Dies ist im TD-Formalismus nicht mehr möglich. Hier ist  $L(\omega)$  durch eine Fouriertransformation gegeben. Dieses Problem ist numerisch zu lösen, wobei keine Aussage über die Normalschwingungen, die die Form des Spektrums beeinflussen, mehr möglich ist.<sup>[45]</sup> Jedoch wird grundsätzlich ein vollständig konvergiertes Spektrum erhalten. Diese Formalismen sind daher bei der Simulation als komplementär zu betrachten.

In dieser Arbeit wurde *FCclasses3*<sup>[49]</sup> in der Version 3.0.1 verwendet. Hierzu wird die Ausgabe der Gaussian-Rechnungen benötigt. Für adiabatische Rechnungen müssen sowohl der Anfangs- als auch der Endzustand optimiert sein. Bei vertikalen Simulationen ist lediglich die Optimierung des Anfangszustands nötig. Für den Endzustand kann stattdessen eine Single-Point Rechnung in der Geometrie des Anfangszustands durchgeführt werden. Die Standardeinstellungen für die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen waren dabei eine Temperatur von 0 K, eine Gaußverbreiterung (FWHM von 4 meV) und interne Koordinaten.

Außerdem wurde für die Berechnung mittels *time-independent AH* teilweise die in Gaussian 16<sup>[28]</sup> implementierte Methode verwendet. Wenn nicht anders angegeben, wurden dabei die Standardeinstellungen (d. h. 0 K) von Gaussian 16 und eine FWHM von 10 cm<sup>-1</sup> verwendet.

## 4.3. Berechnung der Stoßquerschnitte

Um die gemessenen Stoßquerschnitte mit denen von optimierten Strukturen verglichen zu können, müssen diese zunächst berechnet werden. Zur Berechnung aus den DFT-optimierten Strukturen und den Ladungen wurde die Version 1.10 der *Ion Mobility Spectrometry Suite*<sup>[50–52]</sup> (*IMoS*) zusammen mit *ParsIMoS*<sup>[53]</sup> (Version 6.1.3.0) verwendet.

Die Simulationen der Stoßquerschnitte können unterschiedlich rechenintensiv durchgeführt werden. Diese Verfahren sind schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Die einfachste Methode, die sogenannte Projektionsnäherung (engl. *projection approximation*, PA) berechnet die rotationsgemittelte Schattenfläche in einem Monte-Carlo-Verfahren. Dabei wird bei der Wechselwirkung zwischen Ion und Stoßgas lediglich zwischen Treffern und keinen Treffern unterschieden.<sup>[54]</sup> Das Exakte-Harte-Kugel-Streuverfahren (engl. *exact-hard-sphere scattering*, EHSS) simuliert die Trajektorien mittels Hart-Kugel-Kollisionen.<sup>[55]</sup> Aus dem Impulsübertrag kann hierbei der Strömungswiderstand und die Ionenmobilität berechnet werden.<sup>[50]</sup> Je nach Ablenkung sind in diesem Modell auch mehrere Kollisionen eines Stoßgasmoleküls bzw. -atoms mit einem Ion möglich. Die weitreichenden, attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Stoßpartnern bleiben im EHSS unberücksichtigt.

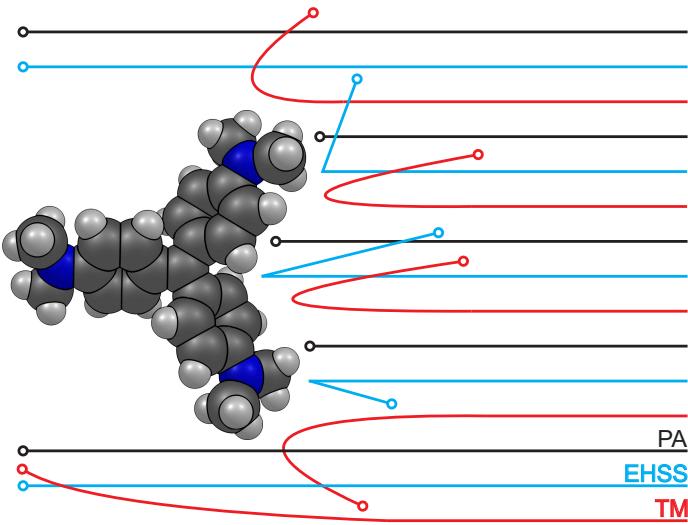


Abbildung 4.1.: Methoden zur Simulation des Stoßquerschnittes: Projektionsnäherung (PA), Exakte-Harte-Kugel-Streuverfahren (EHSS) und Trajektorienmethode (TM). Darstellung in Anlehnung an [54].

Tatsächlich ist es aber möglich, dass das Ion ein Dipolmoment im Stoßgas induziert. So werden die Trajektorien des Stoßgases auch auf größere Distanz beeinflusst. In der Trajektorienmethode (engl. *trajectory method*, TM) wird ein Lennard-Jones-Potential und ein induziertes Dipolpotential angenommen:

$$U(x, y, z) = \sum_{l=1}^{Atome} 4\epsilon_l \left( \left( \frac{\sigma_l}{R_l} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_l}{R_l} \right)^6 \right) - \left( \frac{\alpha}{2} \sum_{i=1}^3 \left( \sum_{l=1}^{Atome} \frac{X_{il} q_l}{R_l^3} \right)^2 \right) \quad (4.15)$$

mit den Ortskoordinaten  $X_{il}$ , dem Abstand  $R_l$  zwischen den jeweiligen Atomen des drif tenden Moleküls und Stoßgases, den Partialladungen  $q_l$ , den elementspezifischen Lennard-Jones-Parametern  $\epsilon_l$  und  $\sigma_l$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Stoßgases.<sup>[56]</sup> Hierdurch wird nun auch die Vergrößerung des Stoßquerschnitts mit der Ladung des Ions berücksichtigt. Bei dieser Simulationsmethode werden Position und Beschleunigung des Stoßgases stetig berechnet, bis es den Simulationsbereich verlässt. Hierdurch ist die Trajektorienmethode die rechenintensivste der drei hier vorgestellten Methoden. Letztendlich ergibt sich der Stoßquerschnitt aus der Integration der Ablenkinkel des Stoßgases.<sup>[50]</sup> Zur Verbesserung der Simulation kann zusätzlich das Quadrupolmoment des Stoßgases berücksichtigt werden. Für Stickstoff wird hierzu jeweils eine Ladung von  $-0,4825$  e auf die Stickstoffatompositionen gelegt und eine Ladung von  $0,965$  e dazwischen. Das Quadrupolpotential lautet<sup>[56,57]</sup>

$$U(x, y, z) = - \sum_{i=1}^3 \left( \sum_{l=1}^{Atome} \frac{q_l q_i}{R_{il}} \right). \quad (4.16)$$

In dieser Arbeit wurde die Trajektorienmethode unter Berücksichtigung der Quadrupolmomente und mit Stickstoff als Stoßgas verwendet. Zur Bestimmung der Partialladungen der Atome wurde, wenn nicht anders angegeben, der Mulliken-Ladungsalgorithmus verwendet. Für jedes Ion wurden 3 Mio. Trajektorien simuliert.

## **Teil III.**

### **Aufbau und Umsetzung**



## 5. Aufbau und Umsetzung der He-TAG-Apparatur

In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung der im Rahmen dieser Dissertation erstmals aufgebauten Anlage zur Helium-Tagging-Spektroskopie. Sie basiert in ihren Grundzügen auf der ISORI-Apparatur<sup>[58]</sup> an der Radboud-Universität Nijmegen und stellt eine Weiterentwicklung ebendieser dar. Insbesondere wurde die kryogene Ionenfalle optimiert und eine Vorfalle zur Ionenakkumulation integriert. Hierdurch wird die Untersuchung von Ionen mit geringer Intensität erleichtert oder gar erst ermöglicht.

### 5.1. Übersicht über die He-TAG Apparatur

Im Folgenden wird die He-TAG-Apparatur (**H**elium **T**agging for **A**bso**r**ption spectroscopy in the **G**as phase) beschrieben. Bei der He-TAG-Apparatur handelt es sich um einen neuen Eigenbau, der Teile eines TSQ7000 Massenspektrometers von Finnigan nutzt. Mit ihr können Photodissoziationspektren bei kryogenen Temperaturen in der Gasphase aufgenommen werden. Der Aufbau der Anlage ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Weitere Abbildungen des Aufbaus befinden sich im Anhang als Abbildungen A.1 und A.2.

Zunächst werden Ionen in einer der Ionenquellen erzeugt. Dazu sind zwei Quellentypen vorhanden. Zum einen können mit der Elektrosprayionisationsquelle (ESI) gelöste Substanzen in die Gasphase gebracht werden. Zum anderen bietet eine Elektronenstoßionisationsquelle (EI) die Möglichkeit, sublimierbare Verbindungen zu ionisieren.

Über elektrostatische Linsen wird der Ionenstrahl fokussiert und anschließend ein Massezu-Ladung-Verhältnis ( $m/z$ ) mithilfe eines Quadrupolmassenfilters (Q1) selektiert. Diese Mutterionen ( $M^{z+/-}$ ) können in der darauf folgenden Hexapolvorfalle bei Raumtemperatur gespeichert werden. Dabei wird Stickstoff als Stoßgas verwendet, um die kinetische Energie der Ionen zu reduzieren. Auch die Verwendung anderer Gase ist möglich. Einmal pro Sekunde werden die Ionen aus der Vorfalle ausgeworfen und durchlaufen den Umlenker und die Oktopolionenführung in Richtung der Quadrupolkryofalle. Die Umlenkung dient der Minimierung der Menge der neutralen Teilchen, die die auf circa 2 K gekühlte Falle erreichen. Die Ionen werden in dieser in Gegenwart von Helium gespeichert. Das Helium hat hierbei zwei Aufgaben: als Stoßgas reduziert es zum einen die kinetische Energie der Ionen, um sie zu speichern. Zum anderen wird das Helium aufgrund der tiefen Temperatur an die Ionen angelagert, es bildet sich  $M\dots He_n^{z+/-}$ . Nach einer Speicherperiode von circa 700 ms, in der die Ionen durch Öffnen eines Shutters mit einem Laser bestrahlt werden, werden sie aus der Falle ausgeworfen. Der folgende Quadrupolmassenfilter (Q3) kann nun

## 5. Aufbau und Umsetzung der He-TAG-Apparatur

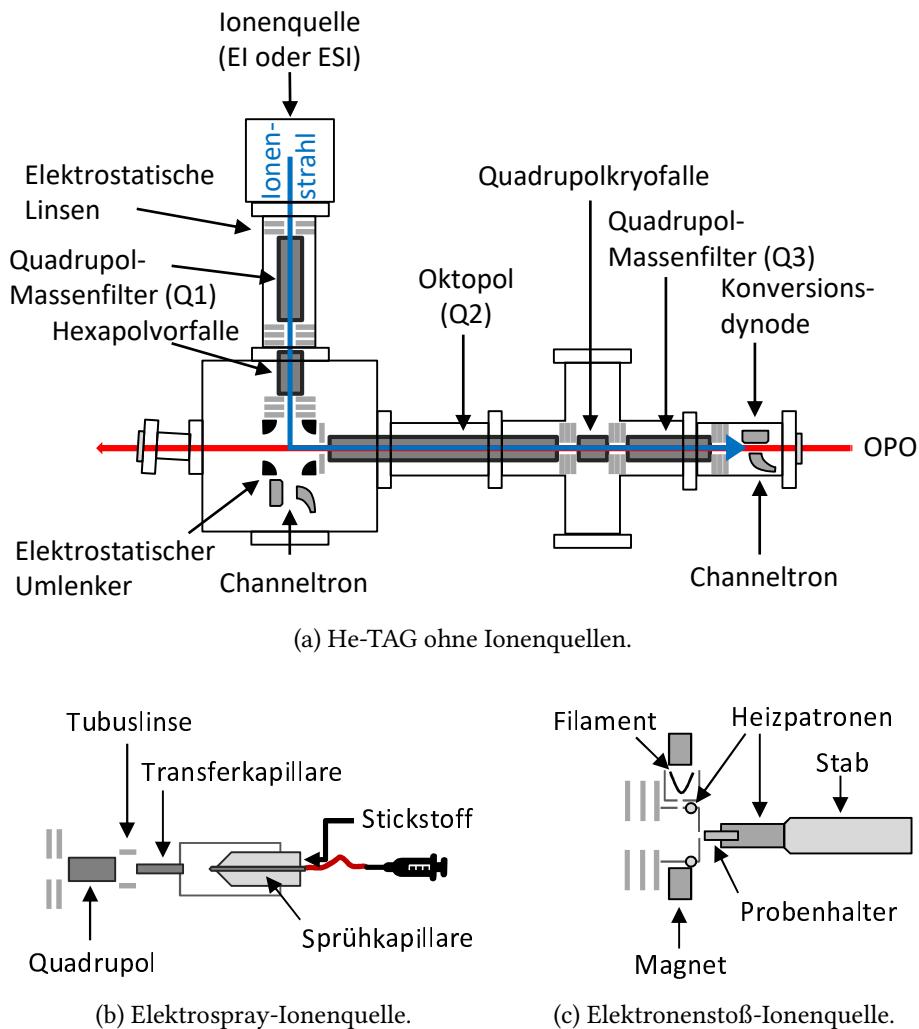


Abbildung 5.1.: Schematischer, nicht maßstabsgetreuer Aufbau der He-TAG Apparatur. Die Bezeichnung des Okotops als Q2 ist aus der Nomenklatur des TSQ7000 übernommen.

ein spezifisches Ion selektieren (z. B.  $\text{M}\dots\text{He}_1^+$ ). Die Ionenanzahl  $N_i$  wird mittels einer Konversionsdynode und eines Channeltron-Sekundärelektronenvervielfachers bestimmt.

Wie Gleichung 2.24 zu entnehmen ist, wird neben der Anzahl  $N_i$  an getaggten Ionen nach der Bestrahlung auch die Anzahl  $N_0$  an getaggten Ionen ohne Licht benötigt. Dementsprechend folgt auf den oben beschriebenen Zyklus ein identischer, bei dem lediglich der Lasershutter geschlossen bleibt, um eine Hintergrundmessung ohne Licht durchzuführen. Im Anschluss an die Hintergrundmessung wird die Wellenlänge des Lasers verändert und  $N_i$  bei der neuen Wellenlänge aufgenommen. Daraus ergibt sich ein Spektrum. Um am Ende eine Korrektur für die wellenlängenabhängige Laserleistung gemäß Gleichung 2.24 durchzuführen, wird im Anschluss die Laserleistung über den gesamten Messbereich aufgenommen.

## 5.2. Pulssequenz eines Messzyklus

Der Messzyklus ist detailliert in Abbildung 5.2 dargestellt. Die dazugehörigen Bezeichnungen der Bauteile zur Ionenmanipulation sind in Abbildung A.2 im Anhang aufgeführt.

Der Kaltkopf der Kryofalle kühlt diese mit einer Frequenz von 1 Hz ab. Das Expansionsgeräusch des Heliums wird mittels eines Piezomikrofons als Startsignal für den gesamten Messzyklus verwendet. Alle hier beschriebenen Pulse sind darauf synchronisiert. Nach dem Startsignal werden die kontinuierlich in der Hexapolvorfalle (6P) akkumulierten Ionen durch den hohen Pegel der Linse *L1 6P* sowie der *Hexapol Offset*-Spannung ausgeworfen. Danach versetzt der hohe Pegel des *Umlenkers* den elektrostatischen Ionenumlenker in den Transmissionsmodus. Der hohe Pegel des *Hexapolventils* und der des *Kryofallenventils* öffnet die Piezoventile, wodurch typischerweise Stickstoff (6P) bzw. Helium (Kryofalle) injiziert wird. Standardmäßig kühlen sechs bis zwölf aufeinanderfolgende Heliumpulse innerhalb von 10 ms die Ionen, während sie in der Kryofalle ankommen. Zur zeitgenauen Erzeugung von Licht muss der mit einer Frequenz von 20 Hz laufende Laser entsprechend angesteuert werden. Dazu löst die steigende Flanke von *Laserpulse* die Blitzlampe des Pumplasers aus, während die fallende Flanke den Q-Switch öffnet. Der hohe Pegel des *Lasershutters* öffnet den Shutter und lässt somit das Licht in die Ionenfalle. Es ist anzumerken, dass das Timing gewöhnlicherweise so gewählt ist, dass der erste Laserpuls eines Versuchszyklus ca. 155 ms nach dem letzten Heliumpuls in die Kryofalle eintritt, d. h. nach der Dissoziation kann bei ausreichend kleinen Heliumdrücken keine erneute Adsorption erfolgen. *Kryofalle Offset* und *L1 TrapO* werfen dann die Ionen (inkl. Heliumaddukten) aus und diese gelangen in den letzten massenselektierenden Quadrupol (Q3). *Start Ionenzähler* sendet ein Startsignal an den Ionenzähler, wodurch dieser mit dem Zählen der am Detektor an kommenden Ionen beginnt.

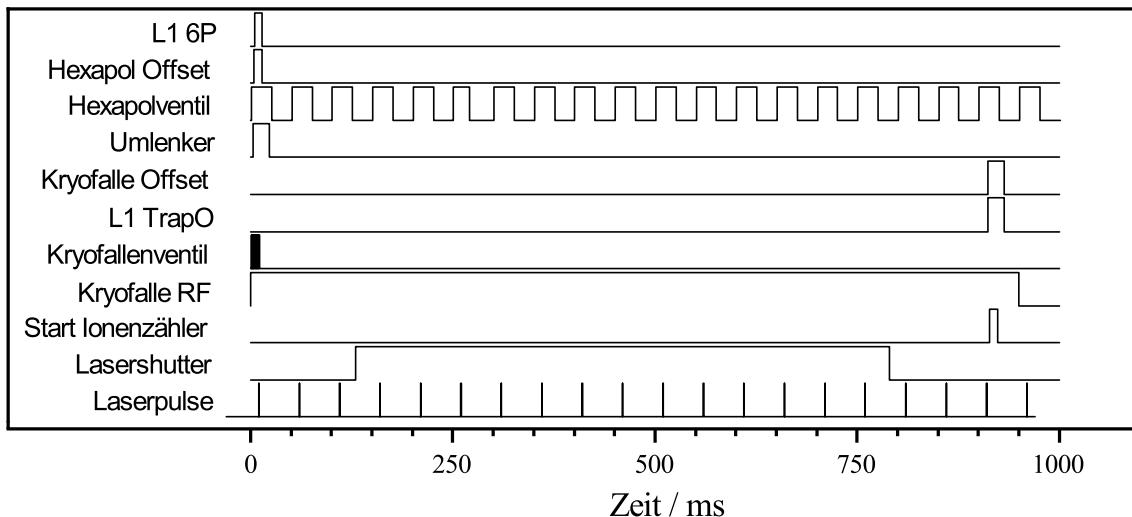


Abbildung 5.2.: Typischer He-TAG-Messzyklus der Photodissoziation mit der entsprechenden Pulsfolge.

Neben diesem Messmodus sind auch weitere Modi möglich. Zur Aufnahme eines Massenspektrums der getagten Ionen werden die Ionen beispielsweise nicht bestrahlt und

stattdessen wird der eingestellte  $m/z$ -Wert des letzten Quadrupolmassenfilters nach jedem Ionenauswurf erhöht. Auf diese Weise lässt sich ein Massenspektrum der getaggten Ionen aufnehmen. Dies ist nötig, da die Größe der Ionenwolke nicht ausreicht, um den Quadrupol beim Ionenauswurf über einen weiten Bereich zu scannen. Stattdessen muss der  $m/z$ -Wert während des gepulsten Auswurfs der Ionen konstant gehalten werden. Mit einer anderen Messmethode kann ein Massenspektrum der kontinuierlich aus der Quelle kommenden Ionen mit dem ersten Massenfilter aufgezeichnet werden, indem dieser schnell durch den gewünschten Massenbereich scannt.

### 5.3. Vakuumsystem

Das Vakuumsystem der He-TAG-Apparatur besteht aus mehreren Pumpstufen. Diese sind zumeist durch Ionenlinsen voneinander getrennt. Insgesamt sind acht Turbomolekularpumpen sowie drei Vorpumpen verbaut.

Im Folgenden werden die Drücke bei der Verwendung der ESI-Quelle betrachtet. Zwischen Sprüh- und Transferkapillare herrscht Umgebungsdruck. Die ESI-Kammer mit der Tubuslinse wird von einer Drehschieberpumpe des Typs TRIVAC D 65 B (Oerlikon Leybold Vacuum,  $18 \text{ L s}^{-1}$  Saugvermögen) gepumpt und erreicht einen Druck von etwa  $2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$ . Darauf folgt die Kammer der Quadrupolionenführung. Diese wird durch einen direkt vor dem Quadrupol sitzenden Skimmer abgetrennt und ist von zwei Turbomolekularpumpen des Typs TURBOVAC TW 250 S (Oerlikon Leybold Vacuum,  $230 \text{ L s}^{-1}$  Saugvermögen für  $\text{N}_2$ ) gepumpt. In der nächsten Pumpstufe befindet sich der Quadrupolmassenfilter. Sie ist durch die beiden Ionenlinsen abgetrennt und mit einer HiPace 300H (Pfeiffer Vacuum,  $260 \text{ L s}^{-1}$  für  $\text{N}_2$ ) Turbomolekularpumpe gepumpt. Hier werden Drücke von bis zu  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  erreicht. Auch auf der Kammer des elektrostatischen Ionenumlenkers, sowie der Kammer der Oktopolionenführung sitzt jeweils eine HiPace 300H Turbomolekularpumpe. In letzterer kann ein Druck von  $2 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$  gemessen werden. Die Kryofallenkammer wird von zwei Turbomolekularpumpen (HiPace 300H und HiPace 400 mit  $255 \text{ L s}^{-1}$  bzw.  $470 \text{ L s}^{-1}$  Saugvermögen für He) gepumpt und erreicht  $6 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ . Die Detektorkammer, in der sich das Channeltron befindet, hat schließlich einen Druck von  $3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ .

Das Vorvakuum der sechs HiPace Turbomolekularpumpen wird durch eine Wälzkolbenpumpe des Typs ACP 15 M (Pfeiffer Vacuum,  $4 \text{ L s}^{-1}$  Saugvermögen) erzeugt, das der beiden TURBOVAC TW 250 S Pumpen durch eine TRIVAC D 25 B (Oerlikon Leybold Vacuum,  $7 \text{ L s}^{-1}$  Saugvermögen).

Die Drücke in den Kammern werden durch insgesamt sechs Drucksensoren gemessen (4x IKR 251 (Pfeiffer Vacuum), 1x TPR 270 (Pfeiffer Vacuum), 1x TTR 91 S (Oerlikon Leybold Vacuum)). Die Überwachung des Vorvakuums vor den Turbomolekularpumpen erfolgt durch zwei weitere Sensoren (TTR 91 S und TTR 91 N) von Oerlikon Leybold Vacuum.

Bei Verwendung von Stickstoff in der Vorfalle und Helium in der Kryofalle steigen die Drücke in der Apparatur. Dabei werden in der ersten Quadrupolmassenfilterkammer bis zu  $7 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  erreicht und der Druck in der Kammer, in der der Kaltkopf mit der Kryofalle verbaut ist, schwankt zwischen  $10^{-7} \text{ mbar}$  und  $10^{-5} \text{ mbar}$ .

## 5.4. Ionenquellen

### 5.4.1. Elektrospray-Ionisation

#### 5.4.1.1. Ionisierungsverfahren

Die Elektrospray-Ionisation (ESI) ist eine Methode, um Ionen verschiedenster Größen bei Umgebungsdruck in die Gasphase zu überführen. In den 1960er Jahren legte M. Dole die Grundlagen dieser Methode.<sup>[59]</sup> Die erste ESI-Quelle entstand etwa 15 Jahre später und mündete im Jahre 2002 im Nobelpreis für Chemie.<sup>[60,61]</sup>

Bei diesem Verfahren wird eine Analytlösung mittels einer Spritzenpumpe durch eine Sprühkapillare gesprührt (typischerweise 1 µL/min bis 5 µL/min), die auf einem Potenzial von einigen Kilovolt relativ zur darauf folgenden Transferkapillaren liegt. Das elektrische Feld erzeugt am Ende der Sprühkapillare einen sogenannten Taylor-Konus.<sup>[62]</sup> Von diesem werden kleine, geladene Tröpfchen emittiert, die aufgrund der Ladung von der beheizten Transferkapillare angezogen werden. Der Sprühvorgang wird mittels eines Mantelgases (engl. *sheath gas*) und ggf. Hilfsgases (engl. *auxillary gas*) unterstützt, die an der Sprühkapillare zugegeben werden. Typischerweise handelt es sich dabei um Stickstoff. Von den so erhaltenen Tröpfchen verdampft das Lösungsmittel, wodurch die Oberflächenladung zunimmt. Durch den Flug werden die Tröpfchen deformiert und an Stellen der stärksten Krümmung wird schließlich das Rayleigh-Limit<sup>[63]</sup> erreicht. Dies bedeutet, dass die Coulombabstoßung der Ionen die Oberflächenspannung des Tröpfchens übertrifft. Das *Droplet Jet Fission*-Prinzip besagt, dass an diesen Stellen stärkster Oberflächenkrümmung Strahlen entstehen, die kleinere Tröpfchen emittieren.<sup>[62,64]</sup> Für die folgenden Prozessschritte gibt es zwei Modelle. Beim *Charge Residue Model* führt weiteres Verdampfen des Lösungsmittels zu einem erneuten Erreichen des Rayleigh-Limits der neuen Tröpfchen, sodass eine Zerfallskaskade bis hin zu lösungsmittelfreien Ionen auftritt.<sup>[59]</sup> Im *Ion Evaporation Model* werden aus kleinen Tropfen die Ionen direkt emittiert.<sup>[65]</sup>

Voraussetzung für die Verwendung der ESI-Methode ist, dass die Substanz löslich ist und die Ionen in der Lösung bereits vorliegen oder bei sehr hohen Spannung durch elektrochemische Prozesse entstehen.

#### 5.4.1.2. Aufbau der ESI-Quelle

Der in Abbildung 5.1b dargestellte Aufbau der He-TAG-ESI-Quelle ist in Abbildung 5.3 vergrößert gezeigt. Die beschrifteten Fotos in Abbildung 5.4 geben einen Überblick über die tatsächliche Umsetzung.

Bei dieser Quelle handelt es sich um die ursprüngliche ESI-Quelle des TSQ7000, jedoch wurde die Quarzglas- durch eine Metallsprühkapillare ersetzt. Außerdem wurde das Umleitungs-/Injektionsventil (*Divert/Inject valve*) umgangen, sodass der Probenschlauch direkt zur Spritze führt. Der Volumenstrom (ca. 80 µL h<sup>-1</sup>) der Quelle wird von einer Spritzenpumpe (SP100iZ von World Precision Instruments Ltd.) gesteuert. In diese wird eine Spritze (Hamilton) mit der Analytenlösung eingesetzt. Für Kationen liegt die Sprühkapillare zwischen 2,4 kV und 3,6 kV gegen Erde. Als Mantelgas (1 psi bis 20 psi Druck) und Hilfsgas (0 a.u. bis 10 a.u. Durchfluss) wird Stickstoff verwendet.

## 5. Aufbau und Umsetzung der He-TAG-Apparatur

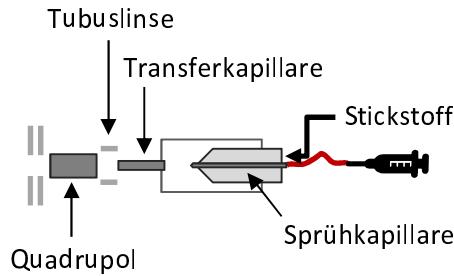
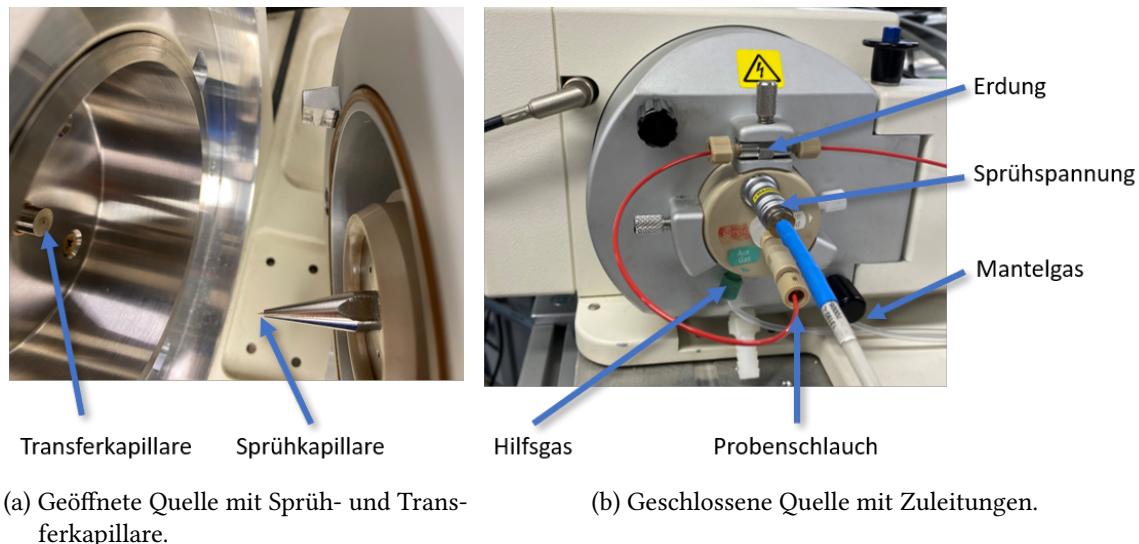


Abbildung 5.3.: Schematischer Aufbau der verwendeten ESI-Quelle.



(a) Geöffnete Quelle mit Sprüh- und Transferkapillare.

(b) Geschlossene Quelle mit Zuleitungen.

Abbildung 5.4.: Fotos der ESI-Quelle.

Die Sprühkapillare wird axial auf die beheizbare Transferkapillare ausgerichtet (*on-axis*). Diese wird in der Regel auf etwa 180 °C erwärmt, um das Lösungsmittel zu verdampfen.

Darauf folgt eine Tubuslinse. Sie bestimmt maßgeblich die kinetische Energie der Ionen bei ihren Stößen mit dem Restgas und beeinflusst somit die kollisionsinduzierte Dissoziation in der Quelle (engl. *in-source collision-induced dissociation*). Hierdurch lassen sich sowohl die Analytionen selbst, als auch mögliche Addukte (z. B. mit dem Lösungsmittel) fragmentieren. Auch mit der darauf folgenden Quadrupolionenführung kann die Fragmentation über die Offset-Spannung beeinflusst werden. Schließlich folgen zwei Ionenlinsen zur Fokussierung der Ionen.

Die Ionen durchlaufen mehrere Pumpstufen. Zwischen der Sprüh- und Transferkapillare herrscht Umgebungsdruck (ca. 1 bar). Der Bereich der Tubuslinse wird mit einer Vorpumpe gepumpt, weshalb ein Druck von circa  $2 \cdot 10^{-1}$  mbar vorherrscht. Wenn die Vorfalle nicht betrieben wird, herrscht beim ersten Quadrupolmassenfilter schließlich ein Druck von etwa  $3 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Es ist zu beachten, dass es bei Spritzen mit einem Innendurchmesser des Zylinders von mehr als etwa 3,26 mm (500 µL Hamilton-Spritze) zu einer Oszillation des Ionensignals

mit einer Frequenz in der Größenordnung des Experiments (ca. 2 Hz) kommt. Dies liegt an der Schrittweite des in der Spritzenpumpe verbauten Schrittmotors, der sich nur alle paar Sekunden bewegen darf, um den eingestellten Volumenstrom nicht zu überschreiten. Der oszillierende Druck in der Spritze kann zu verschiedenen Ionenanzahlen  $N_i$  und  $N_0$  führen.

### 5.4.2. Elektronenstoßionisation

#### 5.4.2.1. Ionisierungsverfahren

Die Elektronenstoßionisation (engl. *electron ionization*, EI) ist ein weiteres an der He-TAG implementiertes Ionisationsverfahren. Hierbei wird das Analytmolekül in das Vakuumsystem eingeschleust und durch Sublimation in die Gasphase überführt. Die Sublimation wird häufig durch Erhitzen erreicht. Die gasförmigen Analytmoleküle werden anschließend von energiereichen Elektronen (ca. 50 eV bis 100 eV) getroffen, die aus einem Filament austreten und beschleunigt werden. Häufig werden die Elektronen durch ein Magnetfeld auf eine Spiralbahn gelenkt (Lorentzkraft), um die Wegstrecke und damit die Stoßwahrscheinlichkeit zu erhöhen. Die Ionenbildung erfolgt durch den Verlust eines Elektrons nach dem Elektronenstoß gemäß<sup>[62]</sup>



Handelt es sich bei den neutralen Molekülen im Grundzustand um Singulett-Moleküle, so entstehen in der Regel Radikale. Es kann aber auch zu Mehrfachionisation kommen, bei der Multikationen entstehen (z. B.  $C_{60}^{3+}$  aus  $C_{60}$ ). Gleichzeitig werden häufig Fragmente durch dissoziative Ionisation gebildet. So kann z. B. die Ionisation von  $C_{60}$  zu geladenen Fragmenten führen (z. B.  $C_{13}^+$ ).

Mit der Elektronenstoßionisation lassen sich oft höhere und zeitlich stabilere Ionenströme erzielen als mit einer ESI-Quelle. Ein entscheidender Nachteil ist jedoch, dass nur sublimierbare Proben untersucht werden können.

#### 5.4.2.2. Aufbau der EI-Quelle

Der in Abbildung 5.1b dargestellte Aufbau der EI-Quelle ist in Abbildung 5.5 vergrößert gezeigt. Die beschrifteten Fotos und die Skizze in Abbildung 5.6 geben einen Überblick über die tatsächliche Umsetzung.

Die verwendete EI-Quelle entspricht der Originalquelle des TSQ7000, wobei geringfügige Modifikationen vorgenommen wurden. Die zu untersuchende Probe ist an einem heizbaren Stab, im englischen Sprachraum als *probe* bezeichnet, angebracht. Da die originalen Bauteile nicht vollständig vorliegen, wird an dieser Stelle eine Eigenkonstruktion präsentiert. Am Ende des Stabs ist eine Heizpatrone (Renkforce Basic 3 Heater) eingesetzt. Durch axiales Bohren mit einem Durchmesser von ca. 1,4 mm und einer Tiefe von ca. 6 mm wurde in dieser Patrone eine Öffnung geschaffen, in welcher das Probengefäß platziert werden kann (vgl. Abb. 5.6b und 5.6c). Eine etwa 7 mm lange, abgeschnittene und am breiteren Ende zugeschmolzene Spitze einer Pasteurpipette aus Glas stellt das Probengefäß dar. Im

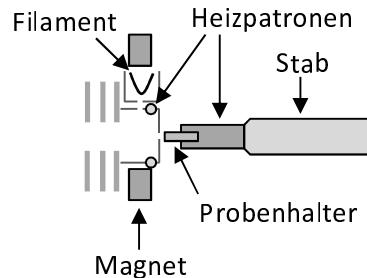


Abbildung 5.5.: Schematischer Aufbau der verwendeten EI-Quelle.

Anschluss an die Befüllung mit der zu untersuchenden Substanz erfolgt eine Fixierung des Probengefäßes in der Heizpatrone mittels eines Metalldrahts.

Im nächsten Schritt wird der vordere Teil des Stabs inklusive der Probe über eine Schleuse in das Vakuumsystem eingeführt, bis das Probengefäß das *ion volume* erreicht. Anschließend erfolgt eine Sublimation der Probe durch Erwärmen. Die von einem Wolfram- oder Rheniumfilament emittierten Elektronen werden durch Permanentmagnete auf eine Spiralbahn gelenkt, wo sie mit der sublimierten Probe stoßen und diese dadurch ionisieren. Die Ionen werden durch ein elektrostatisches Feld aus der Quellenregion abgezogen und durch eine Einzellinse fokussiert.

Die EI-Quelle muss im Vergleich zur ESI-Quelle wesentlich häufiger gereinigt werden, da die ersten beiden Linsen der Einzellinse durch die sublimierte Probe verschmutzen und hierdurch ihre Funktion beeinträchtigt wird.

#### 5.4.2.3. Weitere Optionen für Ionenquellen

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass auch weitere Quellentypen für das TSQ7000 existieren, die gekauft und verwendet werden können. So sind beispielsweise APCI-Quellen (chemische Ionisation bei Atmosphärendruck, engl. *atmospheric pressure chemical ionization*) auf dem Gebrauchtwarenmarkt.

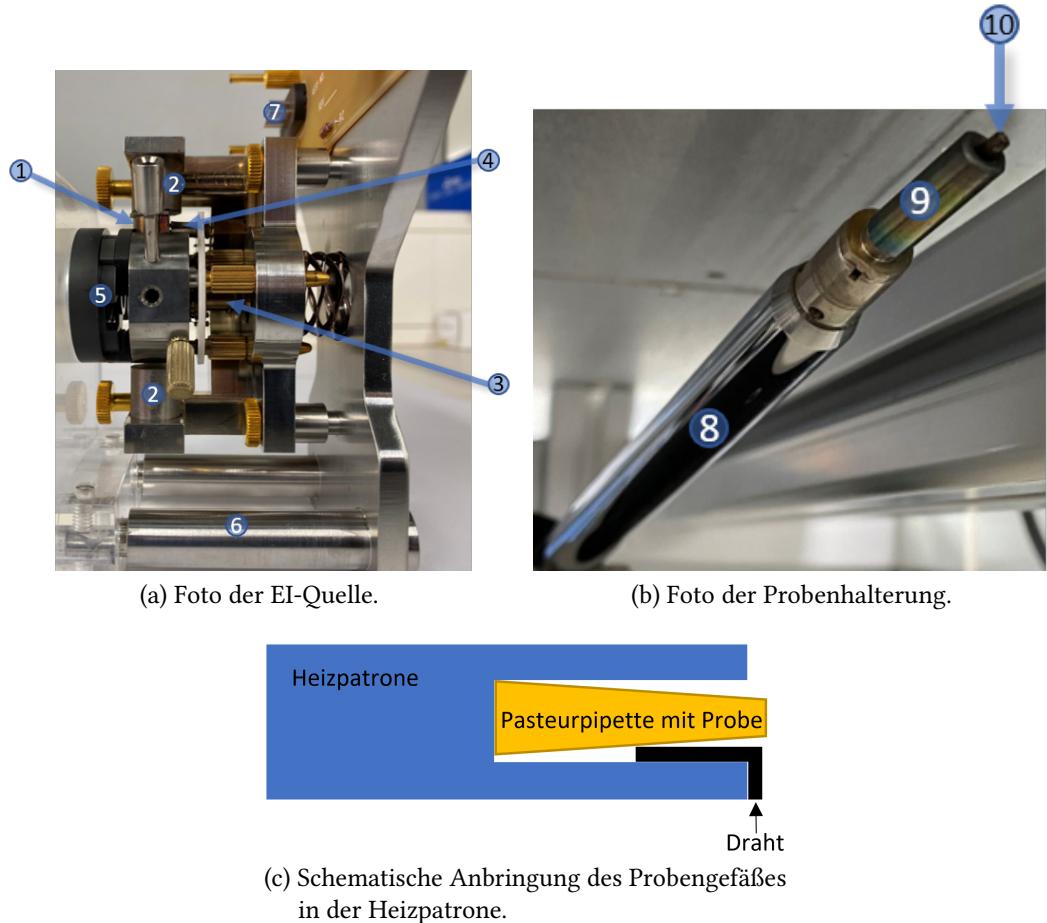


Abbildung 5.6.: Aufbau der EI-Quelle: 1) Filament, 2) Magnete, 3) *ion volume*, 4) Heizpatronen, 5) elektrostatische Linsen, 6) Halterung, 7) elektronische Anschlüsse, 8) Stab (engl. *probe*), 9) Heizpatrone mit Bohrung und 10) Probengefäß.

## 5.5. Multipole

Radiofrequente Multipole dienen als Ionenführungen. Im nachfolgenden Kapitel 5.5.1 wird die zugrundeliegende Theorie zunächst anhand des Spezialfalls eines Quadrupols erklärt, daraufhin werden höhere Multipole betrachtet. Schließlich beschäftigen sich die Kapitel 5.5.2 bis 5.5.5 mit der tatsächlichen Umsetzung in der He-TAG.

### 5.5.1. Theoretischer Hintergrund

#### 5.5.1.1. Quadrupole

Ein Spezialfall der radiofrequenten Multipole ist der Quadrupol, da dieser nicht nur als einfache Ionenführung dienen, sondern auch massenselektiv, als sogenannter Quadrupolmas-

## 5. Aufbau und Umsetzung der He-TAG-Apparatur

---

senfilter, arbeiten kann. Er ermöglicht es, Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis zu filtern.

Der Quadrupol ist aus vier quadratisch angeordneten, hyperbolischen Elektroden aufgebaut. Gegenüberliegende Elektroden haben einen Abstand von  $2r_0$  und besitzen das gleiche Potenzial, während sich das Potenzial benachbarter Elektroden im Vorzeichen unterscheidet (s. Abb. 5.7). Die Elektrodenpotenziale  $\Phi_0(t)$  entstehen, indem an die Elektroden eine

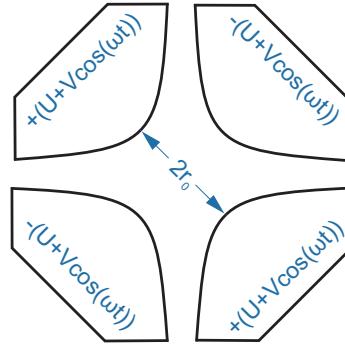


Abbildung 5.7.: Geometrie und Potenziale einer Quadrupolionenführung.

Gleichspannung und eine radiofrequente Wechselspannung angelegt werden.

$$\Phi_0(t) = U + V \cos(\omega t) . \quad (5.2)$$

Hierbei ist  $U$  der Wert der Gleichspannung,  $V$  die Amplitude der Wechselspannung und  $\omega$  die Kreisfrequenz. Hieraus ergibt sich mit der Geometrie der Elektroden das Quadrupolopotenzial

$$\Phi(x, y, z) = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (x^2 - y^2) \quad (5.3)$$

mit den Ortskoordinaten  $x$ ,  $y$  und  $z$ . Die Ionentrajektorien können mit den Bewegungsgleichungen

$$m\ddot{r} + q\nabla\Phi(r, t) = 0 \quad (5.4)$$

beschrieben werden. Für die drei Raumrichtungen ergibt sich somit mit der Ionenladung  $q$

$$\ddot{x} + \frac{q}{mr_0^2} [U + V \cos(\omega t)] x = 0 , \quad (5.5)$$

$$\ddot{y} - \frac{q}{mr_0^2} [U + V \cos(\omega t)] y = 0 \quad (5.6)$$

und

$$\ddot{z} = 0 . \quad (5.7)$$

Dies zeigt, dass die Bewegungen in  $x$ - und  $y$ -Richtung entkoppelt sind. Im nächsten Schritt wird die Variablensubstitution

$$a_x = -a_y = \frac{4qU}{mr_0^2 \omega^2} , \quad (5.8)$$

$$q_x = -q_y = \frac{2qV}{mr_0^2\omega^2} \quad (5.9)$$

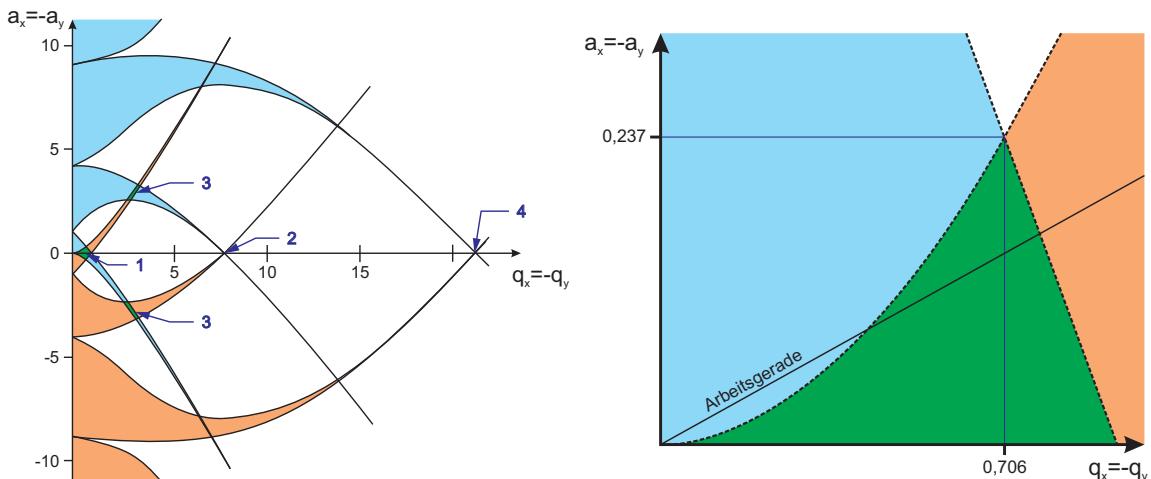
und

$$\xi = \frac{\omega t}{2} \quad (5.10)$$

durchgeführt, um die Mathieu-Gleichungen

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u + 2q_u \cos(2\xi)) u = 0 \quad (5.11)$$

zu erhalten.<sup>[62]</sup> Hierbei gilt  $u = x, y$ . Das Lösen dieser Differenzialgleichungen ergibt sowohl instabile als aus auch stabile, d. h. periodische, Ionentrajektorien im Quadrupol. Die instabilen zeichnen sich dadurch aus, dass entweder die Amplitude der Ionenoszillation stetig zunimmt, bis die Ionen schließlich an eine der Elektroden stoßen, oder das Ionenpaket langsam gegen die Elektroden driftet. Ob ein gegebenes Masse-zu-Ladung-Verhältnis als stabil bezeichnet werden kann, ist von den einzelnen Parametern des Quadrupols abhängig. Die Auftragung von  $q_u$  gegen  $a_u$  wird als Stabilitätsdiagramm bezeichnet und beinhaltet vier Bereiche, in denen die entsprechenden Trajektorien sowohl in x- als auch in y-Richtung stabile Verläufe aufweisen (s. Abb. 5.8).



(a) Übersicht über das Stabilitätsdiagramm mit den nummerierten Stabilitätsregionen 1 bis 4. (b) Vergrößerte Darstellung des ersten Quadranten der Stabilitätsregion 1.

Abbildung 5.8.: Stabilitätsdiagramm eines linearen Quadrupolmassenfilters. Darstellung in Anlehnung an [62].

Gewöhnlich wird die Stabilitätsregion (1 in Abb. 5.8a) nahe dem Ursprung verwendet. Hierdurch lassen sich hohe Spannungen vermeiden. Der erste Quadrant dieser Region ist in Abbildung 5.8b dargestellt. Bei gegebenen Parametern  $r_0$ ,  $\omega$  und gleichem Verhältnis von  $U$  und  $V$ , liegen alle Masse-zu-Ladung-Verhältnisse auf der sogenannten Arbeitsgeraden. Durch Variation von  $U$  und  $V$  bei konstantem Verhältnis der beiden kann die Position der  $m/z$  angepasst werden. Somit können andere Masse-zu-Ladung-Verhältnisse in den stabilen Bereich geschoben werden. Zusätzlich kann das Verhältnis von  $U$  zu  $V$  verändert

werden, um die Auflösung anzupassen. Wird keine Gleichspannung angelegt, so liegt die Arbeitsgerade auf der  $q$ -Achse und der Quadrupol arbeitet somit nicht massenselektiv. Diesen Modus bezeichnet man als *RF-only*.

### 5.5.1.2. Höhere Multipole

Im Unterschied zu Quadrupolen stellen höhere Multipole wie Hexa- oder Oktopole keine geeigneten Massenfilter dar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei ihnen die  $x$ - und die  $y$ -Bewegung stark koppeln und somit keine scharfen Grenzen der Ionentransmission existieren. Sie bieten jedoch den Vorteil, dass der radiale Potenzialtopf mittig flacher ist und steiler ansteigt. Somit haben sie einen größeren radialen Akzeptanzbereich für Ionen. Außerdem lassen sie in der Realität einen breiteren Masse-zu-Ladung-Bereich zu.<sup>[62]</sup> Daher werden höhere Multipole hauptsächlich als Ionenführungen verwendet.

### 5.5.1.3. Lineare Ionenfallen

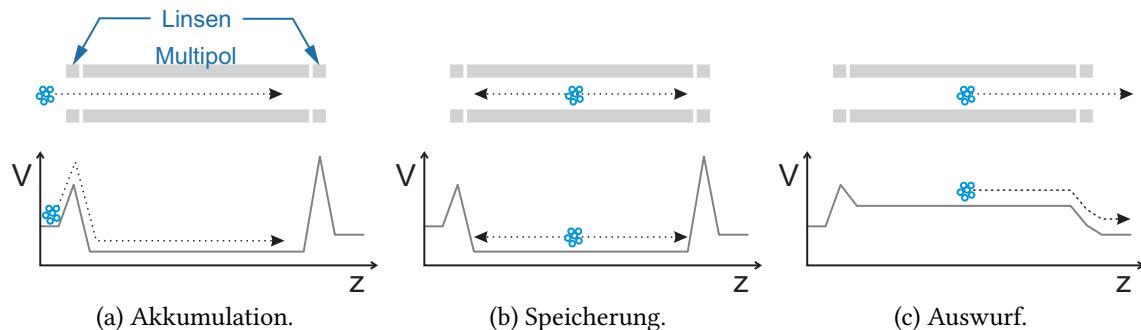
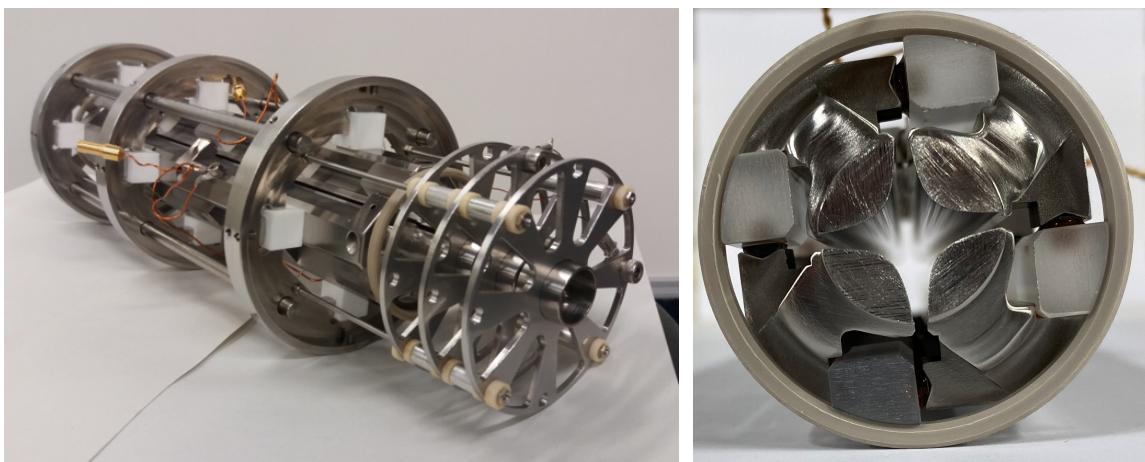


Abbildung 5.9.: Ablauf der Ionenspeicherung in einer linearen Ionenfalle.

An der He-TAG-Apparatur sind zwei lineare Ionenfallen (engl. *linear ion trap*, LIT) verbaut. Die Grundidee hinter einer solchen Multipolionenfalle ist, dass Ionen nicht nur radial, sondern auch axial gefangen werden. Dazu müssen am Anfang und Ende des Multipols Potenzialbarrieren die Ionen daran hindern, die Falle zu verlassen. Diese können durch Linsen vor und hinter dem Multipol erzeugt werden. Die Ionen müssen jedoch zunächst in die Ionenfalle gelangen können. Dazu wird bei den Fallen der He-TAG-Apparatur ein mittleres Potenzial an die Eingangslinse und ein hohes Potenzial an der Ausgangslinse angelegt. Das Offset-Potenzial des Multipols ist dabei am geringsten, sodass ein Potenzialtopf mit unterschiedlich hohen Wänden gebildet wird. Dies ist in Abbildung 5.9a dargestellt. Zusätzlich wird ein Stoßgas (hier Stickstoff) in die Falle eingeleitet. Durch die Kollisionen mit diesem Gas verlieren die Ionen kinetische Energie. Sie können aufgrund der geringeren kinetischen Energie die Potenzialbarrieren nicht mehr überwinden und sind axial gefangen. Bedingt durch das RF-Feld des Multipols sind sie zusätzlich radial gefangen. Dies ist in Abbildung 5.9b aufgezeigt. Zum Auswurf der Ionen wird nun das Potenzial der hinteren Linse herabgesetzt, während der Offset des Multipols erhöht wird (s. Abb. 5.9c). Hierdurch können die Ionen effektiv aus der linearen Ionenfalle ausgeworfen werden.

### 5.5.2. Quadrupolmassenfilter

Die beiden verwendeten Quadrupolmassenfilter stammen aus einem TSQ7000 Massenspektrometer. Ihre Elektroden sind 25 cm lang, hyperbolisch geformt und haben einen Abstand  $r_0$  von 4 mm (s. Abb. 5.10). Beide werden über die Spannungsversorgung des TSQ7000 angesteuert. Die RF-Frequenz beträgt 1 MHz. Während die Masse des ersten Quadrupols (Q1) über die Xcalibur Software des TSQ7000 gesteuert wird, wurde der zweite (Q3) so modifiziert, dass das  $m/z$  über die eigene Steuerungssoftware eingestellt werden kann, um auch beispielsweise Massenscans zu erlauben. Dies wurde durch Unterbrechung der Original-Signale und Senden eigener Zahlen an den entsprechenden 16-Bit-DAC des TSQ7000 realisiert. Für weitere Details der Steuerung sei an dieser Stelle auf Kapitel 5.13 verwiesen.



(a) Foto des letzten Quadrupolmassenfilters (Q3) mit den Linsen L3-1, L3-2 und L3-3. (b) Elektrodengeometrie des verwendeten Quadrupols.

Abbildung 5.10.: Foto des Quadrupolmassenfilters.

Nominell können am TSQ7000 im *Low-Mass Mode* Masse-zu-Ladung-Verhältnisse bis zu 2600 u/z gemessen werden. Durch nötige Veränderungen des Schwingkreises, wie der Kabellängen und der Induktivität der Spule, ist der Bereich jedoch stark begrenzt. Tatsächlich können Verhältnisse bis etwa 720 u/z gemessen werden. Bei  $m/z$  600 u/z ist auf die Temperatur der RF-Spannungsversorgung zu achten. Durch einen Wechsel in den *High-Mass Mode* können auch höhere  $m/z$  (nominell bis 4500 u/z) eingestellt werden, jedoch nimmt die Auflösung stark ab. Aufgrund der baulichen Änderungen lässt sich die Massenkalibrierung des TSQ7000 nicht korrekt einstellen, sodass eine externe Massenkalibrierungskurve aufgenommen und verwendet werden muss. Dies kann mit bekannten Substanzen durchgeführt werden. So bietet sich für die ESI-Quelle beispielsweise Tuning Mix von Agilent an.

### 5.5.3. Hexapolvorfalle

Die Hexapolvorfalle dient der Akkumulation der zuvor massenselektierten Ionen. Sie kann entweder im Transmissionsmodus oder im Akkumulationsmodus betrieben wer-

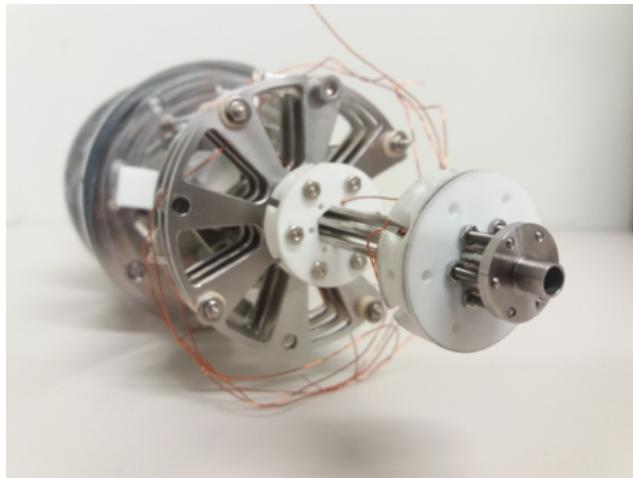


Abbildung 5.11.: Foto des Hexapols mit dem ersten Quadrupolmassenfilter und den Linsen L3-1, L3-2 und L3-3 im Hintergrund sowie der Ionenlinse L1 6P im Vordergrund.

den. Während für die Transmission die Spannungen so gewählt werden, dass die Ionen effizient durch den Hexapol geleitet werden, wird bei der Akkumulation im Inneren ein Potenzialtopf erzeugt, in dem die Ionen gefangen werden.

Der Hexapol besteht aus sechs zylindrischen Stabelektroden mit einem  $r_0$  von 3 mm (s. Abb. 5.11). Die Eigenbau-Spannungsversorgung arbeitet mit einer Frequenz von 1 MHz und RF-Amplituden von bis zu 500 V<sub>p</sub> (1000 V<sub>pp</sub>). Für höhere  $m/z$  muss dabei eine entsprechend größere RF-Amplitude gewählt werden.

Zur Speicherung von Ionen wird Stickstoff 6.0 über ein Piezoventil (s. Kapitel 5.9) in die Ionenfalle eingeleitet. Der dabei erzeugte Druck in der Falle kann nicht direkt gemessen werden. Beim benachbarten Quadrupolmassenfilter liegt dieser jedoch beim Betrieb der Vorfalle in der Größenordnung von  $10^{-5}$  mbar. Mittels einer PID-Steuerung (engl. *proportional-integral-derivative controller*) wird der Druck möglichst konstant gehalten. Ein entsprechend hohes Potenzial der letzten Linse vor der Falle sowie der ersten Linse nach der Falle ermöglicht den Ionen zunächst den Durchgang durch die vordere Linse. Aufgrund der Stöße mit dem Stickstoff und dem daraus resultierenden Verlust an kinetischer Energie werden sie jedoch zwischen beiden Linsen axial sowie zusätzlich durch den Hexapol radial eingefangen. Zum Auswurf der Ionen wird das Potenzial der Linse hinter der Falle herabgesetzt und die Offset-Spannung des Hexapols erhöht, sodass die Ionen in Richtung Ionenumlenker beschleunigt werden.

Die Akkumulation der Ionen in der Hexapolfalle erlaubt eine signifikante Reduktion der Füllzeit der nachfolgenden kryogenen Ionenfalle (<10 ms vs. ca. 100 ms), eine höhere Sensitivität für Ionen mit geringer Intensität und ein stabileres Ionensignal. Insbesondere bei der Benutzung der ESI-Quelle werden die Schwankungen der Ionenintensität aus der Ionenquelle durch das vollständige Befüllen der Falle geglättet.

#### 5.5.4. Oktopolionenführung

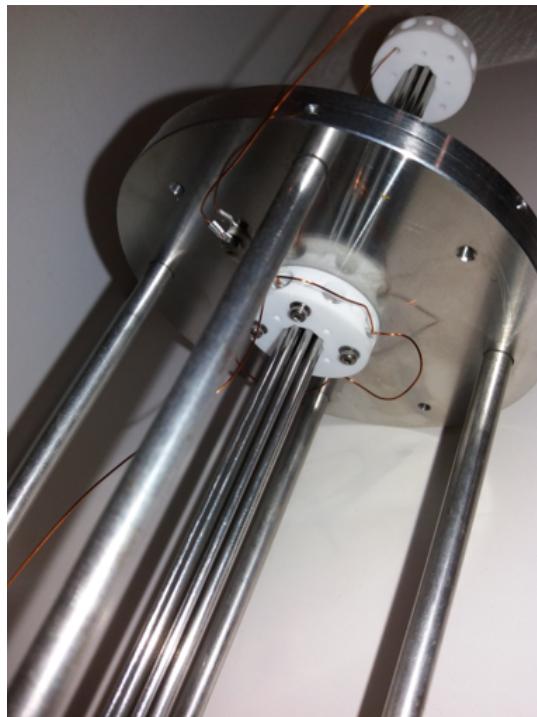


Abbildung 5.12.: Foto der Oktopolionenführung.

Der verwendete Oktopol ist mit Stabelektroden gebaut und dient als Ionenführung. Durch ihn erreicht weniger Gas die nachfolgende kryogene Falle. Der in Abbildung 5.12 gezeigte Ring dient sowohl als Halterung als auch zur Abtrennung der Pumpstufen des Vakuumsystems. Es wird die Spannungsversorgung des TSQ7000 mit einer Frequenz von 2,74 MHz genutzt. In den Schaltplänen des TSQ und in Xcalibur wird er Q2 genannt. Tatsächlich handelt es sich jedoch nicht um einen Quadrupol. Es sei darauf hingewiesen, dass die Amplitude der RF-Spannung durch den gesetzten  $m/z$ -Wert der Quadrupole gesteuert wird. So regelt je nach Einstellung die Platine des ersten (Q1) oder des zweiten Quadrupols (Q3) die Amplitude. Dies lässt sich in Xcalibur im EDIC Menü mit dem Befehl RFSWITCH(1) bzw. RFSWITCH(3) umschalten.

#### 5.5.5. Quadrupolkryofalle

Das Herzstück der He-TAG-Apparatur ist die Quadrupolkryofalle. Hierbei handelt es sich um eine lineare Quadrupolionenfalle, die auf den Kaltkopf eines Kryostats mit geschlossenem Kreislauf (engl. *closed-cycle*) montiert ist. Sie ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

Es wird ein Quadrupol verwendet, da die Ionenwolke darin im Vergleich zu höheren Multipolen radial kleiner ist. Dies bedeutet, dass alle Ionen gleichzeitig vom Laser getroffen werden können, was zu einer Überlappung von 100 % führt.

Der Quadrupol (s. 6 in Abb. 5.13) besteht aus 35 mm langen hyperbolischen Stäben, wobei der Abstand zwischen den Stäben  $r_0 = 5 \text{ mm}$  beträgt. Zur Vermeidung von Korrosion

## 5. Aufbau und Umsetzung der He-TAG-Apparatur

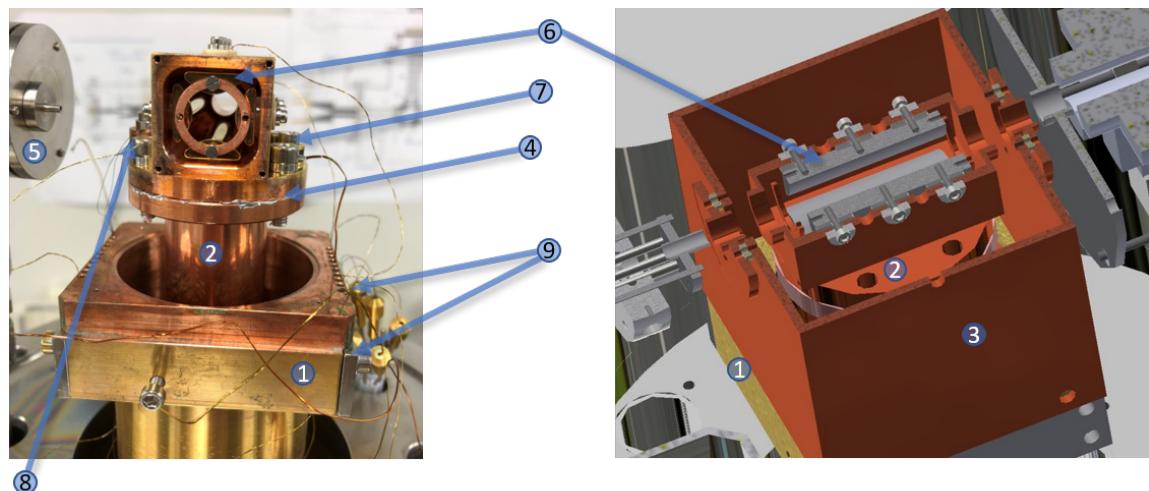


Abbildung 5.13.: Aufbau der kryogenen Ionenfalle. Auf dem linken Foto sind der Hitzeschild, die vordere Linse (L3 TrapI) und der Teflonschlauch zwischen Piezoventil und Quadrupol abgebaut. In der Abbildung sind zu sehen: die erste Stufe des Kaltkopfes (1), die zweite Stufe des Kaltkopfes (2), der Hitzeschild (3), die Indiumkontaktierung (4), das Piezoventil (5), die Quadrupolelektroden (6), der Temperatursensor (7), die Widerstandsheizung (8) und die Durchführungen für Drähte (9).

sind die Stäbe vergoldet, was zusätzlich das Reflexionsvermögen für infrarote Strahlung verbessert, da eine Oxidation der Kupferoberfläche das IR-Reflexionsvermögen erheblich verringern würde.

Der Kaltkopf (Modell RDK-101EL von Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) wird zusammen mit einem Kompressor (HC-4E2 von Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) verwendet. Die zweite Stufe des Kryostaten (s. 2 in Abb. 5.13) erreicht ohne eingebrachte Wärmelast eine Temperatur von 2,2 K und bietet eine Kühlleistung von etwa 0,2 W. Sie ist mit einem Temperatursensor (DT-670-CU-1.4L Silicon Diode von Lake Shore Cryotronics; s. 7 in Abb. 5.13) und einer selbstgebauten Widerstandsheizung (s. 8 in Abb. 5.13; ca.  $6\ \Omega$ ) ausgestattet. Auf der ersten Stufe des Kryostaten sitzt ein Hitzeschild (s. 3 in Abb. 5.13), der ohne eingebrachte Wärmelast bei etwa 25 K gehalten wird. Diese Stufe besitzt eine Kühlleistung von 5 W.

Der Kaltkopf ist vertikal angebracht, um Kühlleistungsverluste aufgrund der Orientierung zu minimieren. Eine zu hohe Umgebungstemperatur kann ebenfalls zu einer reduzierten Kühlleistung führen. Eine Erhöhung der Umgebungstemperatur von 28 °C auf 35 °C führt zu einem Leistungsverlust von etwa 30 %.<sup>[66]</sup> Eine weitere Maßnahme, um tiefe Temperaturen der zweiten Stufe zu erreichen, ist das Vorkühlen der Drähte. Hierzu sind die Drähte, die in das Falleninnere führen, zwischen zwei Metallplatten der ersten Stufe gepresst (s. 9 in Abb. 5.13), um einen thermischen Kontakt herzustellen.

Die Gaszufuhr erfolgt über ein Piezoventil (s. Kapitel 5.9), das Helium 6.0 als Stoßgas und als Tagging-Gas zuführt. Theoretisch ist auch die Verwendung von Gemischen von Helium mit anderen Gasen, wie Wasserstoff oder Argon, möglich.

Die Spannungsversorgung des Quadrupols arbeitet im *RF-only*-Modus, was bedeutet, dass keine Massenselektion vorgenommen wird. Die Frequenz der RF-Spannung beträgt 1 MHz und die Amplitude ist bis zu 500 V<sub>p</sub> (1000 V<sub>pp</sub>) einstellbar. Die RF-Spannung kann über TTL-Pulse ein- und ausgeschaltet werden, um sicherzustellen, dass die Falle nach jedem Messzyklus vollständig geleert wird. Eine Offset-Gleichspannung kann ebenfalls an die Elektroden angelegt werden.

Ein Großteil der Kryofalle ist aus sauerstofffreiem Kupfer hergestellt, da es eine hohe thermische Leitfähigkeit besitzt.<sup>[67]</sup> Der thermische Kontakt zwischen dem Kaltkopf und der Ionenfalle wird mittels Indium hergestellt (s. 4 in Abb. 5.13), um eine effektive Wärmeübertragung sicherzustellen. Als Material für elektrische Isolatoren wurde Saphir verwendet, da auch dieser eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen aufweist.

Im Laufe eines Messtages kondensiert Gas auf den Quadrupolelektronen. Dies führt zu einem reduzierten Speichervermögen der Falle. Deshalb ist es nötig, die Kryofalle regelmäßig aufzuwärmen, um das Gas zu desorbieren. Für gewöhnlich geschieht dies über Nacht. Nach dem ersten Abkühlen am Folgetag bietet es sich dann an, die Kryofalle auf etwa 70 K durch Abschalten des Kryostats und Einschalten der Widerstandsheizung zu erwärmen. Hierdurch kann sich das anfangs auf den Elektroden adsorbierte Gas wieder ablösen und auf dem nun relativ dazu kälteren Hitzeschild absetzen.

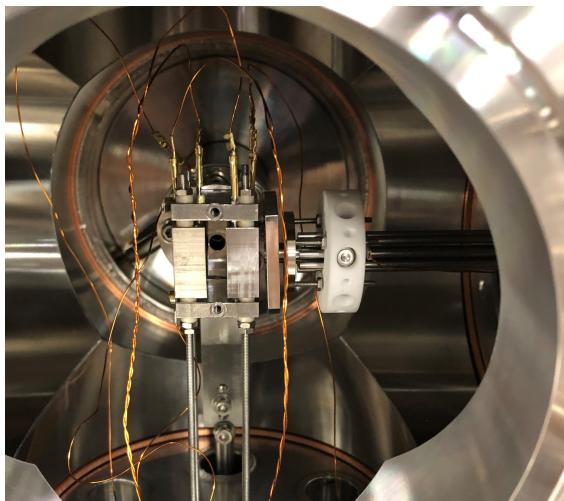
## 5.6. Ionenlinsen

In der He-TAG-Apparatur ist eine Vielzahl an Ionenlinsen verbaut. Ihre Bezeichnungen in der He-TAG-Nomenklatur sind Abbildung A.2 im Anhang zu entnehmen. Sie sollen die Ionen fokussieren, um diese effizient durch das Vakuumsystem zu leiten. Teilweise dienen sie zusätzlich als Abtrennungen zwischen verschiedenen Pumpstufen des Vakuumsystems. Am häufigsten sind sogenannte Einzellinsen verbaut. Dabei handelt es sich um einen Stapel aus drei Linsen, die die Ionen fokussieren können, ohne deren kinetische Energie zu verändern. Eine solche Einzellinse hinter dem Quadrupol Q3 ist beispielsweise in Abbildung 5.10a gezeigt. Nach der ESI-Quelle ist aber auch ein Verbund von nur zwei Linsen verbaut und nach dem Ionenumlenker ist eine einzige Linse zur Fokussierung vorhanden. Bei der in der ESI-Quelle verbauten Tubuslinse handelt es sich um eine zylindrische Linse.

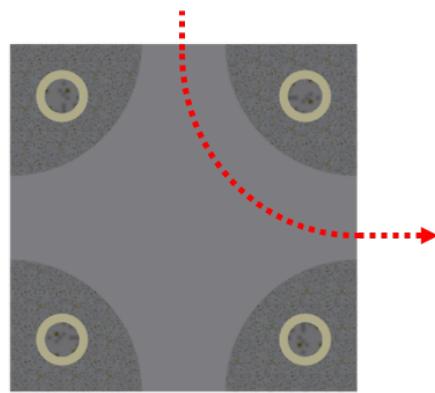
## 5.7. Ionenumlenker

Der Ionenumlenker (auch elektrostatischer Umlenker, Quadrupolumlenker oder engl. *bender*) lenkt die eintretenden Ionen um 90° ab. Somit können sie in Richtung Oktopol und Kryofalle weiterfliegen, während neutrale Teilchen nicht abgelenkt werden. Hierdurch kann die Restgasmenge in der Kryofalle reduziert werden.

Der Umlenker besteht aus vier vertikalen Elektroden mit den Spannungen Bender1 bzw. Bender2 und zwei horizontalen Elektroden mit den Spannungen BenderTop und BenderBot (s. Abb. 5.14). Gegenüberliegende vertikale Elektroden haben die gleiche Spannung. Die Spannung Bender1 wird zwischen einem hohen und einem tieferen Wert gepulst. Hier-



(a) Foto.



(b) Halbschnitt.

Abbildung 5.14.: Aufbau des Ionenumlenkers. Im Foto sind rechts neben dem Umlenker zusätzlich die Ionenlinse und der Beginn der Oktopolionenführung zu sehen. In den Halbschnitt des Ionenumlenkers ist die Ionentrajektorie in Rot eingezeichnet.

durch kann die Transmission zum Oktopol ein- und ausgeschaltet werden. Insbesondere wenn die Apparatur ohne Ionenakkumulation in der Hexapolfalle betrieben wird, kann so vermieden werden, dass Ionen außerhalb der eigentlichen Füllzeit die Kryofalle erreichen. Des Weiteren ist es möglich, die Ionen ohne Pulsen geradlinig von der Ionenquelle auf einen Channeltron-Hilfsdetektor zu lenken. Hierdurch kann beispielsweise zur Fehlersuche das Ionensignal vor dem Oktopol kontrolliert werden.

## 5.8. Detektor

Als Ionendetektor wird ein Channeltron mit Konversionsdynode (DeTech 402A-H Electron Multiplier) und anschließendem Ionenzähler verwendet. Der Aufbau ist in Abbildung 5.15 gezeigt.

Kationen werden zunächst von der Konversionsdynode, die auf einem Potenzial von  $-6,2\text{ kV}$  liegt, angezogen. Aus dieser werden beim Auftreffen der Ionen Sekundärelektronen herausgeschlagen. Die Elektronen werden vom Channeltron angezogen, dessen Eingang auf einer Spannung  $-1,9\text{ kV}$  gegen Erde liegt. Auch hier entstehen beim Auftreffen der Elektronen auf die Halbleiteroberfläche weitere Sekundärelektronen. Da der Ausgang des Channeltrons geerdet ist, entsteht außerdem ein Spannungsgefälle, das die Elektronen in Richtung Ausgang beschleunigt. Durch weitere Stöße werden erneut mehr Elektronen freigesetzt. Aufgrund der gebogenen Form des Channeltrons wird die freie Weglänge reduziert und die Anzahl an Kollisionen maximiert. Die Anzahl an Elektronen erhöht sich mit jeder Kollision, es kommt zu einer Kaskade an herausgeschlagenen Elektronen. Je

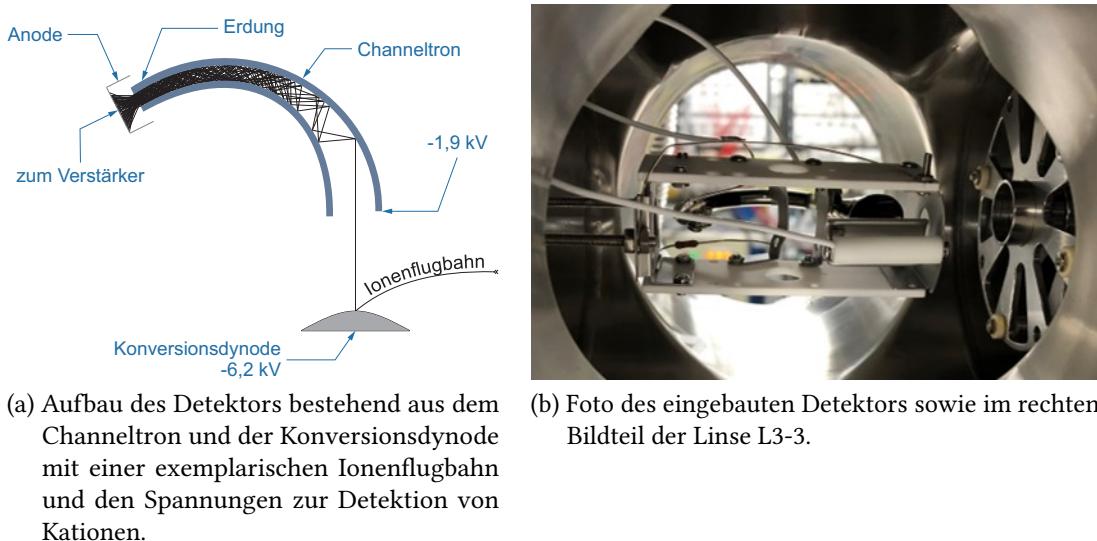


Abbildung 5.15.: Aufbau des in der He-TAG-Apparatur verbauten Detektors.

nach Bauart und angelegten Spannungen kann ein solcher Aufbau das Signal um einen Faktor von bis zu  $10^8$  erhöhen.<sup>[62]</sup>

Für Anionen wird die Polarität der Konversionsdynode umgedreht (8 kV). Von den dann an der Dynode entstehenden Sekundärteilchen werden die Kationen zum Channeltron beschleunigt, wo sie Sekundärelektronen erzeugen.

Die auf diese Weise erzeugten Elektronen werden zur Detektion von der Anode, einem Metallbecher, aufgefangen. Das so entstandene Signal wird an einen ersten Verstärker weitergeleitet. Dieser befindet sich möglichst nah an der Durchführung des Detektors, um externe Störungen zu minimieren. Anschließend folgt ein Diskriminatator, der nur Spannungspulse über einem eingestellten Schwellwert auf 3 V verstärkt. Ein Spannungspuls entspricht dabei dem Auftreffen eines einzelnen Ions auf das Channeltron. Diese Ereignisse können mit einem Ionenzähler gezählt werden, um direkt die Ionenanzahl auf dem Channeltron zu bestimmen. Das Signal wird hierfür an einen Mikrocontroller (Arduino MKR Vidor 4000) mit einem FPGA (engl. *field programmable gate array*, Intel® Cyclone® 10CL016) weitergeleitet. Der Code für das FPGA ist in der Hardwarebeschreibungssprache Verilog geschrieben. Nach einem Startsignal (steigende Flanke von „Start Ionenzähler“ in Abb. 5.2) zählt dieses die ankommenden Spannungspulse zeitaufgelöst. Mit einem Endsignal (fallende Flanke) werden die aufgenommenen Daten an den Messrechner gesendet. Diese können in der Python-Steuerungssoftware *HeTag* (s. Kapitel 5.13.1) sowohl für jeden Messzyklus zeitaufgelöst als auch integriert über viele Zyklen hinweg betrachtet werden. Die Aufnahmedauer kann eingestellt werden. Die Mindestdauer eines *bin* beträgt etwa 28,8 ns, vorgegeben vom Taktsignal des FPGA, und lässt sich in Schritten von ganzen Vielfachen variieren. Standardmäßig werden 1000 *bins* mit je 2500\*28,8 ns aufgenommen. Dies entspricht einer Aufnahmedauer von 72 ms. In dieser Zeit kommen alle ausgeworfenen Ionen auf dem Detektor an.

Des Weiteren ist an den ersten Verstärker auch die analoge Detektorelektronik des TSQ7000 angeschlossen. So ist eine parallele Aufnahme mit dem Ionenzähler und dem

analogen Detektor möglich.

## 5.9. Piezoelektrisches Ventil

Ein piezoelektrisches Ventil (auch Piezoventil) ist ein auf Piezoelementen basierendes Ventil, das sich durch seine kurzen Öffnungszeiten von bis zu einigen  $10\text{ }\mu\text{s}$  auszeichnet. Ein Design eines solchen Ventils wurde von *Dieter Gerlich* vorgeschlagen.<sup>[68]</sup> In Abbildung 5.16 ist der schematische Aufbau zusammen mit dem Foto eines verwendeten Piezoventsils gezeigt.

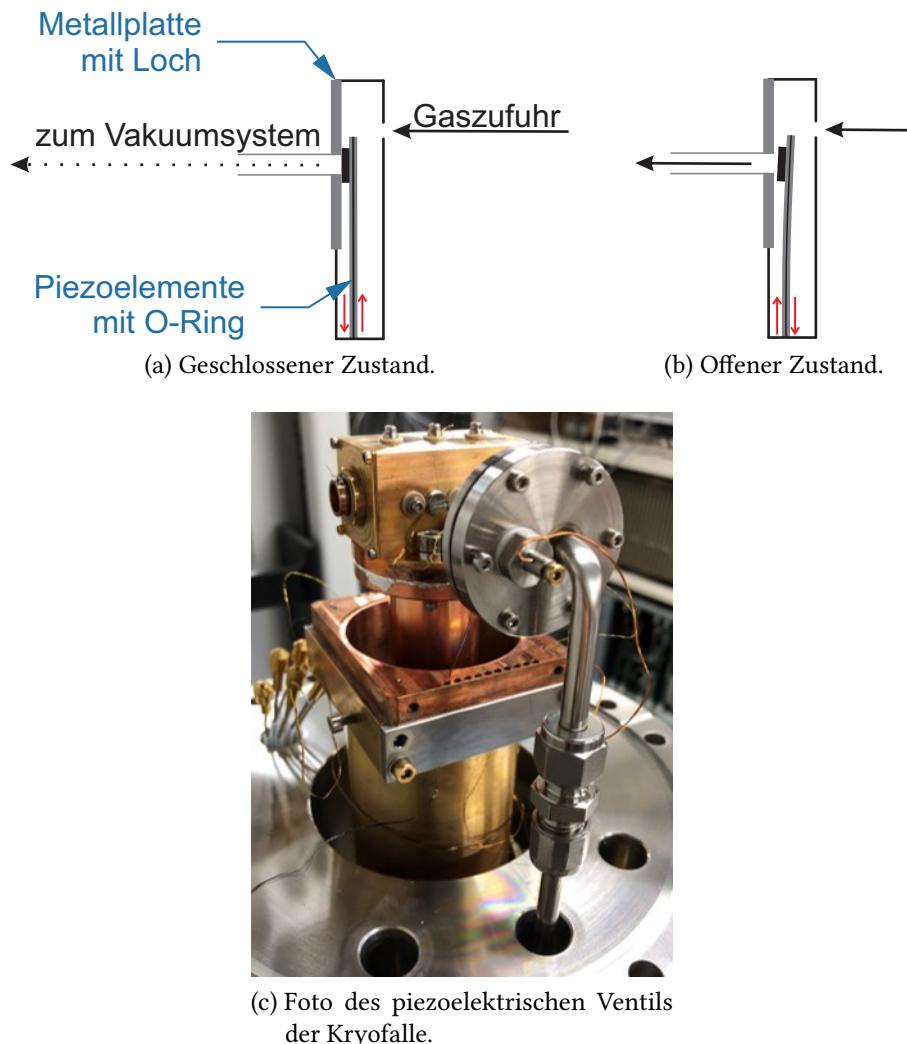


Abbildung 5.16.: Aufbau eines piezoelektrischen Ventils. Die roten Pfeile zeigen die Ausdehnungsrichtungen der beiden Piezoelemente an. Die sechs im Foto erkennbaren Schrauben dienen der Justage.

Während in der Vorfalle lediglich ein stabiler Druck nötig ist, so werden in der Kryofalle kurze und intensive Heliumpulse benötigt. Wie bereits in Kapitel 2.1.3 beschrieben, werden

besonders hohe Heliumdichten zum *Tagging* der Ionen benötigt. Eine dauerhaft hohe Gaslast würde jedoch die Falle zu sehr erwärmen. Daher sind kurze Gaspulse, wie sie mit einem piezoelektrischen Ventil erzeugt werden können, nötig. Des Weiteren ist es sinnvoll möglichst wenig Gas zu verwenden, damit dieses schnell abgepumpt und eine weitere Heliumadsorption nach der erfolgten strahlungsinduzierten Desorption ausgeschlossen werden kann. Der grobe Aufbau eines piezoelektrischen Ventils wird im Folgenden erklärt. Die Verwendung zweier gegenläufiger Piezoschichten führt dazu, dass sich diese Einheit (engl. *bimorph*) beim Anlegen einer Spannung biegt. Auf eines dieser Piezoelement ist ein O-Ring geklebt. Der O-Ring wird über ein Loch in einer Metallplatte platziert. Hinter der Piezoeinheit befindet sich die Gaszuleitung. Damit Gas durch das Ventil gelangt, muss es durch das Loch strömen. Wird nun eine entsprechende Offset-Spannung („Piezo 4P bias“ ca.  $-30\text{ V}$ ) angelegt, so drückt die Dichtung gegen die Metallplatte und es kann kein Gas hindurchgeleitet werden. Indem zusätzlich eine positive Spannung an die Piezoelemente angelegt wird („Piezo 4P H“ ca.  $165\text{ V}$ ), wird die Piezoeinheit in die umgekehrte Richtung gebogen, sodass das Loch nicht mehr abgedichtet ist und das Gas durch das Ventil strömen kann. Genauere Informationen zur Funktionsweise, Bauweise und Inbetriebnahme sind Dieter Gerlichs Dokumentation<sup>[68]</sup> zu entnehmen. Dort wird ebenfalls der Einfluss der Vorspannung („Piezo 4P bias“ bzw. „Piezo 6P bias“), sowie die Justage mittels der drei Befestigungs- und der drei Konterschrauben erklärt.

Die verwendeten Piezoventile sind ebenso wie ihre Spannungsversorgung im Eigenbau entstanden. Es können Spannungen von bis zu  $300\text{ V}$  angelegt werden. Um sicherzustellen, dass die Piezoelemente unter der Spannung nicht brechen, sollten jedoch nicht mehr als  $200\text{ V}$  verwendet werden.

In der He-TAG-Apparatur wird für die Hexapolvorfalle Stickstoff 6.0 als Puffergas verwendet. Dieses wird mit  $20\text{ Hz}$  und einer Öffnungsduer von  $25\text{ ms}$  durch das Ventil eingelassen. Der Vordruck beträgt  $2\text{ mbar}$ . Für eine bestmögliche Speicherung sollte ein Druck von  $2 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$  bis  $6 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$  am Drucksensor der Quadrupolkammer herrschen. Da der Druck bei gleicher Spannung „Piezo 6P H“ im Laufe eines Messtages schwankt und das Ionensignal beeinflusst, wurde die Spannungsversorgung um eine PID-Steuerung (engl. *proportional-integral-derivative controller*) erweitert. Dieses reguliert über den am Drucksensor gemessenen Druck die angelegte Spannung. Hierdurch kann ein stabiler Druck über den gesamten Messtag gehalten werden.

Die verwendeten Pulsssequenzen und Spannungen hängen von der Messmethode und dem Analyten ab und sind empirisch bestimmt. Beispielsweise werden pro Messzyklus neun Heliumpulse mit einer Dauer von  $244\text{ }\mu\text{s}$  und einem Abstand von  $188\text{ }\mu\text{s}$  verwendet. Diese Pulse starten mit dem Auswurf der Ionen aus der Vorfalle. Sollte die Vorfalle nicht zur Akkumulation verwendet werden, müssen mehr Heliumpulse eingesetzt werden, um ein effizientes *Tagging* auch für die später an kommenden Ionen zu ermöglichen. Durch das Einpulsen des Helium 6.0 oszilliert der gemessene Druck in der die Falle umgebenden Kammer mit  $1\text{ Hz}$  im Bereich von  $10^{-7}\text{ mbar}$  bis  $10^{-5}\text{ mbar}$ . Der Vordruck des Heliums beträgt  $2\text{ bar}$ .

## 5.10. Elektronik

In den nachfolgenden Kapiteln wird die verwendete Elektronik skizziert, um einen Überblick über die Umsetzung an der He-TAG zu geben. Neben einigen Teilen, die von einem TSQ7000 Massenspektrometer übernommen wurden, wurde eine große Anzahl an eigens gebauten Geräten verwendet. Abbildung 5.17 gibt einen groben Überblick.

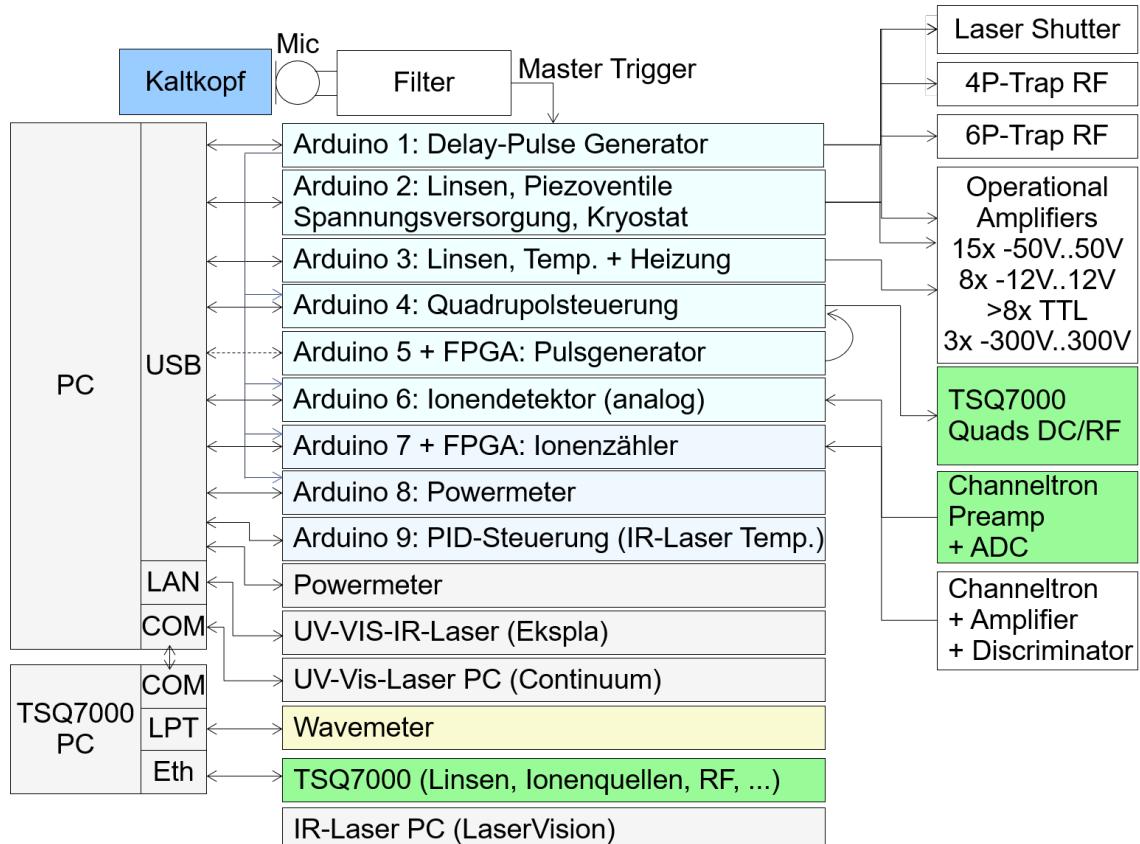


Abbildung 5.17.: Überblick über die verwendete Elektronik.

### 5.10.1. TSQ7000 Massenspektrometer

Zur Reduktion der Baukosten wurden Teile eines TSQ7000 (Finnigan MAT) Massenspektrometers verwendet. TSQ steht für *Triple Stage Quadrupole*. Die drei Multipole werden in der TSQ-Nomenklatur als Q1, Q2 und Q3 bezeichnet. Vom TSQ wurden für die He-TAG-Apparatur die Spannungsversorgung, die Steuerung, sowie die Multipole Q1 und Q3 selbst verwendet. Insbesondere durch die Nutzung der massenselektiven Quadrupole konnten erhebliche Baukosten gespart werden. Da der Multipol Q2 für die neue Anwendung unbrauchbar war, wurde stattdessen eine Oktopolionenführung gebaut, die mit der TSQ-Spannungsversorgung gespeist wird. Damit das Masse-zu-Ladung-Verhältnis des Q3 direkt in der Python-Steuerungssoftware eingestellt werden kann, wurden die originalen

Steuerungssignale unterbrochen und eigene Werte an den entsprechenden 16-Bit-DAC des TSQ7000 gesendet. Zusätzlich wurde die Steuerungsplatine von Q3 so modifiziert, dass höhere Massenauflösungen (d. h. steilere Arbeitsgeraden in Abb. 5.8b) im *High-Mass Mode* durch Umschalten zwischen zwei Widerständen möglich sind. Dies wurde insbesondere deshalb relevant, weil die Kabel zwischen den Spannungsversorgungen und den Multipolen verlängert werden mussten. Dies machte eine Modifikation der Spulen der RF-Spannungsversorgung nötig, um wieder einen resonanten Schwingkreis zu erhalten. Diese baulichen Änderungen führen jedoch dazu, dass der Einstellbereich des TSQ für die Massenkalibrierung (und im *High-Mass Mode* auch für die Auflösung) nicht mehr ausreicht. Folglich werden externe Massenkalibrierungskurven für Q1 und Q3 sowohl im *Low-Mass* als auch im *High-Mass Mode* verwendet.

Neben den Multipolen werden auch die Ionenquellen des TSQ verwendet. Hierbei handelt es sich um die ESI- und um die EI-Quelle (s. Kapitel 5.4.1 und 5.4.2). Sie benutzen die originalen Spannungsversorgungen. Alle Ionenlinsen, die nicht direkt zu einer der Quellen gehören, wurden selbstgebaut. Die Linsen L1-1, L1-2, L1-3, L2-1, L2-2 und L2-3 verwenden die Spannungsversorgungen des TSQ.

Des Weiteren wird die Detektionselektronik des TSQ für die analoge Detektion der Ionen verwendet. Diese ist nützlich, um Massenspektren mit dem ersten Quadrupolmassenfilter (Q1) aufzunehmen.

### 5.10.2. Delayed Pulse Magnifier

Ein Großteil der Steuerung basiert auf drei Arduino Due Mikrokontrollern, die im sogenannten *Delayed Pulse Magnifier* (DPM) und seiner Erweiterung (*Extension*) verbaut sind. Beide werden im Folgenden als DPM bezeichnet.

Hierbei handelt es sich um selbstgebaute Geräte zur Steuerung des Experiments. Sie kontrollieren sowohl den zeitlichen Ablauf als auch gepulste und ungepulste Spannungen, die Temperatur und die Drücke. Angesteuert wird der DPM durch die Python-Steuerungssoftware (s. Kapitel 5.13.1). Hierzu werden vom Steuerungscomputer Befehle über die serielle Schnittstelle des Mikrocontrollers geschickt.

Der Kryostat arbeitet mit etwa 1 Hz. Daher oszilliert die Temperatur in der Quadrupolkryofalle mit dieser Frequenz. Um stets bei der gleichen Temperatur messen zu können, muss der Messzyklus auf den Rhythmus des Kryostaten abgestimmt werden. Der Kryostat lässt sich jedoch nicht extern triggern. Daher wird er als Trigger für die gesamte Pulsfolge verwendet. Dies ist mit einem Piezomikrofon am Kaltkopf realisiert. Im DPM sind entsprechende Filter vorhanden, um aus dem eingehenden Signal des Mikrofons den Ton des Kaltkopfes bei der Expansion des Heliums zu isolieren und als Haupttrigger und damit Referenzzeit ( $t = 0$ ) für den Start eines Messzyklus zu verwenden.

Während ein Großteil der eingestellten Spannungen stetig anliegen, werden andere zwischen zwei Werten gepulst. Zu diesen zählen etwa die Linsenspannungen hinter den Ionenfallen oder die Offset-Spannungen der Fallen. Außerdem werden TTL-Signale ausgegeben, um beispielsweise den Shutter zu steuern, die Laser zu triggern oder den Ionenzähler zu starten. Die Kontrolle der piezoelektrischen Ventile erfolgt ebenfalls durch den DPM und beinhaltet für das Ventil der Vorfalle eine PID-Steuerung. Des Weiteren

wird die Temperatur der Kryofalle mit einer Diode gemessen und es kann nach Bedarf mit einer Widerstandsheizung (max. 10 V, max. 1 A, ca.  $6\Omega$ ) geheizt werden. Neben der Spannungsversorgung wird die tatsächlich anliegende Spannung und der Strom gemessen, um so die Heizleistung zu berechnen.

Des Weiteren kann der Kompressor des Kryostaten über den DPM ein- und ausgeschaltet werden. Hierdurch ist es möglich, den Kryostaten an einem voreingestellten Datum und zu einer vorgegebenen Uhrzeit automatisch zu aktivieren. Auf diese Weise kann vor jedem Messtag der etwa drei Stunden dauernde Abkühlvorgang der Kryofalle automatisch gestartet werden.

Letztlich ist es auch möglich, mittels analoger Spannungsmessung die mit einem Powermeter gemessene Leistung eines Lasers aufzuzeichnen. Diese Funktion wird in der neuesten Funktionsweise der Leistungsmessung mit dem Powermeter Maestro von Gentec-EO jedoch nicht mehr benötigt.

### 5.11. Restgasanalsator

Um die Suche nach Leckstellen im Vakuumsystem zu erleichtern, ist ein Restgasanalysator (QMA-200 von Pfeiffer Vacuum) an die Oktopolkammer montiert. Dieser kann mit dem TSQ-Steuerungscomputer verbunden werden. Ein Leck kann gefunden werden, indem potenzielle Leckstellen von außen mit Helium begast werden. Ein Anstieg der Heliumkonzentration im Inneren der Anlage würde auf ein Leck an der untersuchten Stelle hinweisen.

### 5.12. Lasersysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Lasersysteme eingesetzt. Laser steht für *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung). Sie erzeugen eine monochromatische, kohärente Strahlung mit hoher Intensität. Daher werden sie zur Dissoziation der getaggten Ionen verwendet. Zur Aufnahme von Absorptionsspektren wird jedoch eine Vielzahl an Wellenlängen benötigt. Diese werden mit einem sogenannten optisch parametrischen Oszillatoren (OPO) aus dem Laserlicht erzeugt.

#### 5.12.1. Funktionsweise eines Lasersystems

##### 5.12.1.1. Pumplaser

Im Folgenden wird die Funktionsweise eines gepulsten Nd:YAG Lasers skizziert. Der schematische Aufbau dieses Festkörperlasers ist in Abbildung 5.18a dargestellt. Er erzeugt hauptsächlich Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm.

Die Resonatorkammer wird aus zwei Spiegeln gebildet, zwischen denen das optisch aktive Medium des Lasers, bestehend aus Neodym-dotiertem Yttrium-Aluminium-Granat

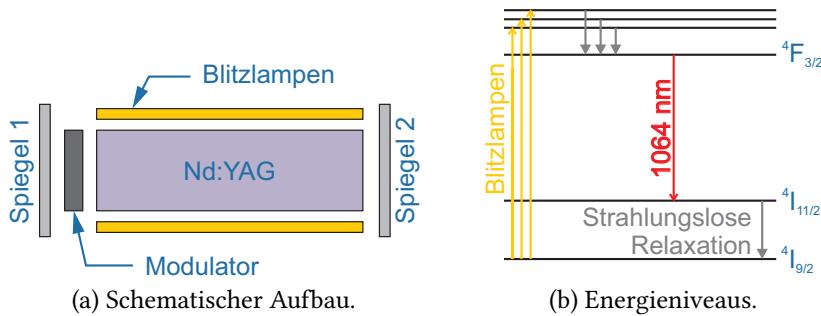


Abbildung 5.18.: a) Schematischer Aufbau und b) vereinfachte Darstellung der Energieniveaus eines Nd:YAG-Lasers. Für eine genauere Darstellung der Energieniveaus sei auf [69] verwiesen.

(Nd:YAG), positioniert ist. Der Granat dient als Wirtsmedium, während die  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen optisch aktiv sind.<sup>[69]</sup> Einer der Spiegel ist für die zu erzeugende Strahlung (1064 nm) teildurchlässig, vom anderen Spiegel wird sie effizient reflektiert. Ebenfalls zwischen den Spiegeln befindet sich ein Modulator, der für die Güteschaltung (engl. *Q-Switch*) verwendet wird. Seitlich versetzt zum aktiven Medium sind Blitzlampen verbaut.

Die Blitzlampen erzeugen Licht, das vom optisch aktiven Medium absorbiert wird. Dies ist in Abbildung 5.18b mit den gelben Pfeilen dargestellt. Durch strahlungslose Relaxation wird das  $^4F_{3/2}$  Energieniveau aus den darüberliegenden Zuständen besetzt. Aus diesem kann beim Übergang in das  $^4I_{11/2}$  Niveau mit einer Wellenlänge von 1064 nm emittiert werden. Letztlich erfolgt erneut strahlungslose Relaxation in den Grundzustand ( $^4I_{9/2}$ ). Da die strahlungslose Relaxation schneller erfolgt als die Emission, wird das  $^4F_{3/2}$  Energieniveau stärker besetzt als die darunterliegenden Niveaus. Dies nennt man Besetzungsinvolution. Die stimulierte Emission trägt maßgeblich zur Emission und damit zur Depopulation dieses Niveaus bei. Um eine noch höhere Besetzungsinvolution zu erreichen, befindet sich in der Resonatorkammer ein Modulator. Dieser ist Teil der Güteschaltung. In der aktiven Schaltung absorbiert er das Licht mit 1064 nm, welches emittiert wird. Daher erfolgt weniger stimulierte Emission und die Besetzungsinvolution kann weiter zunehmen. Wenn diese maximal ist, wird der Modulator umgeschaltet, sodass er nicht mehr absorbiert. Durch die durch spontane Emission entstehende Strahlung kommt es zur stimulierten Emission. Das emittierte Licht wird zwischen den beiden Spiegeln reflektiert und kann so zu immer mehr stimulierten  $^4F_{3/2}$  zu  $^4I_{9/2}$  Übergängen führen. Dabei wird das  $^4F_{3/2}$  Energieniveau sehr schnell geleert, was als kurze, intensive und monochromatische Lichtpulse sichtbar wird.

Für die nachfolgenden Prozesse im optisch parametrischen Oszillator wird Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm benötigt. Um dieses zu generieren, wird aus Licht mit einer Wellenlänge von 1064 nm mittels nicht-linearer Prozesse in einem SHG (engl. *second harmonic generator*) zunächst Licht mit einer Wellenlänge 532 nm und in dem darauf folgenden THG (engl. *third harmonic generator*) Licht mit einer Wellenlänge von 355 nm erzeugt. Für weiterführende Literatur sei auf [69–71] verwiesen.

### 5.12.1.2. Optisch parametrischer Oszillator

Nd:YAG Laser liefern zwar monochromatische Strahlung, aber zur Aufnahme von Spektren muss bei vielen Wellenlängen gemessen werden. Mit einem sogenannten optisch parametrischen Oszillator können die Wellenlängen durchgestimmt werden.

Der Pumpstrahl (355 nm) durchläuft dazu in einer Resonatorkammer einen oder mehrere nicht-linearen Kristalle. Diese sind zumeist aus  $\beta$ -Bariumborat (BBO). Bei einer Drei-Photonen-Interaktion werden aus einem Photon des Pumpstrahls zwei jeweils energieärmere Photonen. Gewöhnlich haben diese nicht dieselbe Energie. Das mit höherer Energie wird als *Signal*, das mit niedriger Energie als *Idler* bezeichnet. Da neben dem Drehimpulsvektor auch die Energie erhalten bleiben muss, ergibt sich für die Frequenzen von Pumpstrahl ( $w_p$ ), *Signal* ( $w_s$ ) und *Idler* ( $w_i$ )

$$w_p = w_s + w_i . \quad (5.12)$$

Dies bedeutet, dass die Summe der Frequenzen von *Signal* und *Idler* stets die Frequenz des Pumpstrahls ergibt. Über den Winkel zwischen Ausbreitungsrichtung und Kristallachse kann die Wellenlänge von *Signal* und *Idler* unter Einhaltung der Gleichung 5.12 variiert werden. Der tatsächliche Aufbau der Resonatorkammer unterscheidet sich zwischen verschiedenen Modellen, die zu Grunde liegende Methode ist aber stets die gleiche. Die Umsetzung ist den entsprechenden Handbüchern<sup>[72-74]</sup> der verwendeten OPOs zu entnehmen.

Zur Verwendung von UV-Licht muss dieses in einem weiteren Prozess erzeugt werden. Dies kann mit einem SHG aus dem Signal des OPOs oder durch die Summenfrequenzezeugung (engl. *sum frequency generation*, SFG) aus dem Signal und der Fundamentalen (1064 nm) des Nd:YAG-Lasers erfolgen.<sup>[73]</sup>

### 5.12.2. Continuum Panther EX OPO

Der Panther EX von Continuum (Santa Clara, CA, USA) wird mit einem Nd:YAG-Laser (Powerlite DLS, PLDLS8000/20), ebenfalls von Continuum, gepumpt. Dieser läuft mit 20 Hz, hat eine Pulsdauer von circa 7 ns und eine Linienbreite von etwa  $5 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[72]</sup> Er kann prinzipiell sowohl UV- als auch sichtbares und IR-Licht erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich der *Signal*-Strahl im Bereich von 412 nm bis 650 nm verwendet. Insbesondere an den Grenzen dieses Bereichs fällt die Leistung stark ab. Neben der geringen Leistung an den Grenzen des Generationsbereichs stellt auch die vertikale Wanderung des Strahls mit der Wellenlänge bei diesem OPO ein experimentelles Problem dar. Diese Bewegung macht die Überlappung zwischen Laserstrahl und Ionenwolke wellenlängenabhängig. Daher muss diese Bewegung durch einen zusätzlichen motorisierten Spiegel kompensiert werden. Ein weiterer Nachteil dieses OPOs sind die verschiedenen Positionen für die Ausgänge des UV-Lichts, des *Signal*- und des *Idler*-Strahls. Daraus resultiert ein großer Arbeitsaufwand zum Wechsel zwischen Wellenlängenbereichen. Typische Scangeschwindigkeiten liegen im Bereich von  $0,01 \text{ nm s}^{-1}$  bis  $0,05 \text{ nm s}^{-1}$ .

### 5.12.3. Ekspla NT342B

Bei dem verwendeten NT342B-20-SH/SF-WW von Ekspla (Vilnius, Litauen) handelt es sich um eine Kombination aus Pumplaser (Nd:YAG) und OPO. Er kann Licht von 210 nm bis 2600 nm erzeugen und arbeitet mit 20 Hz. Die Pulsbreite beträgt 3 ns bis 5 ns und die Liniubreite ist mit  $<10 \text{ cm}^{-1}$  spezifiziert.<sup>[73]</sup> Das *Signal* des OPOs deckt 410 nm bis 710 nm ab, während der *Idler* von 710 nm bis 2600 nm geht. Im UV-Bereich werden 210 nm bis 300 nm mittels SH und 300 nm bis 410 nm mittels SFG erzeugt. Typische Schrittweiten der Wellenlängen zur Aufnahme der Spektren liegen im Bereich von 0,01 nm bis 0,1 nm. Üblicherweise werden pro Wellenlänge ein bis fünf Messwerte von  $N_i$  und  $N_0$  aufgenommen.

Im Vergleich zum Panther EX bietet dieser OPO an den Grenzen der Generierungsbereiche eine höhere Leistung, die Puls-zu-Puls-Stabilität ist höher, der Strahlversatz mit der Wellenlänge beim Scannen ist minimal und auch beim Wechsel zwischen Generierungsmethoden bleibt der Strahlengang außerhalb des OPOs grob gleich.

An einem benachbarten Experiment existiert ein weiterer Laser (NT342B-20-SH/SF-H/2H) der Firma Ekspla. Dieser kann ebenfalls verwendet werden. Er ist jedoch weiter von der Kryofalle entfernt, was aufgrund des divergenten Strahls und geringer Leistung zu einem ungleichmäßigeren Strahlprofil führt.

### 5.12.4. LaserVision IR OPO/OPA

Bei dem IR OPO/OPA (Model: custom; S/N: 8352) von LaserVision (Bellevue, WA, USA) handelt es sich um eine Kombination aus OPO und einem optisch parametrischen Verstärker (engl. *optical parametric amplifier*, OPA). Dieser wird mit einem Nd:YAG-Laser als Pumplaser (Precision II 8020, Continuum, Santa Clara, CA, USA) mit *Seeder* betrieben. Er arbeitet mit 20 Hz und kann nominell Wellenlängen von 710 nm bis 16  $\mu\text{m}$  erzeugen. Dabei wird unterschieden zwischen *Near IR Signal* (710 nm bis 880 nm), *Intermediate IR Idler* (1,35  $\mu\text{m}$  bis 2,22  $\mu\text{m}$ ), *Mid IR Idler* (2,22  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$ ) und *Far IR* (4,7  $\mu\text{m}$  bis 16  $\mu\text{m}$ ).<sup>[74]</sup>

Das Licht des Pumplasers mit einer Wellenlänge von 1064 nm wird zunächst in seiner Frequenz verdoppelt (532 nm) und dann in einen OPO geleitet, der daraus *Signal* und *Idler* erzeugt. Der *Idler* wird zusammen mit dem 1064 nm Pumpstrahl mittels *difference frequency generation* zur Generierung des „mittleren IR“ im OPA verwendet. Durch einen optionalen AgGaSe<sub>2</sub>-Kristall kann das „ferne IR“ mittels einer weiteren *difference frequency generation* aus dem *Idler* und dem „mittleren IR“ erzeugt werden. Um die Wellenlänge des erzeugten Lichts zu bestimmen, wurde ein Lichtleiter so positioniert, dass die Wellenlänge des heraus reflektierten *Signals* mit einem *Wavemeter* (s. Kapitel 5.12.5) gemessen werden kann. Daraus lassen sich alle anderen Ausgangswellenlängen berechnen.

### 5.12.5. Wavemeter

Zur Bestimmung der genauen Wellenlänge des Laserlichts kann ein *Wavemeter* (auch  $\lambda$ -Meter) eingesetzt werden. Bei dem hier verwendeten handelt es sich um ein LRL-005 (Gesellschaft für angewandte technische und optische Systeme mbH, Pfungstadt, Deutsch-

land). Licht des Lasers wird in einen Lichtleiter gespeist, der an das Wavemeter angeschlossen ist. Die Messmethode basiert auf der Intensitätsanalyse im Beugungsmuster nach der Beugung an einem Gitter.<sup>[75]</sup> Es kann die Wellenlänge im Bereich von 240 nm bis 1100 nm bestimmen. Aufgrund der nötigen Hard- und Software ist dieses direkt mit dem TSQ-Steuerungscomputer verbunden und überträgt die gemessene Wellenlänge mittels COM-Port (RS-232) an den He-TAG-Steuerungscomputer.

### 5.12.6. Neutraldichtefilter und Attenuator

Wird ein Spektrum mit zu viel Laserleistung aufgenommen, so werden Absorptionen mit geringem Absorptionsquerschnitt überproportional intensiv dargestellt. Dies nennt man Sättigung. Wenn eine zu geringe Leistung verwendet wird, so verschwinden die Absorptionen im Rauschen des Experiments. Daher muss, abhängig vom Absorptionsquerschnitt, für jede Ionensorte die Laserleistung entsprechend eingestellt werden. Da die Laser für die meisten Experimente zu viel Leistung liefern, ist dies über eine Abschwächung des Lichts möglich. Dazu stehen an der He-TAG verschiedene Optionen zur Auswahl.

Zum einen können sogenannte Neutraldichtefilter (ND-Filter, auch: Graufilter) verwendet werden. Sie ermöglichen in einem weiten spektralen Bereich eine relativ konstante Abschwächung des Lichts. Hierzu können neben diskreten Filtern auch variable genutzt werden. Bei einem variablen ND-Filter ist die Menge an absorbierendem Material nicht konstant, sondern ändert sich mit der Position. Dadurch ist es möglich, die Abschwächung stufenlos umzustellen. An der He-TAG ist dies sowohl manuell als auch elektrisch durch Translation des Filters möglich. Ein Nachteil eines variablen ND-Filters ist die leicht unterschiedliche Abschwächung des Laserstrahls links und rechts vom Maximum. Es sei darauf hingewiesen, dass Filter, in denen das absorbierende Material im Glas verarbeitet und nicht nur auf eine Oberfläche aufgetragen ist, höhere Zerstörschwellen aufweisen und daher besser geeignet sind.

Eine andere Möglichkeit der Abschwächung ist durch einen Abschwächer (Motorized Variable Achromatic Attenuator 10MVAA) der Firma Standa gegeben. Dieser kann wie auch der variable ND-Filter im *Spectrum* Tab (s. Kapitel 5.13.1.2) der He-TAG-Steuerungssoftware bedient werden.

### 5.12.7. Shutter

Ein Shutter dient dazu, das Laserlicht nur in einem gewünschten Zeitfenster durchzulassen. Damit kann vermieden werden, dass die Ionen auch zu einer anderen Zeit belichtet werden. Bei dem hier verwendeten Shuttern handelt es sich um das Modell SH05 (Thorlabs) mit einer SC10 Shuttersteuerung (Thorlabs). Dabei wird mit einem elektromechanischen Aktuator eine Metallplatte in den Lichtweg geschoben, um diesen zu blockieren.

Der Delayed Pulse Generator gibt mit dem hohen Pegel des TTL-Signals vor, wann der Shutter offen sein soll. Beispielsweise kann der Shutter 700 ms offen und dann 1300 ms geschlossen sein, um jede zweite Sekunde eine Hintergrundmessung durchzuführen. Mit

einem Und-Gatter wird der Shutter jedoch nur geöffnet, wenn dies auch in der Python-Steuerungssoftware eingestellt wurde.

Für Zweifarbenexperimente kann ein zusätzlicher Shutter des gleichen Typs verwendet werden.

### 5.12.8. Powermeter

Zur Messung der Laserleistung werden sogenannte Powermeter verwendet. Diese können beispielsweise anhand der Temperatur des Sensors oder mit einer Photodiode die Leistung bestimmen. An der He-TAG-Apparatur steht für diese Aufgabe ein Gentec-EO MAESTRO Powermeter mit Thermopilemessköpfen (XLP12-3S-H2-D0, UP19K-15S-W5-D0) oder Photodiode zur Verfügung (PH100-SiUV-D0). Des Weiteren kann ein Thorlabs PM400 verwendet werden. Beide können direkt mit der Steuerungssoftware über USB kommunizieren. Es ist auch möglich, mit dem *Delayed Pulse Magnifier* (s. Kapitel 5.10.2) die Leistung an einem analogen Ausgang des PM400 oder anderen Powermeters zu messen.

Die Leistungsaufnahme während der eigentlichen Messung gestaltet sich als schwierig, da der Shutter sich ständig öffnet und schließt. Dies führt zu fehlerhaften Messungen. Deshalb wird die Leistung standardmäßig nach der eigentlichen Messung bei dauerhaft geöffnetem Shutter aufgezeichnet. Des Weiteren muss insbesondere bei Photodioden darauf geachtet werden, dass diese bei der Messung des gepulsten Lichts nicht gesättigt sind.

## 5.13. Steuerung

Zur Kontrolle des Experiments wird eine eigens dafür mit Python entwickelte Software *HeTag* (s. Kapitel 5.13.1) verwendet. Diese kommuniziert mit den verschiedenen verbauten Arduino Mikrocontrollern. Darüber hinaus werden die Spannungsversorgungen des TSQ7000 über seine originale Software *Xcalibur* gesteuert (s. Kapitel 5.13.2).

### 5.13.1. Python-Steuerungssoftware *HeTag*

Die Steuerungssoftware *HeTag* bietet eine grafische Oberfläche zur Kontrolle des Instruments (s. Abb. 5.19 und 5.20). Sie ist mit Python geschrieben und das GUI basiert auf Qt5. Es kombiniert die Kommunikation mit den verschiedenen Mikrocontrollern und anderen Messgeräten mit der Aufnahme und Visualisierung der Daten. So zeigt es auf einen Blick in einer allgemeinen Informationszeile die aktuelle Kryofallentemperatur, die Ionenanzahl, die Wellenzahl und weitere aktuelle Nachrichten. Es sei angemerkt, dass die Datenauswertung in einem separaten Programm erfolgt (s. Kapitel 5.14). In unterschiedlichen Tabs kann auf weiterführende Informationen und Einstellungen zugegriffen werden. Im Folgenden wird ein grober Überblick über die Funktionalitäten des Programms in den jeweiligen Tabs gegeben.

## 5. Aufbau und Umsetzung der He-TAG-Apparatur

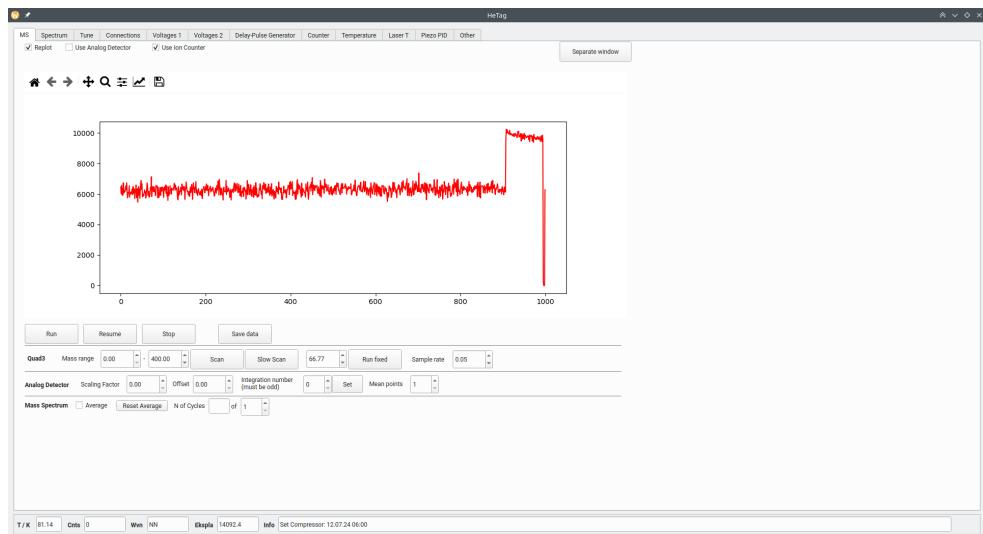


Abbildung 5.19.: Screenshots der Steuerungssoftware *HeTag* mit dem Tab „MS“ zur Steuerung des letzten Quadrupols.

### 5.13.1.1. MS

Dieser Tab fokussiert sich auf die Massenspektrometrie. Es können das Masse-zu-Ladung-Verhältnis des Quadrupols Q3 eingestellt und entsprechende Massenspektren aufgenommen und gespeichert werden. Die drei hauptsächlich zur Verfügung stehenden Messmethoden sind *Scan*, *Slow Scan* und *Run fixed*.

*Scan* ändert das  $m/z$  mit 10 kHz in einem vorgegebenen Bereich und mit eingestellter Schrittweite. Hierdurch lassen sich prinzipiell schnelle Massenspektren aufnehmen. Da im gepulsten Betrieb der He-TAG-Apparatur die Ionenpakete jedoch zu klein sind, kann dieser Modus nur bei kontinuierlichem Betrieb verwendet werden. Der Beginn des Massenscans ist mit der Datenaufnahme nicht zeitlich synchronisiert. Daher bietet es sich an, in einem kontinuierlichen Betriebsmodus den Scan in der Xcalibur-Software mit Q1 durchzuführen.

*Slow Scan* ist der üblicherweise verwendete Modus zur Aufnahme von Massenspektren. Hierbei wird das  $m/z$ -Verhältnis des Q3 zwischen jedem Messzyklus der He-TAG um einen eingestellten Schritt verändert. So kann mit jedem Auswurf der Ionen aus der Kryofalle die Anzahl an Ionen eines bestimmten  $m/z$  aufgenommen werden. Über viele Auswürfe hinweg ergibt sich somit das Massenspektrum. Im Rahmen dieser Methode ist es möglich, Massenspektren der getagten Ionen zu messen.

*Run fixed* setzt den Quadrupol auf ein festes Masse-zu-Ladung-Verhältnis, das nicht weiter variiert wird. Dieser Modus ist Standard für das Aufzeichnen von optischen Spektren, indem das  $m/z$  eines getagten Ions gewählt wird. In dem Graphen dieses MS-Tabs wird die zeitliche Entwicklung des Ionensignals dargestellt.

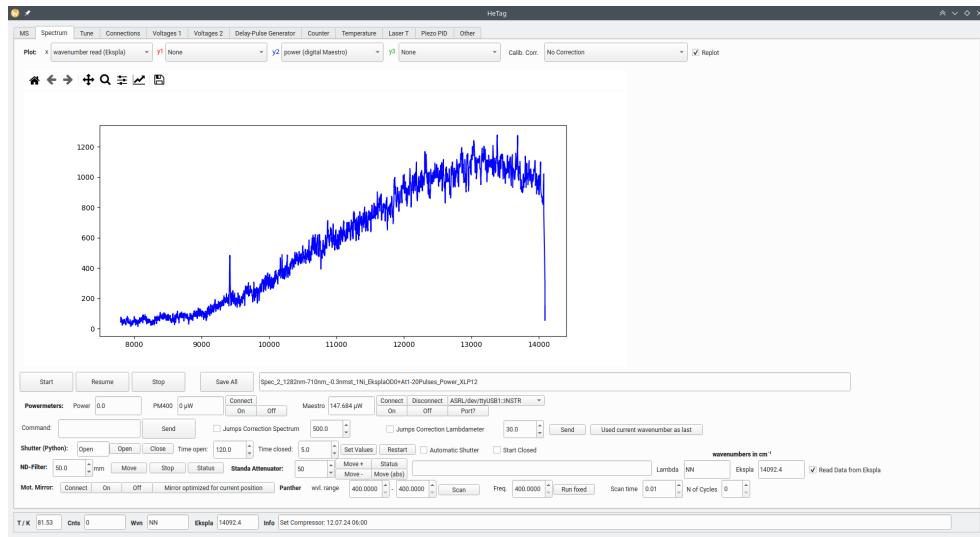


Abbildung 5.20.: Screenshots der Steuerungssoftware *HeTag* mit dem Tab „Spectrum“ zur Aufnahme von optischen Spektren.

### 5.13.1.2. Spectrum

Im *Spectrum*-Tab werden die aufgenommenen Daten dargestellt und können abgespeichert werden. Dies beinhaltet die Zeit, Wellenzahl, Anzahl an Ionen mit offenem ( $N_i$ ) bzw. geschlossenem ( $N_0$ ) Shutter (s. Kapitel 5.12.7), die Laserleistung und einige weitere Messwerte. Auch eine Vielzahl an Geräten kann hier gesteuert werden. Für die Leistungsmessung des Lasers kann zwischen dem Powermeter PM400, dem Powermeter Maestro (s. Kapitel 5.12.8) oder einer analogen Messung auf einem Kanal des *Delayed Pulse Magnifiers* (s. Kapitel 5.10.2) gewählt werden. Die Laserleistung kann mit dem variablen Neutraldichtefilter oder dem Abschwächer von Standa (s. Kapitel 5.12.6) angepasst werden. Ein motorisierter Spiegel kann ebenfalls gesteuert werden, um einen möglichen wellenlängenabhängigen Strahlversatz zu kompensieren. Außerdem ist es möglich Befehle an den Panther Ex OPO (s. Kapitel 5.12.2) zu senden. Sollte der Ekspla-Laser zusammen mit dem Wavemeter eingesetzt werden, so kann es vorkommen, dass beim Wellenlängenwechsel kurzzeitig falsche Wellenlängen gemessen werden. Um diese Artefakte aus den Messdaten zu isolieren, kann die in diesem Tab vorhandene *Jump Correction* eingesetzt werden.

### 5.13.1.3. Tune

In diesem Tab ist es möglich, Spannungen automatisiert zu optimieren, um ein möglichst hohes Ionensignal zu erreichen. Dazu kann zwischen einer linearen Veränderung der Spannung oder einem genetischen Algorithmus gewählt werden.

### 5.13.1.4. Connections

Hier können alle Arduino Mikrocontroller verbunden werden. In dem Fenster werden alle verbundenen Mikrocontroller ausgegeben. Das Verbinden muss lediglich beim Neustart der Steuerungssoftware oder des TSQ7000 erfolgen.

### 5.13.1.5. Voltages

Die Spannungen, die über den *Delayed Pulse Magnifier* (s. Kapitel 5.10.2) eingestellt werden, sind auf zwei Tabs aufgeteilt. Diese können nach Belieben verändert, gespeichert, geladen oder invertiert werden. Das Invertieren der Spannungen dient dem erleichterten Wechsel zwischen Kationen und Anionen. Dabei werden alle Spannungen, mit Ausnahme derer der Piezoventile, invertiert.

### 5.13.1.6. Delayed-Pulse Generator

In diesem Tab kann die Pulssequenz des Experiments eingestellt werden. Hier wird vorgegeben, wann sich die gepulsten Spannungen bzw. TTL-Pulse verändern sollen. Zusätzlich kann zwischen verschiedenen Triggertypen gewählt werden. Neben dem standardmäßigen Mikrofon (für Details s. Kapitel 5.10.2) kann auch ein externer Pulsgeber oder die Netzfrequenz verwendet werden. Für den Shutter lässt sich außerdem die Anzahl an Zyklen einstellen, in denen Hintergrundmessungen ( $N_0$ ) und Messungen mit Licht ( $N_i$ ) durchgeführt werden. Letztlich ist es möglich, mit der *Main Trigger Delay* Option die gesamte Messsequenz relativ zum Trigger zu verschieben. Dieser Zeitversatz ermöglicht es, die Speicherung auf die tiefste Temperatur in der Kryofalle abzustimmen.

### 5.13.1.7. Counter

Im *Counter*-Tab der Software können Befehle an den Arduino des Ionenzählers gesendet werden. Neben Start und Stopp ist es beispielsweise möglich, die Dauer des Messfensters zu variieren. Standardmäßig ist dieses 72 ms lang (s. Kapitel 5.8). Ebenfalls wird hier die Ankunftszeitverteilung der Ionen am Detektor visualisiert.

### 5.13.1.8. Temperature

Zur Steuerung der Temperatur in der Kryofalle kann der Kryostat in diesem Tab eingeschaltet werden. Außerdem ist es möglich, eine Uhrzeit zum Einschalten des Kryostaten einzustellen. Hierdurch kann die He-TAG-Apparatur bereits vor Ankunft des Nutzers am Gerät auf Betriebstemperatur abkühlen. Die in der Kryofalle verbaute Widerstandsheizung kann ebenfalls gesteuert werden. Dazu wird vom Anwender eine Spannung vorgegeben. Neben der Rückmessung der Spannung wird der Strom gemessen und daraus die Heizleistung und der Widerstand der Heizung berechnet und angezeigt.

### 5.13.1.9. LaserT

Dieser Abschnitt des Programms dient der Kontrolle der Kühlwassertemperatur des Continuum Precision II 8020 Lasers, der den LaserVision OPO/OPA pumpt (s. Kapitel 5.12.4). Mit einer PID-Steuerung wird das Ventil des sekundären Kühlkreislaufs gesteuert, um eine konstante Temperatur zu halten. Bei schwankenden Temperaturen würde der *Seeder* des Pumplasers nicht einwandfrei funktionieren.

### 5.13.1.10. Piezo PID

Zur Einstellung der PID-Steuerung des piezoelektrischen Ventils in der Hexapolvorfalle können die PID-Parameter verändert werden. Dies beinhaltet neben dem Proportional-, Integral- und Differenzialanteil auch die maximale Spannung, das Aktualisierungsintervall und den gewünschten Druck.

## 5.13.2. TSQ7000 Steuerungssoftware *Xcalibur*

Die Einstellungen des TSQ7000 werden mit der Software *Xcalibur* gesteuert. Dabei handelt es sich um *Xcalibur Core* Version 1.2 mit *XSQ* Version 1.1.

Der Großteil der Steuerung der Quadrupolmassenfilter und der Oktopolionenführung erfolgt in dieser Software. Es kann zwischen dem *Low-Mass* und *High-Mass* Modus der Quadrupole umgeschaltet, die Auflösung und die Offset-Spannung angepasst und die Masse von Q1 gesetzt werden. Zur Aufnahme von optischen Spektren wird am TSQ der sogenannte *daughter* Messmodus verwendet. In diesem arbeiten beide Quadrupole massenselektiv. Hierbei kann der erste Massenfilter (Q1) auf die Masse des Mutterions gesetzt werden, während der letzte Massenfilter (Q3) auf die Masse des getagten Ions eingestellt wird. Für den Oktopol kann die Offset-Spannung und die RF-Amplitude optimiert werden. Auch werden einige Linsenspannungen über das TSQ und damit Xcalibur gesteuert. Eine wichtige Funktion ist außerdem die Steuerung der Ionenquellen. Es können beispielsweise Temperatur, Kapillarspannungen oder Beschleunigungsspannungen angepasst werden.

### 5.13.3. Lasersteuerung

#### 5.13.3.1. Continuum Panther EX OPO

Zum Scannen mit dem Continuum Pather EX OPO Lasersystem (s. Kapitel 5.12.2) wird an dessen Steuerungscomputer der Wellenlängenbereich und die Scangeschwindigkeit ausgewählt. Die Schrittmotoren des OPO laufen dann kontinuierlich und verändern die Wellenlänge. Mit dem Wavemeter (s. Kapitel 5.12.5) wird währenddessen die Wellenlänge gemessen und an die He-TAG-Steuerungssoftware übertragen. Es ist auch möglich über den Tab *Spectrum* in dieser Software Befehle direkt an die Lasersteuerung zu schicken, wenn diese mittels serieller Schnittstelle verbunden ist.

### 5.13.3.2. Ekspla NT342B

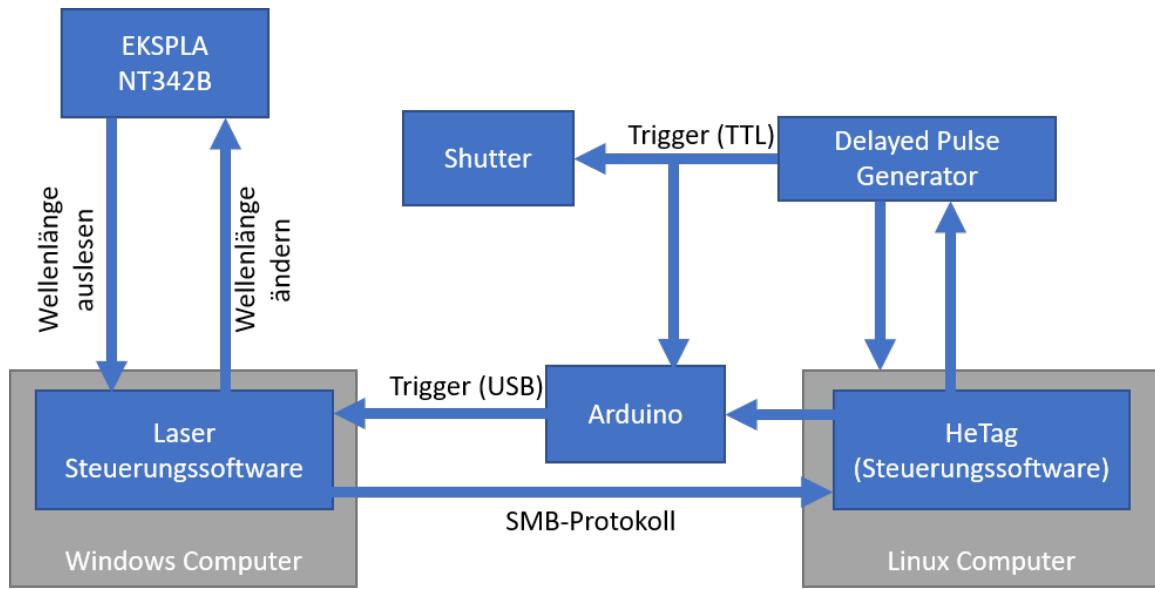


Abbildung 5.21.: \u00d6berblick \u00fcr die Kommunikation und Synchronisation zwischen dem Ekspla NT342B und der Steuerungssoftware.

Im Folgenden wird die Steuerung und Kommunikation mit dem Ekspla NT342B (s. Kapitel 5.12.3 f\u00fcr Details) skizziert. Ein \u00d6berblick wird in Abbildung 5.21 gegeben. Der Steuerungscomputer des NT342B ist mit dem CAN-Bus des Lasers \u00f6ber LAN verbunden. Auf diesem Wege k\u00f6nnen Befehle geschickt werden, um beispielsweise die Wellenl\u00e4nge einzustellen oder diese abzufragen.

Zum Beginn eines Scans des Lasers wird die Anfangswellenl\u00e4nge per Befehl eingestellt. Außerdem ist es entscheidend, zum richtigen Zeitpunkt die Wellenl\u00e4nge \u00e4ndern zu k\u00f6nnen. Dazu sollte der Befehl geschickt werden, sobald der Shutter geschlossen ist. Auf diese Weise ist beim n\u00e4chsten \u00d6ffnen des Shutters bereits die richtige Wellenl\u00e4nge eingestellt. Zu diesem Zweck wird der Trigger, der den Shutter steuert, von einem Arduino Mikrocontroller ausgelesen und mittels USB an die Laser Steuerungssoftware \u00f6bertragen. Diese ist in LabView geschrieben. Abh\u00e4ngig von den Einstellungen kann so beispielsweise bei jedem oder jedem zweiten Schlie\u00dfen des Shutters der Befehl zum Wellenl\u00e4ngenwechsel gesendet werden.

Die eingestellte Wellenl\u00e4nge wird anschlie\u00d3end abgefragt, um sicherzustellen, dass der Wechsel erfolgreich war. Diese Daten, das hei\u00dft die Soll- und Ist-Wellenl\u00e4nge, sowie der Zeitpunkt des Wellenl\u00e4ngenwechsels, werden dann via SMB-Protokoll an die Steuerungssoftware der He-TAG-Apparatur gesendet.

Es existiert ein zweiter Laser der Firma Ekspla (NT342B-20-SH/SF-H/2H) an einem benachbarten Experiment. Dieser kann ebenfalls verwendet werden. F\u00fcr diesen Zweck gibt es eine zweite LabView-Software zur Steuerung, die mittels serieller Schnittstelle (RS-232) kommuniziert.

### 5.13.3.3. LaserVision OPO/OPA

Für den LaserVision OPO/OPA (s. Kapitel 5.12.4) existiert ein weiterer Steuerungscomputer. An diesem können der Scanbereich und die Geschwindigkeit eingestellt werden. Der Scan muss manuell gestartet werden. Zur Vermeidung von Kalibrierungsfehlern und da keine Übertragung der Wellenlänge zwischen diesem Computer und der He-TAG-Steuerungssoftware möglich ist, wird die Wellenlänge des im OPO erzeugten sichtbaren Lichts kontinuierlich gemessen und an die Aufnahmesoftware übermittelt. Aus dieser können somit die je nach Generierungsmethode erzeugten Wellenlängen berechnet werden.

## 5.14. Auswertung

Zur Vereinfachung der Auswertung wurde die Analysesoftware *EMD (Eat My Data)* geschrieben. Sie bietet in einer grafischen Oberfläche diverse Möglichkeiten zur Auswertung der an der He-TAG aufgenommenen Messdaten. Eine Auswahl an Screenshots des Programms ist in den Abbildungen 5.22 und 5.23 gezeigt.

The screenshot shows the 'Load First File' tab of the EMD software. It displays two data files:

- Current File:** Y:\DATEN\HeTag\Data\20230606\_AcridineOrange\Spec\_1\_AcridineOrange\_1+3He\_LM\_Q1\_277.2\_Res0V\_Calib0V\_Q3\_66.91\_Res0VCalib9.9V\_494nm-499nm\_0.02rms\_13Pulses\_Heater\_0\_3-KC\_0D2.7.txt
- Load Second File:** Y:\DATEN\HeTag\Data\20230606\_AcridineOrange\Spec\_3\_494nm-499nm\_0.02rms\_20Pulses\_000.txt

Below the tabs, there are two tables representing the data from the files:

time_ms	time_real	enumber_meas	counts	power_analog	power_digital	wwer_digitalMaest	shutter	trap_temperature	heater_set_voltage	heater_voltage	heater_current	vnumber	correc	shutterPython	w^
689	10:14:02	23242.7	9363	0.0	0	NN	1	3.491	0.0709896549	0.057737779	-0.027018599	23242.7	1	93	
1689	10:14:03	23242.75	9389	0.0	0	NN	0	3.593	0.0709896549	0.057737779	-0.027018599	23242.75	1	nai	
2690	10:14:04	23243.0	9385	0.0	0	NN	1	3.384	0.0709896549	0.0603881542	-0.027018599	23243.0	1	93	
3690	10:14:05	23242.7	9157	0.0	0	NN	0	3.466	0.0709896549	0.0603881542	-0.027018599	23242.7	1	nai	
4690	10:14:06	23242.55000000...	9172	0.0	0	NN	1	3.56	0.0709896549	0.057737779	-0.027018599	23242.55000000...	1	91	
5690	10:14:07	23241.55000000...	9296	0.0	0	NN	0	3.375	0.0709896549	0.0603881542	-0.027018599	23241.55000000...	1	nai	
6690	10:14:08	23240.25	9399	0.0	0	NN	1	3.414	0.0709896549	0.0603881542	-0.027018599	23240.25	1	93	
7690	10:14:09	23239.25	9265	0.0	0	NN	0	3.51	0.0709896549	0.057737779	-0.027018599	23239.25	1	nai	
8690	10:14:10	23238.075	9044	0.0	0	NN	1	3.607	0.0709896549	0.0603881542	-0.027018599	23238.075	1	90	

time_ms	time_real	enumber_meas	counts	power_analog	power_digital	wwer_digitalMaest	shutter	trap_temperature	heater_set_voltage	heater_voltage	heater_current	vnumber	correc	shutterPython	w^
280	15:17:56	23240.225	0	0.0	0	3759.4	1	3.648	0.0709896549	0.057737779	-0.027018599	23240.225	1	23	
1280	15:17:57	23241.06	0	0.0	0	3945.12	0	3.741	0.0709896549	0.057737779	-0.027018599	23241.06	1	23	
2280	15:17:58	23241.17500000...	0	0.0	0	4048.49	1	3.776	0.0709896549	0.0603881542	-0.027018599	23241.17500000...	1	23	
3280	15:17:59	23240.975	0	0.0	0	4631.38	0	3.796	0.0709896549	0.057737779	-0.027018599	23240.975	1	23	
4280	15:18:00	23240.625	0	0.0	0	4291.77	1	3.708	0.0709896549	0.057737779	-0.027018599	23240.625	1	23	
5280	15:18:01	23241.125	0	0.0	0	3775.1	0	3.769	0.0709896549	0.057737779	-0.027018599	23241.125	1	23	
6280	15:18:02	23241.67500000...	0	0.0	0	4358.92	1	3.786	0.0709896549	0.0603881542	-0.027018599	23241.67500000...	1	23	
7280	15:18:03	23240.9	0	0.0	0	4479.46	0	3.637	0.0709896549	0.0603881542	-0.027018599	23240.9	1	23	
8280	15:18:04	23241.525	0	0.0	0	4739.72	1	3.728	0.0709896549	0.0603881542	-0.027018599	23241.525	1	23	

Abbildung 5.22.: Screenshots der Analysesoftware *EMD*: Tab zum Laden der Messdaten.

An dieser Stelle soll die häufigste Auswertungsmethode betrachtet werden. Hierbei handelt es sich um die Berechnung des relativen Absorptionsquerschnitts aus der Anzahl an getagten Ionen. Dies wird auch als Laserleistungskorrektur der Messdaten bezeichnet.

## 5. Aufbau und Umsetzung der He-TAG-Apparatur

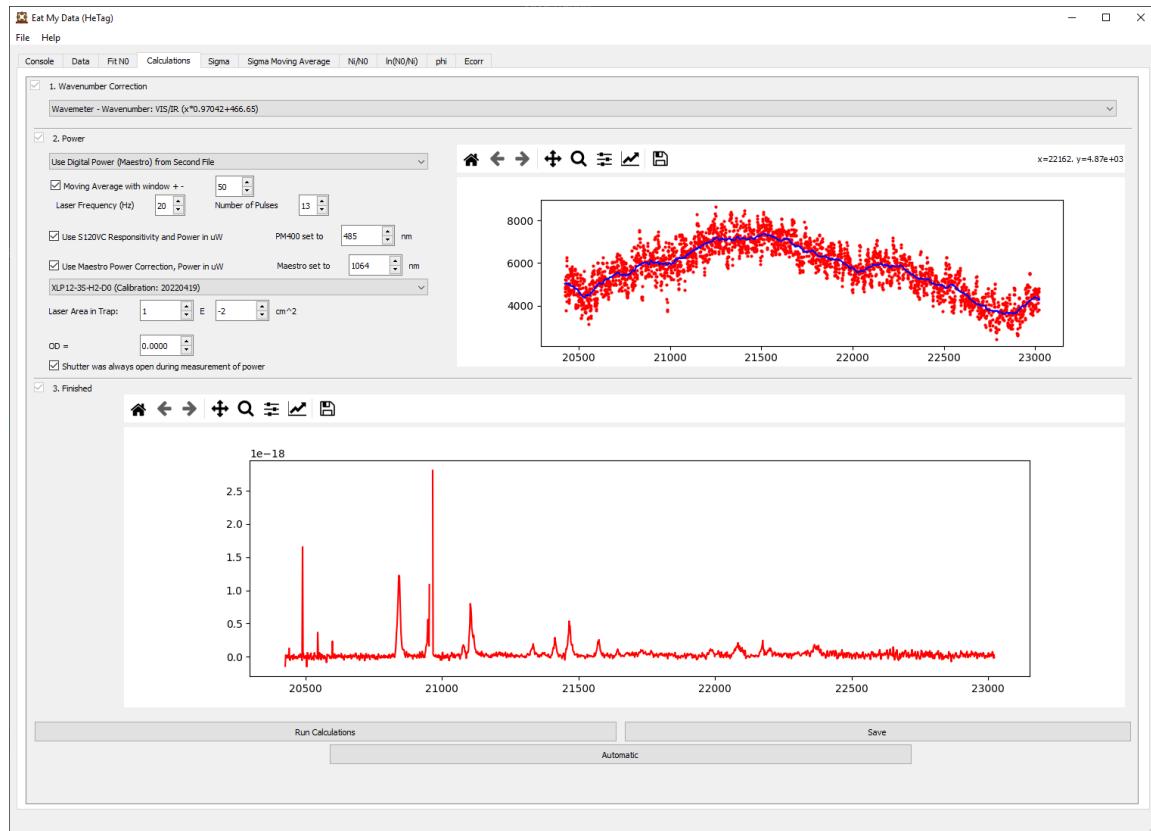


Abbildung 5.23.: Screenshots der Analysesoftware EMD: Tab der Rechnung.

Wenn in den entsprechenden Kapiteln nicht ausdrücklich angegeben, wird angenommen, dass es sich um einen Einphotonenprozess handelt, bei dem jede Absorption zum Verlust von Helium führt. Voraussetzung für diese automatisierte Auswertung ist, dass ein Spektrum und anschließend die Laserleistung in eine zweite Messdatei aufgenommen wurde. Die erste Messdatei enthält somit die Anzahl an getaggten Ionen. Zu jedem Wert gehört eine Zeit und eine Wellenzahl. Die zweite Messdatei enthält die mit einem Powermeter (s. Kapitel 5.12.8) gemessene Laserleistung bei einer spezifischen Wellenzahl.

Zunächst müssen die beiden Dateien geladen werden. Anschließend wird die Anzahl an getaggten Ionen anhand des Status des Shutters aufgeteilt.  $N_i$  sei die Anzahl an getaggten Ionen mit offenem Shutter und  $N_0$  die Anzahl an getaggten Ionen, wenn diese nicht bestrahlt werden. Die Hintergrundmessung, d. h.  $N_0$ , kann direkt nach jeder Messung von  $N_i$  oder sporadischer erfolgt sein. Für jede Zeit, zu der  $N_i$  aufgenommen wurde, muss ein Wert von  $N_0$  bestimmt werden. Jedoch können  $N_i$  und  $N_0$  experimentell nicht gleichzeitig gemessen werden. Aus diesem Grund wird für jede Zeit  $t$  ein Wert von  $N_0(t)$  interpoliert. Dies ist über verschiedenste Methoden möglich. Insbesondere wenn jede zweite Sekunde eine Hintergrundmessung durchgeführt wurde, bietet sich eine lineare Interpolation zwischen benachbarten Messwerten an. Die Anpassung einer Polynomfunktion ist hingegen hilfreich, wenn mit der stabileren EI-Quelle gearbeitet wurde. In diesem Fall kann die Hintergrundmessung auch nur etwa alle zwei Minuten erfolgen.

Falls ein Wavemeter verwendet wurde, wird nun die Kalibrierungskurve auf die Wellenzahlen angewandt. Wenn der Ekspla NT342B verwendet wurde, ist dies nicht nötig, da nicht mit dem Wavemeter gemessen werden muss.

Im nächsten Schritt werden die Laserleistungsmessungen aus der zweiten Datei verwendet. Um das Rauschen des Powermeters auszugleichen, können diese zunächst durch einen gleitenden Mittelwert geglättet werden. Für jede gemessene Wellenzahl wird nun die Energie  $E_{\text{Photon}}(\nu)$  eines Photons berechnet. Aus der Laserleistung wird mit der verwendeten Anzahl an Laserpulsen pro Messzyklus und der Frequenz des Lasers die verwendete Energie berechnet. Diese muss zusätzlich mit der Responsivität des verwendeten Powermetermesskopfs verrechnet werden, da während der Messung die Wellenlänge am Powermeter nicht verstellt wird. Das Ergebnis wird im folgenden als  $E_{\text{corr}}(\nu)$  bezeichnet. Falls für die Messung der Ionen und der Laserleistung unterschiedliche Neutraldichtefilter verwendet wurden, so kann dies ebenfalls in die Berechnung von  $E_{\text{corr}}(\nu)$  miteinbezogen werden. Die Photonenfluenz  $\Phi$  (Photonen pro  $\text{cm}^2$ ) wird nun gemäß

$$\Phi(\nu) = \frac{E_{\text{corr}}(\nu)}{A \cdot E_{\text{Photon}}(\nu)} \quad (5.13)$$

berechnet.  $A$  ist dabei die Fläche des Laserstrahlprofils in der Kryofalle. Es wird angenommen, dass der Strahl ein homogenes Profil aufweist.

Aus diesen Daten wird nun für jede Zeit der Messung von  $N_i$  der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  berechnet.

$$\sigma(\nu(t)) = -\frac{1}{\Phi(\nu(t))} \ln \left( \frac{N_i(t)}{N_0(t)} \right) \quad (5.14)$$

Diese Formel ist analog zu Gleichung 2.24. In der hier gezeigten Variante entspricht  $\nu(t)$  der Wellenzahl, die zum Zeitpunkt  $t$  am Laser eingestellt war.

In der hier vorgestellten Analysesoftware werden die so erhaltenen Daten visualisiert und können abgespeichert werden.



# **Teil IV.**

## **Anwendung**



## 6. Rhodamin B

Rhodamin B (RhB,  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ) ist ein kationischer Farbstoff aus der Gruppe der Rhodamine. Sie kommen in vielen Bereichen der Chemie, der Materialwissenschaften, der Biologie und der Medizin zur Anwendung.<sup>[76]</sup> Unter anderem wurden die kationischen Farbstoffe Rhodamin 123 und Rhodamin 110 bereits von der Gruppe um Jana Roithová mittels Heliumtagging untersucht.<sup>[77]</sup> Daher bildet RhB ein gutes Testsystem, um die neu aufgebaute He-TAG-Apparatur zu testen. Gleichwohl können die Photodissoziationsmessungen an isoliertem  $RhB^+$  auch als Benchmark für den Vergleich mit Simulationen ohne Umgebungseinflüsse dienen, denn bis heute gelingt die Vorhersage der elektronischen Absorptionsspektren mit spektroskopischer Genauigkeit nicht.<sup>[78]</sup> Dies liegt vor allem an der schlechten Beschreibung des Ladungstransfercharakters ebendieser elektronischen Übergänge.<sup>[79]</sup> In der Literatur wird dies als *cyanine failure* bezeichnet.<sup>[78–81]</sup>

Die Struktur von RhB ist Abbildung 6.1 zu entnehmen. Hier fällt besonders die mögliche Drehung zwischen dem Xanthengerüst und der Phenylengruppe auf. Für alle in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurde das Chloridsalz des RhB (Radiant Dyes Laser) in Methanol gelöst ( $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) und mit einer ESI-Quelle gesprührt. Als  $RhB^+$  wird im Folgenden das Kation ohne das Gegenion bezeichnet.

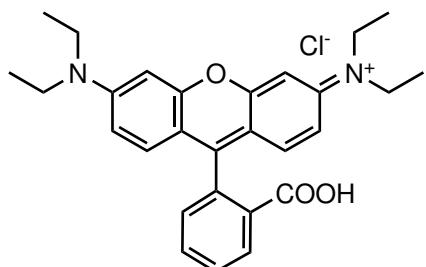


Abbildung 6.1.: Strukturformel des Rhodamin B (RhB).

Teile dieses Kapitels sind bereits in eine Veröffentlichung eingeflossen.<sup>[82]</sup> Diese entstand in Zusammenarbeit mit Sreekanta Debnath und Karolina Haupa zur Messung disperser Fluoreszenzspektren der matrixisolierten molekularen Ionen, sowie mit Sergei Lebedkin für die Spektroskopie von gefrorenen Lösungen.

### 6.1. Massenspektrometrie

Das Massenspektrum der RhB-Probe wurde mit einer LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 6.2 dargestellt. In der Probe liegt hauptsächlich  $RhB^+$  vor und nahe seines Masse-zu-Ladung-Verhältnisses sind keine weiteren

## 6. Rhodamin B

Verunreinigungen vorhanden, sodass mit der He-TAG-Apparatur im Folgenden  $\text{RhB}^+$  ohne Verunreinigungen selektiert werden kann.

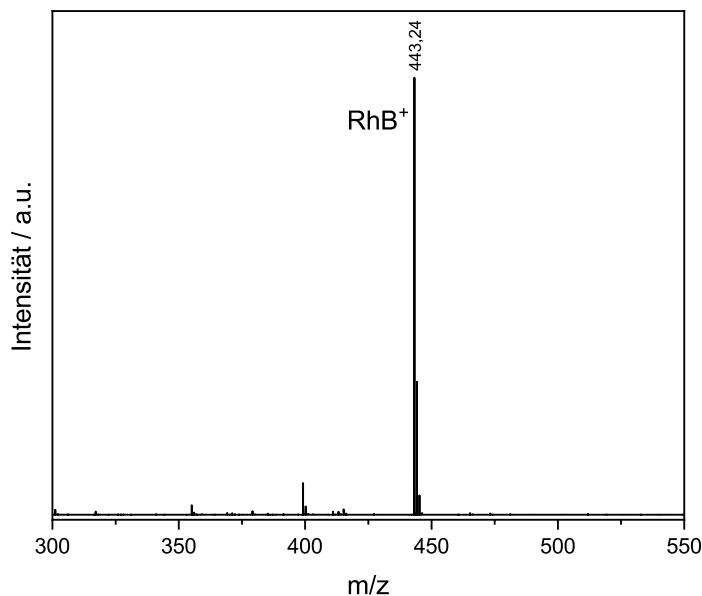


Abbildung 6.2.: Massenspektren der RhB-Probe erhalten an der LTQ Orbitrap XL.

## 6.2. Photodissoziationsspektroskopie

Die  $\text{RhB}^+$ -Ionen wurden an der He-TAG-Apparatur mit der ESI-Quelle bei einer Sprühspannung von 3,5 kV und 250 °C Transferkapillarentemperatur in die Gasphase überführt. Ein Massenspektrum der mit Helium getaggten  $\text{RhB}^+$ -Ionen ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass an der He-TAG-Apparatur bis zu 12 Heliumatome an  $\text{RhB}^+$  adsorbiert werden können. Für die Aufnahme der Photodissoziationsspektren mit nur einem Helium, d. h.  $[\text{RhB}^+ \cdot \text{He}]$ , wurde die eingepulste Menge an Helium reduziert, sodass möglichst viele einfach getaggte Ionen erhalten wurden.

Die Photodissoziationsspektren wurden mit 13 Laserpulsen des Panther EX OPOs (s. Kapitel 5.12.2) pro Messzyklus aufgenommen. Die Wellenlänge wurde im Verlauf der Messung mit einem *Wavemeter* (s. Kapitel 5.12.5) bestimmt. Während die Wellenlänge des Lasers kontinuierlich gescannt wurde, erfolgte alle 120 s für 7 s die Hintergrundmessung ohne Licht ( $N_0$ ). Die Messung der Laserleistung erfolgte im Anschluss an die Messung des Ionensignals.

Das auf diese Weise aufgenommene und um die wellenlängenabhängige Laserleistung korrigierte Photodissoziationsspektrum des  $[\text{RhB}^+ \cdot \text{He}]$  ist in Abbildung 6.4 in Schwarz dargestellt. Es zeigt eine aufgelöste Schwingungsprogression mit einem Maximum bei  $19\,063\,\text{cm}^{-1}$  (524,6 nm).  $1538\,\text{cm}^{-1}$  dazu versetzt befindet sich ein lokales Maximum einer Schulter. Die absoluten und relativen Positionen der Maxima von  $[\text{RhB}^+ \cdot \text{He}]$  sind im Anhang in Tabelle B.1 aufgeführt.

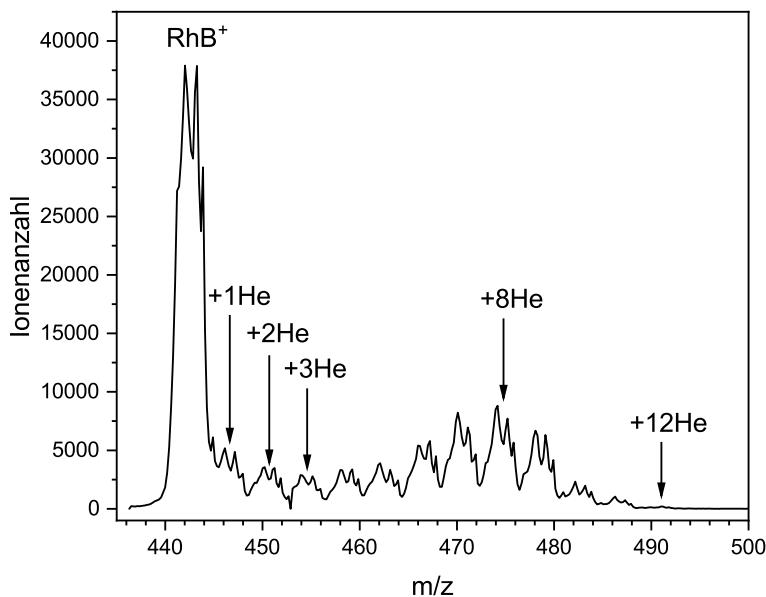


Abbildung 6.3.: Massenspektrum der mit Helium getagten  $\text{RhB}^+$ -Ionen bei unter 3 K.

In Abbildung 6.4 wird auch das von Sagoo *et al.*<sup>[83]</sup> aufgenommene Raumtemperatur-Fluoreszenzanregungsspektrum von isolierten Ionen in der Gasphase verglichen. Dieses in Rot dargestellte Spektrum zeigt keine schwingungsaufgelöste Struktur. Dies liegt unter anderem an der geringen Zahl an Datenpunkten (s. Messpunkte in Abb. 6.4), aber auch an der niedrigen Auflösung bei Raumtemperatur. Hieraus wird deutlich, dass die Heliumtagging-Photodissociationsspektroskopie der Aufnahme eines Fluoreszenzanregungsspektrums überlegen ist. Das Maximum und die Schulter sind im PD-Spektrum um etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$  ( $-5 \text{ nm}$ ) relativ zum Anregungsspektrum verschoben.

An der Position des Absorptionsmaximums des PD-Spektrums wurde die Laserleistungsabhängigkeit der getagten Ionen betrachtet. Dazu wurde die Anzahl an getagten Ionen mit und ohne Bestrahlung bei Variation der Neutraldichtefilter aufgenommen und gegen die mit dem Powermeter PM400 SV120C (s. Kapitel 5.12.8) gemessene Laserleistung aufgetragen. Dies ist in Abbildung 6.5 dargestellt. In ebendieser sind zusätzlich angepasste Kurven für Ein- und Zwei-Photonen-Absorption in Blau bzw. Rot eingefügt. Dazu wurden die entsprechenden Formeln mit Überlappungsfaktor  $\alpha$  gewählt. Für die Ein-Photonen-Absorption ist dies

$$\frac{N_i}{N_0} = 1 - \alpha + \alpha e^{-bP} \quad (6.1)$$

und für die Zwei-Photonen-Absorption

$$\frac{N_i}{N_0} = 1 - \alpha + \alpha(1 + bP)e^{-bP} \quad (6.2)$$

mit der Leistung  $P$  des Lasers und den Anpassungsparametern  $\alpha$  und  $b$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich um eine Ein-Photonen-Absorption (blaue Kurve) handelt. Bei sehr hohen Leistungen ( $> 30 \mu\text{W}$ ) verlieren nahezu alle Ionen ihr Heliumatom. Dies deutet

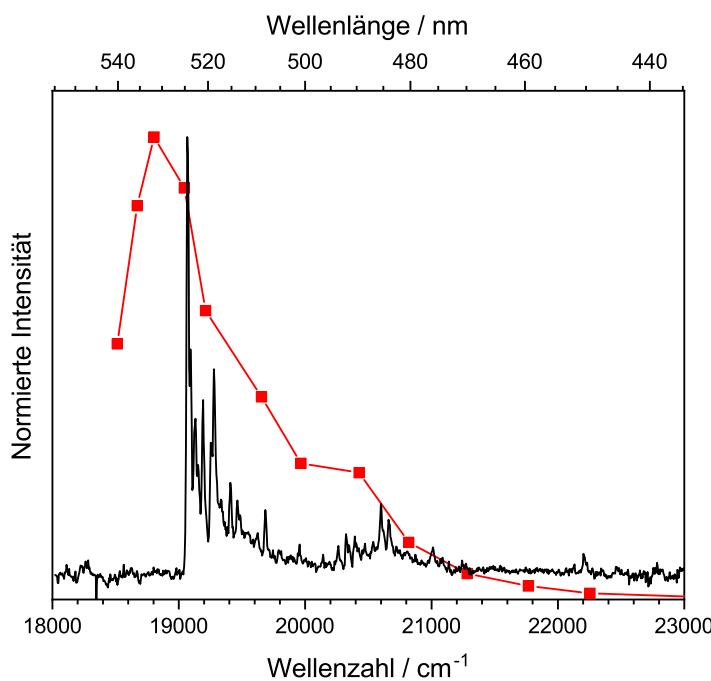


Abbildung 6.4.: Photodissociationsspektrum des  $[\text{RhB}^+ \cdot \text{He}]$  in Schwarz im Vergleich zum Anregungsspektrum von Sagoo *et al.*<sup>[83]</sup> in Rot.

auf eine gute Überlappung zwischen Laser und Ionenwolke hin. Der Überlappungsfaktor von  $\alpha = 0,99$ , wie er für die Anpassung der Ein-Photonen-Absorption erhalten wird, bestätigt dies. Wie sich später aufgrund der simulierten Spektren zeigen wird, entspricht die bei der Messung verwendete Wellenlänge dem 0-0-Übergang des  $\text{RhB}^+$  vom  $S_0$ - in den  $S_1$ -Zustand. Somit muss die innere Umwandlung (IC) bzw. die Fluoreszenz ausreichen, um alle Heliumatome nach der Absorption abzuwerfen, indem ein schwingungsangeregter elektronischer Grundzustand entsteht. Es ist keine Schwingungsanregung im elektronisch angeregten Zustand nötig. Da folglich (nahezu) jede Absorption zum Heliumverlust führt, sind PD- und Absorptionsspektrum direkt vergleichbar.

Letztlich stellt sich die Frage nach dem Einfluss des Heliums auf das Absorptionsspektrum. Die Gruppe um Jana Roithová konnte für das Rhodamin 123 durch Messungen mit He, Ar und  $\text{N}_2$  als Tag zeigen, dass die Verschiebung für das Helium kleiner als 0,5 nm sein sollte.<sup>[84]</sup> Ähnliches kann für das hier untersuchte  $\text{RhB}^+$  angenommen werden.

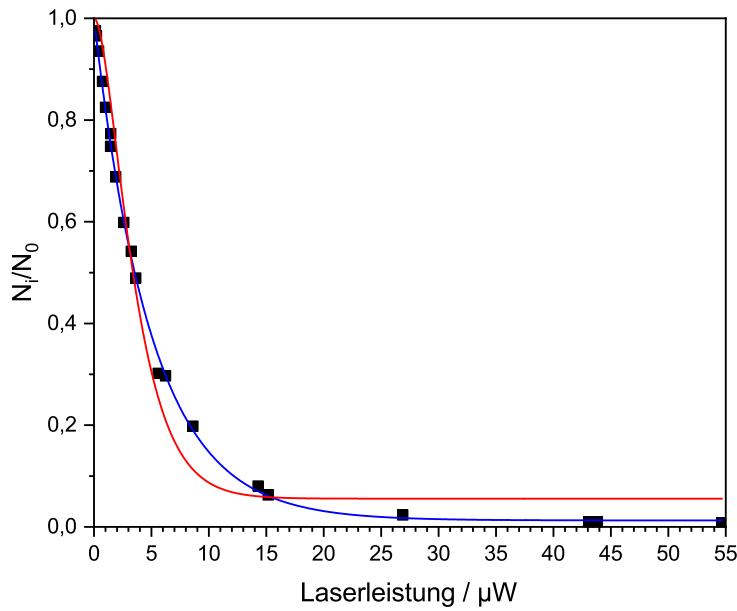


Abbildung 6.5.: Laserleistungsabhängigkeit des Maximums ( $19\,063\,\text{cm}^{-1}$ ) im Photodissoziationsspektrum des  $\text{RhB}^+$  mit einer angepassten Kurve für die Ein-Photonen-Absorption (blau) und die Zwei-Photonen-Absorption (rot).

### 6.3. Theorie und Diskussion

Im Folgenden werden Simulationen der schwingungsaufgelösten elektronischen  $S_0$ - $S_1$ -Absorptionsspektren des  $\text{RhB}^+$  betrachtet, um die aufgenommenen Photodissoziationsspektren besser zu verstehen. Alle hier gezeigten Rechnungen erfolgten ohne das Heliumatom. Dies geschieht in der Annahme, dass die Änderung der Geometrie und des Spektrums aufgrund des schwach gebundenen Heliums vernachlässigbar klein ist. Außerdem versagen die Simulationsmethoden oftmals aufgrund einer stark unterschiedlichen Position des Heliums zwischen dem optimierten  $S_1$ - und dem optimierten  $S_0$ -Zustand. In diesem Kapitel wurden für die Strukturoptimierung und die Berechnung der Schwingungsfrequenzen des  $S_0$ - und des  $S_1$ -Zustands mittels (TD)DFT die Funktionale B3LYP, CAM-B3LYP, B3LYP-D3, PBE1PBE und  $\omega$ B97X-D mit dem Basissatz cc-pVDZ verwendet. Für sechs mögliche Isomere wurde zunächst die Energie berechnet. Dabei handelt es sich neben der zu Beginn gezeigten Struktur (Abb. 6.1) des  $\text{RhB}^+$  auch um seine Lactonformen. Die Strukturen der Isomere a bis f sind im Anhang als Abbildungen B.1 bis B.3 dargestellt. Die relativen Energien mit den verschiedenen Funktionale sind Tabelle B.2 im Anhang zu entnehmen. Isomer a ist für alle Funktionale das energetisch günstigste. Hierbei handelt es sich um die offene Form, wobei das Proton der Carboxylgruppe vom Xanthengerüst weg zeigt. Isomer a wurde deshalb für alle weiteren Simulationen des  $S_0$ - $S_1$ -Übergangs verwendet. Dazu wurde im nächsten Schritt der  $S_1$ -Zustand berechnet. Es zeigte sich, dass die Phenylengruppe relativ zum Xanthengerüst je nach Funktional um  $2^\circ$  bis  $8^\circ$  rotiert.

Die Simulationen erfolgten zunächst mit Gaussian 16 im zeitunabhängigen (TI) Adiabatic Hessian-Modell (AH) mit Franck-Condon-Herzberg-Teller-Näherung (FCHT) bei 0 K und

einer FWHM von  $10\text{ cm}^{-1}$ . Bei den erhaltenen schwingungsaufgelösten Spektren (s. Abb. 6.6a) zeigte sich im Output von Gaussian 16, dass der *spectrum progression*-Parameter stets sehr gering ausfällt (*sp* in Abb. 6.6a). Er gibt an, wie gut das Spektrum konvergiert ist.<sup>[85]</sup> Ein geringer Wert bedeutet, dass die Simulation nur einen geringen Teil der erwarteten Intensität berechnen konnte. Dies ist oftmals auf Strukturänderungen zwischen dem  $S_0$ - und dem  $S_1$ -Zustand zurückzuführen. Tatsächlich zeigte sich, dass Funktionale, die eine größere Änderung des Winkels zwischen Phenylengruppe und Xanthengerüst vorhersagen, geringere *spectrum progression*-Parameter ausgeben. Diese starken Änderungen zwischen  $S_0$ - und  $S_1$ -Zustand werden auch aus den Dutschinsky-Matrizen ersichtlich (s. Abb. B.4 im Anhang). Diese zeigen die Überlappung zwischen jedem Paar von Anfangs- und Endzuständen. Die Dutschinsky-Matrix für B3LYP ist wesentlich diffuser als für die Funktionale CAM-B3LYP und  $\omega$ B97X-D, welche besser diagonalisiert erscheinen. Für letztere sind die Normalkoordinaten des Anfangs- und des Endzustands folglich ähnlicher als für B3LYP und sie weisen *spectrum progression*-Parameter von mehr als 0 % auf. Für gute Spektren sind *sp*-Parameter über 90 % typisch.

Auf gleiche Weise wurden auch Absorptionsspektren ohne Herzberg-Teller-Effekt simuliert (s. Abb. B.5 im Anhang), jedoch unterscheiden sich diese nur unwesentlich. Mit ezFCF,<sup>[86]</sup> einem weiteren Programm paket zur Simulation von schwingungsaufgelösten elektronischen Spektren, wurden Simulationen auf ähnlichem Niveau durchgeführt (s. Abb. B.6 im Anhang). Hier zeigte sich für  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ zwar eine leichte Ähnlichkeit mit den experimentellen Daten, doch auch die Schwingungsstrukturen der Spektren stimmen in großen Teilen nicht überein.

Da eine Änderung der Molekülgeometrie nach der Anregung in den  $S_1$ -Zustand festgestellt wurde, sind vertikale Simulationen erfolgversprechender als adiabatische. Zusätzlich kann angenommen werden, dass durch zeitabhängige (TD) Rechnungen die Konvergenzprobleme umgangen werden können. In vielen Programmpaketen sind vertikale und insbesondere zeitabhängige Rechnungen jedoch nicht oder unvollständig implementiert, sodass diese nur mit FCclasses3<sup>[49]</sup> durchgeführt werden konnten. Die simulierten Spektren mit dem zeitabhängigen *Vertical Hessian*-Modell (VH) und  $\text{FCHT}_i$ -Näherung mit einer FWHM von 4 meV bei 5 K sind in Abbildung 6.6b dargestellt. Da der  $S_1$ -Zustand in der vertikalen Rechnung in der Geometrie des  $S_0$ -Zustands berechnet wurde, ergaben sich imaginäre Frequenzen. Diese mussten, wie in FCclasses3 implementiert, vor der Simulation entfernt werden. Für Details sei auf [39, 46, 47] verwiesen. Die Ergebnisse zeigen unabhängig vom Funktional eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit der experimentellen Schwingungsprogression. Es ist zwar zu erwähnen, dass mit allen Funktionalen die relative Intensität der Schulter unterschätzt wird, jedoch stimmt die Schwingungsstruktur qualitativ mit dem Experiment überein.

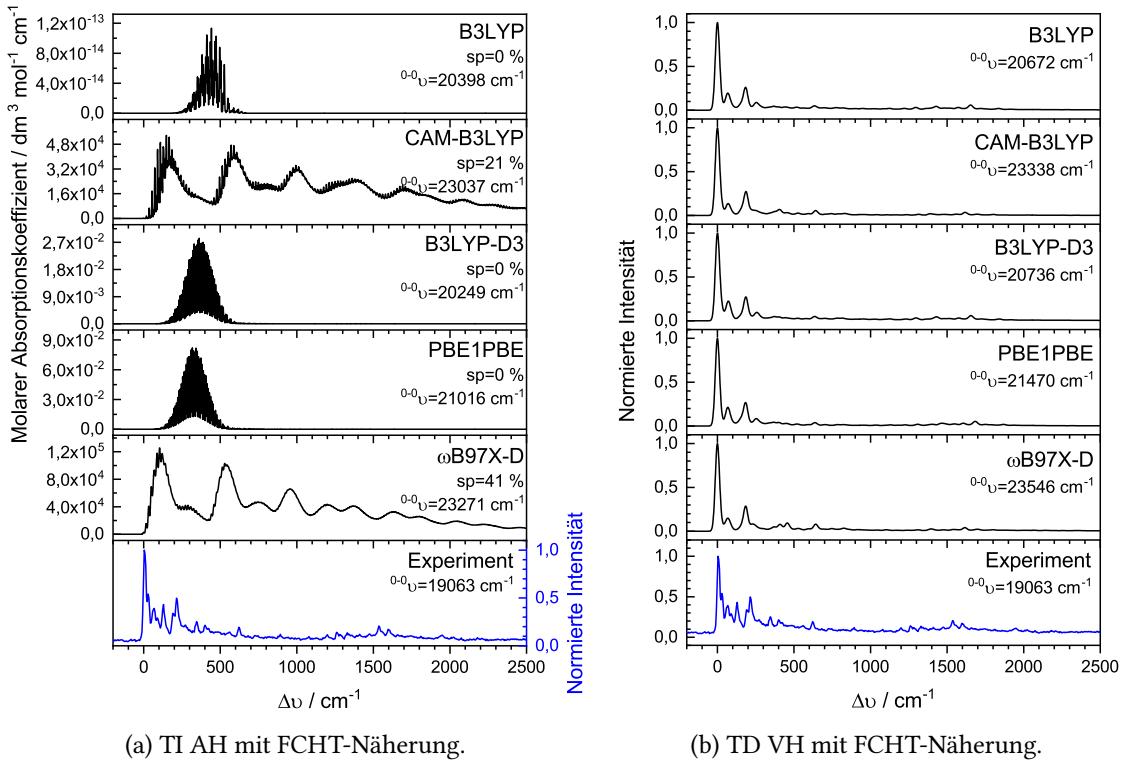


Abbildung 6.6.: Vergleich zwischen dem experimentellen Photodissoziationsspektrum und den simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen  $S_0$ - $S_1$  Absorptionsspektren mit den Funktionalen B3LYP, CAM-B3LYP, B3LYP-D3, PBE1PBE und  $\omega$ B97X-D sowie dem Basissatz cc-pVQZ. Die Spektren sind verschoben auf ihren 0-0-Übergang dargestellt.  $0-0\nu$  gibt die Position des jeweiligen 0-0-Übergangs an. a) Simulationen mittels Gaussian 16<sup>[28]</sup> im TI AH-Modell mit FCHT-Näherung bei 0 K und einer FWHM von  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Unterhalb des Funktional ist der *spectrum progression*-Parameter *sp* angegeben. Keines der berechneten Spektren kann das Experiment gut beschreiben. b) Simulationen mittels FCclasses3<sup>[49]</sup> im TD VH-Modell mit FCHT<sub>i</sub>-Näherung bei 5 K und einer FWHM von 4 meV. Imaginäre Frequenzen des  $S_1$ -Zustands, der in der im VH-Modell in der Geometrie des  $S_0$ -Zustands berechnet wird, wurden für die Simulation der Spektren entfernt. Die simulierten Absorptionsspektren können das Experiment gut beschreiben.

## 6. Rhodamin B

Nach dem Vergleich mit simulierten Spektren wollen wir im Folgenden das PD-Spektrum im Kontext weiterer experimenteller Daten betrachten. Das Absorptionsmaximum bei Raumtemperatur in wässriger Lösung ist relativ zum Maximum der PD um 32 nm rotverschoben, während diese Verschiebung in Methanol 27 nm beträgt.<sup>[87–91]</sup> Für Rhodamine ist eine Rotverschiebung in dieser Größenordnung bekannt und wird gewöhnlich durch die Stabilisierung des angeregten Zustands durch die Lösungsmittelumgebung erklärt.<sup>[88,89]</sup> Doch auch die Temperatur kann zu *hot bands*, Absorptionen aus schwingungsangeregten Zuständen, und damit ebenfalls zu einer Rotverschiebung führen. Aus diesem Grund wurden von Sergei Lebedkin gefrorene Lösungen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass auch in gefrorenen Methanol- und Dichlormethan-Lösungen bei 3,3 K eine Rotverschiebung relativ zur He-TAG-Messung auftritt.<sup>[82]</sup> Somit ist die Temperatur in dem hier betrachteten Fall von untergeordneter Bedeutung. Für Lösungsspektren muss letztlich angemerkt werden, dass die vorliegende Spezies nicht klar definiert ist. So können neben dem RhB<sup>+</sup> auch weitere Absorber vorliegen, wie Aggregate, (deprotonierte) neutrale Zwitterionen [RhB-H]<sup>++</sup>, RhB in seiner Lactonform oder schlichtweg RhB<sup>+</sup> mit dem Gegenion Cl<sup>-</sup> in der direkten Umgebung.

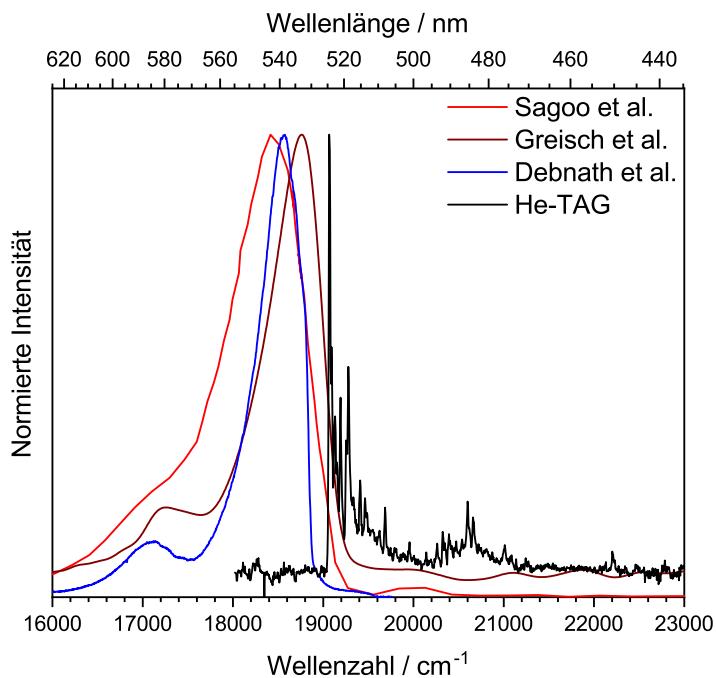


Abbildung 6.7.: Photodissociationsspektrum des [RhB<sup>+</sup>·He] (schwarz) im Vergleich zu dispergierten Fluoreszenzspektren des RhB<sup>+</sup> von Sagoo *et al.*<sup>[83]</sup> (rot; Gasphase bei Raumtemperatur), Greisch *et al.*<sup>[92]</sup> (braun; Gasphase bei 85 K) und Debnath *et al.*<sup>[82]</sup> (blau; Neonmatrix bei 5 K).

Nach den Absorptionen wollen wir nun den Fokus auf die Emission legen. Hier liegen drei Emissionsmessungen von massenselektierten Ionen vor. Neben Gasphasenmessungen aus der Literatur<sup>[83,92]</sup> bei Raumtemperatur und 85 K wurden zusätzlich von Sreekanta Debnath und Karolina Haupa gemessene laserinduzierte dispergierte Fluoreszenzspektren

in Neonmatrix bei etwa 5 K aufgenommen. Diese werden in Abb. 6.7 mit den He-TAG-Messungen verglichen. Alle Emissionsspektren haben eine schlechte Auflösung der Schwingungsstruktur gemeinsam, zeigen jedoch eine Schulter im Roten. Somit sind sie in erster Näherung Spiegelbilder des PD-Spektrums. Diese Position der Schulter ist vergleichbar mit dem weiteren Maximum des PD-Spektrums. Die Emissionsmaxima liegen bei 542 nm, 533 nm und 538 nm für Sagoo *et al.*, Greisch *et al.* und Debnath *et al.* Für eine detaillierte Diskussion der Emissionsspektren untereinander sei auf die Veröffentlichung<sup>[82]</sup> mit den He-TAG- und Neonmatrix-Spektren verwiesen. Es ergibt sich eine Stokes-Verschiebung zwischen Emission und PD von 8 nm bis 17 nm ( $-3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$  bis  $-6 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ).

## 6.4. Zusammenfassung

Die Massenspektrometrie der Rhodamin B-Probe hat gezeigt, dass diese für die Photodissociationsmessungen ausreichend rein ist, sodass PD-Spektren des  $[\text{RhB}^+ \cdot \text{He}]$  aufgenommen werden konnten. Diese zeigten eine aufgelöste Schwingungsstruktur mit einer Schulter. Im nächsten Schritt wurden die schwingungsaufgelösten elektronischen Spektren berechnet. Dabei zeigte sich, dass zeitabhängige vertikale Simulationen am besten geeignet sind. Die Schwingungsstruktur war vom verwendeten Funktional weitestgehend unabhängig, während die absoluten Positionen der Übergänge sich unterschieden. Im letzten Schritt wurde das PD-Spektrum sowohl mit Lösungsspektren des RhB als auch mit dispergierten Fluoreszenzspektren in der Gasphase und in Neonmatrix verglichen, um den Einfluss der Lösungsmittelumgebung genauso wie die Stokes-Verschiebung abzuschätzen.



## 7. Pyronin Y

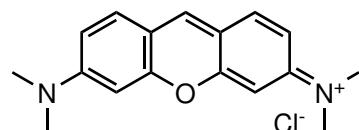


Abbildung 7.1.: Strukturformel des Pyronin Y (PyY).

Pyronin Y (PyY; 6-(Dimethylamino)-N,N-dimethyl-3H-xanthen-3-iminiumchlorid; auch: Pyronin G) ist ein planarer, kationischer Xanthenfarbstoff, dessen Strukturformel in Abbildung 7.1 dargestellt ist. Als  $\text{PyY}^+$  wird im Folgenden das Kation ohne das Gegenion bezeichnet. Neben der gezeigten Struktur mit der Ladung an einem Stickstoff gibt es weitere mesomere Grenzstrukturen mit der Ladung am anderen Stickstoffatom oder am Sauerstoff. Als Teil der Pyronine ist dieser Farbstoff nach seinem gelbgrünen Absorptionsmaximum benannt (Gelb bzw. engl. *Yellow*). Verwendet wird er unter anderem in der Histochemie,<sup>[93,94]</sup> der Mikroskopie<sup>[95,96]</sup> und der Optoelektronik.<sup>[97,98]</sup> Während es eine ganze Reihe an Arbeiten zum PyY und dessen Derivaten in kondensierter Materie gibt,<sup>[93–101]</sup> ist das isolierte  $\text{PyY}^+$  bisher kaum untersucht.<sup>[102–104]</sup>

Teile dieses Kapitels sind bereits in eine Veröffentlichung eingeflossen.<sup>[105]</sup> Neben den im Folgenden vorgestellten Photodissoziationspektren an der He-TAG-Apparatur sind darin von Sreekanta Debnath aufgenommene dispergierte Fluoreszenzspektren und Vorresonanz-Raman-Spektren (engl. *pre-resonance raman*) in einer Neonmatrix enthalten.

Das in diesem Kapitel verwendete Chloridsalz des Pyronin Y wurde von Sigma-Aldrich erworben. Zur Überführung der  $\text{PyY}^+$ -Ionen in die Gasphase wurde eine  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$  Acetonitrillösung mit einer ESI-Quelle gesprührt.

## 7.1. Massenspektrometrie

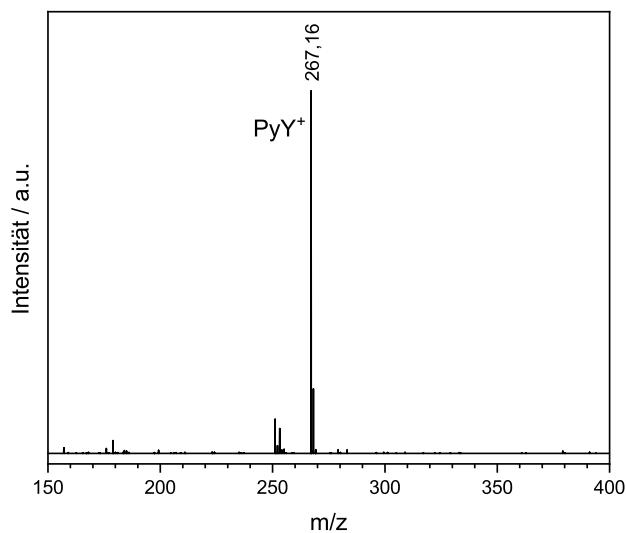


Abbildung 7.2.: Massenspektrum der PyY-Probe erhalten an der LTQ Orbitrap XL.

In kommerziell erhältlichen Farbstoffen kann es vorkommen, dass die falsche Substanz oder auch Isomergemische vorliegen. Aus diesem Grund wurde die Probe vor den Helium-Tagging-Messungen genauer untersucht. Das an einer LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) aufgenommene Massenspektrum (s. Abb. 7.2) zeigt keine wesentlichen Verunreinigungen. Die Ionen bei kleinerem  $m/z$  sollten an der He-TAG-Apparatur problemlos abgetrennt werden können.

## 7.2. Ionenmobilitätsspektrometrie

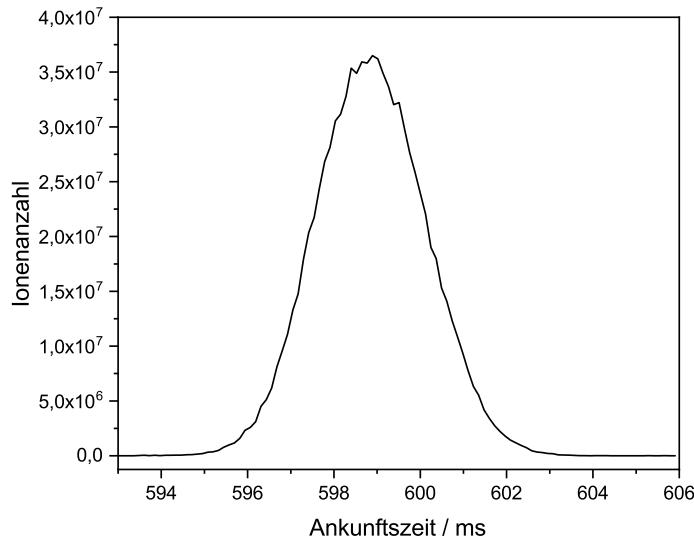


Abbildung 7.3.: Ankunftszeitverteilung der PyY<sup>+</sup>-Ionen im Cyclic IMS nach 60 Zyklen.

Um die Isomerenreinheit des PyY<sup>+</sup> zu untersuchen, wurden Ionenmobilitätsmessungen mit einem SELECT SERIES Cyclic IMS von Waters (s. Kapitel 3.2) durchgeführt. Dazu wurde eine Wellenhöhe von 16 V und eine Wellengeschwindigkeit von 375 m s<sup>-1</sup> gewählt. Die Bestimmung der Stoßquerschnitte erfolgte gemäß Kapitel 3.2.2.

Die Ankunftszeitverteilungen der vorselektierten Ionen wurde nach 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 und 60 Zyklen gemessen, um daraus den mittleren Stoßquerschnitt  ${}^{TW}CCS_{N_2}$ (PyY<sup>+</sup>) von 161,8 Å<sup>2</sup> zu bestimmen. Auch nach 60 Zyklen konnte kein weiteres Isomer aufgelöst werden (s. Abb. 7.3). Hierbei wurde eine Auflösung von circa 400 erreicht. Daher wird im Folgenden angenommen, dass kein weiteres Isomer des PyY<sup>+</sup> bei der Aufnahme der PD-Spektren vorlag. Zusätzlich wurde der Stoßquerschnitt des PyY<sup>+</sup> für die mittels ωB97X-D/cc-pVDZ optimierte Struktur simuliert. Dieser lag bei 162,0 Å<sup>2</sup> und stimmt somit gut mit dem experimentellen Wert überein.

### 7.3. Photodissoziationsspektroskopie

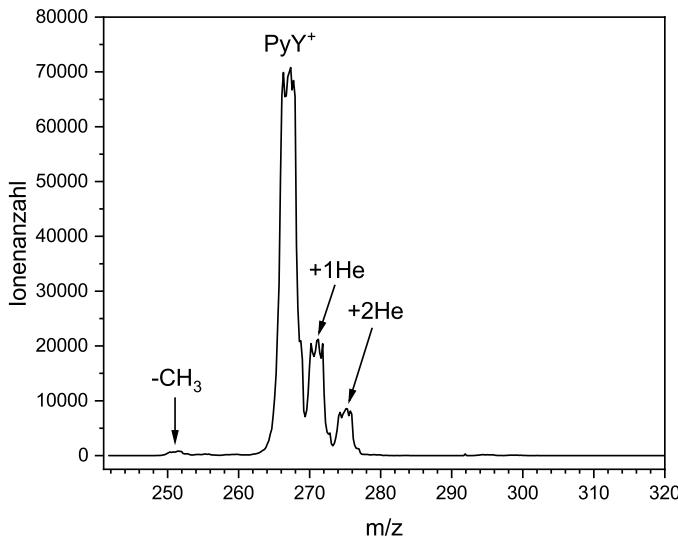


Abbildung 7.4.: Massenspektrum der mit Helium getaggten  $\text{PyY}^+$ -Ionen.

Zur Aufnahme der PD-Spektren wurde das  $\text{PyY}^+$  an der He-TAG-Apparatur mit Helium getaggt. Das daraus resultierende Massenspektrum ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Bei den gewählten Einstellungen konnten bis zu zwei Heliumatome adsorbiert werden. Zusätzlich findet sich bei geringerem Masse-zu-Ladung-Verhältnis ein Fragment, das dem Verlust einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe entsprechen kann. Dieses Fragment muss nach der Massenselektion mit dem ersten Quadrupolmassenfilter entstanden sein. Ähnliches konnte auch im Massenspektrum an der LTQ Orbitrap XL beobachtet werden (s. Abb. 7.2). Aufgrund der geringen Intensität und der hohen Massendifferenz zu dem nicht-getaggten und den getaggten  $\text{PyY}^+$  stellt dies für die folgenden Messungen kein Hindernis dar.

Als Lichtquelle für die Photodissoziationsspektren fand der Panther EX OPO (s. Kapitel 5.12.2) Anwendung. Die Wellenlänge des Lasers wurde während der Messung kontinuierlich mit einem *Wavemeter* (s. Kapitel 5.12.5) bestimmt. Die Hintergrundmessung ( $N_0$ ) erfolgte jede zweite Sekunde. Für die Überführung der Ionen in die Gasphase wurde an der ESI-Quelle eine Sprühspannung von 3,4 kV und eine Transferkapillarentemperatur von 180 °C gewählt.

Die aufgenommenen Photodissoziationsspektren des  $[\text{PyY}^+ \cdot \text{He}]$  sind in Abbildung 7.5 in Schwarz dargestellt. Die Positionen der Absorptionsmaxima sind den Tabellen C.1 und C.2 im Anhang zu entnehmen. Die stärkste Absorption liegt bei  $19\,148\text{ cm}^{-1}$  (522,3 nm). Die FWHM der fünf intensivsten Peaks liegt bei  $4\text{ cm}^{-1}$  bis  $12\text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht etwa der Bandbreite des verwendeten Lasers. Zusätzlich ist in der Abbildung das Gasphasen-Fluoreszenzanregungsspektrum des  $\text{PyY}^+$  bei Raumtemperatur von Yao *et al.*<sup>[103]</sup> in Rot eingetragen. Das Anregungsspektrum hat sein Maximum bei  $19\,000\text{ cm}^{-1}$  (525 nm). Im

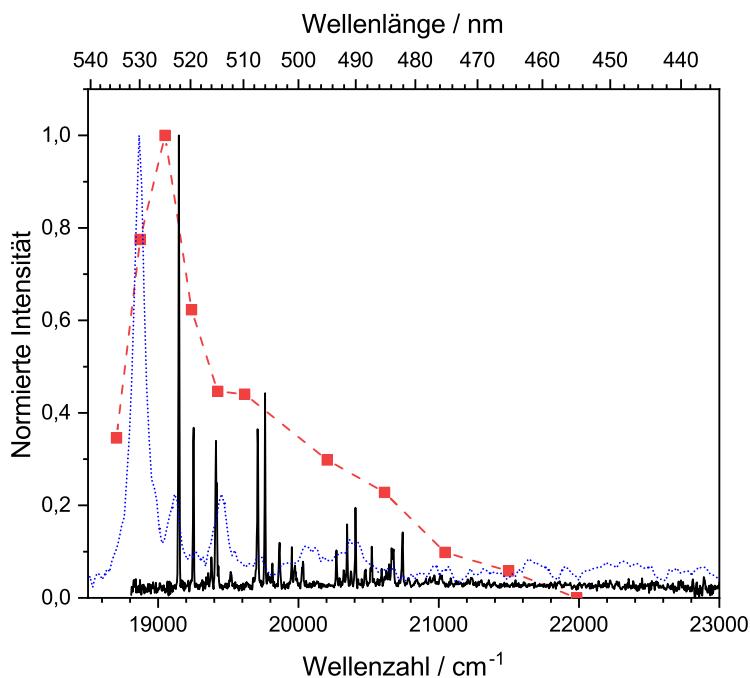


Abbildung 7.5.: Photodissociationsspektrum des  $[\text{PyY}^+ \cdot \text{He}]$  bei unter 5 K (in Schwarz) im Vergleich zum Raumtemperatur-Fluoreszenzanregungsspektrum von Yao *et al.*<sup>[103]</sup> (in Rot) und dem Absorptionsspektrum in Neonmatrix bei 5 K von Sreekanta Debnath<sup>[105]</sup> (in Blau).

Vergleich zum PD-Spektrum ist dieses demnach um etwa 3 nm verschoben. Zusätzlich zeigt es keine aufgelöste Schwingungsstruktur. Dies liegt zum einen an der geringen Zahl an Messpunkten und zum anderen an der Temperatur. Die höhere Temperatur führt zu höherer Schwingungsanregung und damit zu einer Schwingungsverbreiterung und einer Rotverschiebung.<sup>[84]</sup>

Der Vergleich mit der Absorptionsmessung von Sreekanta Debnath<sup>[105]</sup> in der Neonmatrix bei 5 K zeigt jedoch ebenfalls eine Rotverschiebung und eine in Neon schlechter aufgelöste Schwingungsstruktur (s. Abb. 7.5 blaue Kurve). Es ist anzunehmen, dass die Ursache hierbei nicht in der Temperatur, sondern in der Umgebung liegt. Die Neonmatrix kann ebenfalls eine Rotverschiebung durch die Stabilisierung des angeregten Zustands hervorrufen. Zusätzlich können verschiedene lokale Umgebungen des Farbstoffions in der Matrix zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien führen.

Neben den PD-Messungen mit einem einzelnen adsorbierten Helium wurden auch PD-Spektren mit bis zu drei Heliumatomen aufgenommen. Dazu wurden angepasste Heliumdrücke verwendet. In Abbildung C.1 im Anhang ist die Position verschiedener Absorptionsmaxima gegen die Anzahl an adsorbierten Heliumatomen aufgetragen. Es zeigt sich, dass ein zusätzliches Heliumatom das Spektrum nur geringfügig verschiebt. Auffällig ist dabei, dass das zweite Heliumatom die  $S_0$ - $S_1$ -Übergangsenergie zunächst erhöht, bevor sie mit dem dritten Atom abnimmt. Da diese Verschiebungen jedoch mit  $< 2 \text{ cm}^{-1}$  äußerst

gering ausfallen, liegt dieser Effekt in der Größenordnung des Messfehlers und wird daher im Folgenden nicht weiter diskutiert.

## 7.4. Theorie und Diskussion

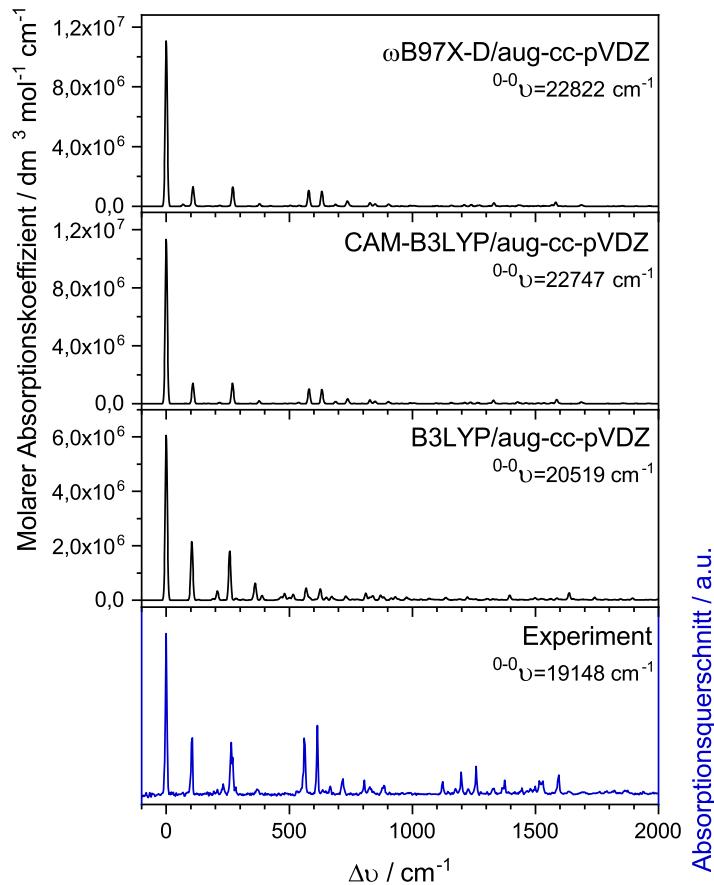


Abbildung 7.6.: Vergleich zwischen dem experimentellen Photodissoziationspektrum und den mit Gaussian 16<sup>[28]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> Absorptionsspektren des PyY<sup>+</sup> mit den Funktionalen ωB97X-D, CAM-B3LYP und B3LYP sowie dem Basissatz aug-cc-pVDZ im FCHT TI AH-Modell bei 0 K und einer FWHM von 10 cm<sup>-1</sup>. Aufgetragen ist die Wellenzahl Δν relativ zum 0-0-Übergang. Unterhalb des Funktionsnamens ist die Position <sup>0-0</sup>ν des 0-0-Übergangs angegeben.

Die TDDFT-Berechnung der vertikalen Anregungsenergien des PyY<sup>+</sup> mit den Funktionalen ωB97X-D, CAM-B3LYP und B3LYP sowie dem Basissatz aug-cc-pVDZ sagen den S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergang bei 24 011 cm<sup>-1</sup>, 23 914 cm<sup>-1</sup> und 22 122 cm<sup>-1</sup> (416 nm, 418 nm und 452 nm) voraus (s. Tab. C.3 im Anhang). Der S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub>-Übergang wird unterhalb von 400 nm vorhergesagt. Somit kann angenommen werden, dass es sich bei dem gemessenen PD-Spektrum um das des S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergangs handelt. Daher wird im Folgenden nur dieser Übergang

bei der Simulation der schwingungsaufgelösten elektronischen Spektren betrachtet. Die Ergebnisse der zeitunabhängigen (TI) Simulation mit dem Adiabatic-Hessian-Modell (AH) und der Franck-Condon-Herzberg-Teller-Näherung (FCHT) bei 0 K und einer FWHM von  $10\text{ cm}^{-1}$  werden in Abbildung 7.6 mit dem experimentellen PD-Spektrum verglichen. Für das Funktional B3LYP stimmt die adiabatische Position des 0-0-Übergangs am besten mit dem Experiment überein (s.  ${}^0-{}^0\nu$  in Abb. 7.6). Eine Zuordnung der experimentellen Absorptionsmerkmale und den mit B3LYP berechneten ist im Anhang in den Tabellen C.1 und C.2 zu finden. Die relativen Positionen der übrigen Maxima sind für alle Funktionale zufriedenstellend. Jedoch zeigen sich in den relativen Intensitäten leichte Unterschiede. Während  $\omega$ B97X-D und CAM-B3LYP die Intensitäten der weiteren Maxima unterschätzen, kann B3LYP zumindest die Intensitäten bei geringerer Energie gut vorhersagen. Jedoch scheitert auch das Funktional B3LYP bei den beiden weiter vom 0-0-Übergang entfernten Banden. Auffällig ist dies insbesondere für die Maxima bei  $568\text{ cm}^{-1}$  und  $626\text{ cm}^{-1}$ . Bei den für diese Absorptionen verantwortlichen Schwingungsmoden handelt es sich gemäß der Simulationen um die Verformung des aromatischen Xanthengerüsts in der Ebene (s. Abb. C.2 im Anhang). Ähnliche Probleme mit dieser Art von Schwingungen sind in der Literatur bekannt, jedoch noch nicht erklärt.<sup>[106,107]</sup>

## 7.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der kationische Xanthenfarbstoff Pyronin Y betrachtet. Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigten eine ausreichend reine Probe. Mittels Ionenmobilitätsspektrometrie konnte kein weiteres Isomer festgestellt werden. Daher wurden darauf folgend Photodissoziationspektren aufgenommen. Das PD-Spektrum des  $[\text{PyY}^+ \cdot \text{He}]$  zeigte eine Vielzahl scharfer Absorptionen mit  $\text{FWHM} < 12\text{ cm}^{-1}$ . Auch mit zwei und drei Heliumatomen änderte sich das Spektrum nur unwesentlich. Zum besseren Verständnis des Spektrums wurden des Weiteren die schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren simuliert. Von den drei verwendeten Funktionalen erzielt B3LYP mit dem Basissatz aug-cc-pVDZ die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Insbesondere die absolute Position des 0-0-Übergangs und die relativen Intensitäten der Absorptionsmaxima konnten mit diesem im zeitunabhängigen *Adiabatic Hessian*-Modell mit FCHT-Näherung gut beschrieben werden. Lediglich bei höheren Anregungsenergien nahm die Qualität der Simulation ab.

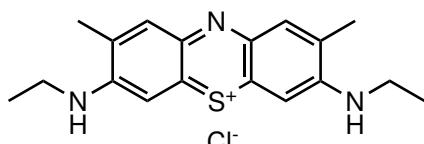


## **8. Phenothiazin-Derivate**

Methylenblau (MB, 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiazin-5-i umchlorid,  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) und das eng damit verwandte Neu-Methylenblau (NMB, 3,7-Bis(ethylamino)-2,8-dimethylphenothiazin-5-i umchlorid,  $C_{18}H_{22}ClN_3S$ ) sind Phenothiazin-Farbstoffe, die seit langem in der Medizin und für biologische Markierungen verwendet werden.<sup>[108–110]</sup> Typischerweise werden sie als wässrige Lösungen angewandt, wobei sie als kationische Monomere oder bei höheren Konzentrationen als geladene Aggregate vorliegen.<sup>[111–113]</sup> Die Strukturformeln der beiden Farbstoffe sind in Abbildung 8.1 gezeigt. Als  $MB^+$  bzw.  $NMB^+$  wird im Folgenden das Kation ohne das Gegenion bezeichnet. Auch für die Photoredox-Katalyse sind sie



(a) Methylenblau (MB).



(b) Neu-Methylenblau (NMB).

Abbildung 8.1.: Strukturformeln von Methylenblau und Neu-Methylenblau.

aufgrund ihrer geringen Toxizität und Kosten von Bedeutung.<sup>[113]</sup> Hierbei agiert MB<sup>+</sup> als effizienter Singulett-Sauerstoff-Photosensibilisator mit Absorptionen im sichtbaren Licht, an der Grenze zum Nahinfraroten.<sup>[114–116]</sup> Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Aggregation des MB<sup>+</sup> die Quantenausbeute verringert.<sup>[117]</sup> Die Absorptionsspektren der in Lösung vorliegenden Spezies überlappen teilweise mit Maxima bei circa 664 nm für das Monomer und etwa 600 nm für das Dimer.<sup>[113]</sup> Beide lassen sich mittels TDDFT berechnen, wobei für Lösungen der Einfluss des Lösungsmittels zusätzlich beachtet werden muss. Es ist jedoch nicht eindeutig geklärt, wie gut diese Methoden für die Beschreibung dieser Phenothiazin-Derivate geeignet sind. Daher werden im Folgenden die isolierten Monomerkationen analysiert. Ohne die Lösungsmittelumgebung werden experimentelle Vergleichswerte zur theoretischen Beschreibung der Systeme erhalten. Daraus lässt sich die Qualität der zugrundeliegenden TDDFT-Rechnungen und Simulationen des schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektrums des Monomers beurteilen.

Die in diesem Kapitel verwendeten Chloridsalze des Methylenblaus und Neu-Methylenblaus wurden von Sigma-Aldrich erworben und haben nominelle Reinheiten von  $\geq 82\%$  und  $\sim 70\%$ . Sie wurden ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet. Um  $\text{MB}^+$  und  $\text{NMB}^+$  in die Gasphase zu überführen, wurde eine circa  $35 \mu\text{mol L}^{-1}$  Lösung der Chloridsalze in Methanol hergestellt und mit einer ESI-Quelle gesprührt.

## 8.1. Massenspektrometrie

Mit einer LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) wurden Massenspektren der beiden Farbstoffe aufgenommen. Diese sind in Abbildung 8.2 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Proben massenspektrometrisch sehr rein sind und  $\text{MB}^+$  unter Verlust von  $\text{CH}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_8$  fragmentiert, während  $\text{NMB}^+$   $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_4\text{H}_8$  verlieren kann.

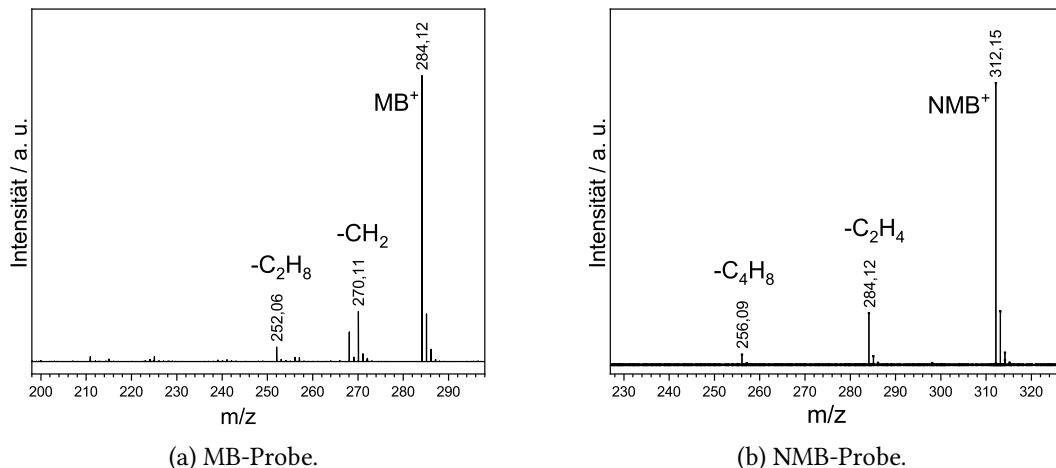


Abbildung 8.2.: Massenspektren der beiden Proben erhalten an der LTQ Orbitrap XL.

## 8.2. Ionenmobilitätsspektrometrie

Kommerziell erhältliche Proben enthalten nicht immer nur die angegebene Substanz, weshalb die Isomerenreinheit mittels Ionenmobilitätsspektrometrie an einem SELECT SERIES Cyclic IMS von Waters (s. Kapitel 3.2) überprüft wurde. Dazu wurde eine Wellenhöhe von 16 V und eine Wellengeschwindigkeit von  $375 \text{ m s}^{-1}$  gewählt. Die Bestimmung der Stoßquerschnitte erfolgte gemäß Kapitel 3.2.2.

Für  $\text{MB}^+$  wurde die Ankunftszeitverteilung der vorselektierten Ionen je zweimal bei 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80 Zyklen gemessen. Auch bei der höchsten Zyklenanzahl konnte mit einer Auflösung von etwa 596 kein zweites Isomer aufgelöst werden (s. Abb. 8.3a). Der mittlere Stoßquerschnitt  ${}^{TW}\text{CCS}_{\text{N}_2}(\text{MB}^+)$  beträgt  $164,2 \text{ \AA}^2$ .

Auch für  $\text{NMB}^+$  wurden die Ankunftszeitverteilungen zweimalig mit 1, 5, 10, 20 und 25 Zyklen aufgenommen. Dabei zeigten sich zwei Isomere (s. Abb. 8.3b). Ihr mittlerer Stoßquerschnitt  ${}^{TW}\text{CCS}_{\text{N}_2}$  wurde aus den Messungen mit 5, 10, 20 und 25 Zyklen bestimmt. Für lediglich einen Zyklus konnte keine Separation der Isomere festgestellt werden, während dies ab 5 Zyklen möglich war. Bei mehr als 25 Zyklen holen die schnelleren Ionen, d. h. mit kleinerem Stoßquerschnitt, die langsameren ein, sodass die kreisförmige Separationsstufe des Cyclic IMS über den gesamten Umfang gefüllt ist. Aus diesem Grund wurden keine Messungen mit mehr als 25 Zyklen durchgeführt. Die zwei mittleren Stoßquerschnitte

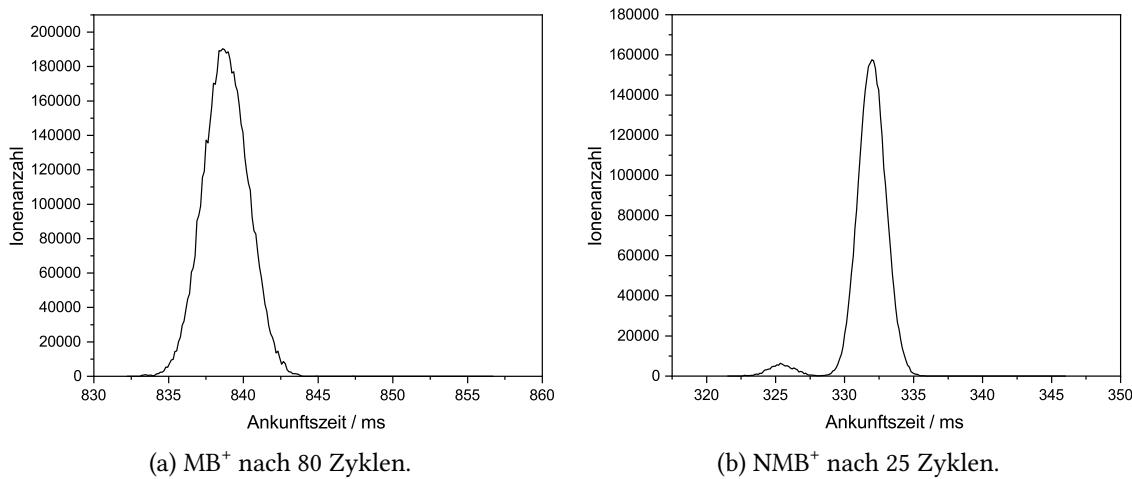


Abbildung 8.3.: Ankunftszeitverteilungen im Cyclic IMS.

${}^{TW}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ ( $\text{NMB}^+$ ) betragen  $176,8 \text{ \AA}^2$  und  $178,4 \text{ \AA}^2$ . Der Vergleich des Flächeninhalts zweier Gaußverteilungen, die an die Ankunftszeitverteilungen angepasst wurden, ergibt ein Isomerenverhältnis von 96,7 % zu 3,3 % in der Gasphase.

An dieser Stelle wollen wir den beiden Isomeren Strukturen anhand ihres Stoßquerschnitts zuordnen. Dazu wurden theoretische Stoßquerschnitte  ${}^{theo}\text{CCS}_{\text{N}_2}$  für die zwei synthetisch sinnvollsten Isomere berechnet. Dabei fand das Funktional CAM-B3LYP mit dem Basissatz cc-pVDZ Anwendung. Das erste Isomer entspricht der bekannten Struktur von  $\text{NMB}^+$  (s. Abb. 8.1b), bei der jeweils eine Ethylgruppe an den beiden Aminogruppen sitzt. Sein  ${}^{theo}\text{CCS}_{\text{N}_2}$  beträgt  $175,6 \text{ \AA}^2$ . Beim zweiten Isomer sitzen die beiden Ethylgruppen am gleichen Stickstoff (s. Abb. 8.4). Es hat einen  ${}^{theo}\text{CCS}_{\text{N}_2}$  von  $174,3 \text{ \AA}^2$ . Anhand der experimentellen und theoretischen Stoßquerschnitte lässt sich daher das tatsächliche  $\text{NMB}^+$  dem Isomer mit 96,7 % der Intensität und einem experimentellen  ${}^{TW}\text{CCS}_{\text{N}_2}$  von  $178,4 \text{ \AA}^2$  zuordnen. Da das Isomer mit dem kleineren Stoßquerschnitt eine so geringe Intensität aufweist, wird es das später gemessene Photodissociationsspektrum kaum beeinflussen können.

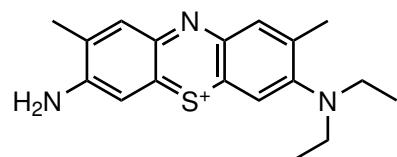


Abbildung 8.4.: Strukturformel des zweiten NMB-Isomers.

### 8.3. Photodissoziationsspektroskopie

Um die Photodissoziationsspektren der beiden Proben aufzunehmen, wurden die entsprechenden Ionen in der He-TAG-Apparatur mit Helium getaggt. Je nach Heliumdruck und Temperatur konnten bis zu sieben Heliumatome adsorbiert werden (s. Abb. 8.5). Zur Aufnahme der optischen Spektren wurden die Parameter optimiert, um möglichst viele Ionen mit einem einzigen Helium zu erhalten. Dies war bei etwa 3 K der Fall.

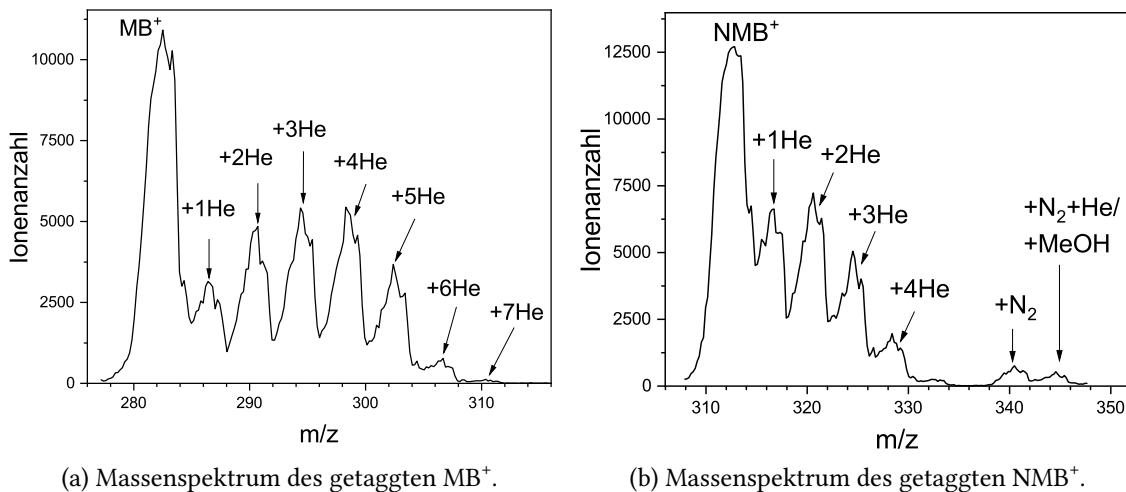


Abbildung 8.5.: Massenspektren der mit Helium getaggten Ionen.

Die Photodissoziationsspektren wurden mit dem Panther EX OPO (s. Kapitel 5.12.2) aufgenommen. Während der Messung wurde die Wellenlänge mit einem *Wavemeter* (s. Kapitel 5.12.5) bestimmt. Die Hintergrundmessung, d. h.  $N_0$ , erfolgte jede zweite Sekunde. Für die ESI-Quelle wurde eine Sprühspannung von 3,2 kV und eine Transferkapillarentemperatur von 160 °C gewählt.

Die so aufgezeichneten Photodissoziationsspektren des  $[\text{MB}^+ \cdot \text{He}]$  und  $[\text{NMB}^+ \cdot \text{He}]$  sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Beide Ionen zeigen scharfe Absorptionen mit FWHMs von circa  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht etwa der Linienbreite des verwendeten Lasers. Im Anhang sind die Positionen und relativen Intensitäten aller Absorptionsmaxima mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von über 2 in den Tabellen D.1 und D.2 angegeben. Die Absorption mit der geringsten Energie liegt für das  $\text{MB}^+$  bei  $16\,422 \text{ cm}^{-1}$  (608,9 nm Vakuumwellenlänge) und für  $\text{NMB}^+$  bei  $17\,296 \text{ cm}^{-1}$  (578,2 nm).

Neben den Spektren mit einem einzelnen adsorbierten Helium wurden auch Photodissoziationsspektren mit bis zu vier Heliumatomen aufgenommen. Dazu wurden angepasste Heliumdrücke und Temperaturen verwendet. In Abbildung 8.7 ist die Position der Absorptionsmaxima gegen die Anzahl an adsorbierten Heliumatomen aufgetragen. Es zeigt sich, dass ein zusätzliches Helium das Spektrum nur insignifikant um etwa  $-2 \text{ cm}^{-1}$  verschiebt.

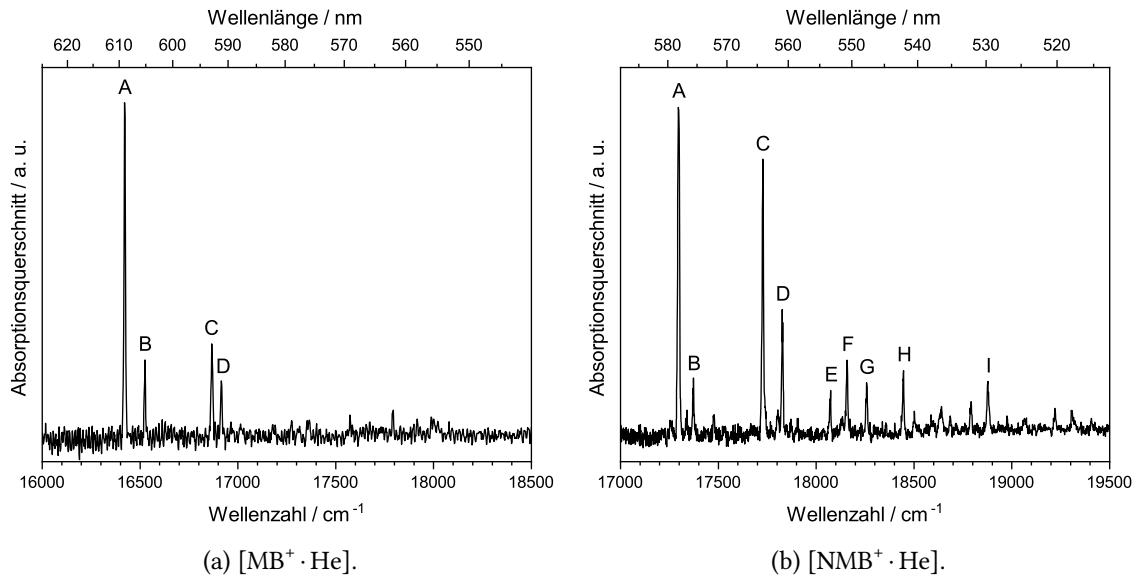


Abbildung 8.6.: Photodissociationsspektren von  $[MB^+ \cdot He]$  und  $[NMB^+ \cdot He]$ .



Abbildung 8.7.: Absorptionsmaxima als Funktion der Anzahl an adsorbierten Heliumatomen. Für  $[MB^+ \cdot He_3]$  konnten aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses die Positionen der Maxima unzureichend bestimmt werden.

## 8.4. Theorie und Diskussion

Zum besseren Verständnis der aufgenommenen Photodissoziationsspektren werden im Folgenden schwingungsaufgelöste elektronische S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> Absorptionsspektren der beiden Farbstoffionen betrachtet. Die Strukturen der Ionen ohne Helium wurden zunächst mittels (TD)DFT optimiert. Zur Anwendung kamen die Funktionale LC- $\omega$ HPBE,  $\omega$ B97X-D, CAM-B3LYP und B3LYP sowie der Basissatz cc-pVDZ. Die Simulation der Spektren erfolgte mit dem in Gaussian 16 implementierten zeitunabhängigen (TI) *Adiabatic Hessian*-Modell (AH) mit der Franck-Condon-Herzberg-Teller-Näherung (FCHT). Dabei wird eine Temperatur von 0 K und eine FWHM von 10 cm<sup>-1</sup> angenommen. Die so erhaltenen Absorptionsspektren werden mit den experimentellen Daten in Abbildung 8.8 direkt verglichen.

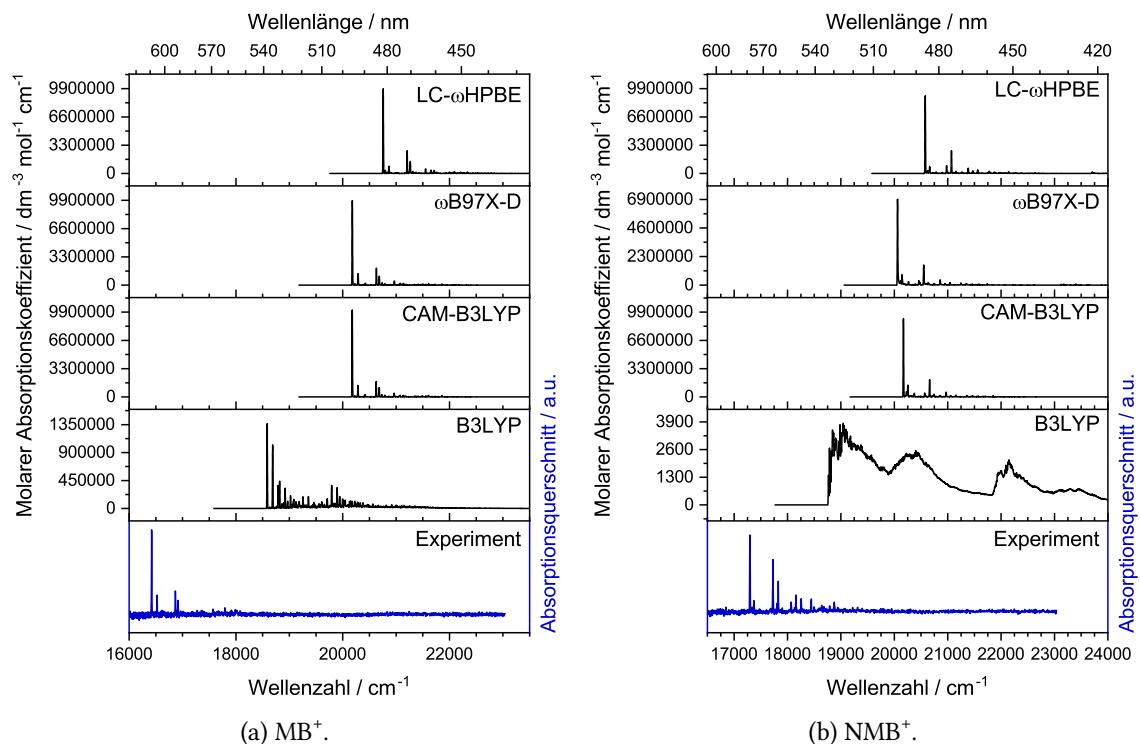


Abbildung 8.8.: Vergleich zwischen den experimentellen Photodissoziationsspektren und den simulierten, schwingungsaufgelösten elektronischen S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> Absorptionsspektren mit den Funktionalen LC- $\omega$ HPBE,  $\omega$ B97X-D, CAM-B3LYP und B3LYP, sowie dem Basissatz cc-pVDZ im TI AH-Modell bei 0 K und einer FWHM von 10 cm<sup>-1</sup>.

Es zeigte sich, dass die vorhergesagte Position des 0-0-Übergangs maßgeblich vom Funktional abhängt und stets überschätzt wird. Diese Überschätzung der Übergangsenergien wird in der Literatur als *cyanine failure* bezeichnet.<sup>[78,80,81]</sup> B3LYP/cc-pVDZ kommt zwar der experimentell gemessenen Übergangsenergie am nächsten, jedoch stimmt die Schwingungsstruktur für beide untersuchten Ionen in keiner Weise mit dem Experiment überein.

In Abbildung 8.9 sind die simulierten Spektren der übrigen Funktionale um die 0-0-Übergangsenergie korrigiert dargestellt. Dabei handelt es sich um eine lineare Verschiebung der Energie, d. h. es wurde kein Korrekturfaktor eingeführt. Es ist zu erkennen, dass die Simulationen (mit Ausnahme von B3LYP/cc-pVDZ) die experimentell gefundene Schwingungsstruktur sehr gut wiedergeben können. Insbesondere für  $\text{MB}^+$  stimmen die Positionen und relativen Intensitäten gut überein. Trotz der Komplikationen durch den *cyanine failure* ist diese gute Beschreibung wenig überraschend, da aus der Literatur bekannt ist, dass sowohl die Geometrie als auch die Schwingungen für Cyanine gut beschrieben werden können.<sup>[118]</sup> Für  $\text{NMB}^+$  sind die relativen Intensitäten mit dem Experiment nicht vollständig im Einklang. Dies sollte jedoch nicht an dem zusätzlichen Isomer liegen, da es nur etwa 3 % des Gesamtionssignals ausmachen kann und daher unabhängig von dessen Absorptionsquerschnitt nahezu im Rauschen des Experiments verschwindet. Zwischen den drei Funktionalen sind die Unterschiede minimal. So weichen die relativen Positionen der intensivsten Maxima um nur etwa  $3 \text{ cm}^{-1}$  voneinander ab.

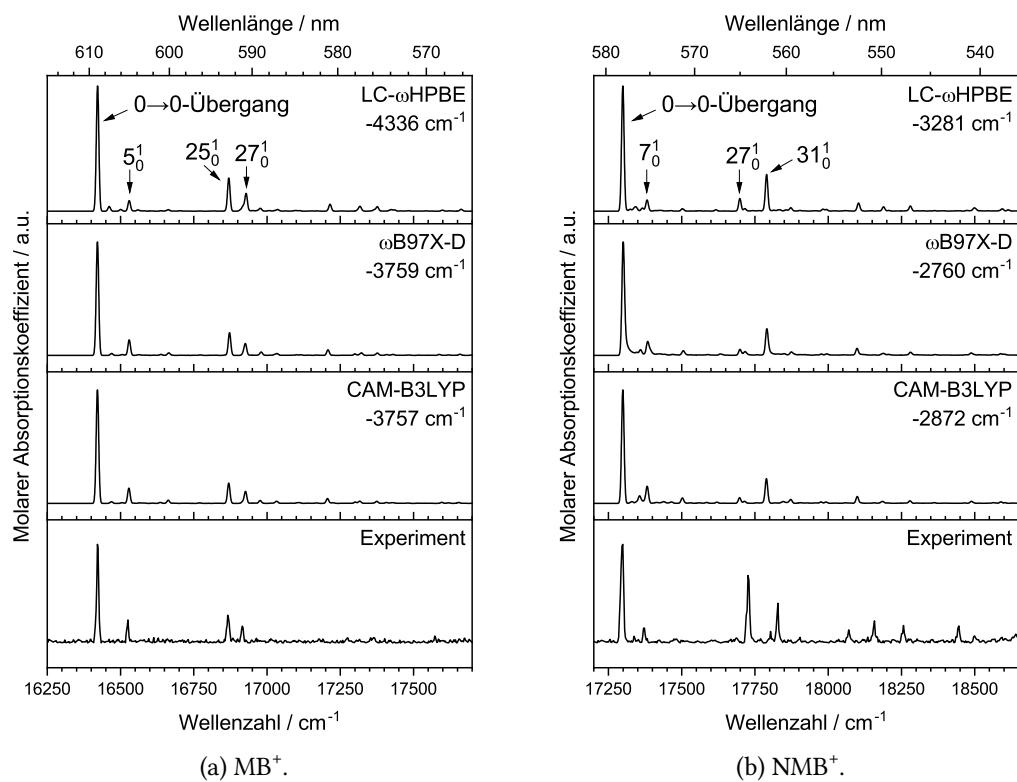


Abbildung 8.9.: Vergleich zwischen den experimentellen Photodissociationsspektren und den simulierten, schwingungsaufgelösten elektronischen  $S_0$ - $S_1$  Absorptionsspektren mit den Funktionen LC- $\omega$ HPBE,  $\omega$ B97X-D und CAM-B3LYP, sowie dem Basissatz cc-pVDZ im TI AH-Modell bei 0 K und einer FWHM von  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Die 0-0-Übergänge der simulierten Spektren sind jeweils auf die Position von Peak A verschoben. Die Verschiebung ist unterhalb des jeweiligen Funktionals angegeben.

Da es sich bei den Simulationen um zeitunabhängige Rechnungen handelt, können den einzelnen Absorptionen der Schwingungsprogression die dabei angeregten Schwingungsmoden zugeordnet werden. Dies ist in Abbildung 8.9 für LC- $\omega$ HPBE gezeigt. Für die anderen beiden Funktionale werden ähnliche Schwingungsanregungen vorhergesagt. Eine tabellarische Zuordnung zwischen Experiment und Simulation mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ ist im Anhang in den Tabellen D.3 und D.4 zu finden. Die intensivste Absorption ist dabei stets der 0-0-Übergang. In der verwendeten Nomenklatur bedeutet  $5_0^1$ , dass die aufsteigend nach der Frequenz geordnete fünfte Schwingungsmodus einfach ( $5_0^1$ ) angeregt wird, während sie im Ausgangszustand ( $5_0^1$ ) nicht angeregt ist. Die mit der elektronischen Anregung ebenfalls angeregten Schwingungen sind in Abbildung 8.10 für  $\text{MB}^+$  und in Abbildung 8.11 für  $\text{NMB}^+$  dargestellt. Der  $5_0^1$  Übergang beim  $\text{MB}^+$  mit dem LC- $\omega$ HPBE Funktional entspricht einer Biegeschwingung, während  $24_0^1$  und  $27_0^1$  vor allem eine Deformation des Phenothiazin-Gerüsts und eine Bewegung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen beschreiben. Im  $\text{NMB}^+$  entspricht der Übergang  $7_0^1$  ebenfalls einer Biegeschwingung und die Übergänge  $27_0^1$  und  $31_0^1$  einer Verformung des Gerüsts. Die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von  $\text{MB}^+$  und  $\text{NMB}^+$  lässt sich somit durch Schwingungen des Phenothiazin-Gerüsts erklären.

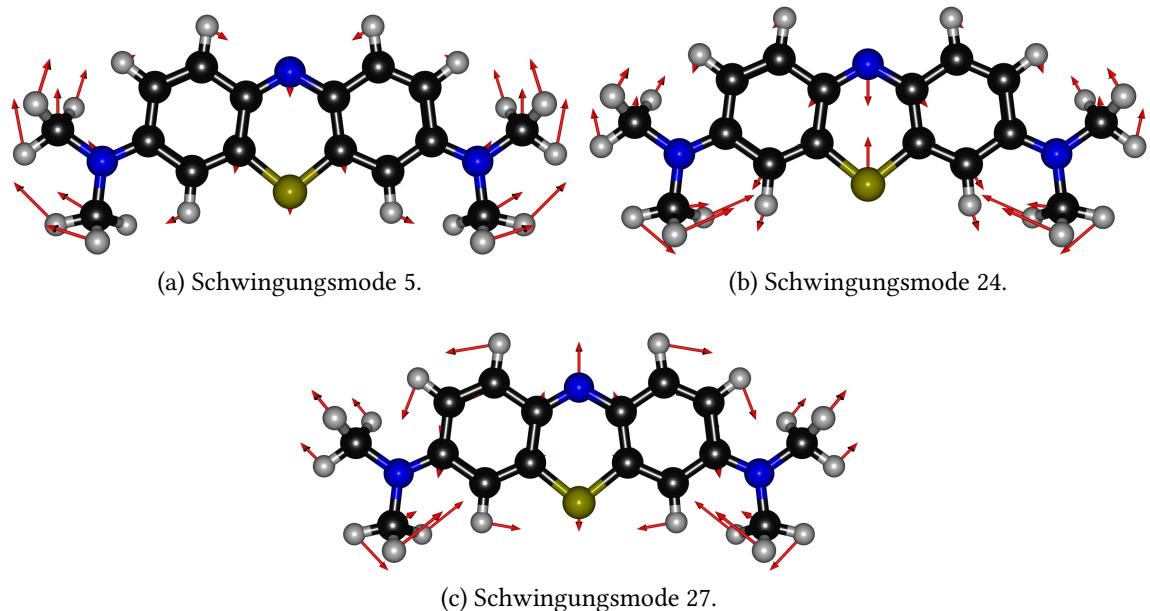


Abbildung 8.10.: Schwingungen des  $S_1$ -Zustands des  $\text{MB}^+$ , die zur Schwingungsprogression im elektronischen Spektrum beitragen. Berechnet mit LC- $\omega$ HPBE/cc-pVDZ.

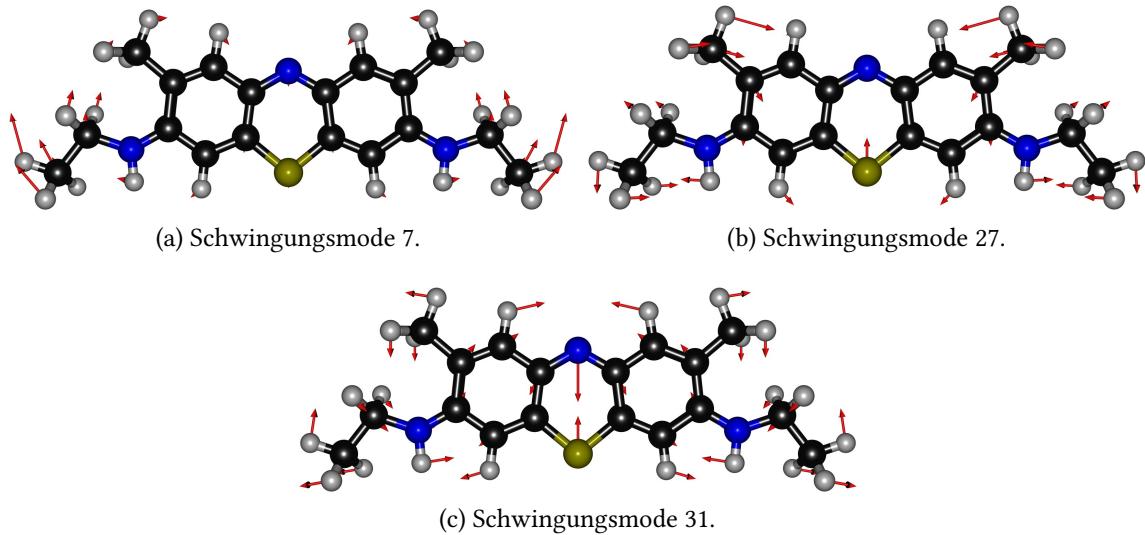


Abbildung 8.11.: Schwingungen des S<sub>1</sub>-Zustands des NMB<sup>+</sup>, die zur Schwingungsprogression im elektronischen Spektrum beitragen. Berechnet mit LC- $\omega$ HPBE/cc-pVDZ.

In Methanol bei Raumtemperatur absorbieren MB und NMB bei 653 nm bzw. 624 nm.<sup>[119]</sup> Dies entspricht einer Rotverschiebung der Absorptionsmaxima ausgehend von den PD-Spektren in der Gasphase bei unter 5 K hin zu den Absorptionen in Methanol von 44 nm und 46 nm. In wässriger Lösung liegen die Verschiebungen bei 55 nm und 49 nm.<sup>[120,121]</sup> Eine Ursache für diese Rotverschiebung lässt sich in der Temperatur finden. Die höhere thermische Energie der Moleküle bei Raumtemperatur führt zu *hot bands*. Dies sind Absorptionen, die von thermisch angeregten Schwingungsniveaus im elektronischen Grundzustand ausgehen. Aber auch die Umgebung eines Ions kann zu einer Verschiebung führen. Betrachten wir nun unseren Absorber in einer Lösungsmittelumgebung. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip ist eine Neuanordnung der Lösungsmittelmoleküle während der Anregung des Absorbers nicht möglich. Gleichwohl können sich die Elektronen des Lösungsmittels auf der Zeitskala der Absorption umordnen. Durch diese Umverteilung der Elektronen kann prinzipiell sowohl der Grundzustand als auch der angeregte Zustand stabilisiert werden. Jedoch ist oftmals das elektrische Dipolmoment im elektronisch angeregten Zustand größer als im Grundzustand.<sup>[122]</sup> Auch hier ist dies gemäß der Rechnungen mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ der Fall. Das Dipolmoment nimmt für MB<sup>+</sup> um 28 % und für NMB<sup>+</sup> um 15 % zu. Gemäß der Herleitung der Lippert-Gleichung können die Stabilisierungen der Energien des Grundzustands (GZ) und des angeregten Zustands (AZ) mittels

$$\Delta E^{GZ} = -\mu^{GZ} R_{el}^{GZ} \quad (8.1)$$

und

$$\Delta E^{AZ} = -\mu^{AZ} R_{el}^{AZ} \quad (8.2)$$

beschrieben werden.<sup>[122]</sup> Dabei wird angenommen, dass die Dipolmomente die gleiche Ausrichtung besitzen und sich die Molekülstruktur nicht ändert.  $\mu_i$  ist das elektrische

Dipolmoment und  $R_{el}^i$  das reaktive elektrische Feld des GZ bzw. AZ. Letzteres ist gegeben als

$$R_{el}^i = \frac{2\mu_i}{a^3} f(n) \quad (8.3)$$

mit dem Radius  $a$  des Hohlraums, in dem sich der Absorber in Lösung befindet, und der Hochfrequenzpolarisierbarkeit  $f(n)$ , welche vom Brechungsindex  $n$  des Lösungsmittels gemäß

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (8.4)$$

abhängt.<sup>[122]</sup> Es ist unschwer zu erkennen, dass Zustände mit einem größeren elektrischen Dipolmoment stärker stabilisiert werden. Folglich wird sowohl für  $\text{MB}^+$  als auch für  $\text{NMB}^+$  der angeregte Zustand stärker stabilisiert als der Grundzustand, was die  $S_0$ - $S_1$ -Übergangsenergie senkt und die Rotverschiebung verursacht. Da Wasser ebenfalls einen größeren Brechungsindex als Methanol besitzt, kann auch verstanden werden, warum die Rotverschiebung zwischen Gasphasenexperiment und kondensierter Phase in Wasser stärker ausfällt. Es muss an dieser Stelle jedoch auch angemerkt werden, dass die Anwesenheit eines Gegenions, in diesem Fall Chlorid, zu einer Blauverschiebung führen kann.<sup>[123]</sup> Dieser Effekt ist jedoch in unpolaren Lösungsmitteln stärker ausgeprägt, da diese Ion und Gegenion nicht so gut voneinander abschirmen können.

## 8.5. Zusammenfassung

Die Ionenmobilitätsspektrometrie hat gezeigt, dass die  $\text{MB}^+$ -Probe bei einer Auflösung von etwa 600 isomerenrein ist, während die  $\text{NMB}^+$ -Probe eine Verunreinigung von etwa 3 % Intensität enthält. Dies stellt für die Photodissociationsspektren aufgrund der geringen Menge jedoch kein Problem dar. In den aufgenommenen Spektren mit Heliumtagging sind scharfe Absorptionslinien sichtbar, die durch Simulationen der schwingungsaufgelösten Absorptionsspektren auf einzelne angeregte Schwingungsmoden zurückgeführt werden können. Die Anzahl an adsorbierten Heliumatomen beeinflusst das Spektrum nur unwesentlich. Die Funktionale LC- $\omega$ HPBE,  $\omega$ B97X-D und CAM-B3LYP sind zusammen mit dem Basissatz cc-pVDZ in der Lage, die Schwingungsstruktur, aber nicht die absolute Position, im elektronischen Spektrum zu beschreiben. Die mittels B3LYP/cc-pVDZ simulierte Schwingungsprogression stimmt jedoch nicht mit dem Experiment überein. Ein Vergleich zwischen Gasphasenmessungen bei unter 5 K und Raumtemperatur Lösungsspektren zeigt eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima in Lösung. Dies ist insbesondere aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen und Umgebungen zu erwarten. Abschließend lässt sich feststellen, dass TDDFT-Rechnungen prinzipiell für die Beschreibung der Schwingungsprogressionen der betrachteten Phenothiazin-Derivate geeignet sein können, die Qualität jedoch maßgeblich vom verwendeten Dichtefunktional abhängt. Absolute Übergangsenergien konnten mit keinem der verwendeten Funktionale hinreichend beschrieben werden.

## 9. Triphenylmethanfarbstoffe

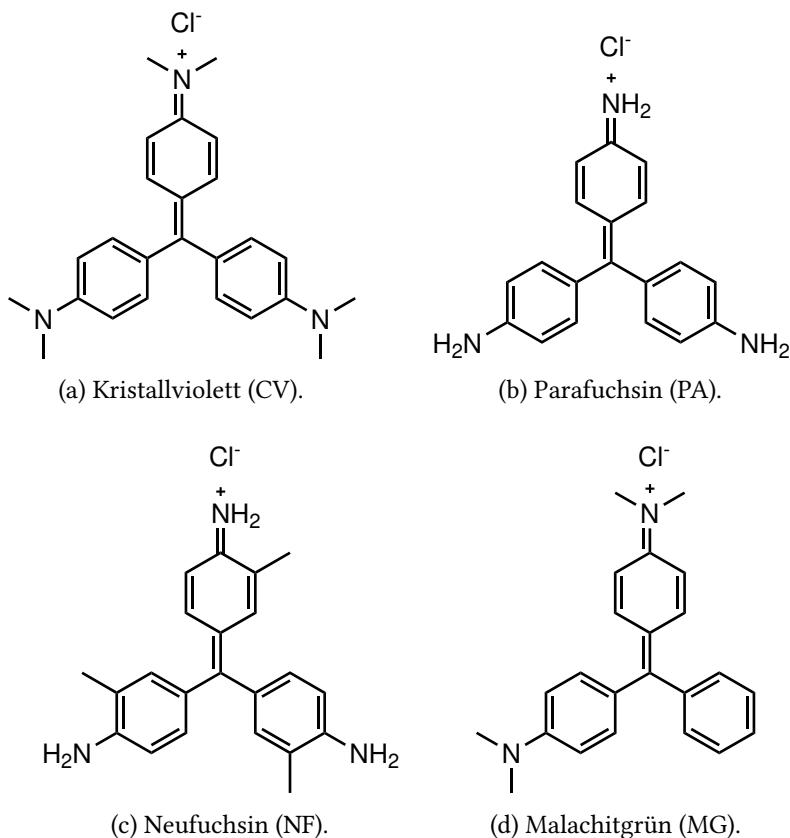


Abbildung 9.1.: Strukturformeln der untersuchten Triphenylmethanfarbstoffe.

Die Farbstoffe Kristallviolett (CV), Parafuchsin (PA), Neufuchsin (NF) und Malachitgrün (MG) gehören zur Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe. Ihre Strukturformeln sind in Abbildung 9.1 dargestellt. Als  $\text{CV}^+$ ,  $\text{PA}^+$ ,  $\text{NF}^+$  bzw.  $\text{MG}^+$  wird im Folgenden das Kation ohne das Gegenion bezeichnet. Da es sich bei diesen vier Farbstoffen um Amine handelt, werden sie auch als Aminotriphenylmethanfarbstoffe bezeichnet und sind aufgrund der Ladungsdelokalisierung durch die Aminogruppen stabile Carbokationen.<sup>[124]</sup> Dies veranschaulichen die mesomeren Grenzstrukturen, wie sie für ihren bekanntesten Vertreter,  $\text{CV}^+$ , in Abbildung 9.2 dargestellt sind. Des Weiteren sind die Phenylringe (im elektronischen Grundzustand) aufgrund der sterischen Hinderung aus der Zeichenebene hinausgedreht. Somit ergeben sich propellerartige Geometrien.

Interessanterweise zeigen Absorptionsspektren der Farbstofflösungen eine Schulter bei höherer Energie.<sup>[125]</sup> Dies ist in Abbildung 9.3 für ihre wässrigen Lösungen dargestellt.

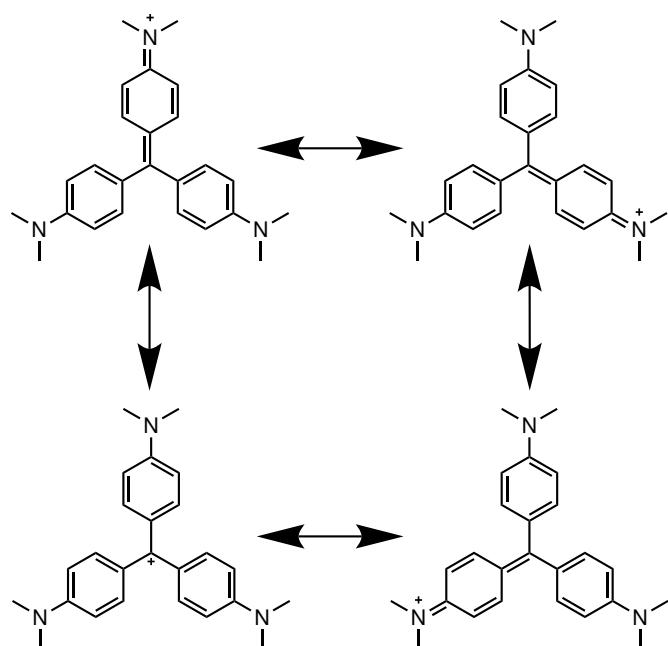


Abbildung 9.2.: Mesomere Grenzstrukturen des  $\text{CV}^+$ .

Die Ausprägung der Schulter hängt vom jeweiligen Lösungsmittel ab. Insbesondere lag seit mehr als 80 Jahren der Fokus auf dem CV. Zunächst schlug Gilbert Newton Lewis vor, dass das CV in Lösung in zwei verschiedenen isomeren Formen existieren kann. Das eine Isomer ist symmetrisch, wobei jeder seiner Arme um den gleichen Diederwinkel (ca.  $33^\circ$ ) aus der Molekülebene herausgedreht ist, während beim zweiten Isomer einer der Arme in die entgegengesetzte Richtung verdreht ist (ca.  $-33^\circ$ ).<sup>[126]</sup> Bekannt ist, dass die elektronische Anregung dem Übergang vom  $S_0$ -Zustand in die in  $D_3$ -Symmetrie entarteten  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände entspricht. So kann der Jahn-Teller-Effekt zu einer Symmetriebrechung des  $\text{CV}^+$  führen, die wahrscheinlich durch Umgebungsstörungen, wie Lösungsmittel oder Gegenion, begünstigt wird. Seit den ersten Vermutungen haben Spektroskopie und Theorie noch immer nicht abschließend klären können, ob die Schulter durch Isomere, durch Torsionsunordnung oder durch andere Arten der Symmetriebrechung entsteht. Erst kürzlich kamen Sissaoui *et al.*<sup>[127]</sup> durch Spektroskopie im Zeit- und Frequenzbereich zu dem Ergebnis, dass Torsionsunordnung zur Symmetriebrechung und damit der Schulter führt. Bashirova *et al.* widersprachen diesem Fazit und machten in polaren Lösungsmitteln für die Symmetriebrechung sowohl die Torsionsunordnung als auch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel verantwortlich.<sup>[128]</sup> Nach ihren Rechnungen überwiegt hingegen für unpolare Lösungsmittel die Wechselwirkung mit dem Gegenion als Ursache für die Schulter. Bei diesen Rechnungen tritt jedoch das Problem auf, dass ihre Qualität direkt von der Genauigkeit abhängt, mit der die elektronischen Zustände und die Anregung der Schwingungen beschrieben werden. Aus diesem Grund sind experimentelle Benchmarks, die intramolekulare Effekte von intermolekularen trennen, von zentraler Bedeutung. Genauso diese benötigten Messungen können mit der neu aufgebauten He-TAG-Apparatur durchgeführt werden.

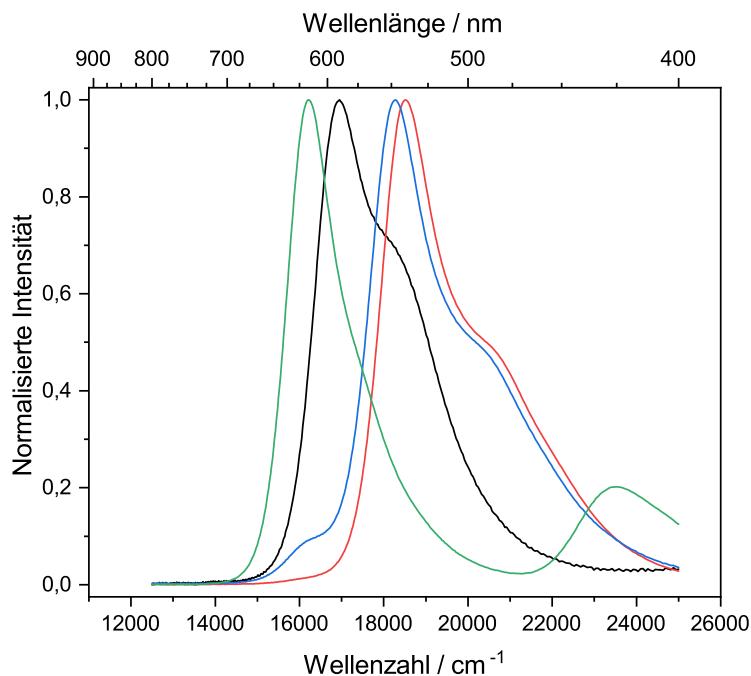


Abbildung 9.3.: Absorptionsspektren der wässrigen Lösung von CV (schwarz), PA (rot), NF (blau) und MG (grün) aufgenommen mit einem Cary 500 UV/VIS-Spektrometer (Varian).

Teile dieses Kapitels zum Kristallviolett sind bereits in eine Veröffentlichung<sup>[129]</sup> eingeflossen. Diese entstand in Zusammenarbeit mit den Theoretikern Fabrizio Santoro, Javier Cerezo und Samuele Giannini. Der Fokus dieses Kapitels liegt auf den experimentellen Arbeiten und einfachen Simulationsmethoden. Für die fortgeschrittenen Simulationen der Absorptionsspektren durch die Theoretiker sei ausdrücklich auf die gemeinsame Veröffentlichung verwiesen.

## 9.1. Massenspektrometrie

Die in diesem Kapitel verwendeten Chloridsalze der Triphenylmethanfarbstoffe wurden von Sigma-Aldrich erworben und ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet. Um die jeweiligen Ionen in die Gasphase zu überführen, wurde eine circa  $35 \mu\text{mol L}^{-1}$  Lösung der Salze in Methanol hergestellt und mit einer ESI-Quelle gesprührt.

Mit einer LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) wurden Massenspektren der vier Farbstoffe aufgenommen. Diese sind in Abbildung 9.4 dargestellt. Es zeigte sich, dass bei entsprechender *cone voltage* der Ionenquelle  $\text{CV}^+$  und  $\text{MG}^+$   $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_8$  verlieren können, während  $\text{NF}^+$  eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe verliert und  $\text{PA}^+$  unter diesen Bedingungen am stabilsten ist. Aufgrund der hohen Massendifferenzen sind alle Fragmente durch die Massenselektion an der He-TAG-Apparatur abtrennbar und stellen keine zusätzliche Herausforderung dar.

## 9. Triphenylmethanfarbstoffe

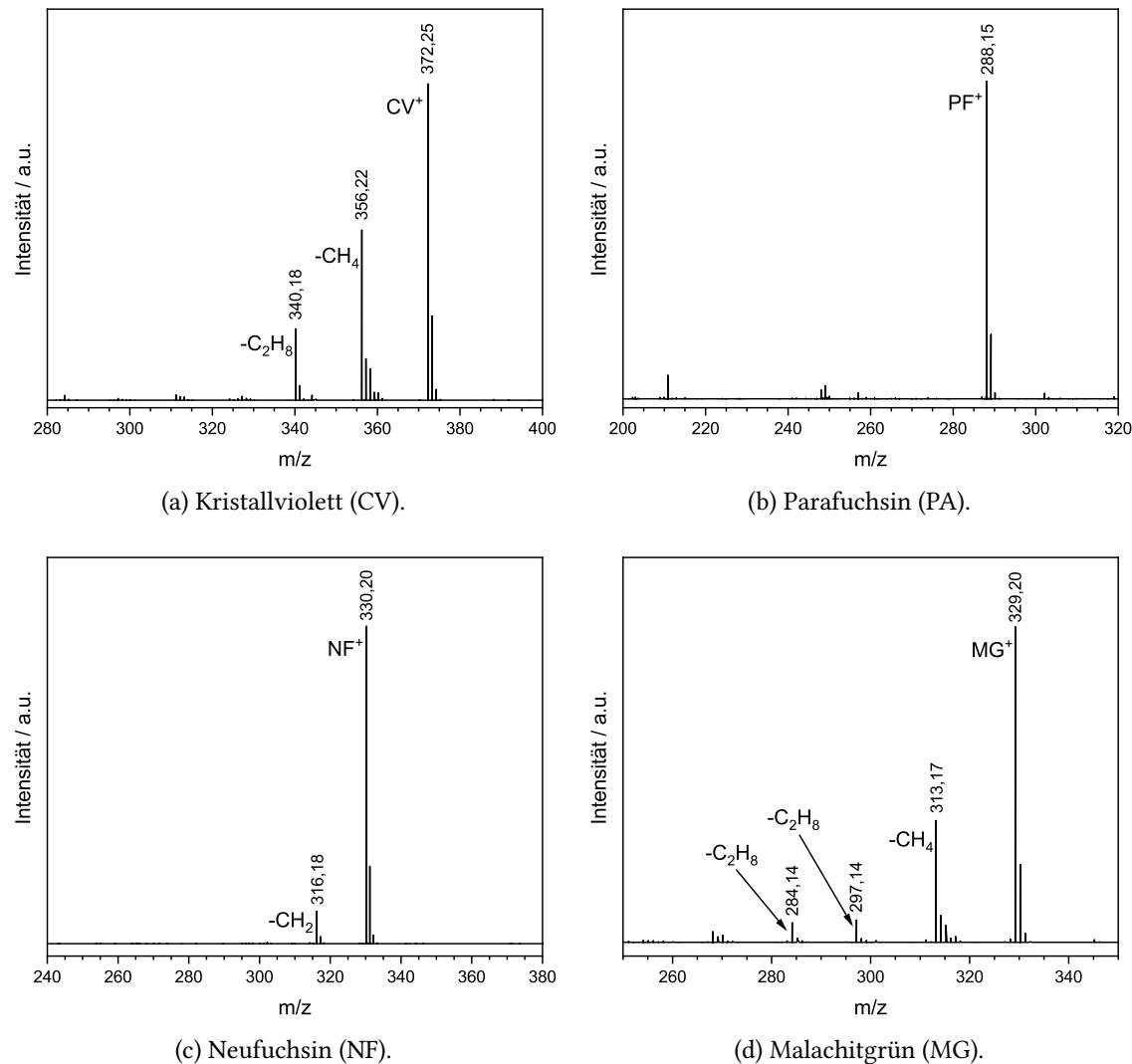


Abbildung 9.4.: Massenspektren der Triphenylmethanfarbstoff-Proben an der LTQ Orbitrap XL.

## 9.2. Ionenmobilitätsspektrometrie

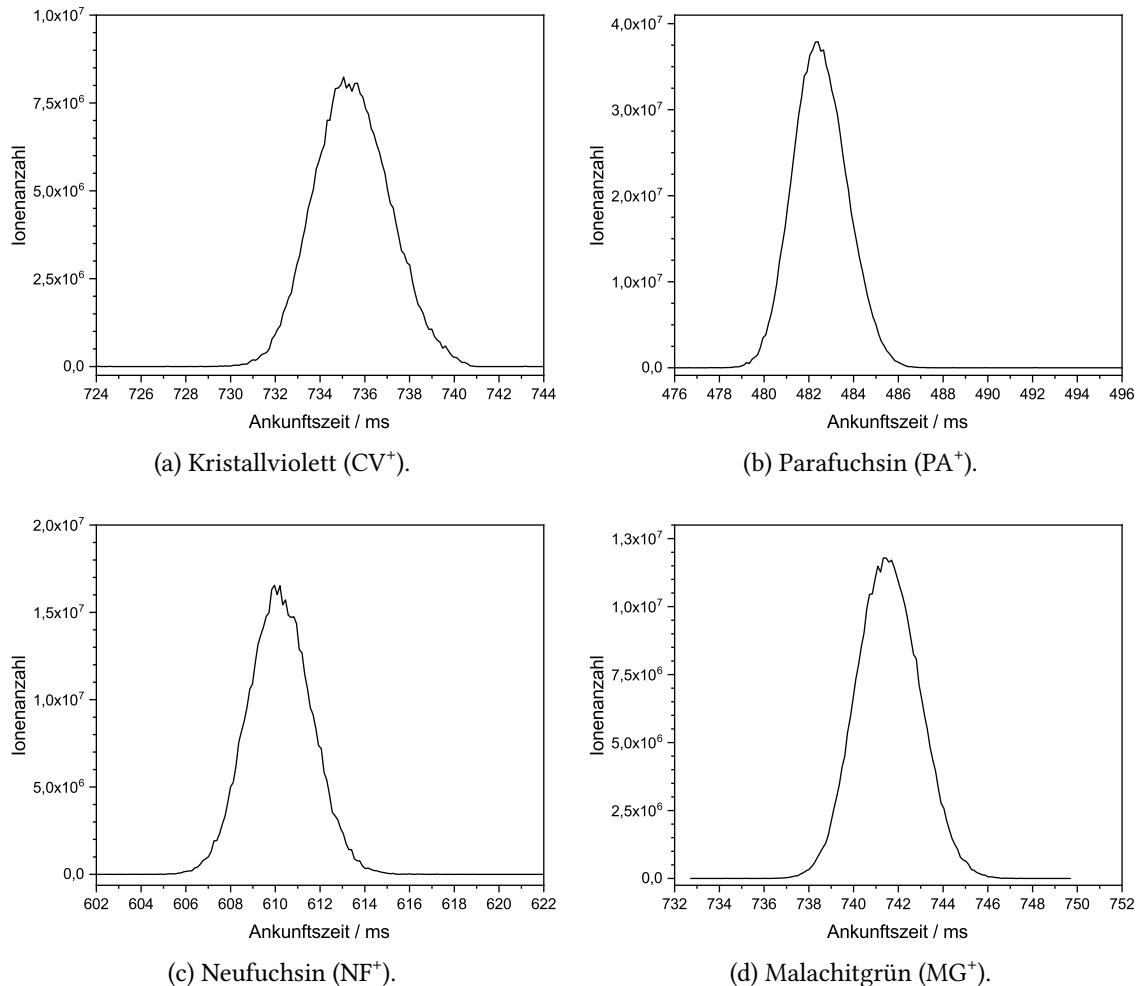


Abbildung 9.5.: Ankunftszeitverteilung der Triphenylmethanfarbstoffe nach 40 Zyklen im Cyclic IMS.

Um die Isomerenreinheit der Farbstoffe zu untersuchen, wurden Ionenmobilitätsmessungen mit einem SELECT SERIES Cyclic IMS von Waters (s. Kapitel 3.2) durchgeführt. Dazu wurde eine Wellenhöhe von 16 V und eine Wellengeschwindigkeit von  $375 \text{ m s}^{-1}$  gewählt. Die Bestimmung der Stoßquerschnitte erfolgte gemäß Kapitel 3.2.2.

Die Ankunftszeitverteilungen der vorselektierten Ionen wurden nach 1, 5, 10, 20, 30 und 40 Zyklen gemessen, um daraus den mittleren Stoßquerschnitt  ${}^{TW}\text{CCS}_{\text{N}_2}$  zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle E.1 im Anhang aufgeführt. Auch nach 40 Zyklen konnte kein weiteres Isomer aufgelöst werden (s. Abb. 9.5). Dies bedeutet, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit kein weiteres Isomer vorliegt oder dass die Isomere auf der Zeitskala des Experiments schnell interkonvertieren. Folglich wird angenommen, dass kein Konstitutionsisomer als Verunreinigung vorliegt.

### 9.3. Photodissoziationsspektroskopie

Zur Aufnahme der PD-Spektren wurden die Farbstoffionen an der He-TAG-Apparatur mit Helium getaggt. An der ESI-Quelle wurde eine Sprühspannung von 3,2 kV und eine Transferkapillarentemperatur von 160 °C gewählt. Die resultierenden Massenspektren sind in Abbildung 9.6 dargestellt. Dabei zeigte sich, dass unterschiedlich viel Helium von den Ionen adsorbiert wird. Da die Messungen jedoch an unterschiedlichen Tagen und daher mit abweichenden Parametern stattfanden, können keine zuverlässigen Aussagen über die verschiedenen Heliumaffinitäten getroffen werden.

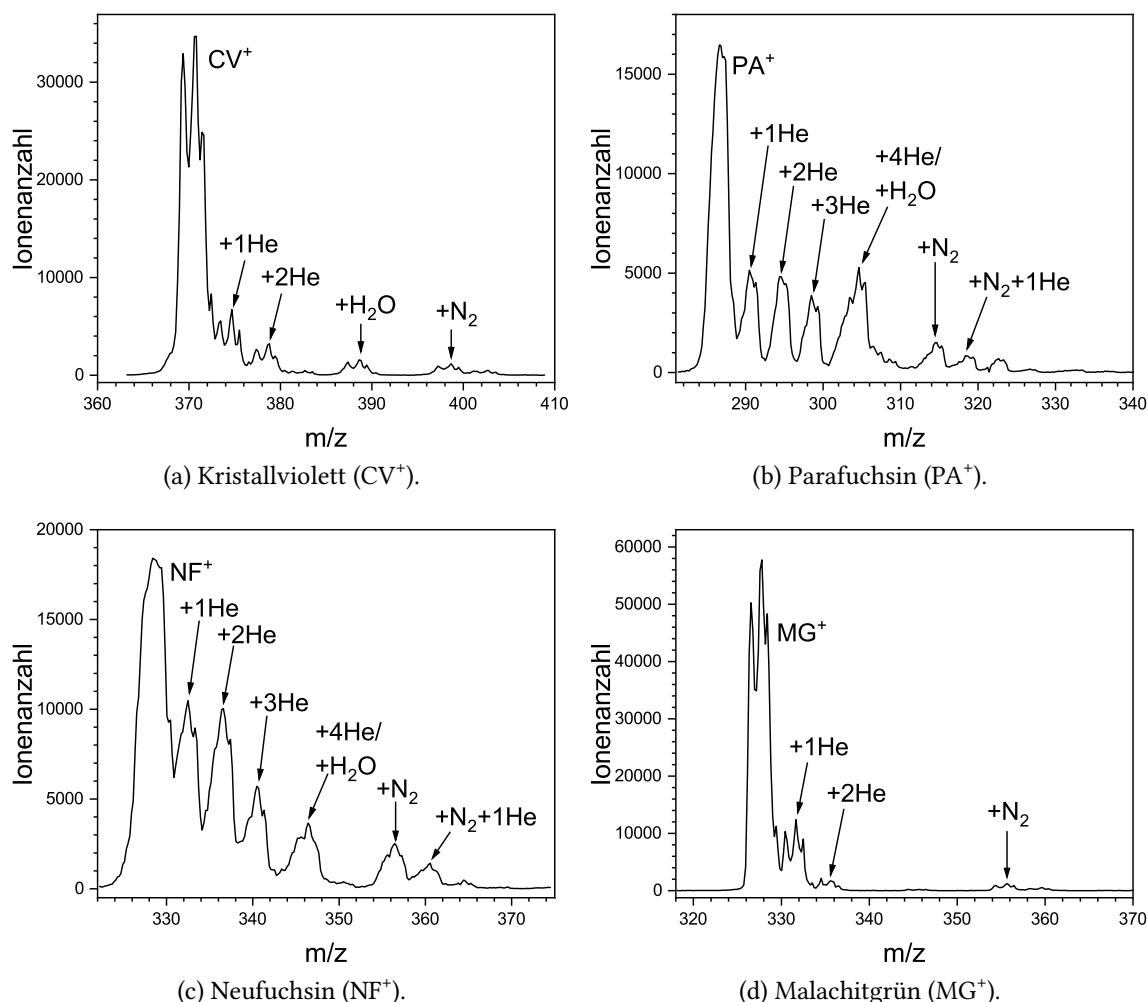


Abbildung 9.6.: Massenspektren der mit Helium getagten Triphenylmethanfarbstoffe.

Als Lichtquelle für die PD-Spektren wurde der Panther EX OPO (s. Kapitel 5.12.2) verwendet. Die Wellenlänge des Lasers wurde während der Messung kontinuierlich mit dem *Wavemeter* (s. Kapitel 5.12.5) aufgenommen. Die Hintergrundmessung erfolgte jede zweite Sekunde.

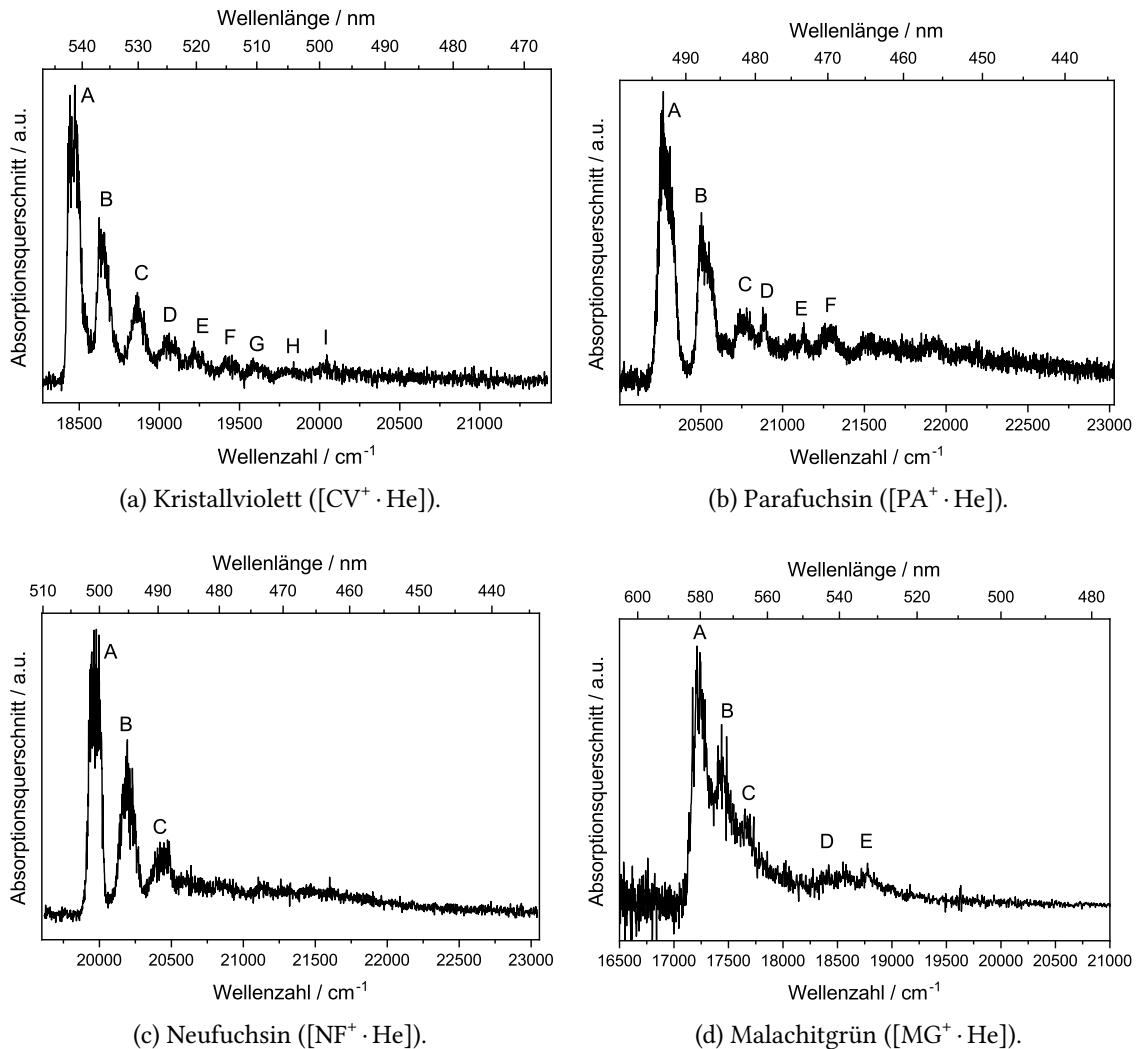


Abbildung 9.7.: Photodissoziationsspektren der einfach mit Helium getaggten Triphenylmethanfarbstoffe.

Die so erhaltenen PD-Spektren für die einfach mit Helium getaggten Ionen sind in Abbildung 9.7 dargestellt. Die Positionen der Absorptionsmaxima sind in den Tabellen E.2 bis E.5 im Anhang aufgelistet. Alle Farbstoffe zeigen ein PD-Spektrum mit einer starken Absorption, gefolgt von einer langen, äquidistanten Schwingungsprogression zu höherer Energie. Beim [CV<sup>+</sup> · He] sind bis zu acht weitere Banden evident, während die anderen Farbstoffe kürzere und teilweise schlechter aufgelöste Progressionen zeigen. Für das [CV<sup>+</sup> · He] sind die Positionen der Absorptionsmaxima sowie ihre Intensitäten in Abbildung 9.8 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Abstand zwischen den Maxima etwa

## 9. Triphenylmethanfarbstoffe

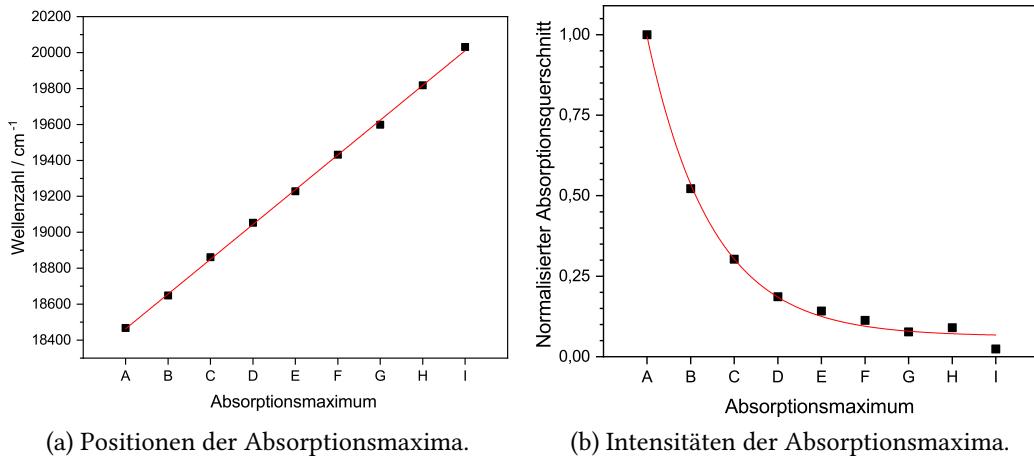


Abbildung 9.8.: Positionen und Intensitäten der Absorptionsmaxima des  $[CV^+ \cdot He]$ . In Rot wurde eine Gerade bzw. eine exponentielle Abnahme an die Datenpunkte angepasst.

$194\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Außerdem nimmt der Absorptionsquerschnitt exponentiell ab. Auffällig ist des Weiteren, dass die Halbwertsbreite der Absorptionen die Bandbreite des Lasers (ca.  $5\text{ cm}^{-1}$ ) übersteigt. So weist die Absorption A des  $[CV^+ \cdot He]$  eine FWHM von  $93\text{ cm}^{-1}$  auf. In vorherigen Kapiteln konnten jedoch durchaus Linienbreiten in der Größenordnung der Bandbreite des Lasers erreicht werden (s. z. B. Kapitel 8.3, Abb. 8.6). Somit sollte dies nicht durch den experimentellen Aufbau, sondern durch die intrinsischen Eigenschaften der Ionen bedingt sein.

Für  $CV^+$  liegt von Loison *et al.*<sup>[130]</sup> ein Gasphasen-Photodissoziationsspektrum bei Raumtemperatur vor. Dieses ist in Abbildung 9.9 den Messungen an der He-TAG-Apparatur gegenübergestellt. Auffällig ist hier neben der Verbreiterung die Rotverschiebung des Spektrums von Loison *et al.* Diese beträgt  $300\text{ cm}^{-1}$  bis  $600\text{ cm}^{-1}$ . Bei dieser Raumtemperaturmessung fehlt die wohlstrukturierte Schwingungsprogression. Stattdessen ist nur eine lange Flanke zu erkennen. Eine eindeutige Schulter ist nicht vorhanden. Es ist anzunehmen, dass die Verbreiterung eine Folge der größeren geometrischen Verteilungen ist, die durch die höheren Schwingungstemperaturen erreicht werden.

Wenn wir nun die ersten beiden Peaks im PD-Spektrum des  $[CV^+ \cdot He]$  erneut mit geringerer Lasergeschwindigkeit aufnehmen (s. Abb. 9.10), fällt insbesondere für Peak A auf, dass es sich tatsächlich um zwei überlagerte Absorptionen handelt. Die beiden Peaks sind etwa  $44\text{ cm}^{-1}$  separiert und besitzen jeweils eine FWHM von  $43\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Doppelpeak wird im Kapitel 9.4 im Kontext der Theorie genauer diskutiert.

Unter gleichen Messbedingungen wurden ebenfalls die PD-Spektren von  $[CV^+ \cdot He_2]$  und  $[CV^+ \cdot He_3]$  aufgenommen. Durch die Anpassung von vier Gaußverteilungen wurden jeweils die Positionen der vier Maxima erhalten. Diese Positionen sind in Abbildung 9.11 gegen die Anzahl an adsorbierten Heliumatomen aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Übergangsenergie mit jedem zusätzlichen Heliumatom leicht abnimmt. Das gleiche Verhalten zeigte sich auch für die übrigen drei Farbstoffe. Deren Positionen der Absorptionsmaxima sind in den Abbildungen E.1 bis E.3 im Anhang aufgetragen.

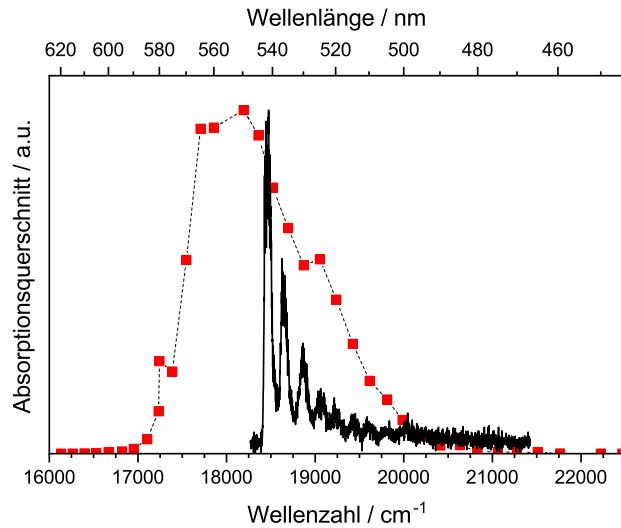


Abbildung 9.9.: Photodissoziationsspektrum des  $[CV^+ \cdot He]$  bei unter 5 K (in Schwarz) im Vergleich zum Raumtemperatur-Photodissoziationsspektrum des  $CV^+$  von Loison *et al.*<sup>[130]</sup> (in Rot).

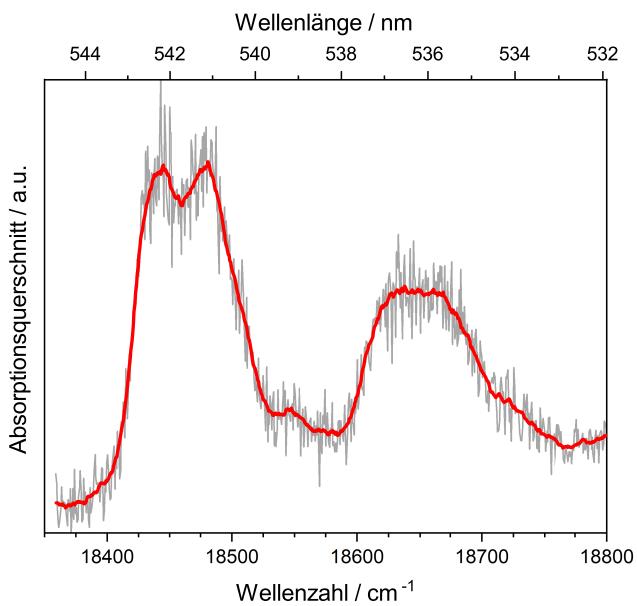


Abbildung 9.10.: Photodissoziationsspektrum der Peaks A und B des  $[CV^+ \cdot He]$ . In Grau sind die tatsächlichen Messdaten und in Rot der gleitende Mittelwert dargestellt.

## 9. Triphenylmethanfarbstoffe

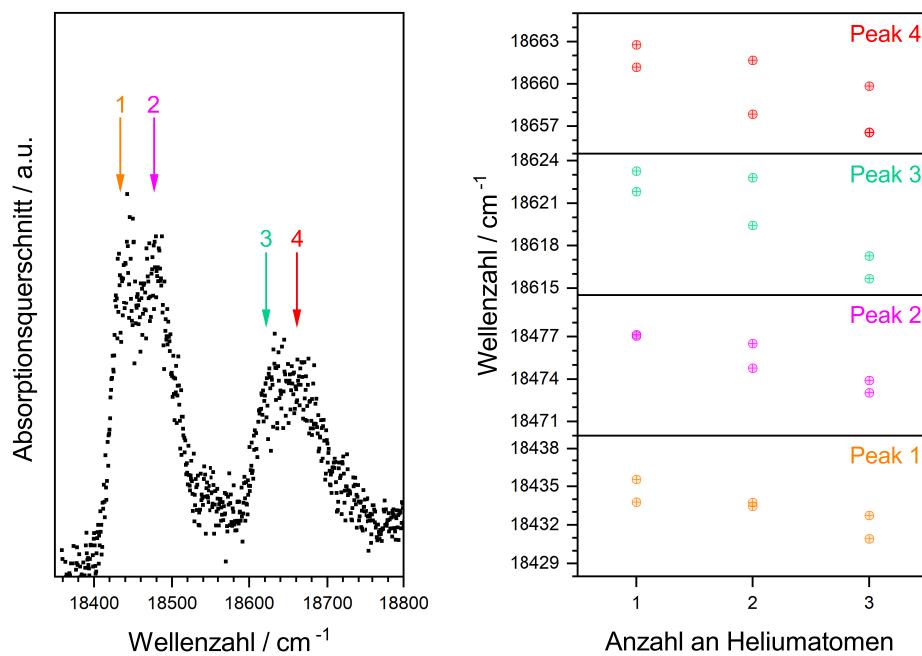


Abbildung 9.11.: Links dargestellt ist das PD-Spektrum des  $[CV^+ \cdot He_1]$ . Die ungefähren Peakpositionen nach der Anpassung von vier Gaußverteilungen sind mit Pfeilen markiert. Auf der rechten Seite sind die Absorptionsmaxima als Funktion der Anzahl an adsorbierten Heliumatomen für  $[CV^+ \cdot He_n]$  dargestellt. Darstellung in Anlehnung an [129].

## 9.4. Theorie und Diskussion des Kristallvioletts

An dieser Stelle wollen wir zum besseren Verständnis der PD-Spektren zunächst das  $\text{CV}^+$  im Kontext von Rechnungen und Simulationen betrachten, bevor im nachfolgenden Kapitel der Fokus auf die übrigen untersuchten Triphenylmethanfarbstoffe gelegt wird. Wesentliche Teile der Rechnungen zum  $\text{CV}^+$  wurden von Fabrizio Santoro, Javier Cerezo und Samuele Giannini durchgeführt. Um die PD-Messungen einzuordnen, werden die Ergebnisse der Theorie im Folgenden skizziert. Ausführlich sind sie in der gemeinsamen Veröffentlichung [129] dargestellt.

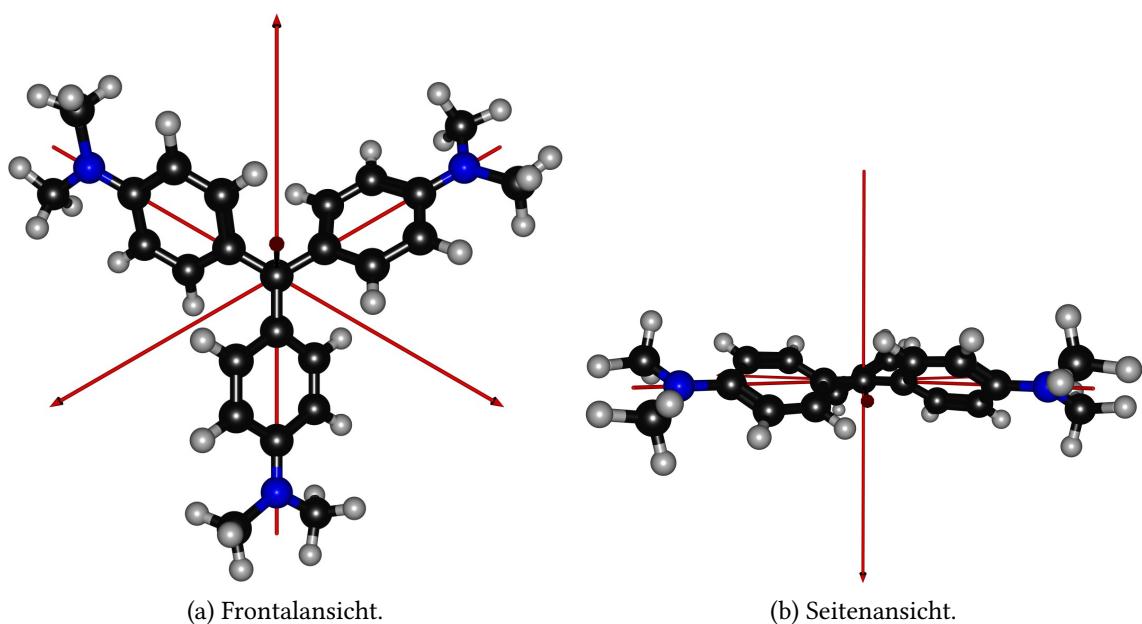


Abbildung 9.12.: Struktur des  $\text{CV}^+$  im  $S_0$ -Zustand mit Symmetrieeachsen.

Die beiden energetisch tiefsten Anregungen des  $\text{CV}^+$  (in den  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustand) sind entartet. Die Grundzustandsstruktur weist eine  $D_3$ -Symmetrie auf (s. Abb. 9.12). Daher sollte es zu einer schwingungsgekoppelten Jahn-Teller-Verzerrung (JT) kommen können. Im Rahmen der Veröffentlichung konnte zwar gezeigt werden, dass es tatsächlich zu einer JT-Verzerrung durch die konzertierte Rotation der Phenylringe kommt, diese das Gasphasen-Absorptionsspektrum bei tiefen Temperaturen aber kaum beeinflusst. Da der JT-Effekt für die Simulation der Absorptionsspektren eine untergeordnete Rolle spielt, kann das *Vertical Gradient*-Modell (VG) verwendet werden (s. Kapitel 4.2.1). In diesem Modell werden nicht-adiabatische Kopplungen zwischen den Zuständen vernachlässigt und angenommen, dass die Potenzialhyperfläche des Endzustands die gleichen Normalmoden und Frequenzen wie der Ausgangszustand besitzt. Das VG-Modell ist in Programm FCclasses3<sup>[49]</sup> implementiert. Die Simulation ergibt für die Absorption in den  $S_1$ - und in den  $S_2$ -Zustand das gleiche Spektrum. Das erhaltene Absorptionsspektrum wird in Abbildung 9.13 mit dem experimentellen PD-Spektrum verglichen. Dieses wurde mit dem zeitabhängigen VG-Modell bei 0 K und mit einer FWHM von 8 meV simuliert. Die

## 9. Triphenylmethanfarbstoffe

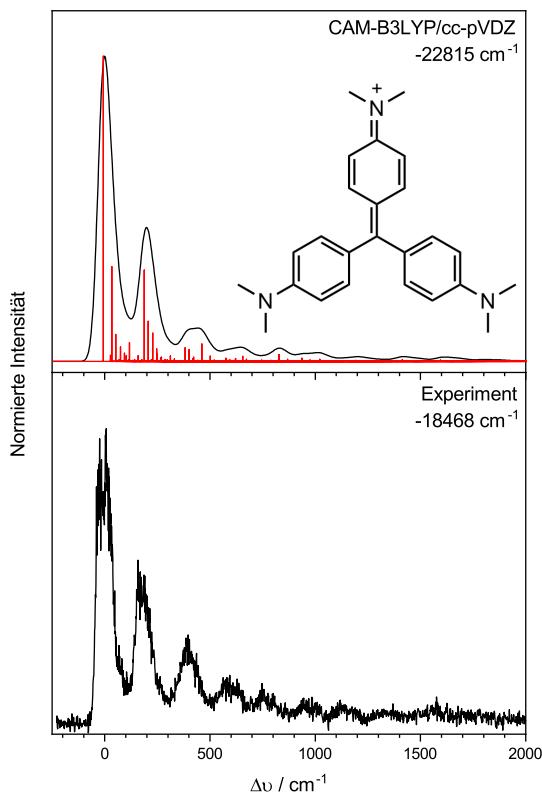


Abbildung 9.13.: Vergleich zwischen dem experimentellen PD-Spektrum und dem simulierten  $S_0$ - $S_1$ -Absorptionsspektrum (CAM-B3LYP/cc-pVDZ, TD, VG, FC, 0 K, FWHM von 8 meV) des  $\text{CV}^+$ . Die Wellenzahl ist relativ zum Absorptionsmaximum angegeben. Das experimentelle Spektrum wurde dazu um  $-18\,468 \text{ cm}^{-1}$  und das simulierte um  $-22\,815 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Bei der Simulation sind zusätzlich in Rot die Positionen und Intensitäten der beitragenden Übergänge dargestellt.

absoluten Positionen sind zwar um  $4347 \text{ cm}^{-1}$  verschoben, die Schwingungsprogression des  $\text{CV}^+$  wird aber gut wiedergegeben. Zusätzlich sind im oberen Teil der Abbildung 9.13 die Positionen und Intensitäten der zum Spektrum beitragenden Übergänge in Rot dargestellt. Diese wurden aus zeitunabhängigen Simulationen erhalten. In Abbildung 9.15 sind diese vergrößert dargestellt und die wichtigsten Schwingungsanregungen markiert. Ein Großteil der Intensität der Bande bei  $18\,468 \text{ cm}^{-1}$  (Peak A) ist auf den 0-0-Übergang zurückzuführen. Die Schwingungsmode 5 trägt jedoch ebenfalls dazu bei. Sie lässt sich durch die konzertierte Drehung der Phenylringe beschreiben (s. Abb. 9.14b) und gehört mit Schwingungsmode 4 zu einem entarteten Paar. Die Bande bei  $18\,648 \text{ cm}^{-1}$  (Peak B) entsteht hauptsächlich durch die Anregung der Schwingungsmode 18 (s. Abb. 9.14c). Sie stellt die totalsymmetrische Atmungsschwingung dar. Für die übrigen Banden zeigt sich ebenfalls, dass eine Vielzahl an dicht beieinander liegenden Schwingungsanregungen zu den breiten Absorptionen führt. Besonders auffällig ist, dass die Schwingungsmode 18 auch zu den weiteren Peaks C und D maßgeblich beitragen soll. Die theoretisch berechneten

$194\text{ cm}^{-1}$  entsprechen genau dem experimentellen Abstand der Peaks ( $194\text{ cm}^{-1}$ ), wie sie in Abbildung 9.8 gefunden wurde. Somit kann die Struktur des aufgenommenen PD-Spektrums verstanden werden.

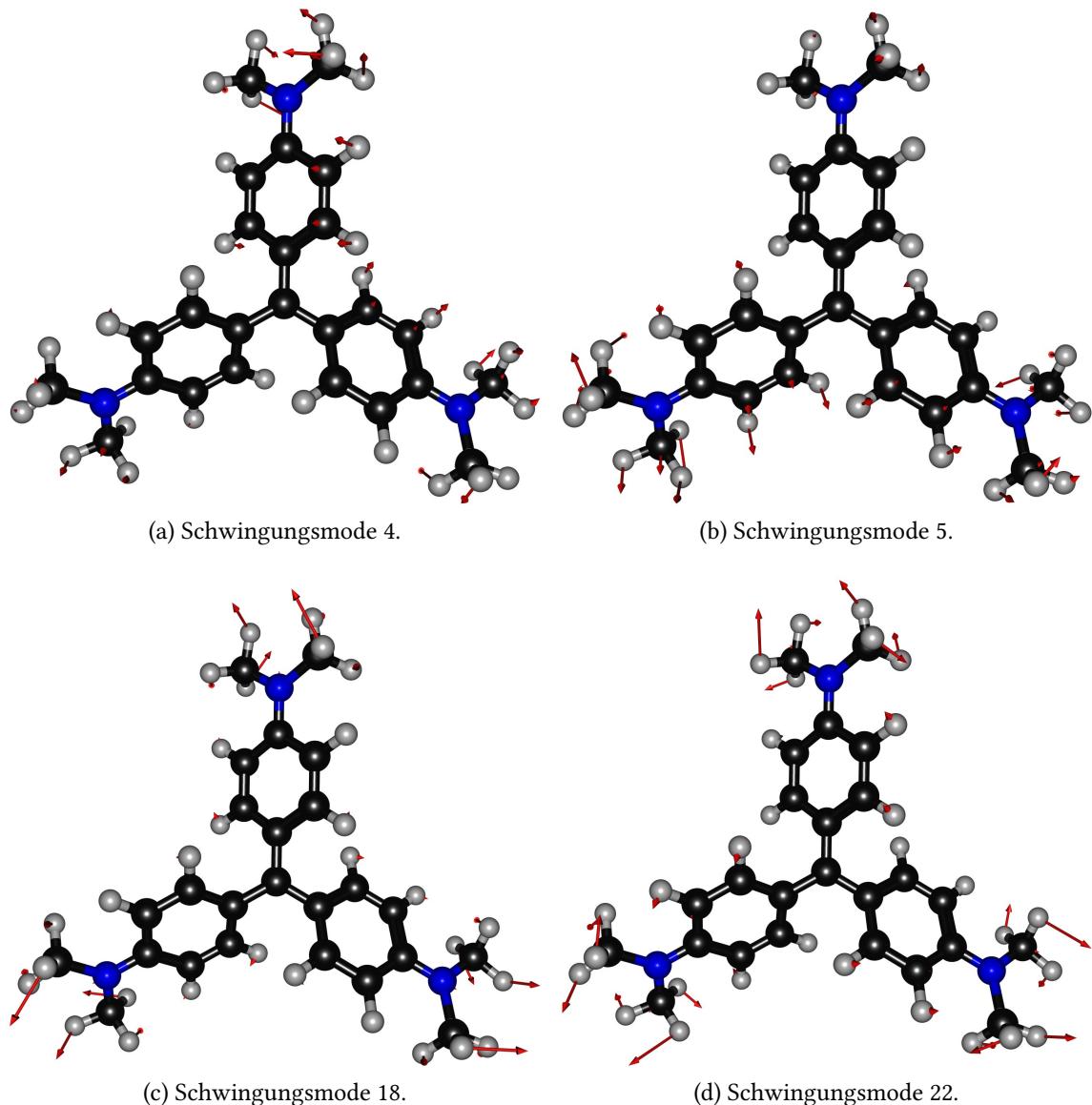


Abbildung 9.14.: Die wichtigsten Schwingungen des  $\text{CV}^+$ , die zur Schwingungsprogression im elektronischen Spektrum beitragen. Berechnet mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ.

Einer genauen Betrachtung der ersten Absorptionsbande hält die Simulation jedoch nicht stand. Die Doppelpeakform, wie sie sich im PD-Spektrum zeigt (s. Abb. 9.10), wird durch das VG-Modell nicht wiedergegeben. Wie bereits zuvor besprochen, handelt es sich im Experiment um zwei überlappende Peaks mit einem Abstand von  $44\text{ cm}^{-1}$  und einer FWHM von jeweils  $43\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist signifikant breiter als die Bandbreite des Lasers von  $5\text{ cm}^{-1}$ . Die VG-Simulation gibt mit der einfachen Schwingungsanregung der Mode 5 (s.  $5_0^1$

## 9. Triphenylmethanfarbstoffe

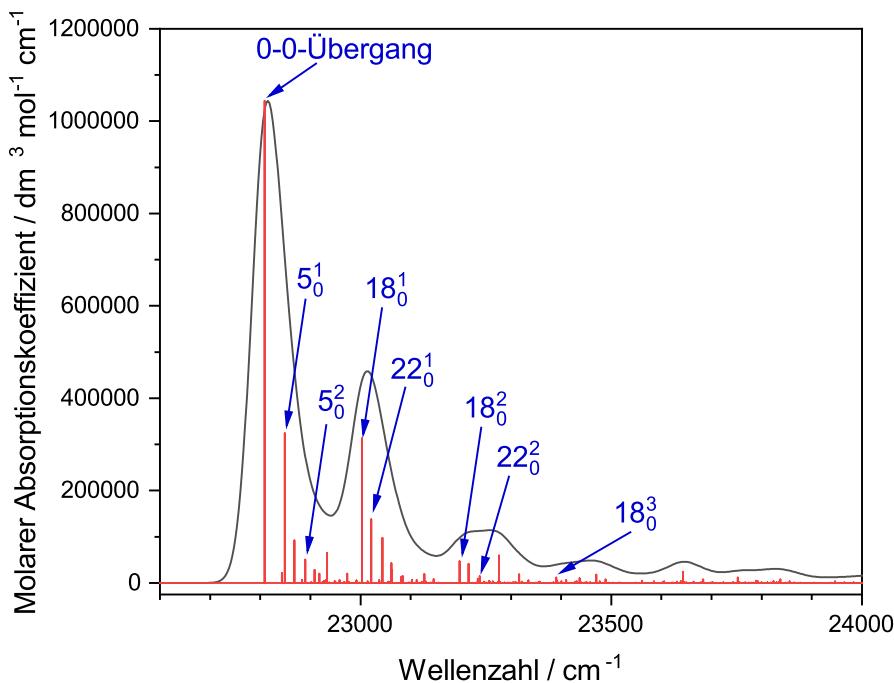


Abbildung 9.15.: Simuliertes  $S_0$ - $S_1$ -Absorptionsspektrum (CAM-B3LYP/cc-pVDZ, TD, VG, FC, 0 K, FWHM von 8 meV) des  $\text{CV}^+$ . Die beitragenden Übergänge sind in Rot dargestellt. Zusätzlich ist für die wichtigsten Übergänge die dabei angeregte Schwingung in Blau notiert.

in Abb. 9.15) einen Hinweis auf den Ursprung. Mit  $40,4 \text{ cm}^{-1}$  hätte sie den richtigen Abstand zum 0-0-Übergang. Die vorhergesagte Intensität reicht im VG-Modell jedoch nicht aus, um mehr als eine kleine Schulter im Spektrum zu generieren. Im nächsten Schritt wurden Simulationen mit dem *Adiabatic Shift*-Modell (AS) durchgeführt. Es ähnelt dem VG-Modell in großen Teilen, jedoch wird die Gleichgewichtsstruktur des Endzustands optimiert und die Verschiebung daher direkt berechnet. Solche Simulation mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ ergaben eine höhere Intensität für diesen Übergang ( $5_0^1$ ) und erklären somit die Peakform. Im nächsten Schritt wird die experimentell gefundene FWHM von  $43 \text{ cm}^{-1}$  betrachtet. Es konnten mehrere beitragende Faktoren gefunden werden. Zum einen kann es aufgrund eines dunklen *Charge-Transfer*-Zustands zu einer kurzen Lebensdauer des Endzustands der Absorption kommen, was zu einer Lebenszeitverbreiterung führt. Zum anderen bricht das adsorbierte Heliumatom die  $D_3$ -Symmetrie des Ions und somit kommt es zu einer schwachen Aufspaltung des  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustands, was sich in größeren Halbwertsbreiten widerspiegelt. Zusätzlich gibt es zwei mögliche Positionen, an denen sich das Helium am Ion befinden kann, entweder nahe am aromatischen Ring oder in der Nähe eines Stickstoffatoms. Da diese Isomere energetisch nahe beieinander liegen ( $2,3 \text{ cm}^{-1}$ ) ist anzunehmen, dass beide bei 5 K auch vorliegen. Dementsprechend führt auch die Existenz zweier Adduktisomere zu einer Verbreiterung im Spektrum. Alle diese Faktoren sorgen letztlich für die experimentell gefundene Linienbreite.

Das verwendete theoretische Modell konnte durch die Gegenüberstellung mit den experimentellen Gasphasenmessungen an der He-TAG-Apparatur validiert werden. Aus diesem Grund wurde es in der gemeinsamen Veröffentlichung<sup>[129]</sup> auch in Kombination mit Molekulardynamik-Simulationen für die Berechnung von Absorptionsspektren des CV in Wasser und Toluol verwendet. Es zeigte sich, dass die Schulter im Raumtemperaturspektrum des CV durch eine intermolekulare Symmetriebrechung entsteht, die auf das fluktuiierende elektrostatische Potenzial der Lösungsmittelumgebung zurückzuführen ist.

## **9.5. Theorie und Diskussion der übrigen Triphenylmethanfarbstoffe**

Nachdem für  $\text{CV}^+$  gezeigt werden konnte, dass das VG-Modell bereits eine gute Näherung für die Beschreibung des Absorptionsspektrums (in der Gasphase bei <5 K) darstellt, wollen wir im Folgenden ebenso die simulierten Spektren der übrigen Analyten betrachten. Die Strukturen im  $S_0$ -Zustand sind im Anhang in den Abbildungen E.4 bis E.6 gezeigt.  $\text{PA}^+$  weist  $D_3$ -Symmetrie,  $\text{NF}^+$   $C_3$ -Symmetrie und  $\text{MG}^+$   $C_2$ -Symmetrie auf. Daher kann angenommen werden, dass im  $\text{MG}^+$  die ersten beiden elektronisch angeregten Zustände nicht entartet sind.

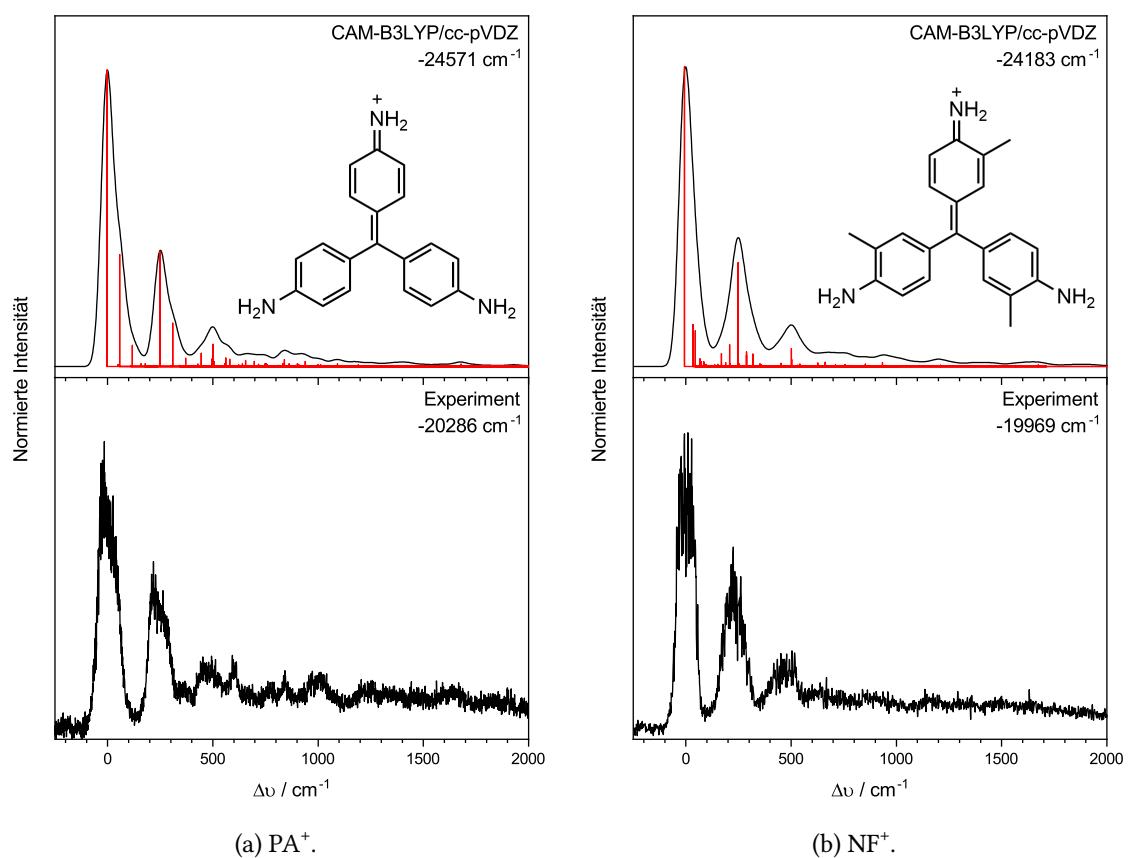


Abbildung 9.16.: Vergleich zwischen dem experimentellen PD-Spektrum und dem simulierten S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Absorptionsspektrum (CAM-B3LYP/cc-pVDZ, TD, VG, FC, 0 K, FWHM von 8 meV) des PA<sup>+</sup> und NF<sup>+</sup>. Die Wellenzahl ist relativ zum Absorptionsmaximum angegeben. Die Verschiebung ist jeweils rechts oben notiert. Bei der Simulation sind zusätzlich in Rot die Positionen und Intensitäten der beitragenden Übergänge dargestellt.

Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 9.16 für  $\text{PA}^+$  und  $\text{NF}^+$  sowie in Abbildung 9.17 für  $\text{MG}^+$  dargestellt. Abgesehen von den absoluten Positionen geben alle Simulationen die gemessenen PD-Spektren qualitativ gut wieder. Lediglich bei den relativen Intensitäten

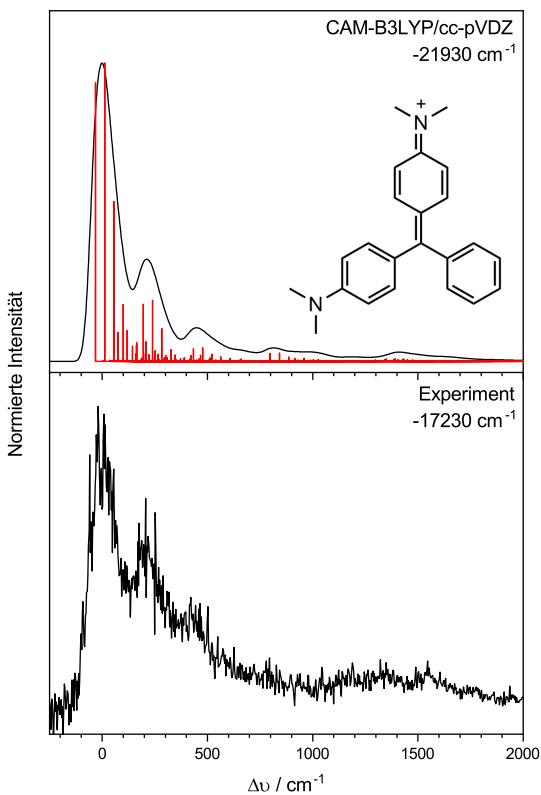


Abbildung 9.17.: Vergleich zwischen dem experimentellen PD-Spektrum und dem simulierten S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Absorptionsspektrum (CAM-B3LYP/cc-pVDZ, TD, VG, FC, 0 K, FWHM von 8 meV) des MG<sup>+</sup>. Die Wellenzahl ist relativ zum Absorptionsmaximum angegeben. Die Verschiebung ist jeweils rechts oben notiert. Bei der Simulation sind zusätzlich in Rot die Positionen und Intensitäten der beitragenden Übergänge dargestellt. Der S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub>-Übergang liegt in den vertikalen Rechnungen bei 28 535 cm<sup>-1</sup>.

ergeben sich leichte Abweichungen. Bei allen drei Farbstoffen zeigt sich, dass die symmetrische Atmungsschwingung für die ausgeprägte Schwingungsprogression verantwortlich ist. Durch die Simulationen kann auch die augenscheinlich schlechtere Auflösung der Banden im PD-Spektrum des MG<sup>+</sup> erklärt werden. Die erhöhte Intensität zwischen den Absorptionsbanden ist hauptsächlich auf Obertöne und Kombinationsbanden mit der dritten Schwingungsmodus, einer konzertierten Rotation der Phenylringe, zurückzuführen.

## 9.6. Zusammenfassung

Es wurden die vier Triphenylmethanfarbstoffe Kristallviolett (CV), Parafuchsin (PA), Neufuchsin (NF) und Malachitgrün (MG) untersucht. Die Ionenmobilitätsspektrometrie ergab, dass alle vier Farbstoffe isomerenrein sind. Die im Anschluss aufgenommenen PD-Spektren der einfach mit Helium getaggten Ionen zeigen lange Schwingungsprogressionen. Für das  $\text{CV}^+$  wurden Rechnungen von Fabrizio Santoro, Javier Cerezo und Samuele Giannini durchgeführt, um vibronische Banden zuzuordnen und den Effekt des Heliums zu verstehen. Es zeigte sich, dass das adsorbierte Helium die Symmetrie brechen, die eigentlich entarteten  $S_1$ - und  $S_2$ -Zustände aufspalten und die Linien im Spektrum verbreitern kann. Die Erkenntnisse aus den Gasphasenmessungen konnten für die Validierung des zugrundeliegenden Simulationsmodells genutzt werden, sodass dieses zusammen mit Molekulardynamik-Simulationen zur Berechnung von Lösungsspektren Anwendung fand. Auf dieses Weise konnte die historische Frage nach dem Ursprung der Schulter im Absorptionsspektrum des CV abschließend geklärt werden. Es handelt es sich um eine intermolekulare Symmetriebrechung durch das fluktuiierende elektrostatische Potenzial der Lösungsmittelumgebung.

Da gezeigt wurde, dass das VG-Modell das Absorptionsspektrum des  $\text{CV}^+$  gut wiedergeben kann, wurden analoge Rechnungen für  $\text{PA}^+$ ,  $\text{NF}^+$  und  $\text{MG}^+$  durchgeführt. Auch hier zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Simulationen und dem Experiment. Den größten Beitrag zur Schwingungsprogression hat bei allen drei Farbstoffen die symmetrische Atmungsschwingung. Außerdem kann durch die Simulation die scheinbar schlechtere Auflösung im PD-Spektrum des  $\text{MG}^+$  auf Obertöne und Kombinationsbanden zurückgeführt werden.

## 10. Acridinfarbstoffe

Nach der ersten Isolierung des farblosen Acridins (s. Abb. 10.1) im Jahre 1870 durch Carl Graebe und Heinrich Caro wurde in den darauffolgenden Jahrzehnten eine Vielzahl an Acridinfarbstoffen entwickelt.<sup>[131–135]</sup> Sie zeichnen sich durch das zugrunde liegende Acridingerüst aus.

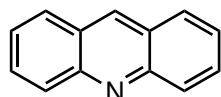


Abbildung 10.1.: Strukturformel des Acridins.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden fünf Proben von Acridinfarbstoffen mit Absorptionen im sichtbaren Spektrum untersucht. Es handelt sich um Proflaviumchlorid (PF), Acridinorange-Hydrochlorid (AO), 9-Mesyl-10-methylacridiniumtetrafluoroborat (MA), Acriflaviniumchlorid (ACF) und Acridingelb-Hydrochlorid (AG). Zunächst werden für  $\text{PF}^+$ ,  $\text{AO}^+$  und  $\text{MA}^+$  die Absorptionen aus dem elektronischen Grundzustand (Singulett) betrachtet (s. Kapitel 10.1.1). Anschließend wird für die nicht isomerenreine ACF-Probe eine neue Messmethode, ein isomerselektives Zweifarbenexperiment, entwickelt und auf eine weitere Probe (AG) angewandt (s. Kapitel 10.1.2 und 10.1.3). Ausgehend von diesem Zweifarbenexperiment wird im darauf folgenden Kapitel ein weiteres Messverfahren entwickelt, mit dem Absorptionen eines angeregten Triplettzustands gemessen werden können. Diese Methode wird auf die Ionen  $\text{PF}^+$  und  $\text{AO}^+$  angewandt (s. Kapitel 10.2).

Die in diesem Kapitel verwendeten Salze des AO, MA und ACF wurden von Sigma-Aldrich, das Salz des PF wurde von Thermo Fisher Scientific und das Salz des AG von der Molekula GmbH erworben. Die Verwendung der Farbstoffe erfolgte ohne weitere Aufreinigungsschritte. Um die jeweiligen Ionen in die Gasphase zu überführen, wurde eine circa  $13 \mu\text{mol L}^{-1}$  Lösung der Salze in Ethanol hergestellt und mit einer ESI-Quelle gesprührt. Für MA wurde aufgrund eines schlechteren Ionensignals eine höhere Konzentration von  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  gewählt.

## 10.1. Singulett-Singulett-Absorptionsspektroskopie

### 10.1.1. Proflavin, Acridinorange und 9-Mesityl-10-methylacridinium

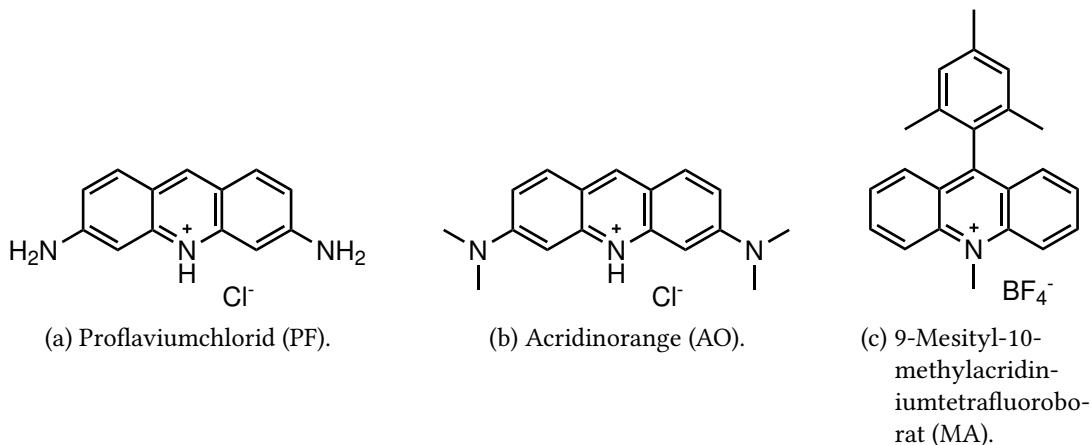


Abbildung 10.2.: Strukturformeln der Hydrochloridsalze des Proflavins, Acridinoranges und 9-Mesityl-10-methylacridiniumtetrafluoroborat.

Von den fünf untersuchten Acridinfarbstoffproben betrachten wir zunächst das PF, AO und MA. Diese werden zusammengefasst betrachtet, da sich im weiteren Verlauf zeigen wird, dass die Proben isomerenrein sind. Ihre Strukturformeln sind in Abbildung 10.2 dargestellt. Bei den in der Gasphase untersuchten Ionen ( $\text{PF}^+$ ,  $\text{AO}^+$  und  $\text{ACF}^+$ ) handelt es sich um das jeweilige Kation ohne Gegenion aus Abbildung 10.2.

### 10.1.1.1. Massenspektrometrie

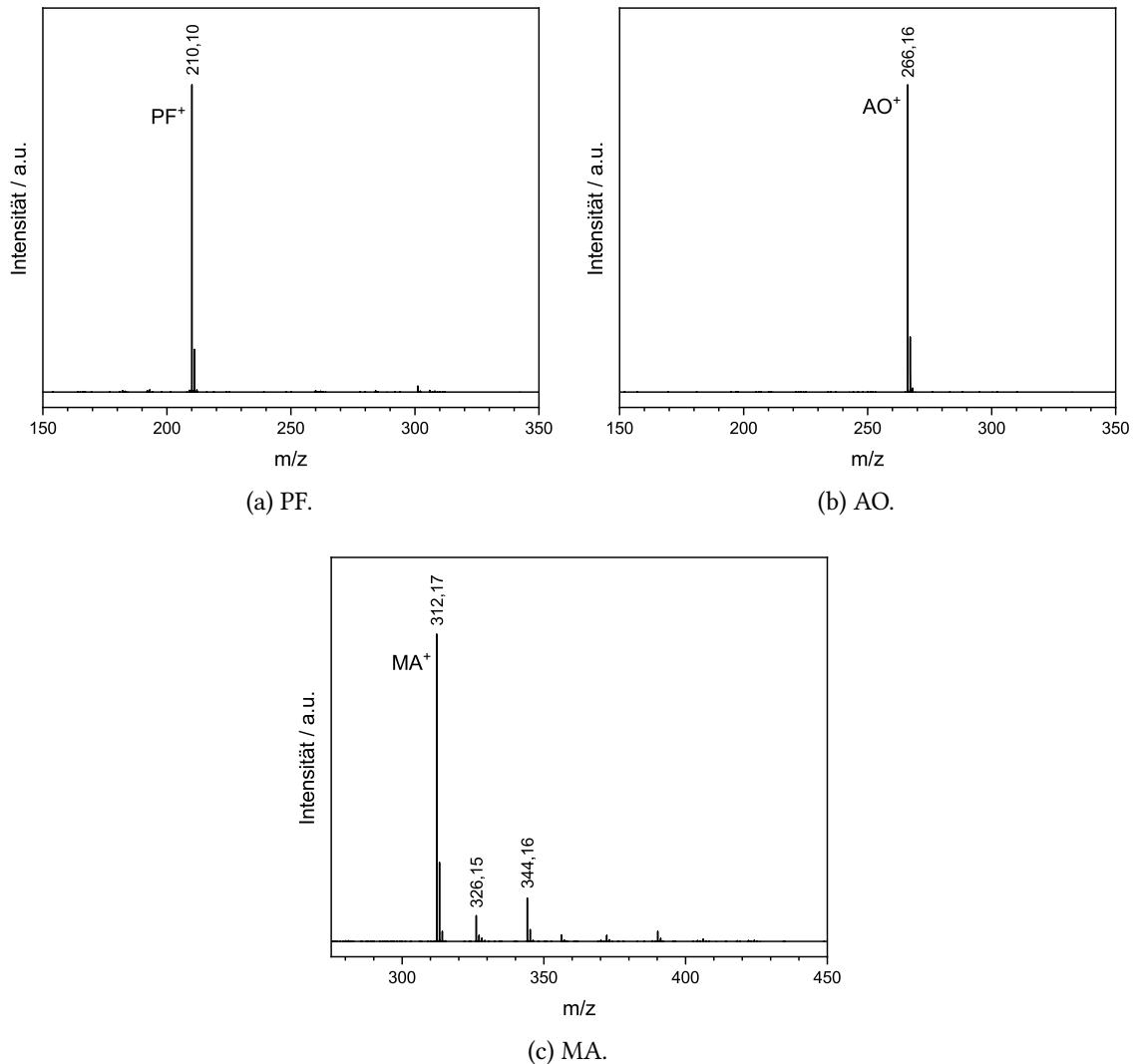


Abbildung 10.3.: Massenspektren der Acridinfarbstoffproben erhalten an der LTQ Orbitrap XL.

Mit einer LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) wurden Massenspektren der drei Proben aufgenommen. Diese sind in Abbildung 10.3 dargestellt. Es zeigte sich, dass PF und AO massenspektrisch rein sind. Beim MA sind bei höheren  $m/z$  schwache Verunreinigungen vorhanden. Aufgrund der hohen Massendifferenzen sind jedoch alle Verunreinigungen durch die Massenselektion an der He-TAG-Apparatur abtrennbar und stellen keine zusätzliche Herausforderung dar.

### 10.1.1.2. Ionenmobilitätsspektrometrie

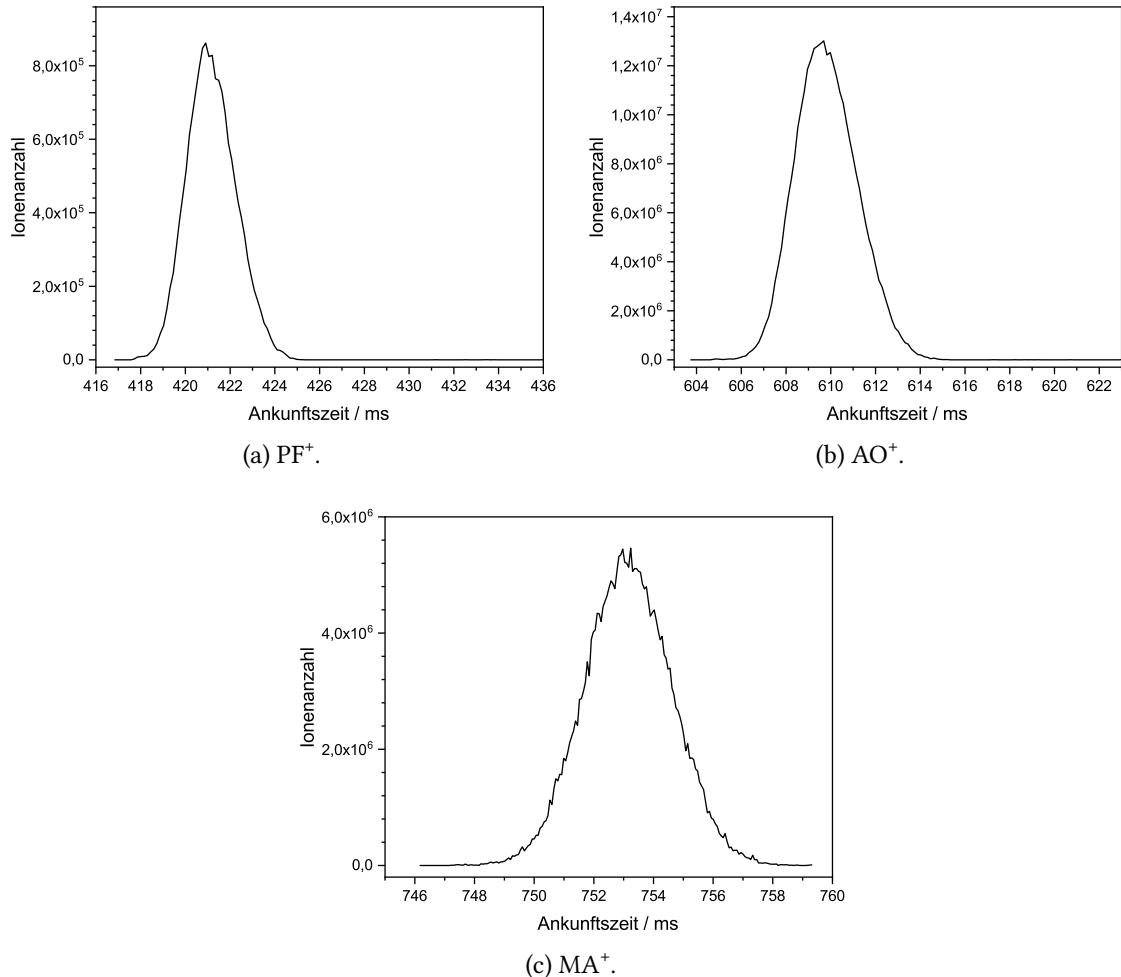


Abbildung 10.4.: Ankunftszeitverteilungen der Acridinfarbstoffe am Cyclic IMS nach 60 Zyklen.

Die Untersuchung der Isomerenreinheit der Farbstoffe mittels Ionenmobilitätsmessung erfolgte mit einem SELECT SERIES Cyclic IMS von Waters (s. Kapitel 3.2). Dazu wurde eine Wellenhöhe von 16 V und eine Wellengeschwindigkeit von  $375 \text{ m s}^{-1}$  gewählt. Die Bestimmung der Stoßquerschnitte erfolgte gemäß Kapitel 3.2.2.

Die Ankunftszeitverteilungen der vorselektierten Ionen wurden jeweils zweimal nach 5, 10, 30, 40, 50 und 60 Zyklen gemessen, um daraus den mittleren Stoßquerschnitt  ${}^{TW}CCS_{N_2}$  zu bestimmen. Dieser betrug  $143,6 \text{ \AA}^2$  für  $\text{PF}^+$ ,  $162,9 \text{ \AA}^2$  für  $\text{AO}^+$  und  $176,0 \text{ \AA}^2$  für  $\text{MA}^+$ . Auch nach 60 Zyklen konnte kein weiteres Isomer aufgelöst werden (s. Abb. 10.4). Aus diesem Grund wird nachfolgend angenommen, dass jeweils kein weiteres Isomer vorliegt.

## 10.1.1.3. Photodissoziationsspektroskopie

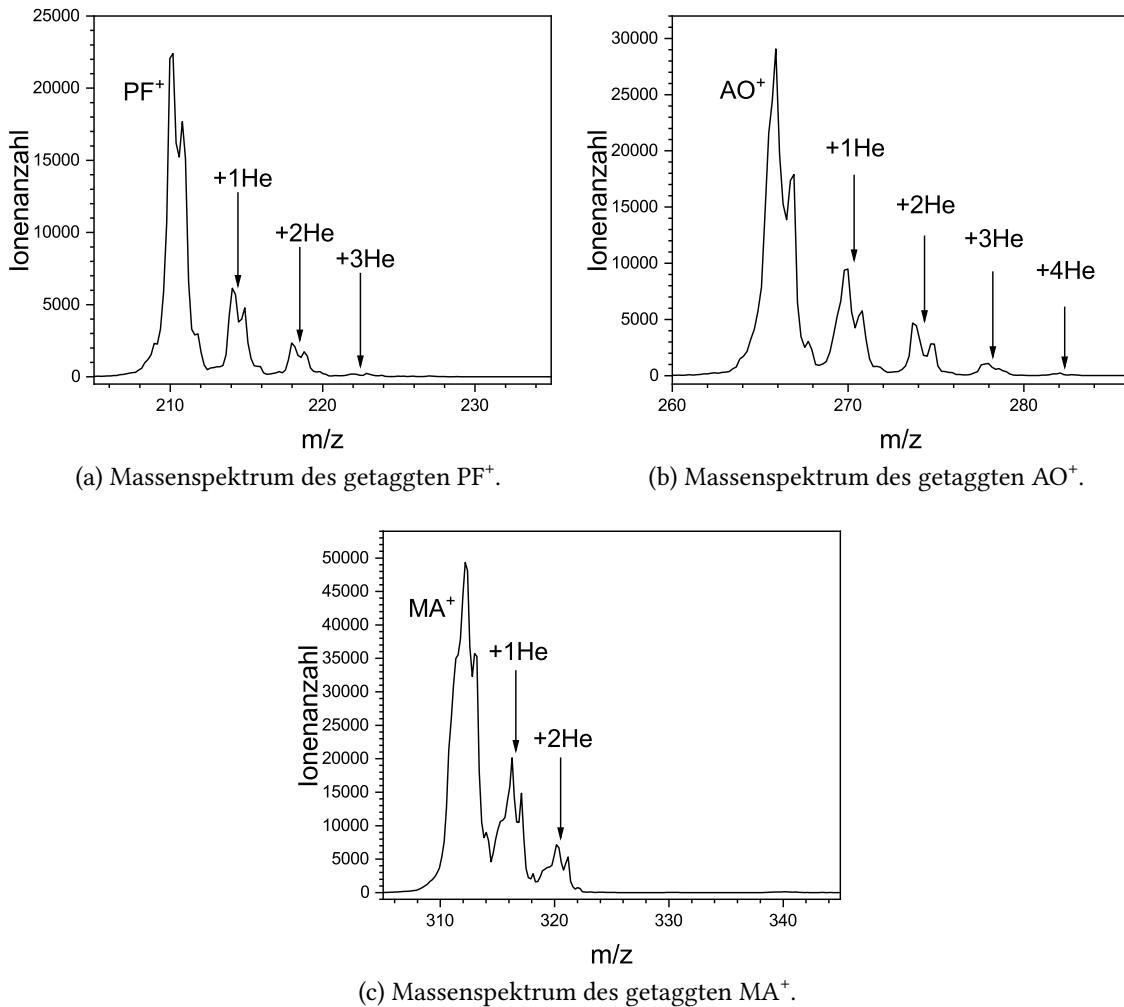


Abbildung 10.5.: Massenspektren der mit Helium getaggten Ionen.

Zur Aufnahme der PD-Spektren wurden die Farbstoffionen in der He-TAG-Apparatur mit Helium getaggt. Dazu wurde an der ESI-Quelle eine Sprühspannung von 3,6 kV und eine Transferkapillarentemperatur von 180 °C gewählt. Die erhaltenen Massenspektren sind in Abbildung 10.5 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Ionen bei den gegebenen Bedingungen bis zu vier Heliumatome adsorbieren. Die schlechtere Auflösung für das  $\text{MA}^+$  ist auf die eingestellten Parameter des Quadrupolmassenfilters zurückzuführen.

Als Lichtquelle für die PD-Spektren wurde der Ekspla NT342B (s. Kapitel 5.12.3) verwendet. Die Hintergrundmessung erfolgte jede zweite Sekunde.

Die erhaltenen PD-Spektren der einfach mit Helium getaggten Ionen sind in Abbildung 10.6 dargestellt. Darin ist für  $[\text{PF}^+\cdot\text{He}]$  und  $[\text{AO}^+\cdot\text{He}]$  jeder Peak mit mehr als 10 % Absorptionsquerschnitt des Maximums mit einem Buchstaben markiert. Beim  $[\text{MA}^+\cdot\text{He}]$  wurden aufgrund des dichten und nur partiell aufgelösten Spektrums lediglich ausgewählte Peaks beschriftet. Die energetisch niedrigsten elektronischen Übergänge liegen

bei  $23\,033\text{ cm}^{-1}$  (434,16 nm) für  $[\text{PF}^+\cdot\text{He}]$ ,  $20\,844\text{ cm}^{-1}$  (479,75 nm) für  $[\text{AO}^+\cdot\text{He}]$  und  $21\,658\text{ cm}^{-1}$  (461,72 nm) für  $[\text{MA}^+\cdot\text{He}]$ . Die Positionen und relativen Intensitäten aller beschrifteten Maxima sind im Anhang in den Tabellen F.1 bis F.3 aufgelistet. Sowohl  $[\text{PF}^+\cdot\text{He}]$  als auch  $[\text{AO}^+\cdot\text{He}]$  zeigen vereinzelte scharfe Absorptionslinien mit FWHMs von  $5\text{ cm}^{-1}$  bis  $13\text{ cm}^{-1}$ . Für  $[\text{MA}^+\cdot\text{He}]$  ist eine große Zahl an Absorptionslinien vorhanden, die teils sehr scharf und teils breit sind. So weisen die mit den Buchstaben A bis C markierten Maxima FWHMs von unter  $10\text{ cm}^{-1}$  auf.

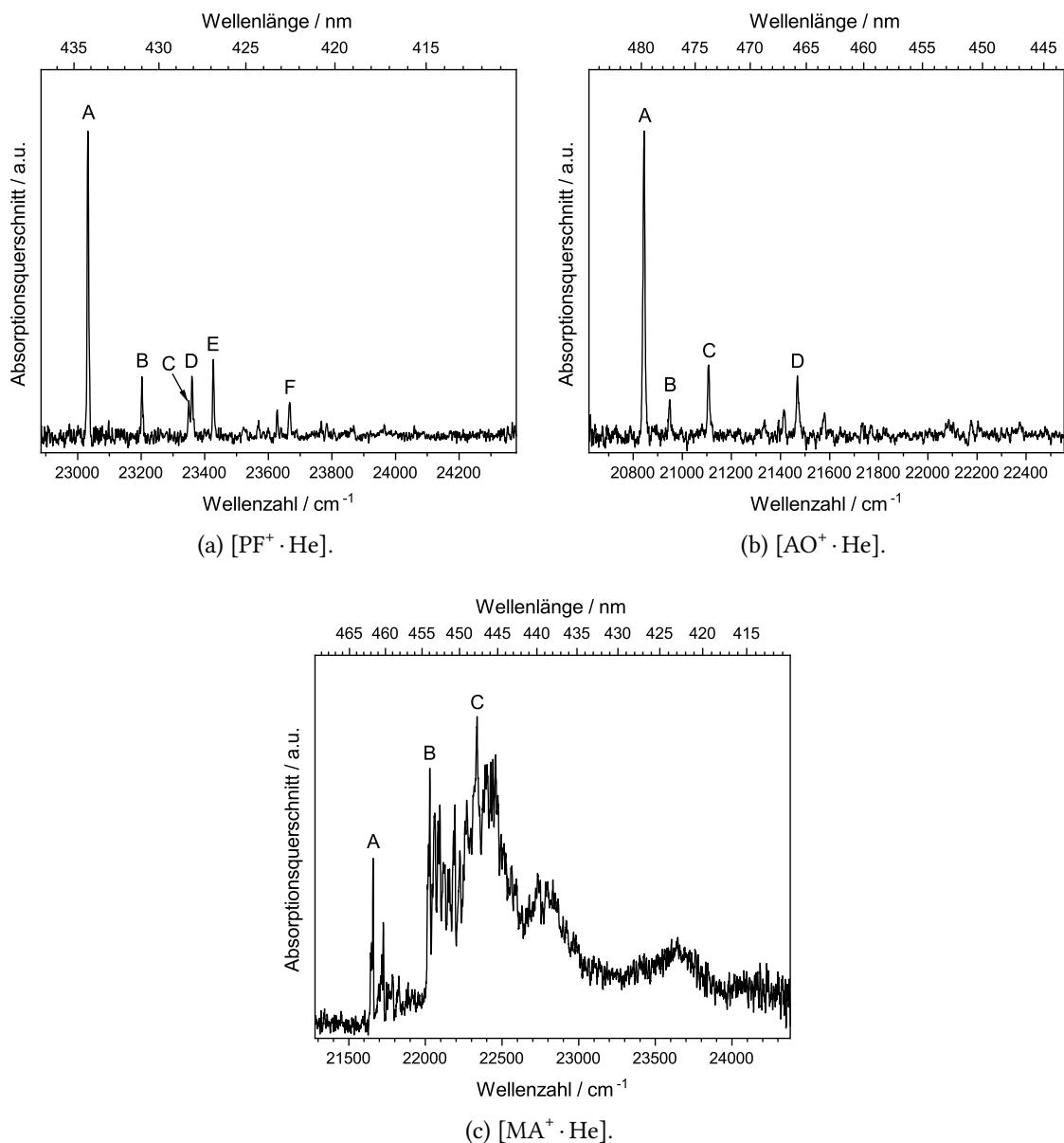


Abbildung 10.6.: Photodissoziationsspektren der einfach mit Helium getaggten Ionen  $[PF^+ \cdot He]$ ,  $[AO^+ \cdot He]$  und  $[MA^+ \cdot He]$ . Für  $[PF^+ \cdot He]$  und  $[AO^+ \cdot He]$  sind alle Peaks mit mehr als 10 % des maximalen Absorptionsquerschnitts beschriftet. Als PD-Spektrum des  $[MA^+ \cdot He]$  ist der gleitende Mittelwert über 5 benachbarte Datenpunkte dargestellt. Für  $[MA^+ \cdot He]$  wurden nur ausgewählte Peaks beschriftet.

#### 10.1.1.4. Theorie und Diskussion

Zunächst wurde eine TDDFT-Berechnung der vertikalen Anregungsenergien des  $\text{PF}^+$  mit dem Funktional CAM-B3LYP und dem Basissatz cc-pVDZ durchgeführt. Der  $S_0\text{-}S_1$ -Übergang wird bei  $27\,653\,\text{cm}^{-1}$  (361,2 nm) vorausgesagt. Der  $S_0\text{-}S_2$ -Übergang soll demnach bei  $29\,766\,\text{cm}^{-1}$  (336,0 nm) liegen. Der Übergang in den  $S_1$ -Zustand hat eine etwa 100-mal größere berechnete Oszillatiorstärke als der Übergang in den  $S_2$ -Zustand. Es kann angenommen werden, dass es sich bei den experimentell gemessenen Absorptionen um den  $S_0\text{-}S_1$ -Übergang handelt.

Um das aufgenommene PD-Spektrum besser zu verstehen, wurden schwingungsaufgelöste elektronische Absorptionsspektren berechnet. In Abbildung 10.7 sind die Ergebnisse der Simulationen mit dem zeitunabhängigen (TI) Adiabatic-Hessian-Modell (AH) und mit FCHT-Näherung bei 0 K und einer FWHM von  $20\,\text{cm}^{-1}$  dargestellt und mit dem experimentellen PD-Spektrum verglichen. Für B3LYP/6-311++G passt zwar die adiabatische Position des 0-0-Übergangs am besten, jedoch sind die relativen Intensitäten der Übergänge falsch wiedergegeben. Diese stimmen für alle übrigen untersuchten Funktionale gut mit dem PD-Spektrum überein. Untereinander unterscheiden sich diese nur minimal. Die Betrachtung der Simulation mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ gibt Aufschluss über die zu den Absorptionsmaxima beitragenden Schwingungsanregungen. Die wichtigsten beitragenden Schwingungsmoden sind in den Abbildungen F.1 und F.2 im Anhang dargestellt. Der intensivste Übergang ist der 0-0-Übergang. Darauf folgt die Anregung der Schwingungsmodus 4, einer symmetrischen Biegeschwingung, für das Maximum *B*. Auch die beiden benachbarten Maxima *C* und *D* können mit der Simulation erklärt werden. Diese sind im Experiment etwa  $10\,\text{cm}^{-1}$  separiert. Es handelt sich dabei um die Übergänge  $3_0^2$  und  $11_0^1$ . Deren Übergangsenergien weichen in der Rechnung um  $7,3\,\text{cm}^{-1}$  ab. Die Maxima *E* und *F* werden durch die Anregung der Schwingungsmoden  $13_0^1$  und  $25_0^1$  erklärt.

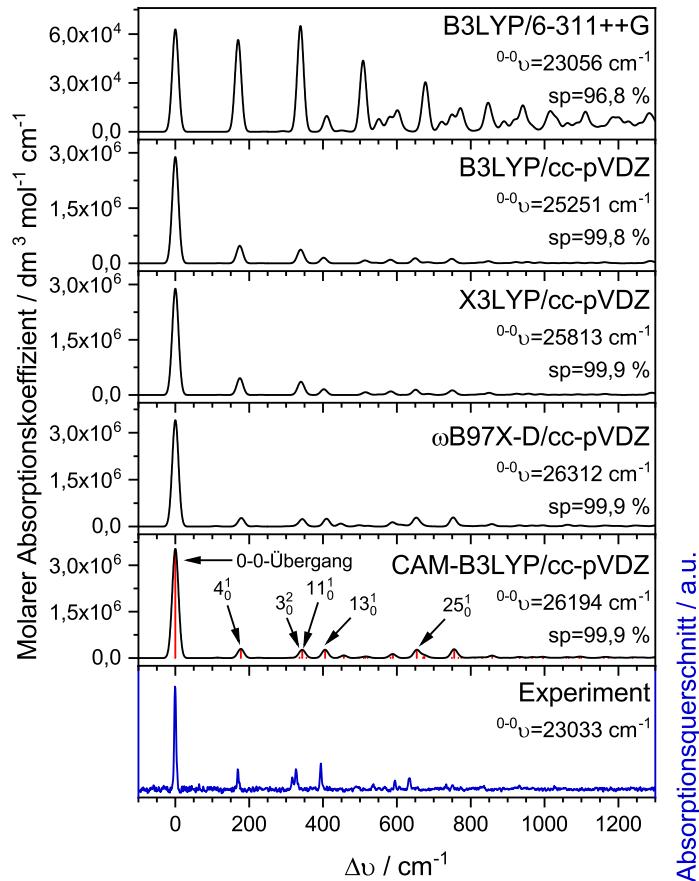


Abbildung 10.7.: Vergleich zwischen dem experimentellen Photodissoziationspektrum des  $[\text{PF}^+ \cdot \text{He}]$  (unten) und den mit Gaussian 16<sup>[28]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen  $S_0$ - $S_1$  Absorptionsspektren des  $\text{PF}^+$  mit B3LYP/6-311++G, B3LYP/cc-pVDZ, X3LYP/cc-pVDZ,  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ und CAM-B3LYP/cc-pVDZ im FCHT TI AH-Modell bei 0 K und einer FWHM von  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Aufgetragen ist die Wellenzahl  $\Delta\nu$  relativ zum 0-0-Übergang. Unterhalb des Funktionalen ist die Position des 0-0-Übergangs sowie der *spectrum progression*-Parameter *sp* angegeben. Für CAM-B3LYP/cc-pVDZ wurden zusätzlich die beitragenden Übergänge als rote Linien eingezeichnet und die wichtigsten Übergänge, die zu den in Abbildung 10.6 gekennzeichneten Maxima beitragen, gekennzeichnet.

Mit der gleichen Methodik wurden auch Simulationen für das AO<sup>+</sup> durchgeführt. Die zunächst durchgeführten TDDFT-Berechnungen der S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>- und S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub>-Übergänge mit dem Funktional CAM-B3LYP und dem Basissatz cc-pVDZ sagten diese bei 25 613 cm<sup>-1</sup> (390,4 nm) und 28 712 cm<sup>-1</sup> (348,3 nm) voraus. Es wird für die Simulationen angenommen, dass im Experiment der S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergang gemessen wurde. Dessen Oszillatorstärke soll gemäß der vertikalen Rechnungen um etwa einen Faktor 1120 größer sein als die des S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub>-Übergangs.

Die Ergebnisse der Simulationen mit dem zeitunabhängigen (TI) Adiabatic-Hessian-Modell (AH) und mit FCHT-Näherung bei 0 K und einer FWHM von 20 cm<sup>-1</sup> sind in Abbildung 10.8 dargestellt und werden dort mit dem experimentellen PD-Spektrum verglichen. Es zeigt sich, dass die absoluten Positionen des 0-0-Übergangs am besten für die Funktionale B3LYP und X3LYP mit dem Experiment übereinstimmen. Doch gerade für diese Funktionale passen die relativen Intensitäten der Übergänge nicht zur Messung. Dahingegen zeigt sowohl ωB97X-D als auch CAM-B3LYP mit dem Basissatz cc-pVDZ eine gute Übereinstimmung mit dem PD-Spektrum der He-TAG-Apparatur. Auffällig ist dabei, dass gerade bei diesen Funktionalen eine bessere Konvergenz (s. *spectrum progression*-Parameter<sup>[85]</sup>) erhalten wurde. Die Betrachtung mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ zeigt, dass die intensivste Absorption dem 0-0-Übergang entspricht. Darauf folgen die beiden Maxima B und C, die durch die Anregung der Schwingungsmoden 5 bzw. 15 entstehen. Für das Maximum D kommt der Übergang 33<sub>0</sub><sup>1</sup> infrage. Dieser ist jedoch 21 cm<sup>-1</sup> zum experimentellen Maximum verschoben. Die erwähnten Schwingungsmoden sind in Abbildung F.3 im Anhang dargestellt.

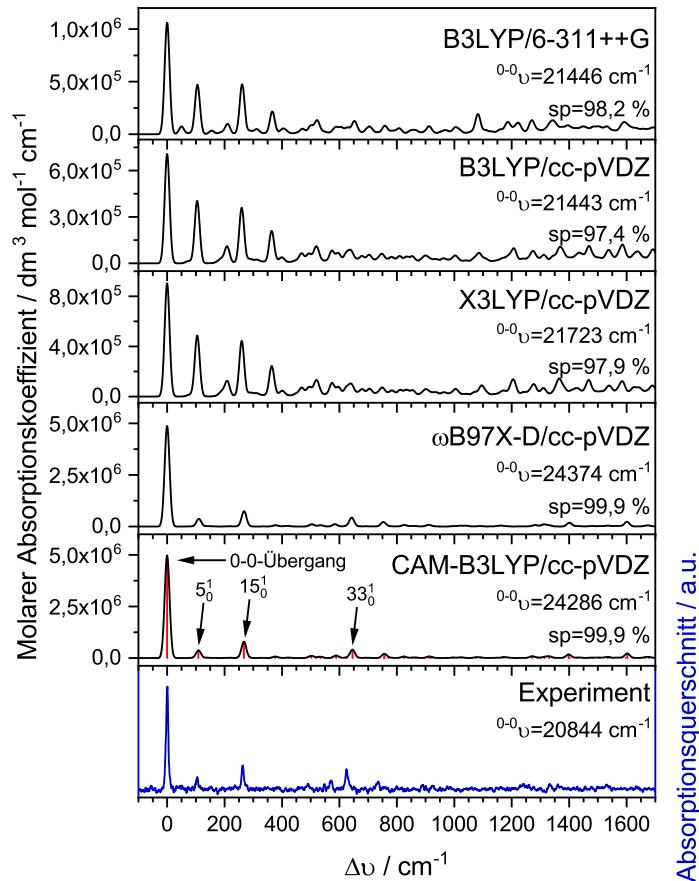


Abbildung 10.8.: Vergleich zwischen dem experimentellen Photodissoziationsspektrum des  $[\text{AO}^+ \cdot \text{He}]$  (unten) und den mit Gaussian 16<sup>[28]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen  $S_0$ - $S_1$  Absorptionsspektren des  $\text{AO}^+$  mit B3LYP/6-311++G, B3LYP/cc-pVDZ, X3LYP/cc-pVDZ,  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ und CAM-B3LYP/cc-pVDZ im FCHT TI AH-Modell bei 0 K und einer FWHM von  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Aufgetragen ist die Wellenzahl  $\Delta\nu$  relativ zum 0-0-Übergang. Unterhalb des Funktionals ist die Position des 0-0-Übergangs sowie der *spectrum progression*-Parameter  $sp$  angegeben. Für CAM-B3LYP/cc-pVDZ wurden zusätzlich die beitragenden Übergänge als rote Linien eingezeichnet und die wichtigsten Übergänge, die zu den in Abbildung 10.6 gekennzeichneten Maxima beitragen, gekennzeichnet.

Nachdem für die beiden Farbstoffionen  $\text{PF}^+$  und  $\text{AO}^+$  die PD-Spektren verstanden werden konnten, betrachten wir nun das  $\text{MA}^+$ . Die Ergebnisse der vertikalen Rechnungen sind im Anhang in Tabelle F.4 für alle verwendeten Funktionale und Basissätze aufgelistet. Mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ wird der  $S_0$ - $S_1$ -Übergang bei  $23\,762\,\text{cm}^{-1}$  (420,8 nm) und der  $S_0$ - $S_2$ -Übergang bei  $26\,279\,\text{cm}^{-1}$  (380,5 nm) vorhergesagt. Auffällig sind dabei die Oszillatorträgen von etwa null. Erst der Übergang in den  $S_3$ -Zustand bei  $27\,086\,\text{cm}^{-1}$  (369,2 nm) hat eine signifikante Oszillatorträge von 0,12. Ähnliches zeigt sich mit X3LYP/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ und B3LYP/6-311++G. Nur bei  $\omega\text{B97X-D}/\text{cc-pVDZ}$  besitzt der Übergang in den  $S_2$ -Zustand eine höhere Oszillatorträge als der in den  $S_3$ -Zustand. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die beiden Zustände mit diesem Funktional beinahe dieselbe Energie aufweisen.

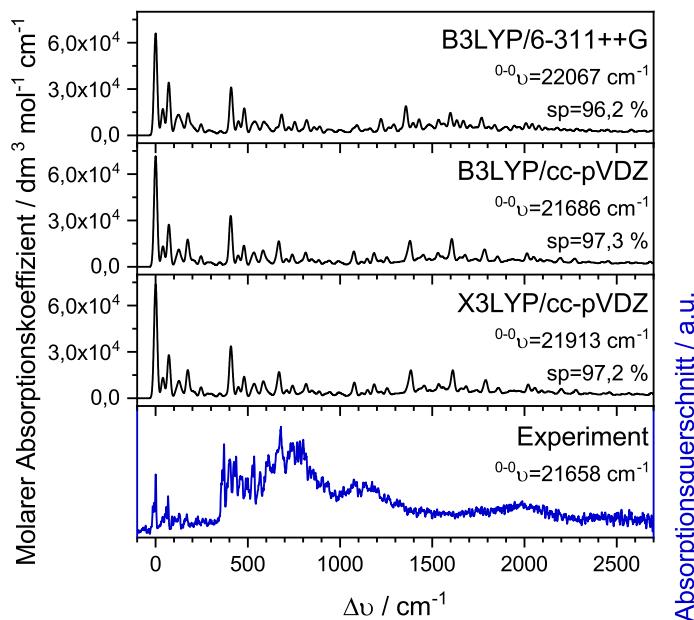


Abbildung 10.9.: Vergleich zwischen dem experimentellen Photodissoziationspektrum des  $[\text{MA}^+ \cdot \text{He}]$  (unten) und den mit Gaussian 16<sup>[28]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen  $S_0$ - $S_3$  Absorptionsspektren des  $\text{MA}^+$  mit B3LYP/6-311++G, B3LYP/cc-pVDZ und X3LYP/cc-pVDZ im FCHT TI AH-Modell bei 0 K und einer FWHM von  $20\,\text{cm}^{-1}$ . Aufgetragen ist die Wellenzahl  $\Delta v$  relativ zum energieärmsten Maximum. Unterhalb des Funktionals ist die Position des 0-0-Übergangs sowie der *spectrum progression*-Parameter *sp* angegeben.

Die anschließende Optimierung der  $S_3$ -Zustände scheiterte mit den Funktionalen CAM-B3LYP und  $\omega\text{B97X-D}/\text{cc-pVDZ}$ . Aus diesem Grund sind in Abbildung 10.9 nur die Ergebnisse der übrigen Funktionale dargestellt. Die grundlegende Struktur kann für die Absorptionen bei niedriger Energie einigermaßen wiedergegeben werden. Jedoch kommt es zu signifikanten Abweichungen bei höherer Energie. Da der Übergang in den  $S_4$ -Zustand gemäß der vertikalen Rechnungen (s. Tabelle F.4 im Anhang) über  $6000\,\text{cm}^{-1}$  weiter im UV liegen soll, ist nicht anzunehmen, dass er zu dem gemessenen Spektrum beiträgt.

Zum Erlangen eines tieferen Verständnisses des  $\text{MA}^+$  wurde eine Zusammenarbeit mit Fabrizio Santoro und Javier Cerezo initiiert. Hierbei liegt der Fokus auf Ladungs-transferübergängen, die mit den bisher verwendeten DFT-Methoden nur unzureichend beschrieben werden konnten.<sup>[136]</sup> Zum Lösen dieser Rätsel liegen nun erstmals hochaufgelöste experimentelle Spektren vor.

#### 10.1.1.5. Zusammenfassung

Es wurden die Hydrochloridsalze des Proflavins und des Acridinorange sowie das Tetrafluoroboratsalz des 9-Mesityl-10-methylacridiniums untersucht. Die Massenspektrometrie zeigte nur bei letzterem leichte Verunreinigungen, die jedoch mittels Massenselektion in der Gasphase problemlos abgetrennt werden können. Die anschließende Ionenmobilitätspektrometrie gab keinen Hinweis auf weitere vorliegende Isomere. Aus diesem Grund wurden ohne weitere Aufreinigungsschritte die Photodissoziationspektren der entsprechenden mit Helium getagten Kationen aufgenommen. Während  $[\text{PF}^+ \cdot \text{He}]$  und  $[\text{AO}^+ \cdot \text{He}]$  Spektren mit wenigen scharfen Absorptionslinien zeigten, zeichnet sich das PD-Spektrum des  $[\text{MA}^+ \cdot \text{He}]$  durch eine hohe Anzahl dicht beieinander liegender, überlappender und zum Teil scharf aufgelöster Absorptionslinien aus. Ein Vergleich mit Simulationen der schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren des  $\text{PF}^+$  und  $\text{AO}^+$  konnte die experimentelle Schwingungsstruktur hervorragend beschreiben. Dahingegen zeigten die Simulationen des  $\text{MA}^+$  nur eine geringe Übereinstimmung mit dem an der He-TAG-Apparatur aufgenommenen Spektrum.



### 10.1.2. Acriflavin

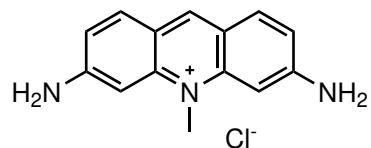


Abbildung 10.10.: Strukturformel des Acriflaviniumchlorids (ACF).

Bei Acriflavin handelt es sich um einen Acridinfarbstoff, der erstmals im Jahre 1912 hergestellt wurde.<sup>[132]</sup> Über lange Zeit wurde er als Antiseptikum eingesetzt.<sup>[137]</sup> In der Literatur wird unter dem Begriff Acriflavin häufig ein Gemisch aus Proflavin und dem im Rahmen dieser Dissertation als ACF bezeichneten und in Abbildung 10.10 dargestellten Chloridsalz verstanden. Als ACF<sup>+</sup> wird im Folgenden das Kation ohne das Gegenion bezeichnet.

Teile dieses Kapitels sind bereits in eine Veröffentlichung eingeflossen.<sup>[138]</sup> Diese entstand in Zusammenarbeit mit Sreekanta Debnath. Die von ihm beigesteuerten Emissionsmessungen in Neonmatrix werden in dieser Dissertation nicht weiter betrachtet. Der interessierte Leser sei auf die gemeinsame Veröffentlichung verwiesen.

### 10.1.2.1. Absorption in wässriger Lösung

Trotz der frühen Synthese und seiner medizinischen Anwendung erscheint das Acriflavin überraschend wenig untersucht. Bereits die Absorption der wässrigen Acriflavin-Lösung ist nicht eindeutig geklärt. Mannivannan *et al.*<sup>[139]</sup> bestimmten die Position des Absorptionsmaximums in Wasser auf 449 nm, während Sharma *et al.*<sup>[140]</sup> diese bei 416 nm fanden. Daher wird zunächst die verwendete Probe mit einem UV/VIS-Spektrometer (Cary 500 von Varian) betrachtet. Das aufgenommene Spektrum der Lösung ist in Abbildung 10.11 dargestellt. Die Konzentration der wässrigen Lösung betrug  $3 \cdot 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Es wurde eine Küvette mit 0,5 cm Weglänge gewählt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 449 nm und

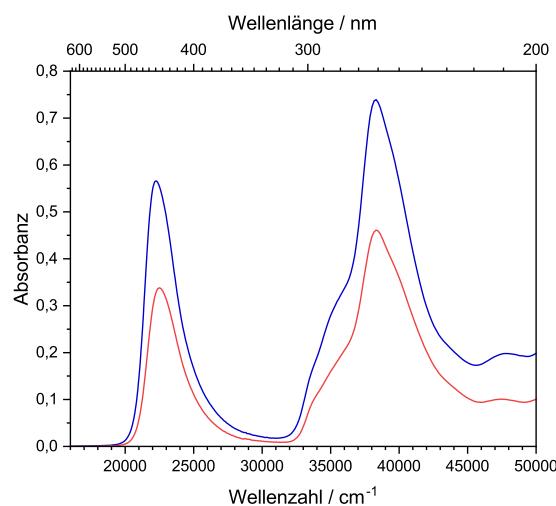


Abbildung 10.11.: UV/VIS-Absorptionsspektrum der nicht weiter aufgereinigten ACF-Probe (in Blau) und der PF-Probe (in Rot) in wässriger Lösung.

stimmt somit mit den Messungen von Mannivannan *et al.*<sup>[139]</sup> überein. Da in der Literatur gelegentlich das Gemisch mit Proflavin als Acriflavin bezeichnet wird, ist zusätzlich in der gleichen Abbildung auch das Absorptionsspektrum des PF dargestellt. Es fällt auf, dass dessen Absorption in Lösung sehr stark mit der Absorption der ACF-Probe überlagert. Dies verdeutlicht den Nutzen der Helium-Tagging-Spektroskopie, mit der im Folgenden ein eigenes Absorptionsspektrum für ACF<sup>+</sup> aufgenommen wird. Das Absorptionsmaximum von Sharma *et al.*<sup>[140]</sup> ist jedoch nicht auf Proflavin zurückzuführen.

### 10.1.2.2. Massenspektrometrie

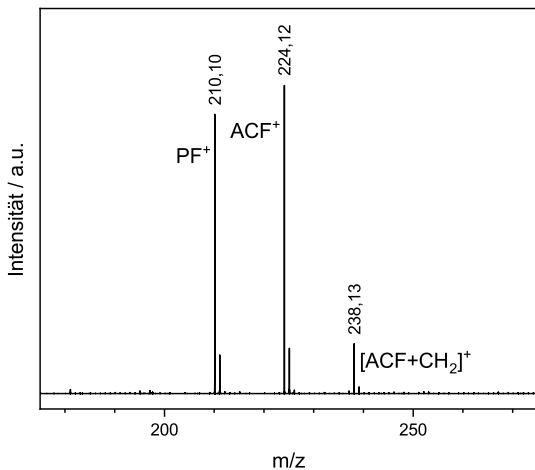


Abbildung 10.12.: Massenpektrum der ACF-Probe erhalten an der LTQ Orbitrap XL.

Mit einer LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) wurde das Massenpektrum der ACF-Probe aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 10.12 dargestellt. In diesem sind das Kation des Proflavins ( $\text{PF}^+$ ), das des Acriflavins ( $\text{ACF}^+$ ) und ein weiteres Ion ( $[\text{ACF} + \text{CH}_2]^+$ ) erkennbar. Letzteres besitzt ein Masse-zu-Ladung-Verhältnis, das einem zusätzlichen  $\text{CH}_2$  am  $\text{ACF}^+$  entspricht. Während es sich bei  $\text{ACF}^+$  um ein am zentralen Stickstoffatom methyliertes  $\text{PF}^+$  handelt, kann angenommen werden, dass das weitere Ion doppelt methyliert wurde. Aufgrund der hohen Massendifferenzen sollte es für die Aufnahme der PD-Spektren an der He-TAG-Apparatur möglich sein,  $\text{ACF}^+$  von den Verunreinigungen abzutrennen.

### 10.1.2.3. Ionenmobilitätsspektrometrie

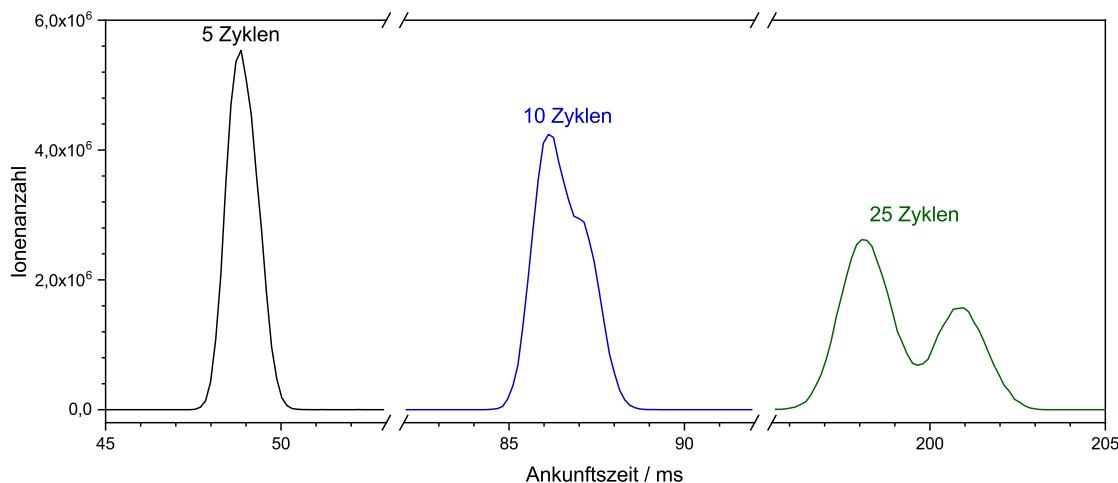


Abbildung 10.13.: Ankunftszeitverteilung der Ionen in der ACF-Probe bei  $m/z = 224,1$  nach 5, 10 und 25 Zyklen am Cyclic IMS.

Um die Isomerenreinheit der Ionen bei  $m/z = 224,1$  zu überprüfen, wurden Ionenmobilitätsmessungen mit einem SELECT SERIES Cyclic IMS von Waters (s. Kapitel 3.2) durchgeführt. Dazu wurde eine Wellenhöhe von 16 V und eine Wellengeschwindigkeit von  $375 \text{ m s}^{-1}$  gewählt. Die Bestimmung der Stoßquerschnitte erfolgte gemäß Kapitel 3.2.2.

Die Ankunftszeitverteilung der massenselektierten Ionen wurde mit verschiedenen Anzahlen an durchlaufenen Zyklen gemessen. Bei geringen Strecken durch das Stoßgas ist zunächst kein zusätzliches Isomer erkennbar. Ab etwa 5 Zyklen beginnt sich eine Schulter in der Ankunftszeitverteilung auszubilden (s. Abbildung 10.13). Mit 25 durchlaufenen Zyklen wird die höchstmögliche Auflösung erreicht. Diese ist dadurch begrenzt, dass die schnellen Ionen schließlich die langsamsten Ionen einholen. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich um zwei Isomere handelt. Die Bestimmung der Stoßquerschnitte  ${}^{TW}CCS_{N_2}$  aus Messungen mit 20 und 25 Zyklen ergibt  $147,7 \text{ \AA}^2$  und  $148,4 \text{ \AA}^2$ . Eine Anpassung zweier Gaußverteilungen ergibt ein Isomerenverhältnis von 62 % zu 38 %.

Die Zugabe von Natriumhydroxid zur Lösung verringert nicht nur die Gesamtionenintensität, sondern entfernt auch das Isomer mit dem höheren Stoßquerschnitt aus der Ankunftszeitverteilung (s. Abbildung 10.14). Dies deutet darauf hin, dass dieses Isomer deprotoniert werden kann. Der resultierende Ladungsverlust sorgt dafür, dass es nicht mehr massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann. Folglich ist anzunehmen, dass der zentrale Stickstoff bei diesem Isomer protoniert ist und die Methylgruppe ein sekundäres Amin bildet. Diese Struktur ist in Abbildung 10.15 dargestellt und wird von nun an als MPF<sup>+</sup> (methyliertes Proflavin) bezeichnet. Sowohl für das ACF<sup>+</sup> als auch für das MPF<sup>+</sup> wurden die Stoßquerschnitte gemäß Kapitel 4.3 simuliert. Dabei fand das Funktional  $\omega$ B97X-D und der Basissatz cc-pVDZ Anwendung. Mit  $148,9 \text{ \AA}^2$  für ACF<sup>+</sup> und  $149,2 \text{ \AA}^2$  für MPF<sup>+</sup> stimmen diese Stoßquerschnitte gut mit dem Experiment überein (<1 % Abweichung) und es kann angenommen werden, dass es sich bei den Ionen tatsächlich um ACF<sup>+</sup> und MPF<sup>+</sup>

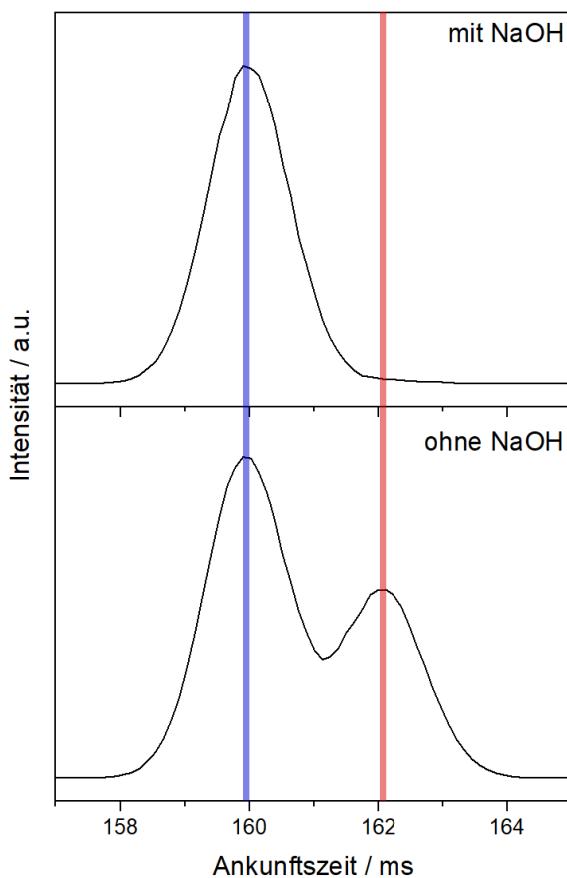


Abbildung 10.14.: Ankunftszeitverteilung der Ionen in der ACF-Probe bei  $m/z = 224,1$  nach 20 Zyklen am Cyclic IMS mit und ohne Zugabe von Natriumhydroxid.

handelt. Dies soll in den beiden nächsten Kapiteln mittels Photodissociationsspektroskopie bestätigt werden. Da nur das  $\text{MPF}^+$  deprotoniert werden kann, ist zu erwarten, dass sich das Verhältnis der Isomere ändert, wenn statt des Ethanols protischere oder aprotische Lösungsmittel verwendet werden. Daher wurden Messungen in Wasser und in Acetonitril durchgeführt, die dieses Verhalten bestätigten. Die Ergebnisse sind im Anhang als Tabelle F.5 aufgeführt.

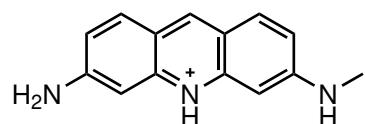


Abbildung 10.15.: Strukturformel des Isomers  $\text{MPF}^+$  des Acriflavins.

#### 10.1.2.4. Photodissoziationsspektroskopie

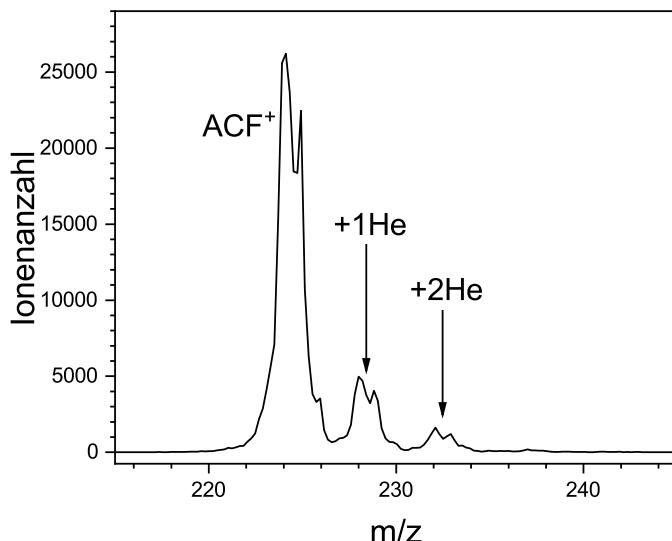


Abbildung 10.16.: Massenspektrum der mit Helium getagten  $\text{ACF}^+$ -Ionen.

Die Ionen mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 224 wurden an der He-TAG-Apparatur massenselektiert und mit Helium markiert. Das resultierende Massenspektrum ist in Abbildung 10.16 dargestellt. Dabei wurde an der ESI-Quelle eine Sprühspannung von 3,5 kV und eine Transferkapillarentemperatur von 180 °C gewählt. Als Lösungsmittel wurde Ethanol verwendet.

Bei den folgenden Photodissoziationsspektren wurde der Ekspla NT342B als Lichtquelle verwendet. Die Hintergrundmessung erfolgte jede zweite Sekunde. Zunächst betrachten wir die Abnahme des Ionensignals bei der höchstmöglichen Laserleistung ohne Abschwächung des Strahls. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 10.17a dargestellt. Es sind deutlich zwei Stufen im Spektrum zu erkennen. Diese Stufenform des PD-Spektrums deutet auf Isomere mit unterschiedlichen Positionen des 0-0-Übergangs hin. Durch die hohe Laserleistung sollten die stärksten Absorptionen in Sättigung sein. Daher kann aus der Abschwächung an den Stufen in grober Näherung das Verhältnis der beiden Isomere bestimmt werden. Dieses liegt bei etwa 65 % zu 35 %. Dies stimmt gut mit dem bestimmten Verhältnis von 62 % zu 38 % aus den Ionenmobilitätsmessungen überein. Aufgrund der möglichen Deprotonierung wurde im vorherigen Kapitel angenommen, dass es sich bei dem Isomer mit der geringeren relativen Intensität um das MPF handelt. Folglich sollte die Position der ersten Stufe bei niedriger Energie dem 0-0-Übergang des  $[\text{MPF}^+ \cdot \text{He}]$  und die Stufe bei höherer Energie dem 0-0-Übergang des  $[\text{ACF}^+ \cdot \text{He}]$  entsprechen.

Im nächsten Schritt betrachten wir nun das PD-Spektrum mit reduzierter Laserleistung. Dies ist die Art der PD-Spektren, die bisher für alle Farbstoffe gezeigt wurden. Dazu wird die Laserleistung schrittweise reduziert, bis eine Leistung gefunden wurde, bei der davon ausgegangen werden kann, dass keine Sättigung mehr auftritt. Da hier jedoch beide Isomere mit Helium getaggt werden, kann die einfache Leistungskorrektur für Einphotonenprozesse, wie sie bisher verwendet wurde, nicht mehr durchgeführt werden. Das

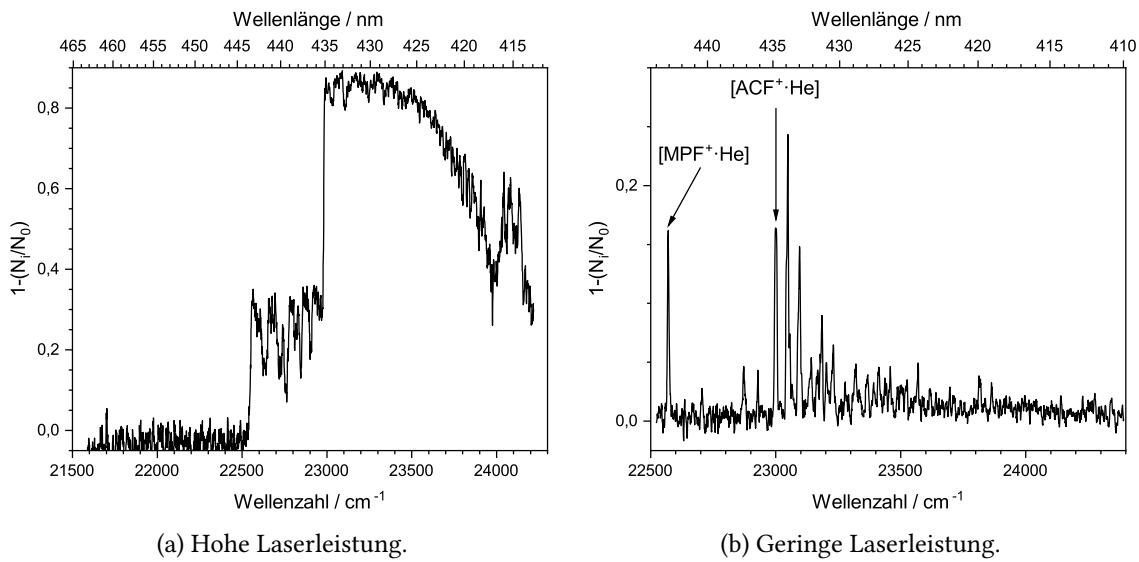


Abbildung 10.17.: Photodissoziationsspektrum der Ionen mit  $m/z = 228$  bei voller Laserleistung (a) und mit abgeschwächtem Laserstrahl (b). Dies entspricht den einfach mit Helium markierten Ionen bei  $m/z = 224$ . Es ist jeweils der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Messwerte dargestellt. In b) sind die vermuteten Positionen der 0-0-Übergänge der beiden Ionen mit  $[\text{MPF}^+ \cdot \text{He}]$  und  $[\text{ACF}^+ \cdot \text{He}]$  gekennzeichnet.

gemessene Ionensignal entspricht nämlich der Summe von  $[\text{ACF}^+ \cdot \text{He}]$  und  $[\text{MPF}^+ \cdot \text{He}]$ . Die Laserleistung weist über den Messbereich jedoch keine starken Änderungen auf (s. Abbildung F.4 im Anhang), sodass angenommen werden kann, dass die Abnahme der getagten Ionen ( $1-(N_i/N_0)$ ) mit dem Absorptionsquerschnitt qualitativ vergleichbar ist. Das aufgezeichnete PD-Spektrum ist in Abbildung 10.17b dargestellt. Durch die Reduzierung der Laserleistung sind die Absorptionen nicht mehr in Sättigung und es zeigen sich scharfe Absorptionslinien. Die vier intensivsten Absorptionen weisen Halbwertsbreiten (FWHM) von  $9,7 \text{ cm}^{-1}$  bis  $12,8 \text{ cm}^{-1}$  auf. Die aus der vorherigen Messung hergeleiteten Positionen der 0-0-Übergänge sind in der Abbildung entsprechend gekennzeichnet. Diese liegen bei  $22\,570 \text{ cm}^{-1}$  ( $443,06 \text{ nm}$ ) für  $[\text{MPF}^+ \cdot \text{He}]$  und  $23\,000 \text{ cm}^{-1}$  ( $434,78 \text{ nm}$ ) für  $[\text{ACF}^+ \cdot \text{He}]$ .

Es stellt sich nun die Frage, wie man die PD-Spektren isomerselektiv aufnehmen kann. Durch die alleinige Zugabe von Natriumhydroxid kann das  $\text{ACF}^+$  an der He-TAG-Apparatur nicht isoliert werden, da dadurch die Gesamtionenintensität zu stark abnimmt und nicht mehr genug getagte Ionen für ein PD-Spektrum mit annehmbarem Signal-Rausch-Verhältnis vorliegen. Eine Lösung dieser Herausforderung bietet die Entwicklung einer neuen Messmethode. Durch Einkoppeln eines zweiten Lasers auf der gleichen Strahlachse sollte es möglich sein, die Ionen in der kryogenen Ionenfalle mit zwei verschiedenen Wellenlängen und Intensitäten zu bestrahlen. Wenn einer der Laser mit hoher Pulsenergie auf die Absorption des  $[\text{MPF}^+ \cdot \text{He}]$  eingestellt wird, sollte dieses vollständig dissoziieren, sodass bei der Masse der getagten Ionen nur noch das  $[\text{ACF}^+ \cdot \text{He}]$  vorliegt. Das Bestrahlen

mit der Absorptionswellenlänge des  $[ACF^+ \cdot He]$  birgt hingegen den Nachteil, dass die Schwingungsprogression des  $[MPF^+ \cdot He]$  mit dieser überlappt und das  $[MPF^+ \cdot He]$  somit auch teilweise dissoziiert.

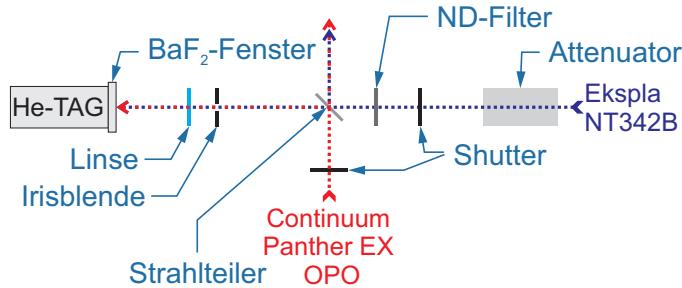


Abbildung 10.18.: Schematischer Aufbau der Optiken für das Zweifarbenexperiment.

Der für ein Zweifarbenexperiment verwendete Aufbau ist in Abbildung 10.18 dargestellt. Der Strahl des Ekspla NT342B Lasers wird ähnlich wie bisher in die He-TAG-Apparatur geleitet. Dies bedeutet, dass er den ggf. eingebauten Attenuator, den Shutter und wenn nötig den ND-Filter durchläuft. Neu ist in diesem Aufbau der Strahlteiler. Bei diesem kann es sich beispielsweise um ein Stück Quarzglas oder CaF<sub>2</sub> handeln. In diesem Kapitel wird Quarzglas verwendet, für die späteren Messungen der Triplett-Absorptionen in Kapitel 10.2 wird dieses durch CaF<sub>2</sub> ausgetauscht, da dieses im Infraroten weniger absorbiert. Durch den Strahlteiler wird ein geringer Anteil des Lichts (ca. 5 % pro Oberfläche) zur Seite reflektiert. Das restliche Licht des Ekspla-Strahls passiert im Anschluss die Irisblende, eine Linse und tritt durch das BaF<sub>2</sub>-Fenster ins Vakuumsystem ein. Der zweite Laserstrahl, der vom Continuum Panther EX OPO kommt, wird ebenfalls vom Strahlteiler reflektiert. Auch hier werden etwa 10 % der Intensität zur Seite abgelenkt. Dieser abgelenkte Strahl wird durch die Irisblende und die Linse in das Vakuumsystem gelenkt. Folglich kann neben der Strahlung des Ekspla NT342B auch die des Continuum Panther EX OPO die kryogene Ionenfalle erreichen.

Für eine Messung wird der Continuum Panther EX OPO auf die Absorptionswellenlänge des  $[MPF^+ \cdot He]$  (443,06 nm) eingestellt. Der Shutter dieses Laserstrahls wird dauerhaft offen gehalten, sodass die Ionen sowohl beim normalen Messzyklus ( $N_i$ ) als auch bei der Hintergrundmessung ( $N_0$ ) mit 20 Hz bestrahlt werden. Die Leistung wird nicht abgeschwächt. Die etwa 5 % Intensität, die tatsächlich in die Ionenfalle reflektiert werden, reicht jedoch aus, um das  $[MPF^+ \cdot He]$  vollständig zu dissoziieren. Folglich handelt es sich bei allen ausgeworfenen Ionen mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 228 um das  $[ACF^+ \cdot He]$ . Mit dem abgeschwächten Ekspla NT342B Laser wird nun das PD-Spektrum aufgenommen. Wie bisher werden dafür 13 Laserpulse des mit 20 Hz betriebenen Lasers für die Messung von  $N_i$  in die Ionenfalle geleitet. Für die Hintergrundmessung ( $N_0$ ), die jede zweite Sekunde erfolgt, bleibt der Shutter für den gesamten Zyklus geschlossen, sodass kein Licht in die Ionenfalle gelangt. Indem nun  $N_i$  für verschiedene Wellenlängen aufgenommen wird, ergibt sich das PD-Spektrum.

Das im Zweifarbenexperiment aufgenommene PD-Spektrum, bei dem das  $[MPF^+ \cdot He]$  ausgebrannt wurde, ist in Abbildung 10.19 in Blau dargestellt und wird mit dem zuvor besprochenen Einfarbenexperiment (in Schwarz) verglichen. Die Absorption bei der am

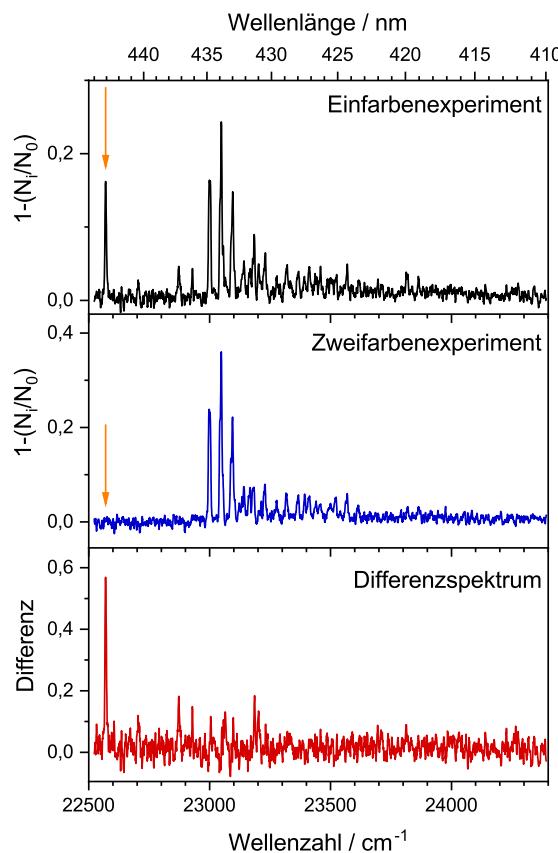


Abbildung 10.19.: Photodissoziationsspektrum der Ionen mit  $m/z = 228$  im Einfarbenexperiment (schwarz), Zweifarbenexperiment (blau) und deren Differenzspektrum (rot). Es ist jeweils der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Messwerte dargestellt. Die Wellenlänge des Continuum Panther EX OPO für das Zweifarbenexperiment ist mit einem orangen Pfeil markiert. Das Differenzspektrum wurde berechnet, indem die beiden Messungen zunächst normiert und anschließend voneinander subtrahiert wurden. Der gleitende Mittelwert wurde zuletzt gebildet.

Continuum Panther EX OPO eingestellten Wellenlänge verschwindet vollständig. Diese ist in der Abbildung mit einem orangen Pfeil markiert. Auch zu höheren Energien hin sind einige Absorptionslinien nicht mehr vorhanden. Das Zweifarbenexperiment entspricht dem PD-Spektrum des  $[ACF^+ \cdot He]$ . Alle verschwundenen Absorptionen gehören folglich zum  $[MPF^+ \cdot He]$ . Indem die Differenz zwischen dem normierten Ein- und Zweifarbenexperiment gebildet wird, ergibt sich das in Rot dargestellte Differenzspektrum. Es entspricht dem PD-Spektrum des  $[MPF^+ \cdot He]$ . In Tabelle F.6 im Anhang sind die Positionen der Absorptionen aufgelistet und den beiden Isomeren zugeordnet.

#### 10.1.2.5. Theorie und Diskussion

Bisher wurde aufgrund der Deprotonierungsversuche am Cyclic IMS davon ausgegangen, dass neben dem ACF<sup>+</sup> auch MPF<sup>+</sup> in der Probe vorliegt. Durch das relative Verhältnis der Isomere wurden zudem zunächst die 0-0-Übergänge und anschließend die isomerselektiven PD-Spektren zugeordnet. Die Zuordnung der Spektren zu den beiden vermuteten Strukturen wurde jedoch bisher nicht zweifelsfrei bewiesen. Der Beweis soll nun über die simulierten Absorptionsspektren der beiden Ionen erfolgen. Dazu wurden mit dem zeitunabhängigen (TI) Adiabatic-Hessian-Modell (AH) mit FCHT-Näherung bei 0 K und einer FWHM von 10 cm<sup>-1</sup> die schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren berechnet. Das Ergebnis mit dem Funktional  $\omega$ B97X-D und dem Basissatz cc-pVDZ ist in Abbildung 10.20 dargestellt. Darin sind die Spektren entsprechend zum 0-0-Übergang verschoben und die relative Intensität zwischen ACF<sup>+</sup> und MPF<sup>+</sup> so skaliert, dass sie mit dem Experiment übereinstimmt. Letzteres ist nötig, da die beiden Isomere im Experiment nicht in einem 1:1-Verhältnis vorliegen.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und simulierten Spektrum des ACF<sup>+</sup>. So stimmen sowohl die Positionen als auch die relativen Intensitäten der intensivsten Peaks hervorragend überein. Die Spektren des MPF<sup>+</sup> stimmen ebenfalls gut überein, wobei dies aufgrund der geringen Anzahl an intensiven Absorptionen weniger offensichtlich ist. Dennoch können auch die simulierten Peaks mit geringer Intensität im PD-Spektrum wiedergefunden werden. Somit bestätigt sich die Vermutung, dass es sich bei den Ionen in der ACF-Probe um ACF<sup>+</sup> und MPF<sup>+</sup> handelt.

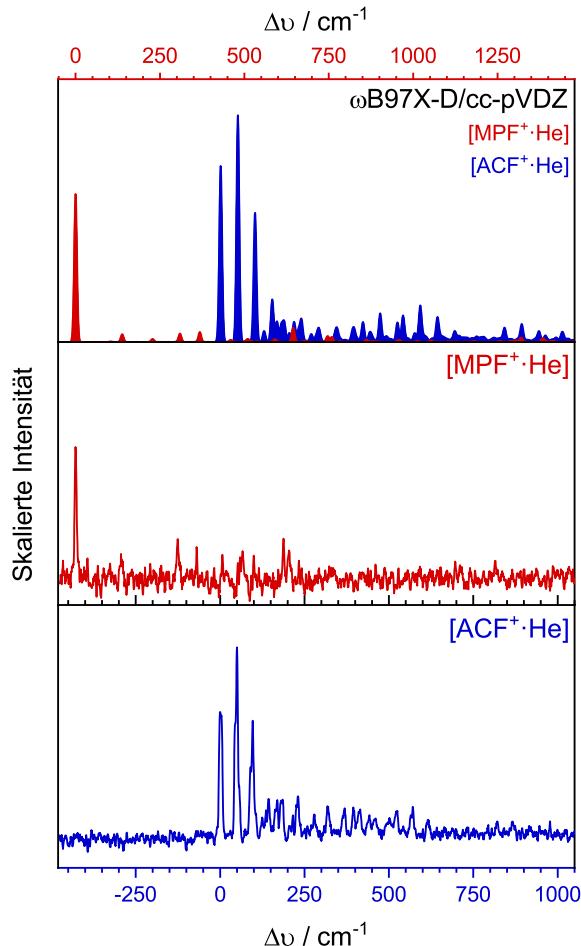


Abbildung 10.20.: Vergleich zwischen dem experimentellen Photodissoziationsspektrum des  $[\text{ACF}^+\cdot\text{He}]$  (unten) und des  $[\text{MPF}^+\cdot\text{He}]$  (mittig) und den mit Gaussian 16<sup>[28]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen  $S_0$ - $S_1$  Absorptionsspektren des  $\text{ACF}^+$  (oben, blau) und  $\text{MPF}^+$  (oben, rot) mit  $\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}$  im TI AH-Modell mit FCHT-Näherung bei 0 K und einer FWHM von  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Aufgetragen ist die Wellenzahl  $\Delta\nu$  relativ zum 0-0-Übergang des jeweiligen Ions. Der berechnete 0-0-Übergang des  $\text{ACF}^+$  liegt bei  $26\,180 \text{ cm}^{-1}$  und der des  $\text{MPF}^+$  bei  $25\,977 \text{ cm}^{-1}$ . Bei dem dargestellten experimentellen Spektrum für  $[\text{ACF}^+\cdot\text{He}]$  handelt es sich um das Zweifarbenexperiment und bei dem für  $[\text{MPF}^+\cdot\text{He}]$  um das Differenzspektrum vom Ein- und Zweifarbenexperiment.

#### **10.1.2.6. Zusammenfassung**

Die massenspektrometrische Untersuchung einer kommerziell erhältlichen Probe des ACF zeigte, dass diese neben Proflavin ( $\text{PF}^+$ ) und dem  $\text{ACF}^+$  auch ein zusätzlich methyliertes  $\text{ACF}^+$  enthält. Die darauf folgenden Ionenmobilitätsmessungen ergaben, dass bei dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis des  $\text{ACF}^+$  noch ein weiteres Isomer vorhanden ist. Durch Deprotonierung mittels Natriumhydroxid konnte dieses aus dem Mobilogramm entfernt werden. Auch die Aufnahme eines Photodissociationsspektrums gab Hinweise auf das Vorliegen eines zweiten Isomers. Durch die Entwicklung eines isomeraselektiven Zweifarbenexperiments konnten für beide Isomere PD-Spektren erhalten werden. Diese Daten wurden letztlich mit simulierten Absorptionsspektren verglichen, um den beiden Isomeren eindeutig Strukturen zuzuordnen.

### 10.1.3. Acridingelb

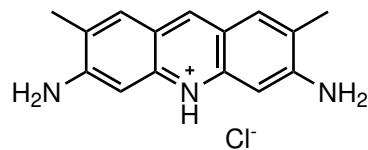


Abbildung 10.21.: Strukturformel des Acridingelb-Hydrochlorids (AG).

In diesem Kapitel wird ein weiterer Acridinfarbstoff betrachtet, bei dem sich im Verlauf der Messungen zeigen wird, dass in der kommerziellen Probe ein weiteres Isomer vorliegt. Bei der Farbstoffprobe handelt es sich um das Hydrochloridsalz des Acridingelbs (AG). Die Strukturformel der erwarteten Verbindung ist in Abbildung 10.21 dargestellt. Als  $\text{AG}^+$  wird im Folgenden das Kation ohne das Gegenion bezeichnet.

#### 10.1.3.1. Massenspektrometrie

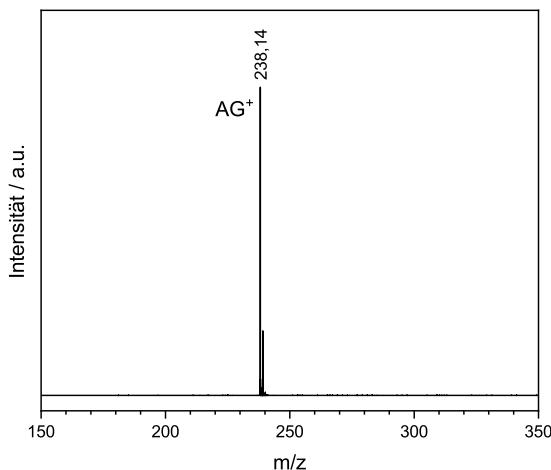
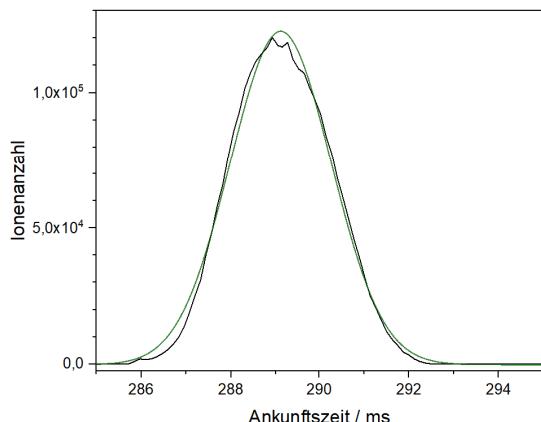


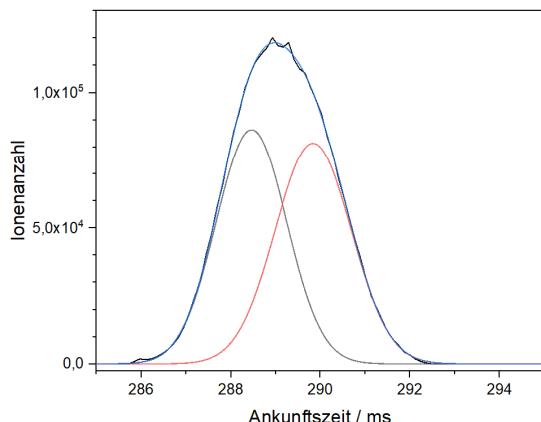
Abbildung 10.22.: Massenspektrum der AG-Probe erhalten an der LTQ Orbitrap XL.

Mit einer LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) wurde das Massenspektrum der AG-Probe aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 10.22 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Probe massenspektrometrisch rein ist und keine Verunreinigungen vorliegen.

### 10.1.3.2. Ionenmobilitätsspektrometrie und $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie



(a) Anpassung einer einzelnen Gaußfunktion.



(b) Anpassung zweier Gaußfunktionen.

Abbildung 10.23.: Ankunftszeitverteilung des  $\text{AG}^+$  im Cyclic IMS. Die experimentelle Ankunftszeitverteilung nach 45 Zyklen ist in Schwarz dargestellt. Der kleine Peak links neben dem Hauptpeak ist auf Ionen zurückzuführen, die nur 44 Zyklen durchlaufen haben. In a) wird an die Ankunftszeitverteilung eine einzelne Gaußfunktion (in Grün) angepasst. In b) werden zwei Gaußfunktionen simultan angepasst (in Grau und Rot). In Blau ist die kumulative Kurve der beiden Gaußfunktionen gezeigt.

Die Untersuchung der Isomerenreinheit der Farbstoffe mittels Ionenmobilitätsmessungen erfolgte an einem SELECT SERIES Cyclic IMS von Waters (s. Kapitel 3.2). Dazu wurde eine Wellenhöhe von 16 V und eine Wellengeschwindigkeit von  $375 \text{ m s}^{-1}$  gewählt. Die Bestimmung der Stoßquerschnitte erfolgte gemäß Kapitel 3.2.2.

Die Ankunftszeitverteilungen der massenselektierten Ionen nach 45 durchlaufenen Zyklen ist in Abbildung 10.23 in Schwarz dargestellt. Die Anpassung einer Gaußverteilung zeigt geringe Abweichungen zu den experimentellen Daten (s. Abb. 10.23a). Insbesondere die Flanken des Peaks stimmen nicht überein. Aus diesem Grund wurden in Abbildung 10.23b simultan zwei Gaußverteilungen angepasst. Die kumulative Kurve kann das Experiment gut wiedergeben. Die entfalteten Ankunftszeitverteilungen ergaben aus drei Messtagen mit jeweils 30, 33, 36, 39, 42 und 45 Zyklen einen mittleren Stoßquerschnitt von  $152,1 \text{ Å}^2$  und  $152,3 \text{ Å}^2$  mit relativen Intensitäten von 53 % bzw. 47 %. Somit unterscheiden sich die Stoßquerschnitte der beiden Isomere um weniger als 0,2 %. Nach der Zugabe von Natriumhydroxid zur ethanolischen Lösung des Farbstoffs waren keine Ionen mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 238,1 mehr im Massenspektrum vorhanden. Folglich können beide Isomere deprotoniert werden.

Die Frage nach der Struktur der Isomere lässt sich am besten über die Synthese beantworten. Eine Anfrage beim Lieferanten bezüglich der verwendeten Synthese blieb erfolglos. Es ist wahrscheinlich, dass die Herstellung der Verbindung gemäß der Bernthsen-Acridin-Synthese erfolgt. In diesem Fall ist es möglich, dass aus dem Edukt durch Rotation

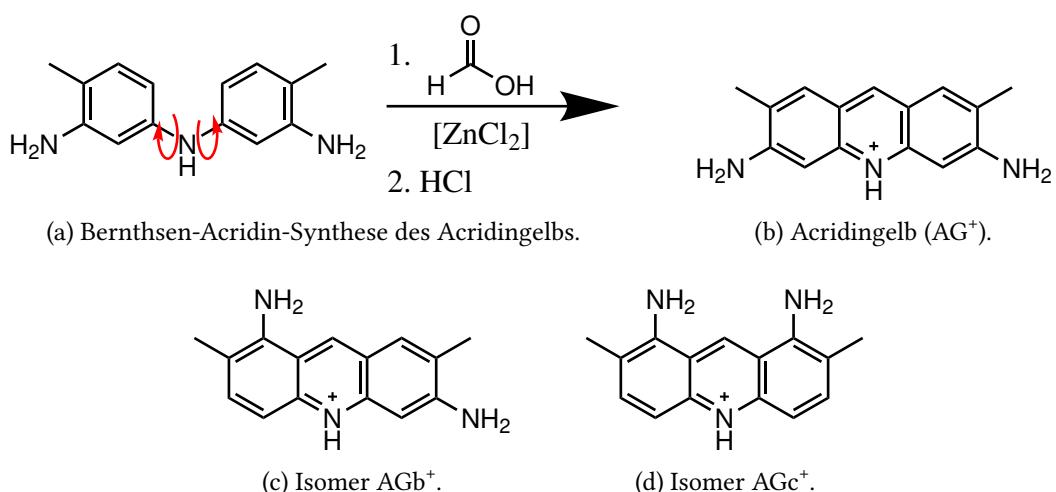


Abbildung 10.24.: Bernthsen-Acridin-Synthese des Acridingelbs und mögliche Isomere des  $\text{AG}^+$  nach der Protonierung.

entlang der C–NH-Bindungen weitere Isomere entstehen. Diese sind zusammen mit der Reaktion in Abbildung 10.24 dargestellt. Sowohl das  $\text{AG}^+$  als auch das als  $\text{AGc}^+$  bezeichnete Isomer weisen Spiegelsymmetrien auf, bei denen die beiden Methylgruppen äquivalente H-Atome besitzen. Beim  $\text{AGb}^+$  sind die H-Atome der beiden Methylgruppen hingegen nicht äquivalent. Folglich sollte es möglich sein, mittels eines  $^1\text{H}$ -NMRs die Anwesenheit der Isomere zu überprüfen.

Das aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Methanol-d4 wird im Anhang in den Abbildungen F.5 bis F.7 gezeigt. Die Analyse des Spektrums im Kontext der drei möglichen Isomere ergibt, dass dies nur durch die Kombination von  $\text{AG}^+$  und  $\text{AGb}^+$  zustande kommen kann. Diese liegen etwa im gleichen Verhältnis vor. Die Anwesenheit von  $\text{AGc}^+$  kann ausgeschlossen werden, da die hierfür erwarteten Multiplizitäten und Integrale nicht mit der Messung übereinstimmen.

Nach diesem Ausflug in die NMR-Spektroskopie wollen wir wieder zu der Ionenmobilitätsspektrometrie zurückkehren. Für die drei Kandidatstrukturen wurden die Stoßquerschnitte gemäß Kapitel 4.3 mit dem Funktional  $\omega\text{B97X-D}$  und dem Basissatz cc-pVDZ simuliert. Für das  $\text{AG}^+$  wurde ein Stoßquerschnitt in Stickstoff von  $152,4 \text{ \AA}^2$ , für das  $\text{AGb}^+$  von  $152,2 \text{ \AA}^2$  und für das  $\text{AGc}^+$  von  $152,1 \text{ \AA}^2$  bestimmt. Die Unterschiede zwischen den Stoßquerschnitten sind sehr gering, sodass bereits kleine Fehler die Reihenfolge der relativen Stoßquerschnitte umkehren könnten. Interessanterweise stimmen die berechneten Werte jedoch hervorragend mit den gemessenen  $^{TW}\text{CCS}_{\text{N}_2}$  von  $152,1 \text{ \AA}^2$  und  $152,3 \text{ \AA}^2$  überein. Auch die Ionenmobilitätsmessungen deuten folglich darauf hin, dass sowohl  $\text{AG}^+$  als auch  $\text{AGb}^+$  vorliegen.

### 10.1.3.3. Photodissoziationsspektroskopie

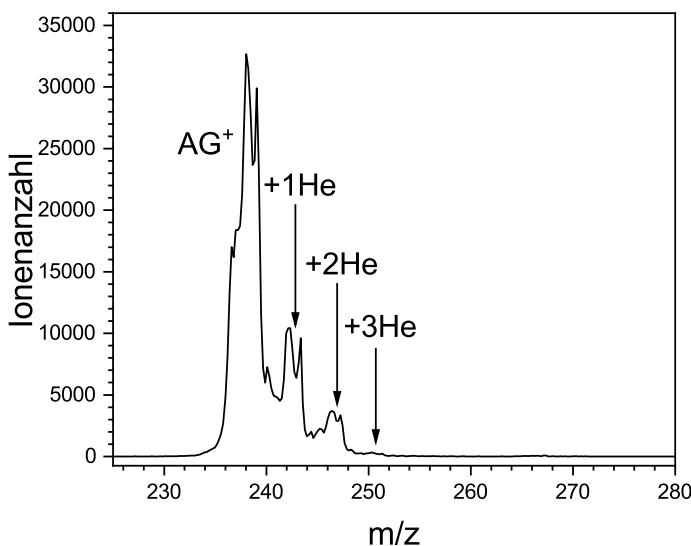


Abbildung 10.25.: Massenspektrum der mit Helium getagten Ionen der  $\text{AG}^+$ -Probe.

Die Ionen mit einem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 238 wurden an der He-TAG-Apparatur massenselektiert und mit Helium markiert. Dabei wurde an der ESI-Quelle eine Sprühspannung von 3,5 kV und eine Transferkapillarentemperatur von 180 °C gewählt. Als Lösungsmittel wurde Ethanol verwendet. Das resultierende Massenspektrum ist in Abbildung 10.25 dargestellt. Bei den vorherrschenden Bedingungen konnten bis zu drei Heliumatome am Ion angebracht werden.

Zur Aufnahme der Photodissoziationsspektren wurde zunächst in einem Einfarbenexperiment der Ekspla NT342B als Lichtquelle verwendet. Die Hintergrundmessung erfolgte jede zweite Sekunde. Die Messung mit dem unabgeschwächten Laser zeigt zwei Stufen im PD-Spektrum (s. Abb. 10.26a). Dies deutet darauf hin, dass sich in der Probe zwei Isomere befinden. Bei einem dritten Isomer mit leicht abweichendem 0-0-Übergang wäre eine weitere Stufe sichtbar. Aus der Messung mit dem unabgeschwächten Laser ergibt sich ein relativer Anteil des weiter im Roten absorbierenden Isomers von etwa 47 %. Dies stimmt exakt mit dem Isomerenverhältnis am Cyclic IMS überein. Bei diesen Messungen wurde vermutet, dass es sich bei dem Isomer mit einem Anteil von 53 % um das  $\text{AG}^+$  handelt. Es muss jedoch angemerkt werden, dass eine direkte Zuordnung anhand der relativen Intensitäten aufgrund der Messungenauigkeiten fehleranfällig ist. So können beispielsweise die unterschiedlichen ESI-Quellen des Cyclic IMS und der He-TAG-Apparatur infolge verschiedener Ionisationseffizienzen einen leichten Einfluss auf das Isomerenverhältnis haben.

Im nächsten Schritt wurde die Laserleistung so weit reduziert, dass auch die stärksten Absorptionen nicht mehr in Sättigung sind. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 10.26b dargestellt. Es wird die Abnahme der getagten Ionen ( $1 - (N_i/N_0)$ ) gegen die Wellenzahl aufgetragen. Da sich die Laserleistung, wie zuvor für die Messungen des ACF, über den Messbereich nur wenig ändert, entsprechen die relativen Abschwächungen der

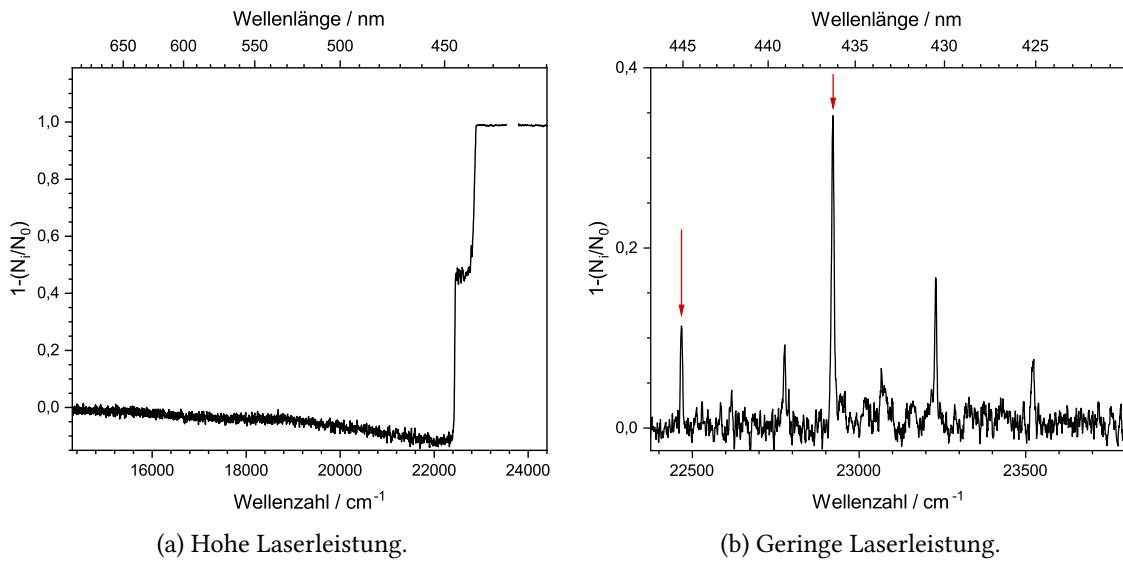


Abbildung 10.26.: Photodissoziationsspektrum der Ionen mit  $m/z = 242$  bei voller Laserleistung (a) und mit abgeschwächtem Laserstrahl (b). Dies entspricht den einfach mit Helium markierten Ionen bei  $m/z = 238$ . Es ist jeweils der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Messwerte dargestellt. In b) sind die vermuteten Positionen der 0-0-Übergänge der beiden Ionen mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Diese Positionen entsprechen den Flanken in a). Das Verhältnis der Abschwächungen zwischen den beiden 0-0-Übergängen beträgt 0,35:1.

getagten Ionen in erster Näherung den relativen Absorptionsquerschnitten. Im Spektrum sind mit roten Pfeilen die Absorptionen markiert, bei denen es sich wahrscheinlich um die 0-0-Übergänge der Ionen handelt. Diese entsprechen den Positionen der Stufen in Abbildung 10.26a. Sie befinden sich bei etwa  $22\,467\text{ cm}^{-1}$  (445,10 nm) mit einer FWHM von  $7\text{ cm}^{-1}$  und bei  $22\,921\text{ cm}^{-1}$  (436,28 nm) mit einer FWHM von  $9\text{ cm}^{-1}$ .

Wie zuvor für die ACF-Probe werden nun auch für die AG-Probe isomeraselektive PD-Spektren aufgenommen. Dazu wird weiterhin mit dem Ekspla NT342B Laser das Spektrum aufgenommen, während die Ionen gleichzeitig mit dem Continuum Panther EX OPO bei einer Wellenlänge von 445,10 nm bestrahlt werden. Somit verliert das Ion, das weiter im Roten absorbiert, das Helium vollständig und ist bei dem Masse-zu-Ladung-Verhältnis von 242 nicht mehr nachweisbar. Das aufgenommene PD-Spektrum entspricht somit dem des Ions, das erst bei höheren Energien absorbiert. Dieses ist in Abbildung 10.27 in Blau dargestellt. Darunter ist in Rot das Differenzspektrum des Ein- und Zweifarbenexperiments dargestellt. Dieses stellt das PD-Spektrum des ausgebrannten Isomers dar. Es zeigt sich, dass die Absorptionslinie bei  $22\,921\text{ cm}^{-1}$  (436,28 nm) tatsächlich zum nicht ausgebrannten Isomer gehört und dass die Spektren der beiden Ionen teilweise überlappen. Die Positionen der Peaks sind im Anhang in Tabelle F.7 aufgelistet. Interessanterweise befindet sich für beide Ionen der zweitintensivste Peak  $309\text{ cm}^{-1}$  vom vermuteten 0-0-Übergang entfernt. Auch sind die relativen Intensitäten ähnlich. Dies zeigt, dass die PD-Spektren der beiden

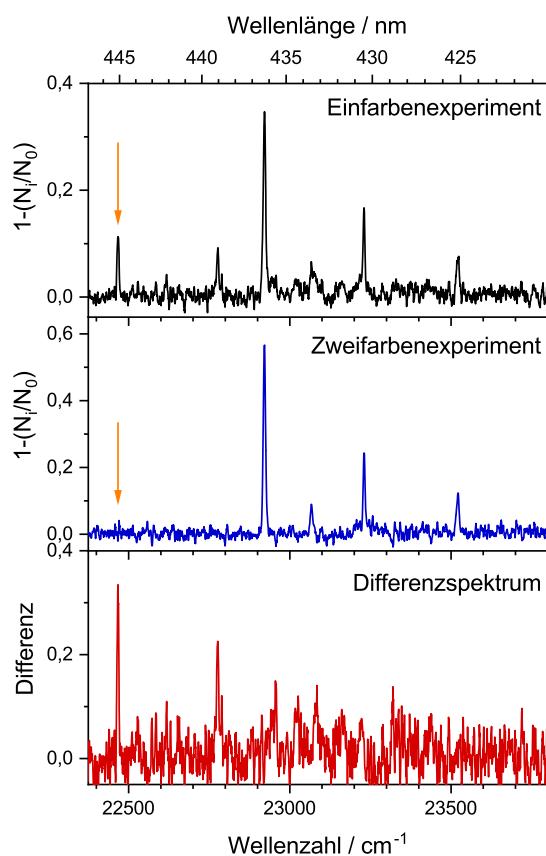


Abbildung 10.27.: Photodissociationsspektrum der Ionen mit  $m/z = 242$  im Einfarbenexperiment (schwarz), Zweifarbenexperiment (blau) und deren Differenzspektrum (rot). Es ist jeweils der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Messwerte dargestellt. Die Wellenlänge des Continuum Panther EX OPO für das Zweifarbenexperiment ist mit einem orangen Pfeil markiert. Das Differenzspektrum wurde berechnet, indem die beiden Messungen zunächst normiert und anschließend voneinander subtrahiert wurden. Der gleitende Mittelwert wurde zuletzt gebildet.

Ionen sehr ähnlich sind. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch eine gleichmäßige Verschiebung der spektralen Features und im Signal-Rausch-Verhältnis, welches für das stärker absorbierende Ion größer ist.

#### 10.1.3.4. Theorie und Diskussion

Vertikale TDDFT-Rechnungen mit  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ ergeben, dass der  $S_0$ - $S_1$ -Übergang des  $AG^+$  mit einer Oszillatorkonstante  $f$  von 0,74 bei  $27\ 554\ cm^{-1}$  liegen sollte, der des  $AGb^+$  bei  $23\ 174\ cm^{-1}$  ( $f = 0,08$ ) und der des  $AGc^+$  bei  $20\ 776\ cm^{-1}$  ( $f = 0,06$ ). Interessanterweise soll für das  $AGb^+$  die Oszillatorkonstante des  $S_0$ - $S_2$ -Übergangs ( $28\ 452\ cm^{-1}$ ) etwa 6-mal größer sein als die des  $S_0$ - $S_1$ -Übergangs. Ähnliches zeigt sich für das  $AGc^+$ . Hier ist die Oszillatorkonstante des Übergangs in den  $S_2$ -Zustand etwa doppelt so groß wie die in den  $S_1$ . Da jedoch mit dem  $^1H$ -NMR bereits gezeigt wurde, dass  $AGc^+$  nicht vorliegt, wird dieses im Folgenden nicht weiter betrachtet.

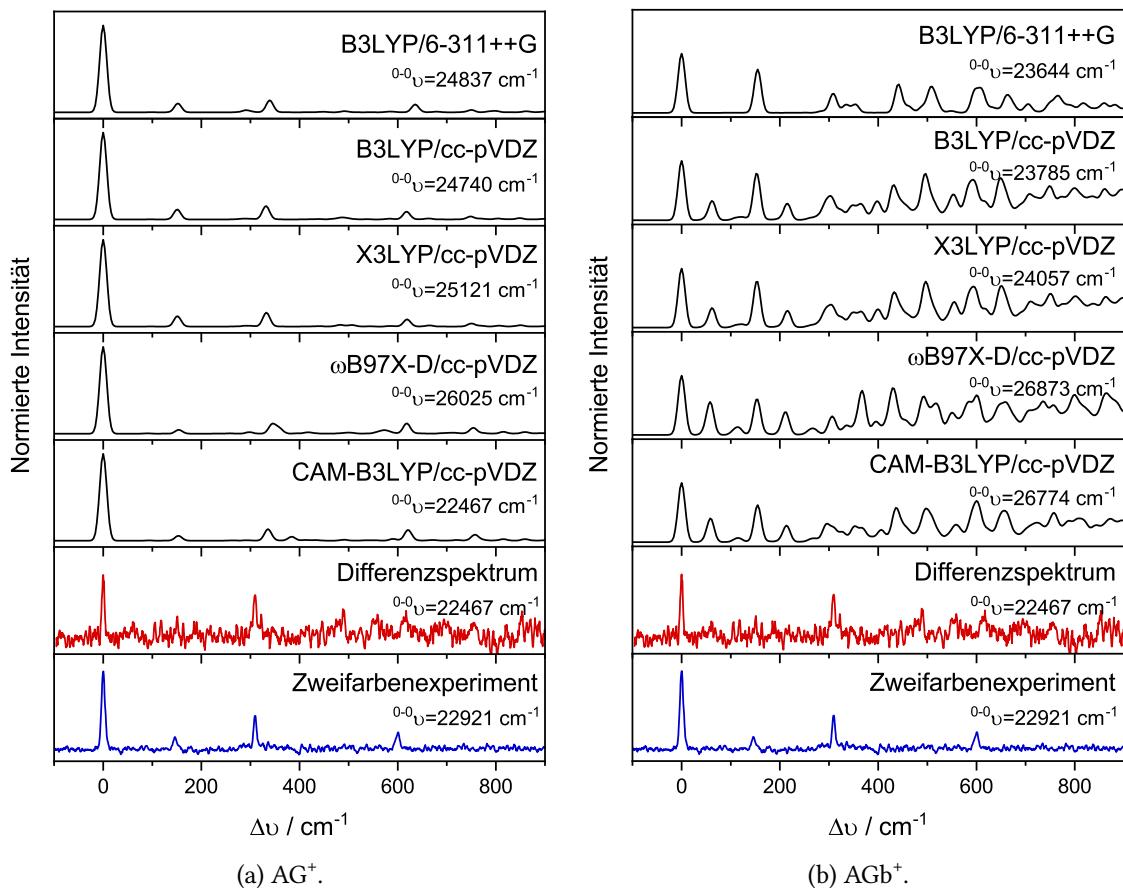


Abbildung 10.28.: Vergleich zwischen dem Zweifarbenexperiment (blau), dem Differenzspektrum (rot) und den mit FCclasses3<sup>[49]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen  $S_0$ - $S_1$  Absorptionsspekturen des a)  $AG^+$  und b)  $AGb^+$  mit B3LYP/6-311++G, B3LYP/cc-pVDZ, X3LYP/cc-pVDZ,  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ und CAM-B3LYP/cc-pVDZ im FCHT<sub>i</sub> TD AH-Modell bei 0 K und einer FWHM von 2 meV. Aufgetragen ist die Wellenzahl  $\Delta\nu$  relativ zum 0-0-Übergang. Unterhalb des Funktionalen ist die Position des 0-0-Übergangs angegeben.

Um die aufgenommenen PD-Spektren besser verstehen zu können, wurden schwingungsaufgelöste elektronische Absorptionsspektren berechnet. Die Simulationen erfolgten zunächst mit dem zeitabhängigen (TD) Adiabatic-Hessian-Modell (AH) und mit der FCHT-Näherung bei 0 K und einer Halbwertsbreite (FWHM) von 2 meV. In Abbildung 10.28a werden die Ergebnisse für den S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergang des AG<sup>+</sup> dargestellt und mit dem Spektrum des Zweifarbenexperiments und des Differenzspektrums verglichen. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem simulierten Absorptionsspektrum des AG<sup>+</sup> und dem Zweifarbenexperiment. Aber auch das sehr ähnliche Differenzspektrum kann dadurch gut beschrieben werden.

Für das AGB<sup>+</sup> wurden auf die gleiche Weise die S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Absorptionsspektren simuliert. Diese sind in Abbildung 10.28b dargestellt. Die PD-Spektren können durch die Simulationen des AGB<sup>+</sup> schlecht beschrieben werden. An allen relativen Positionen, an denen im Experiment Absorptionen vorhanden sind, finden sich in den Simulationen zwar ebenfalls Absorptionen, jedoch stimmen deren relativen Intensitäten sowie die der weiteren berechneten Absorptionen nicht mit dem Experiment überein. Hier stellt sich die Frage, ob dies an der Simulationsmethode liegt. Daher wurde für das AGB<sup>+</sup> zusätzlich das zeitabhängige Vertical-Gradient-Modell (VG) mit FC-Näherung herangezogen. Im Anhang in Abbildung F.9 sind die Ergebnisse des S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergangs dargestellt. Auch hier zeigt sich keine gute Übereinstimmung mit dem Differenzspektrum. Einzig das mit B3LYP/6-311++G berechnete Absorptionsspektrum ist den bisher berechneten Spektren des AG<sup>+</sup> ähnlich.

Wie wir uns erinnern, haben die vertikalen Rechnungen des AGB<sup>+</sup> gezeigt, dass der Übergang in den S<sub>2</sub>-Zustand intensiver sein sollte als der in den S<sub>1</sub>-Zustand. Daher wurde dieser Übergang ebenfalls mit dem zeitabhängigen Adiabatic-Hessian-Modell simuliert. Die resultierenden Absorptionsspektren sind in Abbildung 10.29 dargestellt. Abgesehen von einer gleichmäßigen Verschiebung, sehen diese nahezu identisch zu den S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Spektren des AG<sup>+</sup> aus. Somit kann die Simulation des Übergangs in den S<sub>2</sub>-Zustand des AGB<sup>+</sup> sowohl das Spektrum des Zweifarbenexperiments als auch das Differenzspektrum gut beschreiben. Eine Betrachtung der berechneten Positionen der 0-0-Übergänge (<sup>0-0</sup> $\nu$  in den Abbildungen 10.28a und 10.29) zeigt, dass auch anhand dieser nicht zweifelsfrei zugeordnet werden kann, ob es sich bei dem weiter im Blauen absorbierenden Ion um AG<sup>+</sup> oder AGB<sup>+</sup> handelt. Je nach Funktional absorbiert das eine oder das andere Ion bei höherer Energie. Wenn jedoch die molaren Absorptionskoeffizienten der 0-0-Übergänge aus dem AH-Modell untereinander verglichen werden, wird die Zuordnung möglich. Der Absorptionskoeffizient des 0-0-Übergangs in den S<sub>2</sub>-Zustand des AGB<sup>+</sup> beträgt in den zeitabhängigen AH-Simulationen mit der FCHT-Näherung und  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ nur etwa 35 % des für den S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergang des AG<sup>+</sup> berechneten Absorptionskoeffizienten. Dies stimmt sehr gut mit den relativen Abschwächungen der beiden 0-0-Übergänge von 0,35:1 aus dem Experiment überein (s. Abb. 10.26b). Da sowohl im PD-Spektrum als auch in den Ionenmobilitätsmessungen ein Isomerenverhältnis von nahezu 1:1 bestimmt wurde, sind diese Werte direkt vergleichbar. Folglich sollte es sich bei dem weiter im Blauen absorbierenden Ion um [AG<sup>+</sup> · He] handeln, während das [AGB<sup>+</sup> · He] bereits bei niedrigerer Energie absorbiert.

Es bleibt noch eine letzte Frage zu beantworten. Wenn die Oszillatorstärke in den S<sub>1</sub>-Zustand des AGB<sup>+</sup> gemäß der vertikalen Rechnungen nur 6-mal geringer sein soll als die in den S<sub>2</sub>, warum ist dieser Übergang nicht in einem PD-Spektrum mit mehr Leistung sichtbar? Theoretisch sollte es möglich sein, mit der an der He-TAG-Apparatur verfügb-

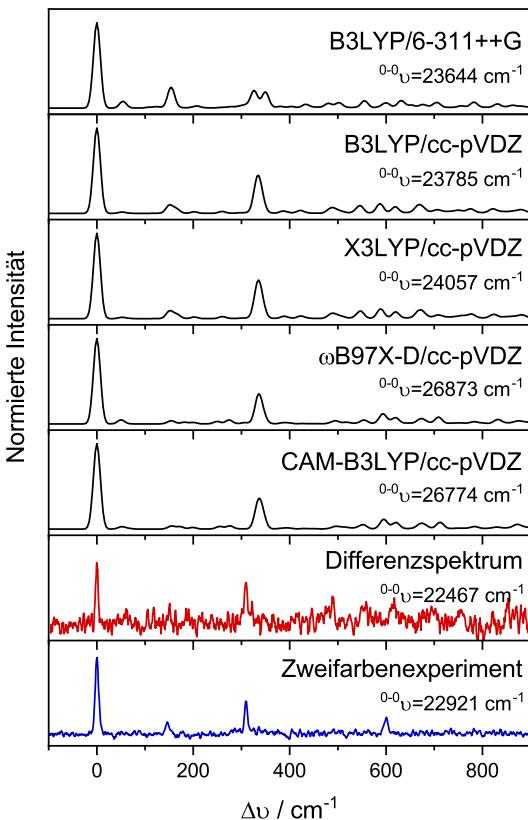


Abbildung 10.29.: Vergleich zwischen dem Zweifarbenexperiment (blau), dem Differenzspektrum (rot) und den mit FCclasses3<sup>[49]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen  $S_0$ - $S_2$  Absorptionsspektren des  $\text{AGb}^+$  mit B3LYP/6-311++G, B3LYP/cc-pVDZ, X3LYP/cc-pVDZ,  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ und CAM-B3LYP/cc-pVDZ im FCHT; TD AH-Modell bei 0 K und einer FWHM von 2 meV. Aufgetragen ist die Wellenzahl  $\Delta\nu$  relativ zum 0-0-Übergang. Unterhalb des Funktionalen ist die Position des 0-0-Übergangs angegeben.

baren Laserleistung auch den Übergang in den  $S_1$ -Zustand problemlos zu messen. Die Betrachtung der berechneten Absorptionskoeffizienten aus dem AH-Modell zeigt jedoch, dass der Absorptionskoeffizient des 0-0-Übergangs in den  $S_1$ -Zustand nur etwa 0,3 % des  $S_2$  beträgt. Im  $S_0$ - $S_1$ -Absorptionsspektrum gibt es viele schwache Absorptionen, während es sich im  $S_0$ - $S_2$ -Absorptionsspektrum um wenige, aber intensive handelt. Dies erklärt, warum der Übergang in den  $S_1$ -Zustand des  $\text{AGb}^+$  experimentell nicht sichtbar war.

#### **10.1.3.5. Zusammenfassung**

Die massenspektrometrische Untersuchung der Acridingelb-Probe zeigte zunächst keine Verunreinigungen. Jedoch weisen sowohl die Ionenmobilitätsmessungen als auch ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und die Photodissoziationsspektroskopie darauf hin, dass zwei Isomere vorliegen. Aus der wahrscheinlich zur Herstellung verwendeten Synthese wurden Kandidatstrukturen abgeleitet und davon zwei mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt. Mit dem im vorherigen Kapitel neu entworfenen Zweifarbenexperiment für isomerselektive Photodissoziationsspektroskopie konnten die PD-Spektren beider Isomere erhalten werden. Im letzten Schritt wurden die schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren simuliert. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem  $\text{S}_0\text{-}\text{S}_1$ -Übergang des  $\text{AG}^+$  und dem PD-Experiment. Auch für das mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestätigte Isomer konnte eine Übereinstimmung zwischen dessen  $\text{S}_0\text{-}\text{S}_2$ -Übergang und dem PD-Spektrum gefunden werden.

## 10.2. Triplett-Triplett-Absorptionsspektroskopie

Wird ein Ion in der Gasphase isoliert, kann sich die Lebensdauer seines Triplettzustands erhöhen. So wurden für das Rhodamin B-Kation ( $\text{RhB}^+$ ) Triplettlebensdauern von etwa 2 s bestimmt.<sup>[141]</sup> Bei dem zum *Tagging* verwendeten Helium handelt es sich um keinen effizienten Triplettquencher. Folglich sollte es möglich sein, Ionen in angeregten Triplettzuständen zu präparieren und mit Helium zu markieren. Anschließend können Absorptionsspektren aus dem angeregten Zustand aufgenommen werden. Dieses Verfahren wurde ohne *Tagging* bereits verwendet.<sup>[142]</sup> Mittels Helium-Tagging-Spektroskopie sollte es möglich sein, wesentlich höher aufgelöste Spektren aufzunehmen.

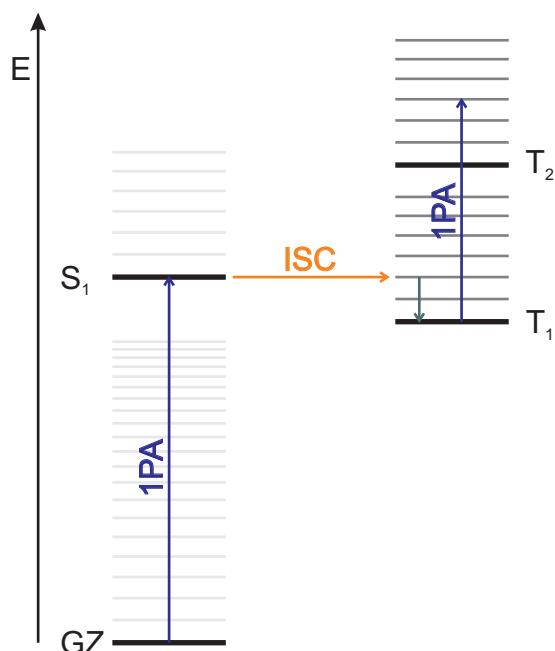


Abbildung 10.30.: Jablonski-Diagramm der Absorptionsspektroskopie angeregter Triplettzustände.

Bevor die praktische Umsetzung dieser für die Helium-Tagging-Photodissociationsspektroskopie neuartigen Messmethode besprochen wird, wollen wir den theoretischen Ablauf betrachten. Dieser ist in Abbildung 10.30 dargestellt. Zunächst befinden sich sowohl die mit Helium markierten als auch die nicht markierten Ionen im Grundzustand (GZ,  $S_0$ ). Wenn nun ein Ion ein Photon absorbiert, geht es in den  $S_1$ -Zustand über. Wie zuvor können die markierten Ionen nach der Anregung ihr Helium verlieren. Vom  $S_1$ -Zustand kann ein Ion durch Fluoreszenz oder innere Umwandlung in den Grundzustand übergehen. Alternativ findet ein ISC in den Triplettzustand ( $T_1$ ) statt. Je nach Lage der Triplettzustände kann der  $T_1$ -Zustand auch über einen energetisch höheren Triplettzustand erreicht werden. Das Ion im  $T_1$ -Zustand kann nun mit Helium markiert werden. Da Helium Triplettzustände nicht quenches, verbleibt das Ion im  $T_1$ -Zustand. Die Anregung des Ions in einen höheren Triplettzustand (z. B.  $T_2$ ) kann durch die nachfolgende Absorption eines weiteren Photons erfolgen. Durch Variation der Wellenlänge dieses Photons ist es möglich, das Photodisso-

ziationsspektrum des Triplettzustands aufzunehmen.

An der He-TAG-Apparatur werden analog zu dem isomerselektiven Zweifarbenexperiment (s. Abb. 10.18 in Kapitel 10.1.2.4) zwei Laser in die kryogene Ionenfalle eingekoppelt. Als Strahlteiler wird in diesem Kapitel ein CaF<sub>2</sub>-Fenster verwendet. Der Continuum Panther EX OPO bestrahlt dabei die Ionen mit einer Wellenlänge, die dem Übergang vom S<sub>0</sub>- in den S<sub>1</sub>-Zustand entspricht. Die Wellenlänge des Ekspla NT342B Lasers wird zur Aufnahme des Spektrums variiert.

Damit ergibt sich der folgende Messablauf: Die massenselektierten und akkumulierten Ionen werden mit einer Frequenz von 1 Hz aus der Vorfalle ausgeworfen und zur kryogenen Ionenfalle weitergeleitet. Durch den Einsatz von Helium als Stoßgas werden die Ionen abgebremst, gespeichert und abgekühlt. In der Folge kommt es zu einer Anlagerung von Helium an die kalten Ionen. Im Anschluss erfolgt eine Bestrahlung mit dem Continuum Panther EX OPO, wodurch die Ionen den S<sub>1</sub>-Zustand erreichen. Ein Teil der angeregten Ionen durchläuft ein ISC in den Triplettzustand. Das Pumpen in den T<sub>1</sub>-Zustand wird durch weitere Laserpulse wiederholt. Je nach Einstellung des Piezoventils ist noch ausreichend Helium vorhanden, um die Ionen nicht nur wieder abzukühlen, sondern auch mit Helium zu markieren. Alternativ besteht die Möglichkeit, weitere Heliumpulse in die Ionenfalle zu leiten, wodurch das *Tagging* der Ionen erfolgt. Im Anschluss an die Markierung der Ionen mit Helium erfolgt eine Bestrahlung mit dem Ekspla NT342B Laser. Sofern die Ionen bei der eingestellten Wellenlänge absorbieren, erfolgt eine Anregung in einen höheren angeregten Triplettzustand, wobei das adsorbierte Helium verloren geht. Nach der Bestrahlung werden die Ionen aus der kryogenen Ionenfalle ausgeworfen. Der letzte Quadrupolmassenfilter selektiert nun die Ionen mit beispielsweise einem adsorbierten Heliumatom. Die am Ionenzähler erfasste Anzahl an markierten Ionen entspricht dem Wert N<sub>i</sub>. Im Rahmen der Hintergrundmessung wird die zuvor beschriebene Sequenz erneut durchlaufen, wobei der Shutter des Ekspla NT342B Lasers geschlossen bleibt. Die erhaltene Anzahl an getaggten Ionen entspricht in diesem Fall N<sub>0</sub>. Der beschriebene Ablauf aus Messung und Hintergrundmessung wird mit weiteren Wellenlängen des Ekspla NT342B wiederholt, um das Triplett-Triplett-PD-Spektrum aufzunehmen.

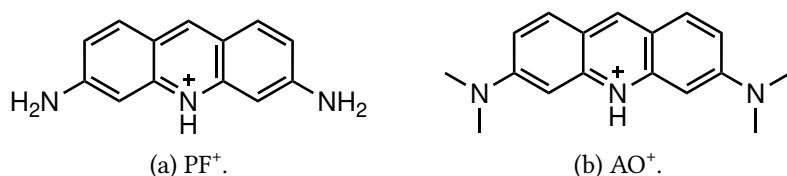


Abbildung 10.31.: Strukturformeln der Kationen des Proflavins (PF<sup>+</sup>) und des Acridinorange (AO<sup>+</sup>).

Die Praktikabilität dieser neuen Messmethode soll nun an zwei Farbstoffionen demonstriert werden. Es handelt sich um die Kationen des Proflavins (PF<sup>+</sup>) und des Acridinorange (AO<sup>+</sup>). Ihre Singulett-Singulett-PD-Spektren wurden bereits im Kapitel 10.1.1 untersucht. Ihre Strukturformeln sind in der Abbildung 10.31 erneut dargestellt.

### 10.2.1. Proflavin

#### 10.2.1.1. Messablauf

Zur Messung wurde der Continuum Panther EX OPO auf die Wellenlänge des 0-0-Übergangs der S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Anregung eingestellt und nicht weiter abgeschwächt. Diese beträgt 434,16 nm (23 033 cm<sup>-1</sup>). Der Shutter blieb dauerhaft geöffnet, sodass die Ionen auch bei der Hintergrundmessung mit einer Frequenz von 20 Hz bestrahlt wurden. Mit dem 20 Hz Ekspla NT342B Laser wurde das PD-Spektrum aufgenommen. Dazu wurden pro Messzyklus, der eine Sekunde dauert, 13 Laserpulse in die Ionenfalle gelassen. Diese Laserpulse waren um 25 ms zu denen des Continuum Panther EX OPO versetzt. Ein solcher Messzyklus ist im Anhang in Abbildung F.10 dargestellt. Für die Hintergrundmessung blieb der Shutter des Ekspla Lasers hingegen geschlossen. Das Helium wurde nur zu Beginn des Messzyklus mit den ankommenden Ionen in die Ionenfalle gepulst (9 Heliumpulse mit einer Dauer von 244 µs und einem Abstand von 188 µs).

#### 10.2.1.2. Photodissoziationsspektren

Mit dem unabgeschwächten Ekspla NT342B Laser war bereits eine schwache Photodissoziation bei niedrigeren Energien als denen des S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergangs zu erkennen. Mit zunehmender Wellenlänge nahm diese Photodissoziation zu. Im Nahinfrarot (NIR) war schließlich ein zügiger Abfall der Photodissoziation zu erkennen. Dies ist im oberen Teil der Abbildung 10.32 dargestellt. So konnten im Maximum fast 80 % der getagten Ionen dissoziert werden. Es ist anzunehmen, dass es sich bei den restlichen 20 % um getagte Ionen im Grundzustand (S<sub>0</sub>) handelt. Im nächsten Schritt wurde die Leistung des Ekspla NT342B Lasers schrittweise reduziert, bis angenommen werden konnte, dass auch die stärkste Absorption nicht mehr in Sättigung ist. Dies ist ebenfalls in Abbildung 10.32 dargestellt. Die Positionen der grau hinterlegten Absorbtionen sind in der Tabelle F.8 im Anhang aufgelistet. Der intensivste Übergang, bei dem es sich wahrscheinlich um den 0-0-Übergang handelt, liegt bei 9389 cm<sup>-1</sup> (1065 nm).

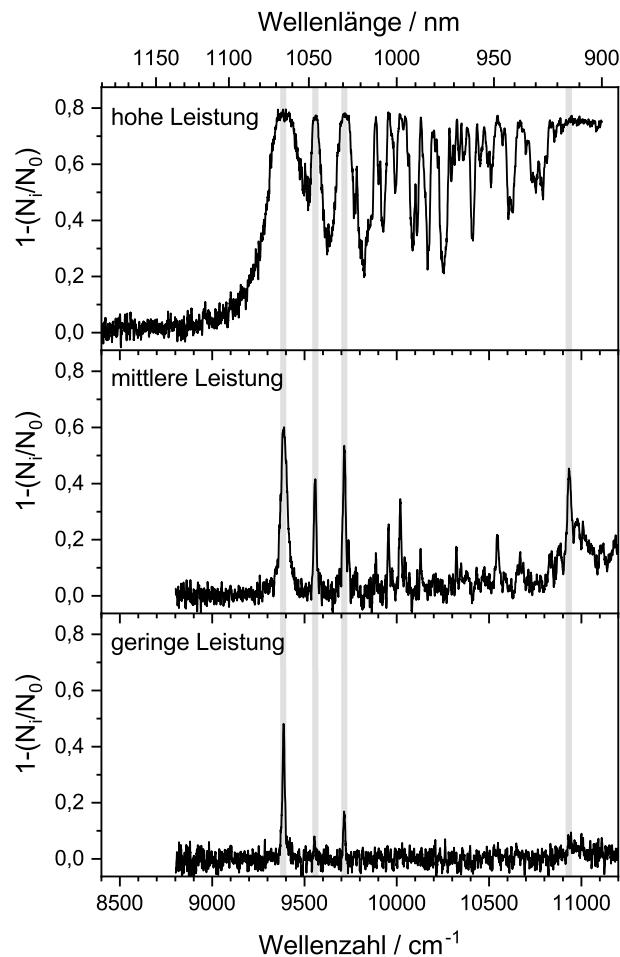


Abbildung 10.32.: Triplet-Triplet-Absorptionsspektren des  $[PF^+ \cdot He]$  bei verschiedenen Leistungen des NIR-Lasers. Die Anregung in den  $S_1$ -Zustand fand bei einer Wellenlänge von 434,16 nm statt. Die Energie pro NIR-Laserpuls des Ekspla NT342B betrug bei 1064 nm  $7 \cdot 10^{-5}$  J,  $3 \cdot 10^{-6}$  J bzw.  $1 \cdot 10^{-7}$  J. Es ist jeweils der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Messwerte dargestellt.

### 10.2.1.3. Vertikale TDDFT-Rechnungen

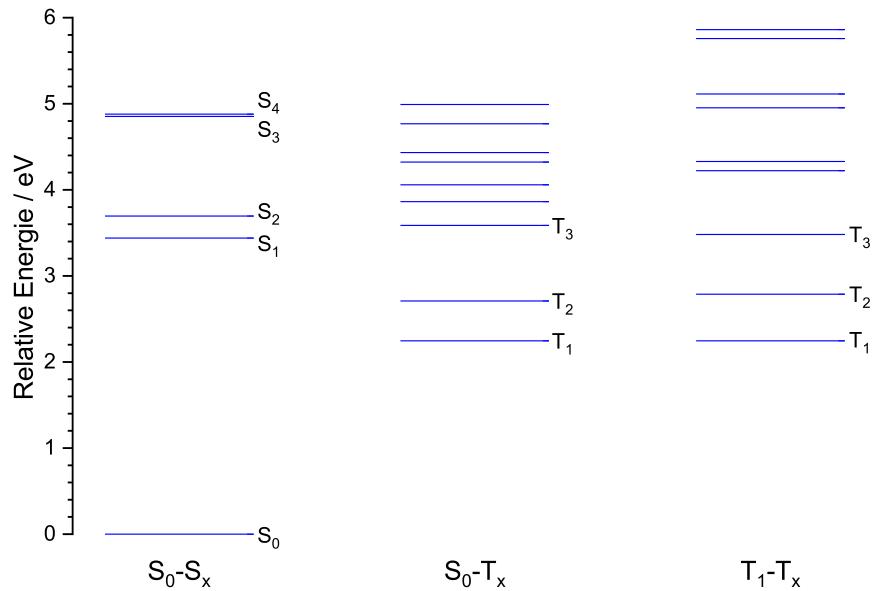


Abbildung 10.33.: Vertikale Anregungsenergien (TDDFT,  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ) des  $\text{PF}^+$  relativ zum  $S_0$ -Zustand. Die  $S_0$ - $S_x$ - und  $S_0$ - $T_x$ -Energien wurden in der Geometrie des  $S_0$ -Zustands berechnet. Die  $T_1$ - $T_x$ -Energien wurden in der Geometrie des  $T_1$ -Zustands berechnet und um die  $S_0$ - $T_1$ -Energien verschoben.

Es stellt sich nun die Frage, in welchen Triplettzustand angeregt wird. Dazu wurden vertikale TDDFT-Rechnungen mit dem Funktional  $\omega$ B97X-D und dem Basissatz cc-pVDZ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.33 in Form eines Jablonski-Diagramms visualisiert. Die mit  $S_0$ - $S_x$  und  $S_0$ - $T_x$  beschrifteten Rechnungen wurden in der Geometrie des Grundzustands ausgeführt. Die  $T_1$ - $T_x$ -Energien wurden hingegen in der Geometrie des  $T_1$ -Zustands berechnet und um die  $S_0$ - $T_1$ -Energien aus der Grundzustandsgeometrie verschoben. Die Energie des  $T_2$ -Zustands liegt unterhalb der des  $S_1$ , weshalb es möglich ist, dass das ISC zunächst in den  $T_2$ -Zustand erfolgt und durch vibronische Relaxationen und innere Umwandlung schließlich der  $T_1$ -Zustand erreicht wird. In Tabelle F.9 im Anhang sind die Übergangsenergien ausgehend vom  $T_1$ -Zustand aufgelistet. Es zeigt sich, dass die im Experiment beobachtete Absorption auf den  $T_1$ - $T_3$ -Übergang zurückzuführen ist. Dieser wird bei 1004 nm vorhergesagt, während der Übergang in den  $T_2$  bei 2286 nm liegen sollte. Der  $T_1$ - $T_4$ -Übergang liegt hingegen bei 627,2 nm. Für letzteren konnte im Experiment bei Messungen in diesem Wellenlängenbereich keine schwingungsaufgelöste Struktur gefunden werden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Schwingungsprogression des  $T_1$ - $T_3$ -Übergangs mit dem schwächeren  $T_1$ - $T_4$ -Übergang überlappt.

#### 10.2.1.4. Vergleich zwischen Tripletts- und Singulett-Spektren

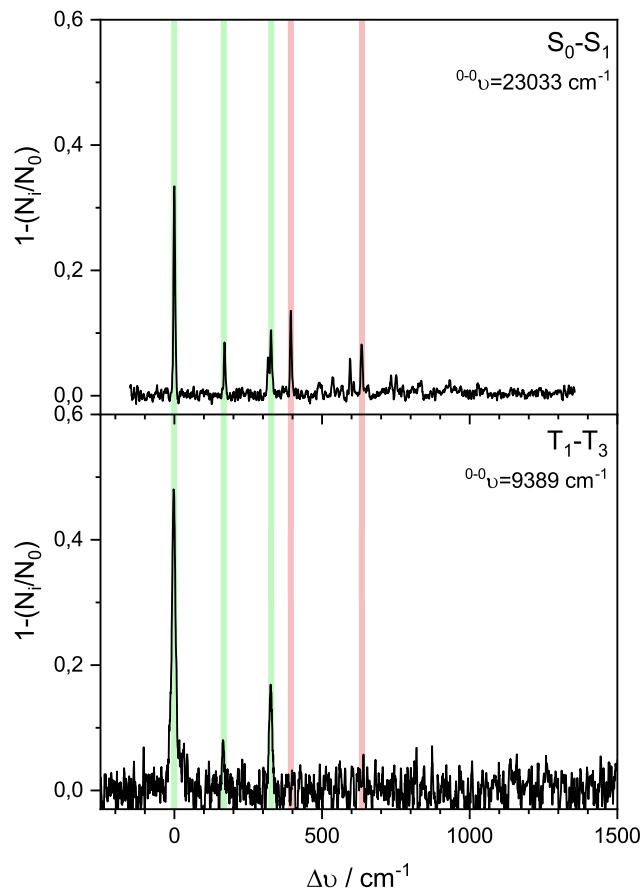


Abbildung 10.34.: Vergleich zwischen dem Tripletts-Triplets-PD-Spektrum und dem Singulett-Singulett-PD-Spektrum des  $[PF^+ \cdot He]$ . Es ist jeweils der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Messwerte dargestellt. Die PD-Spektren sind relativ zum jeweils vermuteten 0-0-Übergang dargestellt.

Nachdem nun feststeht, dass der  $T_1-T_3$ -Übergang an der He-TAG-Apparatur gefunden wurde, bietet es sich an, das gemessene PD-Spektrum zunächst mit dem  $S_0-S_1$ -PD-Spektrum aus Kapitel 10.1.1 zu vergleichen. In Abbildung 10.34 sind die beiden PD-Spektren um die Energie des vermuteten 0-0-Übergangs verschoben dargestellt. Interessanterweise sehen sich die beiden Spektren ähnlich. Die Absorptionen, die in beiden PD-Spektren wiedergefunden werden können, sind grün hinterlegt. Mit Rot markiert sind zwei Absorptionslinien, die bei der verwendeten Leistung im  $T_1-T_3$ -Spektrum nicht sichtbar sind. Wären die relativen Intensitäten des Triplettspektrums identisch zu denen des Singulettpektrums, so sollten diese in Rot hinterlegten Absorptionen bei dieser Laserleistung sichtbar sein.

### 10.2.1.5. Simulation der schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren

Die Simulationen des schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektrums für den S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Übergang des PF<sup>+</sup> ergaben in Kapitel 10.1.1.4 eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Aus diesem Grund wurde das Absorptionsspektrum des T<sub>1</sub>-T<sub>3</sub>-Übergangs ebenfalls simuliert. Die Ergebnisse der Simulation mit dem Funktional ωB97X-D, dem Basissatz cc-pVDZ sowie dem zeitabhängigen Adiabatic-Hessian- bzw. Vertical-Hessian-Modell mit FC-Näherung bei 0 K und einer Halbwertsbreite (FWHM) von 2 meV sind in Abbildung 10.35 dargestellt. Die Positionen der 0-0-Übergänge (<sup>0-0</sup> $\nu$ ) mit dem AH- und VH-Modell weichen nur 4 % bzw. 7 % vom Experiment ab. Die relativen Positionen der Absorptionen stimmen ebenfalls gut überein. Dies ist an der grauen Hinterlegung in Abbildung 10.35 zu erkennen. Stärkere Abweichungen finden sich hingegen bei den relativen Intensitäten. Das AH-Modell beschreibt diese nur unzureichend. Dahingegen ist das VH-Modell in der Lage, insbesondere die Intensitäten der ersten drei Peaks gut wiederzugeben. Das bessere Abschneiden des vertikalen Modells ist wahrscheinlich auf eine Geometrieänderung zwischen dem T<sub>1</sub>- und dem T<sub>3</sub>-Zustand zurückzuführen (s. Abb. F.11 im Anhang). Diese ist zwar nicht besonders groß, sie kann jedoch unter Umständen die Qualität der berechneten Spektren beeinflussen. Somit konnte gezeigt werden, dass das experimentelle Triplett-Triplett-PD-Spektrum des [PF<sup>+</sup>·He] auch durch simulierte Absorptionsspektren des PF<sup>+</sup> beschrieben werden kann.

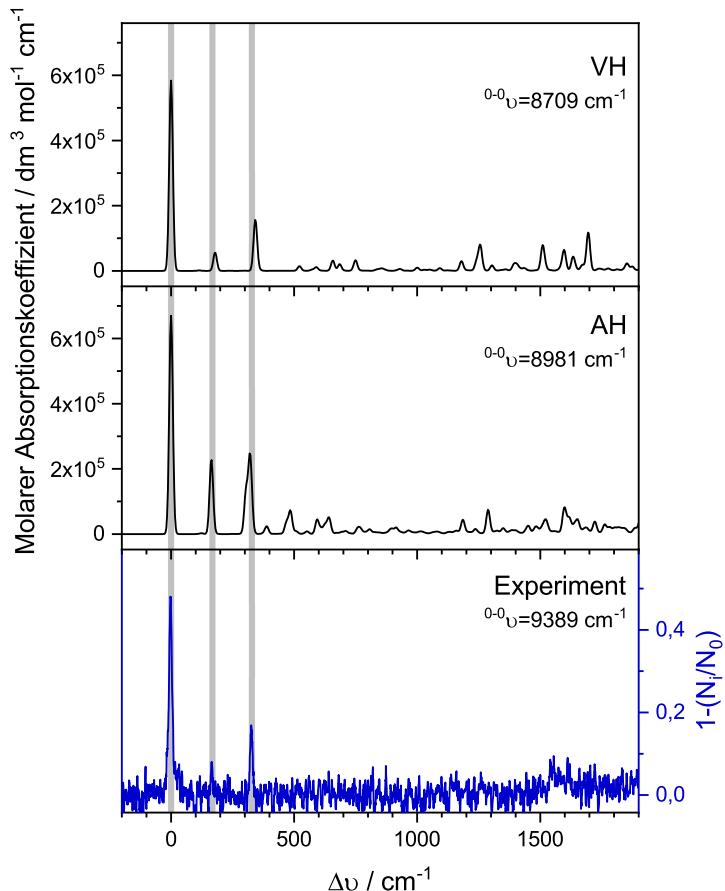


Abbildung 10.35.: Vergleich zwischen dem experimentellen PD-Spektrum des  $[PF^+ \cdot He]$  und den mit FCclasses3<sup>[49]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen  $T_1-T_3$ -Absorptionsspektren des  $PF^+$  mit  $\omega B97X-D/cc-pVDZ$  im zeitabhängigen Adiabatic-Hessian- bzw. Vertical-Hessian-Modell mit FC-Näherung bei 0 K und einer FWHM von 2 meV. Für das Experiment ist der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Messwerte dargestellt.

## 10.2.2. Acridinorange

### 10.2.2.1. Messablauf

Für diese Messung wurde der unabgeschwächte Continuum Panther EX OPO auf die Wellenlänge des 0-0-Übergangs der S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Anregung eingestellt. Diese beträgt 479,75 nm (20 844 cm<sup>-1</sup>). Im Vergleich zu den ursprünglichen Triplett-Triplett-Messungen des PF<sup>+</sup> wurde die Pulsabfolge auf ein möglichst hohes Signal an getaggten Triplettzuständen optimiert. Die Zugabe des Heliums in die Ionenfalle erfolgte mittels zweier Heliumpulse mit einer Dauer von 244 µs und einem Abstand von 188 µs. Sie wurden kurz vor dem Auswurf der Ionen aus der Vorfalle ausgelöst. Die Ionen wurden direkt nach ihrer Ankunft in der kryogenen Ionenfalle mit 13 Pulsen des mit einer Frequenz von 20 Hz laufenden Continuum Panther EX OPO bestrahlt. 300 ms nach dem vorherigen Heliumpuls wurden neun weitere Heliumpulse in die Ionenfalle geleitet. Diese dienen dem effizienten *Tagging* der Triplett-Ionen. Kurz vor ihrem Auswurf aus der kryogenen Ionenfalle wurden die Ionen mit fünf Laserpulsen des abgeschwächten Ekspla NT342B bestrahlt. Ein solcher Messzyklus ist im Anhang in Abbildung F.12 dargestellt. Die Wellenlänge dieses Lasers wurde für die Aufnahme des PD-Spektrums variiert. Die Hintergrundmessung erfolgte auf die gleiche Weise, jedoch blieb der Shutter des Ekspla NT342B geschlossen, sodass die Ionen nur vom Continuum Panther EX OPO bestrahlt wurden.

### 10.2.2.2. Photodissociationsspektren

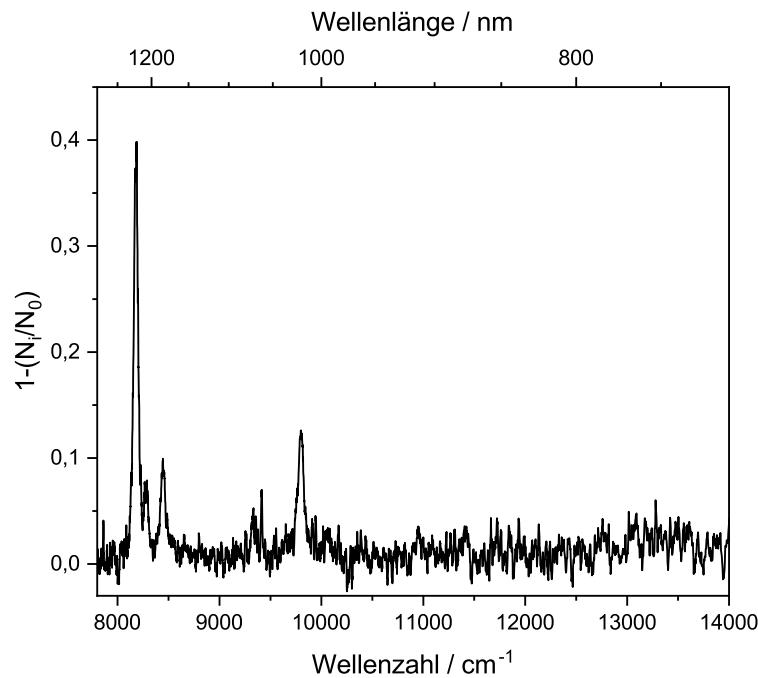


Abbildung 10.36.: Triplet-Triplet-Absorptionsspektren des  $[\text{AO}^+ \cdot \text{He}]$  bei verschiedenen Leistungen des NIR-Lasers. Die Anregung in den  $S_1$ -Zustand fand mit einer Wellenlänge von 479,75 nm ( $20\,844\text{ cm}^{-1}$ ) statt. Es ist jeweils der gleitende Mittelwert über sieben benachbarte Messwerte dargestellt.

Das auf die soeben beschriebene Weise aufgenommene PD-Spektrum des  $[\text{AO}^+ \cdot \text{He}]$  ist in Abbildung 10.36 dargestellt. Die Positionen der intensivsten Peaks sind in der Tabelle F.10 im Anhang aufgelistet. Die intensivste Absorption, bei der es sich wahrscheinlich um den 0-0-Übergang handelt, liegt bei  $8180\text{ cm}^{-1}$  (1222 nm).

## 10.2.2.3. Vertikale TDDFT-Rechnungen

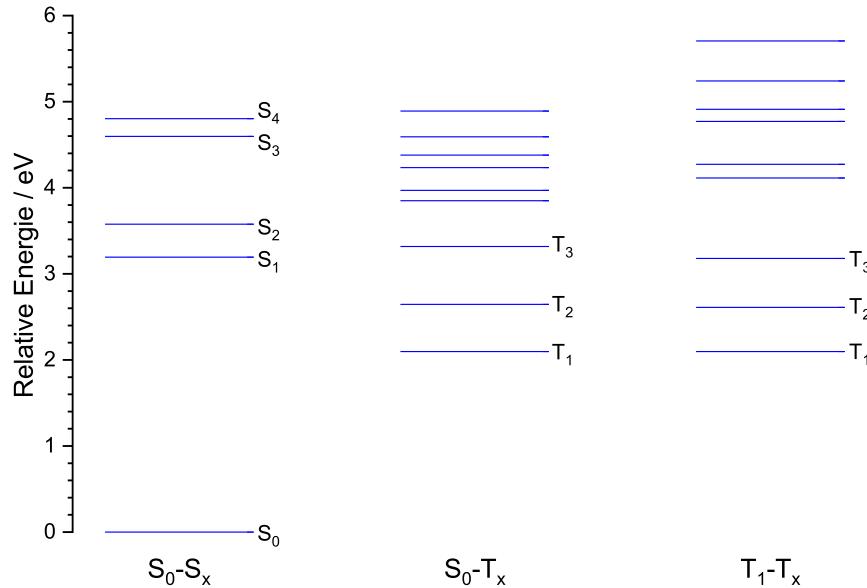


Abbildung 10.37.: Vertikale Anregungsenergien (TDDFT,  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ) des  $\text{AO}^+$  relativ zum  $S_0$ -Zustand. Die  $S_0\text{-}S_x$ - und  $S_0\text{-}T_x$ -Energien wurden in der Geometrie des  $S_0$ -Zustands berechnet. Die  $T_1\text{-}T_x$ -Energien wurden in der Geometrie des  $T_1$ -Zustands berechnet und um die  $S_0\text{-}T_1$ -Energien verschoben.

Wie bereits für das  $\text{PF}^+$  wurden auch für das  $\text{AO}^+$  vertikale TDDFT-Rechnungen mit dem Funktional  $\omega$ B97X-D und dem Basissatz cc-pVDZ durchgeführt. Auf diese Weise lässt sich abschätzen, um welchen Triplett-Triplett-Übergang es sich handelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.37 zusammengefasst. Auch hier liegt der  $T_2$ -Zustand energetisch unterhalb des  $S_1$ , weshalb es möglich ist, dass der  $T_1$ -Zustand über den  $T_2$ -Zustand erreicht wird. In Tabelle F.11 im Anhang sind die Übergangsenergien ausgehend vom  $T_1$ -Zustand aufgelistet. Wie bereits für das  $\text{PF}^+$  zeigt sich, dass im He-TAG-Experiment der  $T_1\text{-}T_3$ -Übergang gemessen wird. Dieser liegt gemäß der vertikalen Rechnungen bei 1145 nm, während der  $T_1\text{-}T_2$ -Übergang bei 2412 nm und der  $T_1\text{-}T_4$ -Übergang bei 614,4 nm liegen.

#### 10.2.2.4. Vergleich zwischen Triplet- und Singulett-Spektren

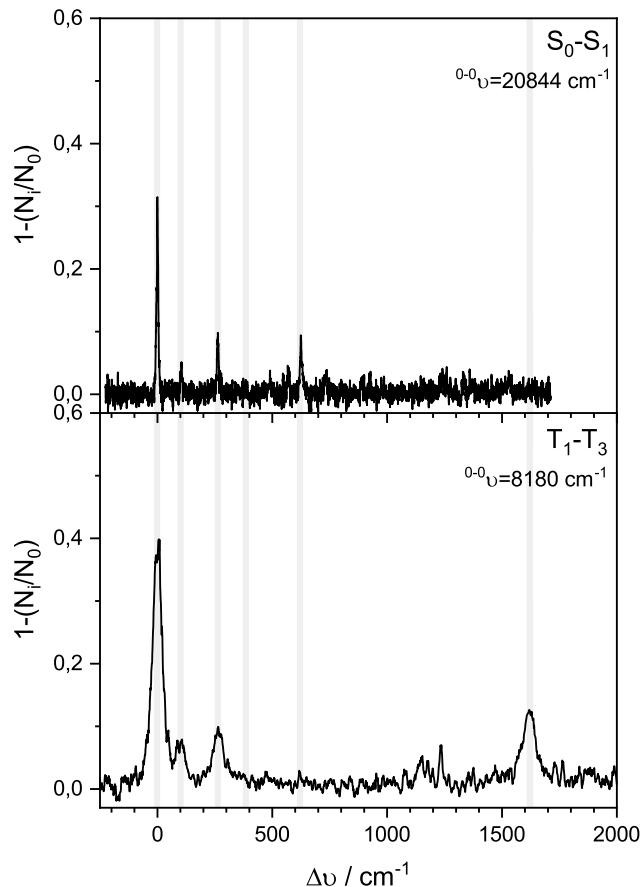


Abbildung 10.38.: Vergleich zwischen dem Triplet-Triplet-PD-Spektrum und dem Singulett-Singulett-PD-Spektrum des  $[\text{AO}^+ \cdot \text{He}]$ . Es ist jeweils der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Messwerte dargestellt. Die PD-Spektren sind relativ zum jeweils vermuteten 0-0-Übergang dargestellt.

Ein Vergleich der PD-Spektren ausgehend vom  $S_0$ - und vom  $T_1$ -Zustand ist in Abbildung 10.38 dargestellt. Die Spektren sind um die Position ihres jeweiligen Maximus verschoben. In beiden Spektren finden sich die Absorptionen bei geringeren Energien wieder, während sich die PD-Spektren bei höheren Energien stärker unterscheiden.

## 10.2.2.5. Simulation der schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren

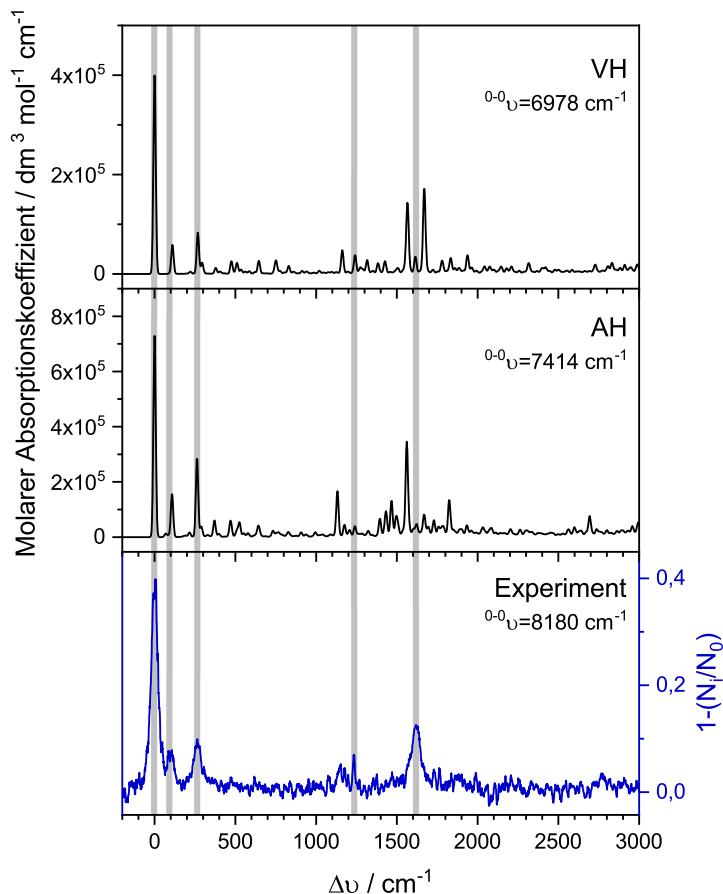


Abbildung 10.39.: Vergleich zwischen dem experimentellen PD-Spektrum des  $[AO^+ \cdot He]$  und den mit FCclasses3<sup>[49]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen  $T_1$ - $T_3$ -Absorptionsspektren des  $AO^+$  mit  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ im zeitabhängigen Adiabatic-Hessian- bzw. Vertical-Hessian-Modell mit FC-Näherung bei 0 K und einer FWHM von 2 meV. Für das Experiment ist der gleitende Mittelwert über sieben benachbarte Messwerte dargestellt.

Anhand der vertikalen Rechnungen wurde bereits festgestellt, dass es sich bei der gemessenen Absorption um die  $T_1$ - $T_3$ -Anregung handeln sollte. Daher wurden im nächsten Schritt die schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren des  $AO^+$  für diesen Übergang berechnet. Die Simulationen fanden mit dem Funktional  $\omega$ B97X-D und dem Basissatz cc-pVDZ statt. Es kam sowohl das Adiabatic-Hessian- als auch das Vertical-Hessian-Modell zur Anwendung. Für beide wurde die FC-Näherung angewandt und eine Temperatur von 0 K sowie eine Halbwertsbreite (FWHM) von 2 meV eingestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.39 dargestellt. Die Positionen der  $0-0$ -Übergänge ( ${}^{0-0}\nu$ ) weichen um 9 % bzw. 15 % von den He-TAG-Messungen ab. Für die Absorbtionen bei geringeren Energien kann teilweise eine Übereinstimmung gefunden werden. So stimmen

die relativen Positionen zwischen Simulationen und Experiment zwar gut überein, jedoch weichen die relativen Intensitäten leicht voneinander ab. Dabei sind die Ergebnisse des Vertical-Hessian-Modells bezüglich der relativen Intensitäten etwas besser als die des Adiabatic-Hessian-Modells. Bei relativen Energien von über  $1000 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden sich beide Rechnungen wesentlich stärker vom aufgenommenen PD-Spektrum.

### 10.2.3. Vergleich mit Messungen in der kondensierten Phase

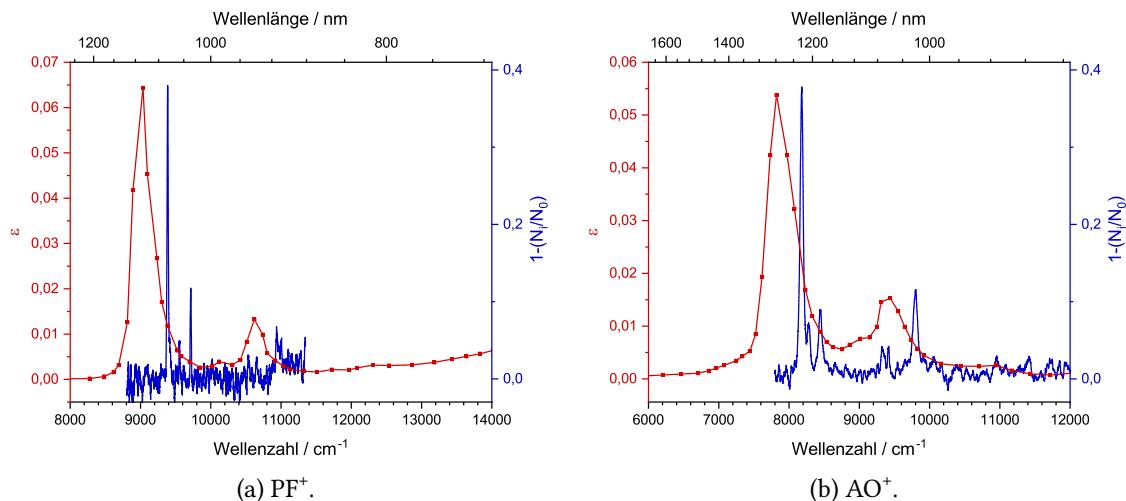


Abbildung 10.40.: Digitalisiertes Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum von Zanker *et al.*<sup>[143]</sup> in einem Alkohol-Ether-Gemisch bei  $-183 \text{ }^\circ\text{C}$  (in Rot) im Vergleich zu dem bei  $<5 \text{ K}$  aufgenommenen Gasphasen-Triplett-Triplett-PD-Spektrum (in Blau). Für die PD-Messungen ist der gleitende Mittelwert über 11 benachbarte Messwerte dargestellt.

Nachdem für die Farbstoffionen  $\text{PF}^+$  und  $\text{AO}^+$  gezeigt werden konnte, dass die Photodissoziationspektroskopie von angeregten Triplettzuständen mittels Helium-Tagging-Spektroskopie praktisch möglich ist, wird im nächsten Schritt ein Blick auf Triplett-Triplett-Absorptionsmessungen der beiden Farbstoffionen in kondensierter Phase geworfen. Zanker *et al.* gelang es bereits im Jahre 1957, diese Art der Messung durchzuführen.<sup>[143]</sup> Dazu wurden die Hydrochloride der Farbstoffe in einem Alkohol-Ether-Gemisch gelöst und auf  $-183 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die gefrorene Probe wurde mit einer Quecksilberlampe in den Triplettzustand angeregt und das Absorptionsspektrum aufgenommen. Die digitalisierten Triplett-Triplett-Absorptionsspektren von Zanker *et al.* sind in Abbildung 10.40 dargestellt und werden mit den He-TAG-Messungen verglichen. Sowohl das Spektrum des  $\text{PF}^+$  als auch das des  $\text{AO}^+$  zeigen in diesem Bereich eine Absorption mit einer schwachen Schulter zu höheren Energien sowie eine dazu etwa  $1600 \text{ cm}^{-1}$  versetzte schwächere Absorption. Wenn eine Rotverschiebung von etwa  $350 \text{ cm}^{-1}$  berücksichtigt wird, stimmen die Messungen in kondensierter Phase von Zanker *et al.* gut mit den Helium-Tagging-PD-Spektren überein.

### 10.2.4. Diskussion und Ausblick

In den hier gezeigten Messungen wurde zur Präparation des Triplettzustands ein gepulster Laser (Continuum Panther EX OPO) verwendet. Dieser arbeitet mit einer Frequenz von 20 Hz und einer Pulslänge von etwa 7 ns. Es ist anzunehmen, dass ein effizienteres Pumpen mit einem Dauerstrich-Laser möglich ist. Auf diese Weise können die Ionen, die nach der Anregung wieder in den elektronischen Grundzustand relaxieren, mehr Pumpzyklen durchlaufen, sodass letztlich der Anteil an Ionen im langlebigen Triplettzustand größer ist. Dazu müssen die Ionen jedoch bei der Wellenlänge des Lasers ausreichend gut absorbieren. Ein Vorteil des gepulsten Lasers in Kombination mit einem OPO ist die verstellbare Wellenlänge, sodass diese stets auf die stärkste Absorption eingestellt werden kann. Wie aus der PD-Messung des  $[ACF^+ \cdot He]$  und  $[AG^+ \cdot He]$  mit hoher Laserleistung hervorgeht (s. Abb. 10.17a und 10.26a), absorbieren die kalten Ionen aber auch bei wesentlich kürzeren Wellenlängen. Bei PD-Messungen mit geringen Laserleistungen sind diese Absorptionsen lediglich nicht sichtbar. In hier nicht dargestellten Messungen mit höherer Leistung des gepulsten Lasers konnte auch bei 410 nm eine fast vollständige Dissoziation des  $[PF^+ \cdot He]$  erzielt werden. Folglich erscheint es möglich, mit einer 405 nm-Laserdiode das  $PF^+$  effizient in den Triplettzustand zu pumpen.

Neben der Präparation der Triplettzustände sollte es mit dem neuen Zweifarbenexperiment ebenfalls möglich sein, die in einer Elektronenstoß-Ionisationsquelle erzeugten Radikalionen vom Dublett- in den Quartettzustand zu überführen, um diese weiter zu untersuchen.

In Zukunft wäre es außerdem interessant, nach Molekülionen Ausschau zu halten, bei denen in geeigneten Dreifarbenexperimenten auch Quintett-Quintett-Absorptionen induziert werden können. Hierbei würde ausgehend vom Singulettzustand der Triplettzustand präpariert werden. Nach einer weiteren Anregung könnte er über ISC den Quintettzustand erreichen.

### 10.2.5. Zusammenfassung

Anhand der Kationen des Proflavins und des Acridinorange konnte an der He-TAG-Apparatur gezeigt werden, dass Photodissoziationsspektroskopie an angeregten Triplett-Ionen in der Gasphase technisch möglich ist. Dazu wurden die Ionen zunächst in einem Zweifarbenexperiment in den angeregten Singulettzustand gepumpt, woraufhin ein Teil in den  $T_1$ -Zustand übergeht. Nach der Präparation der  $T_1$ -Ionen wird Helium an diese adsorbiert. Mit einem zweiten Laser kann nun der Übergang zwischen dem  $T_1$ -Zustand und höheren Triplettzuständen abgefragt werden. Bei einer Absorption kommt es zum massenspektrometrisch nachweisbaren Verlust des Heliums, wodurch letztlich ein Photodissoziationsspektrum aufgenommen werden kann.



# **11. Lanthanoid-Verbindungen**

Während Absorptionen und Emissionen von dreiwertigen Lanthanoiden in der kondensierten Phase bereits umfangreich untersucht wurden, steht die Gasphasenspektroskopie isolierter Lanthanoidverbindungen noch an ihrem Anfang. Daher wird in diesem Kapitel untersucht, ob es praktisch möglich ist, direkte elektronische 4f-4f-Anregungen einzelner Ln(III)-Ionen in Lanthanoidkomplexen mittels Helium-Tagging-Spektroskopie nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden zunächst Komplexe des Holmiumnitrats an der He-TAG-Apparatur untersucht. Im Anschluss daran wird diese Messmethode auf von der Gruppe um Michael Seitz (Eberhard Karls Universität Tübingen) synthetisierte Holmium- bzw. Ytterbium-Komplexe angewandt.

## **11.1. Komplexe des Holmiumnitrats**

Das Ho(III) bietet den Vorteil, dass es im Vergleich zu anderen Lanthanoiden einen hohen Absorptionsquerschnitt aufweist. Aus diesem Grund wurde dessen Nitratsalz aus einer methanolischen Lösung mittels Elektrospray-Ionisation in die Gasphase überführt. Eine Herausforderung bei diesen Messungen sind zum einen die im Vergleich zu den bisher untersuchten organischen Farbstoffionen erwartungsgemäß extrem kleinen Wirkungsquerschnitte für 4f-4f-Anregungen<sup>[144]</sup> und zum anderen die vielen verschiedenen Spezies, die in einem Massenspektrum gefunden werden können, sich häufig im Masse-zu-Ladung-Verhältnis überlagern, geringe Intensitäten aufweisen und aufgrund der vergleichsweise geringen Massenauflösung der He-TAG-Apparatur nur schwer zu identifizieren sind. Die Art der vorhandenen Spezies und deren Intensitäten sind stark von den Quellenbedingungen abhängig, sodass Spektren an höher auflösenden Massenspektrometern nicht vergleichbar sind. Bereits auf der Zeitskala des He-TAG-Experiments können sich die Intensitäten durch leicht schwankende Bedingungen stark ändern. Insbesondere sind vergleichsweise hohe Konzentrationen der Holmiumnitratlösung nötig, dies führt jedoch bereits über kurze Messdauern (ca. eine Stunde) zum Zusetzen der Transferkapillare. Als eine Spezies im Massenspektrum mit höherer Intensität konnte jedoch  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_3^+$  identifiziert werden. Das Dimethylsulfoxid (DMSO) kam aus der He-TAG-Apparatur selbst und war im Hintergrunddruck der Apparatur mit signifikantem Partialdruck vorhanden, da einige Tage zuvor eine in DMSO gelöste Probe untersucht wurde. Deshalb wurde die methanolische Lösung mit DMSO versetzt. Im resultierenden Massenspektrum konnte die Intensität der Holmiumnitratkomplexe mit DMSO so weit erhöht werden, dass Messungen an  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_n^+$  mit  $n = 2 - 4$  möglich wurden. Diese waren außerdem im Masse-zu-Ladung-Verhältnis ausreichend weit von anderen Komplexen mit geringerer Intensität entfernt, sodass sie mit dem ersten Quadrupolmassenfilter isoliert werden konnten. Für die Photodissoziationsmessungen wurde die Anzahl an adsorbierten Heliumatomen anhand

der bei den zum Zeitpunkt der Messung vorliegenden Intensitäten gewählt. Aus diesem Grund wurden nicht alle PD-Spektren mit nur einem Heliumatom aufgezeichnet. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen der Holmiumnitratkomplexe gelang es auch durch die Zugabe von Dimethylformamid (DMF) und Harnstoff (Urea) zu der methanolischen Salzlösung entsprechende Komplexe mit ausreichender Intensität und Ionensignalstabilität herzustellen.

Die in diesem Kapitel gezeigten PD-Spektren wurden mit dem unabgeschwächten Continuum Panther EX OPO (s. Kapitel 5.12.2) aufgenommen. Dazu wurden in jedem Messzyklus 13 Pulse des mit einer Frequenz von 20 Hz laufenden Lasers verwendet. Die Energie pro Laserpuls betrug bei einer Wellenlänge von 448 nm etwa  $4 \cdot 10^{-4}$  J. Die Hintergrundmessung mit geschlossenem Lasershutter erfolgte jede zweite Sekunde, um die Schwankungen des Ionensignals zu kompensieren.

Es konnten PD-Spektren des  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2(\text{H}_2\text{O})\text{He}_4]^+$ ,  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2\text{He}_3]^+$ ,  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_3\text{He}]^+$  und  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_4\text{He}]^+$  aufgezeichnet werden, wobei lediglich Absorptionen im Bereich zwischen 445 nm und 456 nm gefunden wurden. In diesem Bereich zeigten sich für das  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_4\text{He}]^+$  jedoch keine Absorptionen. Aufgrund der guten Ionenintensität des Komplexes mit drei DMSO wurde dieser ebenfalls mit deuteriertem DMSO untersucht. Dazu wurde DMSO-d6 in eine methanolische Holmiumnitratlösung gegeben. Die PD-Spektren, bei denen Photodissoziation messbar war, sind in der Abbildung 11.1 dargestellt. Die verschiedenen Signal-Rausch-Verhältnisse der Spektren sind auf unterschiedliche Ionensignalstabilitäten, Ionenanzahlen und Scangeschwindigkeiten des Lasers zurückzuführen. Es zeigt sich, dass die genauen Positionen und Aufspaltungen der gemessenen Absorptionen vom jeweiligen Komplex abhängen. Dies ist aufgrund der unterschiedlichen Geometrien und Ligandenfelder zu erwarten. Interessanterweise führt die Verwendung des DMSO-d6 im  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_3\text{He}]^+$  zu keinen signifikanten Veränderungen des PD-Spektrums.

Die ebenfalls gemessenen PD-Spektren mit DMF und Urea sind in der Abbildung 11.2 dargestellt. Neben den dort gezeigten Spektren konnten auch die des  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{Urea})_4]^+$ ,  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{Urea})_4\text{He}]^+$  und  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_4\text{He}]^+$  aufgenommen werden. Jedoch zeigte sich auch für diese, wie bereits für das  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_4\text{He}]^+$ , keine Photodissoziation. Dass das  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{Urea})_4]^+$  nicht dissoziierte, ist wahrscheinlich auf das Fehlen eines einfach abzulösenden Tags zurückzuführen. Jedoch fällt es in eine Reihe mit den anderen nicht dissoziierenden Komplexen, die jeweils neben den beiden Nitraten vier weitere Liganden (DMSO, DMF oder Urea) enthalten. Wenn das Helium unberücksichtigt bleibt, ist das Holmium von sechs Liganden umgeben. Somit könnten die Komplexe eine Oktaedergeometrie besitzen, die ein Inversionszentrum aufweist. Folglich kann über das Laporte-Verbot argumentiert werden, dass diese Komplex nicht absorbieren sollten.

Die Spektren mit drei DMSO, drei DMF und drei Urea zeigen ähnliche Aufspaltungen und relative Intensitäten. Ein Vergleich der Absorptionswellenlängen mit der Literatur zu Messungen in kondensierter Phase legt nahe, dass es sich bei den hier gemessenen Absorptionen des Ho(III) im Bereich zwischen 445 nm und 456 nm um den Übergang  $^5F_1 \leftarrow ^5I_8$  und den bei etwas niedrigeren Energien liegenden Übergang  $^5G_6 \leftarrow ^5I_8$  handelt.<sup>[145]</sup> Für ein besseres Verständnis der Aufspaltungen und Intensitäten sind qualitativ hochwertige

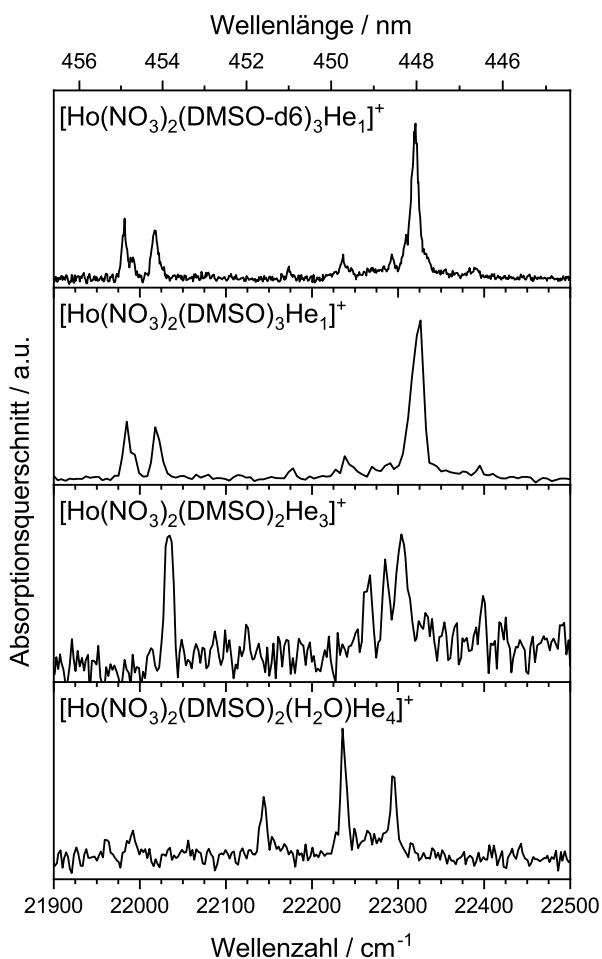


Abbildung 11.1.: Photodissociationsspektren der Holmium(III)-nitrat-Komplexe mit Dimethylsulfoxid (DMSO). Die verschiedenen Signal-Rausch-Verhältnisse der Spektren sind auf unterschiedliche Stabilitäten des Ionensignals aus der ESI-Quelle, Ionenanzahlen und Scangeschwindigkeiten des Lasers zurückzuführen.

Rechnungen nötig. Die Verfügbarkeit dieser Rechnungen ist jedoch durch den aktuellen Stand der theoretischen Chemie limitiert.

Wie anfänglich erwähnt, konnten lediglich Absorptionen im Bereich zwischen 445 nm und 456 nm gefunden werden. Auch Messungen verschiedenster Komplexe über einen breiteren spektralen Bereich (434 nm bis 650 nm) offenbarten keine weiteren Photodissociationsmaxima. Bei den untersuchten Komplexen handelte es sich um  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_3\text{He}]^+$ ,  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{Urea})_2(\text{MeOH})\text{He}]^+$ ,  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{Urea})_2(\text{Urea})_4\text{He}]^+$ ,  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_2\text{He}]^+$ ,  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_3\text{He}]^+$  und  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{DMF})_4\text{He}]^+$ . Theoretisch existieren weitere Übergänge des Ho(III) in diesem spektralen Bereich. Das Fehlen weiterer messbarer Dissoziationen kann daran liegen, dass die Absorptionsquerschnitte der Holmiumnitratkomplexe im Vergleich zu denen der bisher gemessenen Farbstoffmoleküle wesentlich kleiner sind. Sollten die fehlenden Absorptionen noch kleinere Absorptionsquerschnitte aufweisen, wäre es

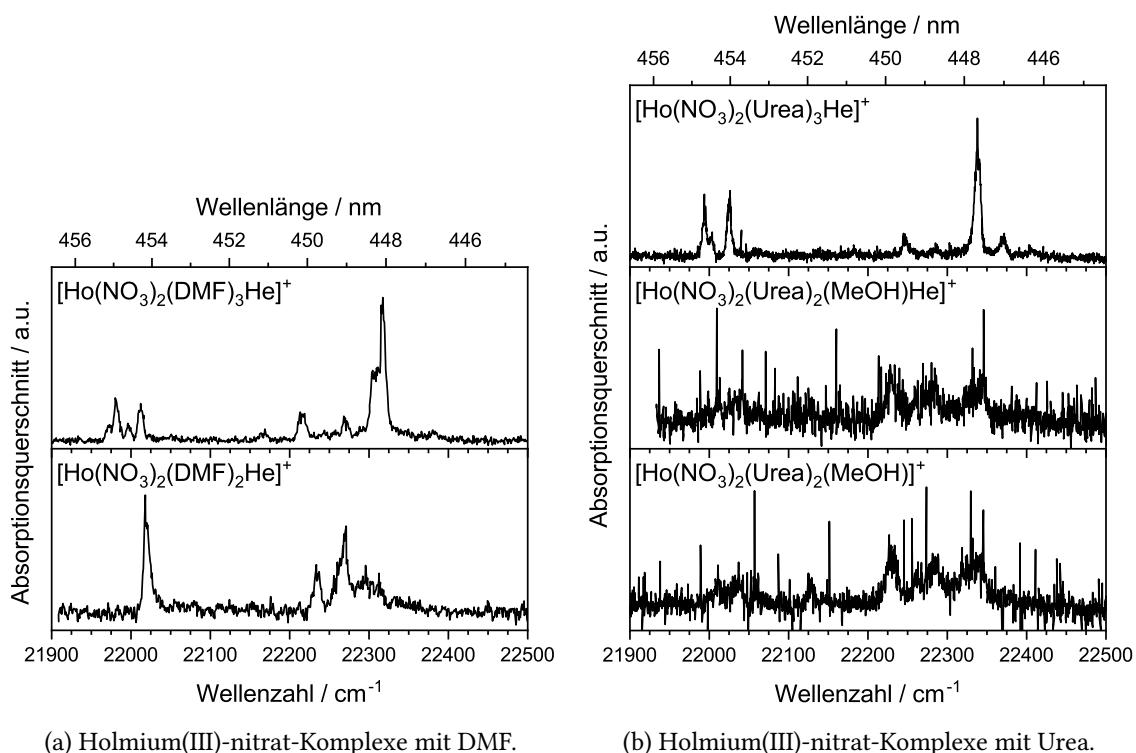


Abbildung 11.2.: Photodissociationsspektren der Holmium(III)-nitrat-Komplexe mit Dimethylformamid (DMF) und Harnstoff (Urea). Die verschiedenen Signal-Rausch-Verhältnisse der Spektren sind auf unterschiedliche Stabilitäten des Ionensignals aus der ESI-Quelle, Ionenanzahlen und Scangeschwindigkeiten des Lasers zurückzuführen. Die Dissoziation des nicht mit Helium getagten  $[\text{Ho}(\text{NO}_3)_2(\text{Urea})_2(\text{MeOH})]^+$  erfolgte durch den Verlust des Methanols.

möglich, dass die Laserleistung nicht ausreicht, um diese nachzuweisen. Zusätzlich liegt das Maximum der Laserleistung bei dem verwendeten Continuum Panther EX OPO bei etwa 450 nm und somit genau im Bereich der gemessenen Absorptionen. Hin zu kleineren und größeren Wellenlängen nimmt die Leistung ab (s. Abb. F.4 im Anhang). Daher könnten auch ähnlich große Absorptionsquerschnitte durch eine geringere Laserleistung nicht nachweisbar sein. In kondensierter Phase weist das  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  um 450 nm die höchsten Absorbanzen auf, während für  $\text{HoF}_3$  die Absorptionen bei 534 nm und 640 nm etwas intensiver sind.<sup>[146]</sup> Folglich können sich die Intensitäten je nach System unterscheiden. Für die an der He-TAG-Apparatur untersuchten Ionen sind daher quantenchemische Rechnungen nötig, die die Übergänge im Ho(III)-System inklusive der Absorptionsquerschnitte genau beschreiben können. Diese stellen zum jetzigen Zeitpunkt jedoch eine große Herausforderung dar. Eine andere Ursache für die Abwesenheit weiterer elektronischer Übergänge kann auf die Limitationen der Helium-Tagging-Methode zurückgeführt werden. Der Nachweis der Absorption erfolgt über den Verlust des Heliums. Wenn es zwar zu einer Absorption kommt, das Helium durch diese jedoch nicht abgeworfen wird, ist der Nachweis mittels

Helium-Tagging-Spektroskopie nicht möglich. Es ist anzunehmen, dass sich das Helium nahe eines Liganden befindet. Daher ist für die Dissoziation zunächst ein Energietransfer vom Holmium zum Liganden nötig. Dieser erfolgt nicht, wenn der angeregte Zustand des Holmiums effizient fluoresziert oder wenn die Energieniveaus des Liganden für einen Energietransfer ungeeignet liegen.

## 11.2. Cryptanden

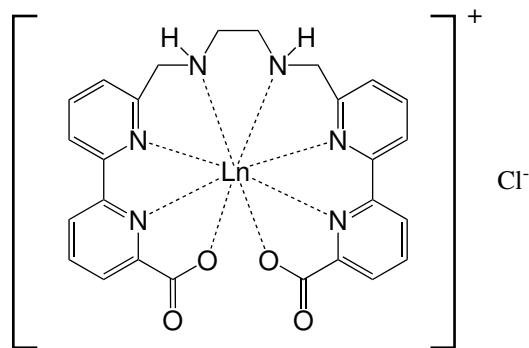


Abbildung 11.3.: Strukturformel des en-pypa-Ln. Es wurden die Verbindungen mit Holmium (Ho) und Ytterbium (Yb) untersucht.

Nachdem anhand der Holmiumnitratkomplexe gezeigt werden konnte, dass der Nachweis einer elektronischen Anregung eines Lanthanoiden in der Gasphase prinzipiell möglich ist, werden nun zwei von der Gruppe um Michael Seitz (Eberhard Karls Universität Tübingen) synthetisierte Proben untersucht. Dabei handelt es sich um den in Abbildung 11.3 dargestellten Komplex mit Ho(III) bzw. Yb(III) im Zentrum. Teile der Synthese sind in [147] beschrieben. Als en-pypa-Ln<sup>+</sup> wird im Folgenden das Kation ohne das Gegenion bezeichnet. In den beiden Ionen mit Holmium und Ytterbium sind die Lanthanoide von einem achtzähnigen Liganden umgeben, der auf dem 2,2'-Bipyridincarboxylat mit einer Ethylenbrücke basiert. Die Summenformel lautet C<sub>26</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>H<sub>22</sub>Ln<sup>+</sup>. Die erhaltenen Feststoffe wurden in Methanol gelöst und mittels Elektrospray-Ionisation in die Gasphase überführt.

### 11.2.1. Massenspektrometrie

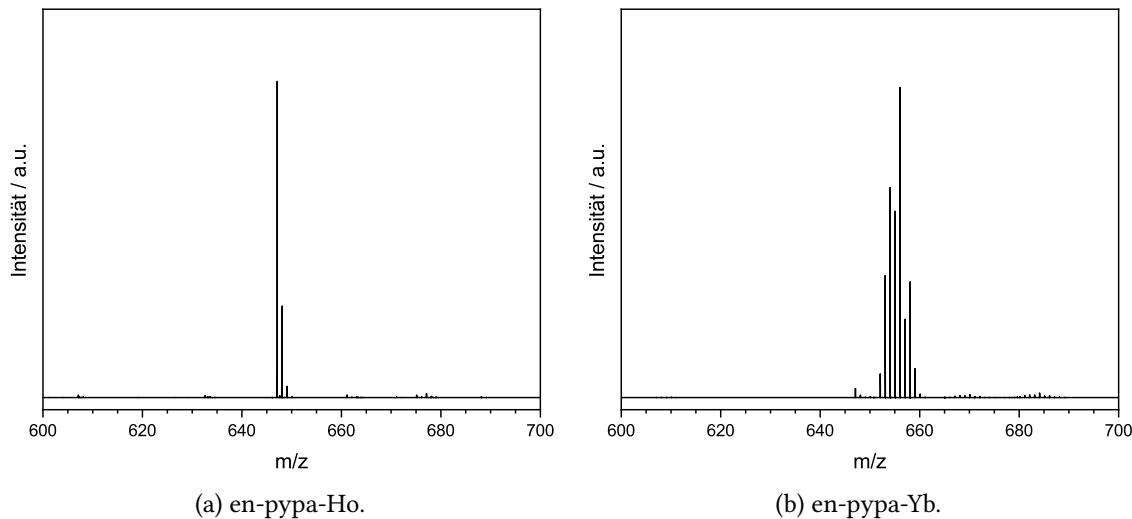


Abbildung 11.4.: Massenspektren des en-pypa-Ho und en-pypa-Yb erhalten an der LTQ Orbitrap XL.

Die Massenspektren der in Methanol gelösten Proben sind in Abbildung 11.4 dargestellt. In beiden Proben sind keine Verunreinigungen mit Masse-zu-Ladung-Verhältnissen nahe der zu untersuchenden Ionen vorhanden. Es sei angemerkt, dass die Lösung des en-pypa-Ho über einen Zeitraum von mehreren Monaten degradiert ist. Für en-pypa-Yb liegen diesbezüglich keine Informationen vor.

### 11.2.2. Ionenmobilitätsmessungen

Die Ionen mit einem dem en-pypa-Ho<sup>+</sup> bzw. en-pypa-Yb<sup>+</sup> entsprechenden Masse-zu-Ladung-Verhältnis wurden mittels Ionenmobilitätsmessungen an einem SELECT SERIES Cyclic IMS von Waters (s. Kapitel 3.2) untersucht. Dazu wurde eine Wellenhöhe von 20 V und eine Wellengeschwindigkeit von 375 m s<sup>-1</sup> gewählt. Die Bestimmung der Stoßquerschnitte erfolgte gemäß Kapitel 3.2.2.

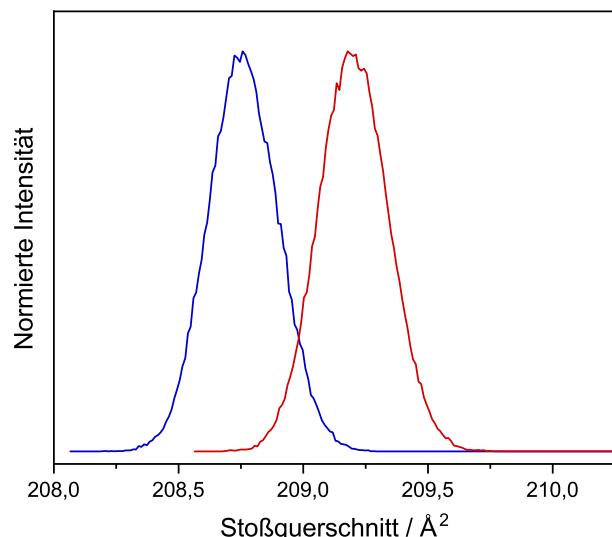


Abbildung 11.5.: Stoßquerschnitte des en-pypa-Ho<sup>+</sup> (rot) und en-pypa-Yb<sup>+</sup> (blau) am Cyclic IMS. Die dargestellten, kalibrierten Messungen wurden aus den Ankunftszeitverteilungen nach 80 Zyklen erhalten. Die Auflösung beträgt etwa 630.

In den Messungen mit Auflösungen von etwa 630 konnten keine weiteren Isomere aufgelöst werden (s. Abb. 11.5). Der mittlere kalibrierte Stoßquerschnitt (<sup>TW</sup>CCS<sub>N<sub>2</sub></sub>) mit 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 und 80 Zyklen aus drei Messtagen liegt für en-pypa-Ho<sup>+</sup> bei 209,1 Å<sup>2</sup> und für en-pypa-Yb<sup>+</sup> bei 208,8 Å<sup>2</sup>. Der kleinere Stoßquerschnitt des Ytterbiumkomplexes kann durch die Lanthanoidenkontraktion erklärt werden. Diese wurde bereits in der Gasphase mittels Ionenmobilität gemessen.<sup>[148,149]</sup>

### 11.2.3. Photodissoziationsspektroskopie

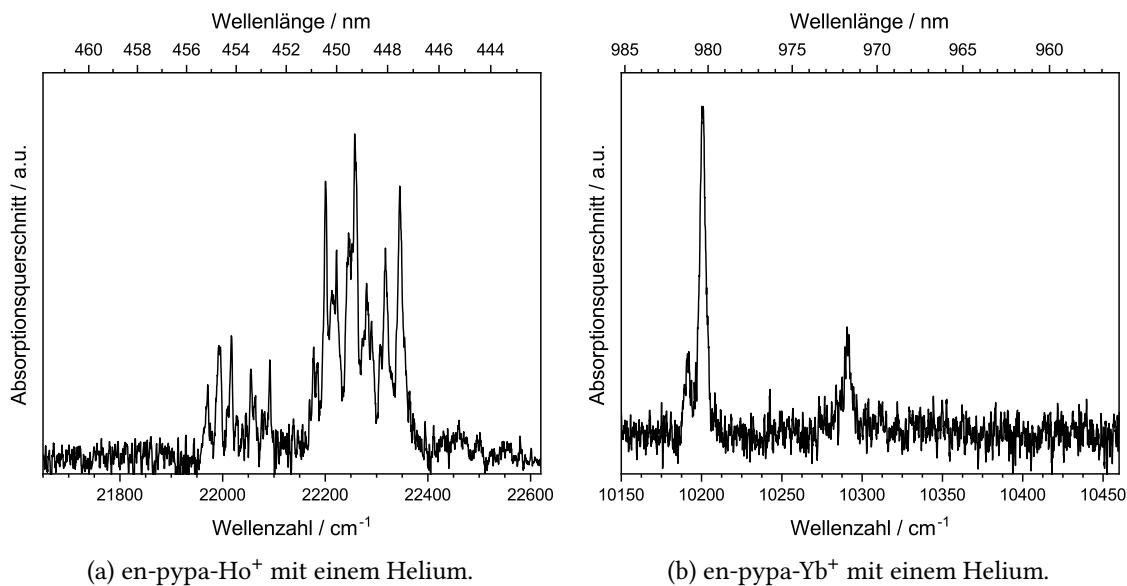


Abbildung 11.6.: Photodissoziationsspektren des en-pypa-Ho<sup>+</sup> und en-pypa-Yb<sup>+</sup>. Es sind die gleitenden Mittelwerte über 0,036 nm für en-pypa-Ho<sup>+</sup> bzw. 0,04 nm für en-pypa-Yb<sup>+</sup> dargestellt. Dies entspricht jeweils fünf benachbarten Wellenlängen. Die Positionen der Peaks sind in den Tabellen G.1 und G.2 im Anhang dokumentiert.

Die PD-Spektren des einfach mit Helium getagten en-pypa-Ho<sup>+</sup> und en-pypa-Yb<sup>+</sup> wurden mit dem Ekspla NT342B aufgenommen. Dazu wurden in jedem Messzyklus 13 Pulse des mit einer Frequenz von 20 Hz laufenden Lasers verwendet. Die Hintergrundmessung mit geschlossenem Lasershutter erfolgte jede zweite Sekunde. Die Energie pro Laserpuls betrug bei einer Wellenlänge von 448 nm etwa  $1 \cdot 10^{-2}$  J und bei 980 nm etwa  $9 \cdot 10^{-4}$  J. Die Photodissoziationsmessungen erfolgten für den Holmiumkomplex im sichtbaren Spektralbereich und für den Ytterbiumkomplex im Nahinfrarot, da dort jeweils die stärksten Absorptionen zu erwarten sind. Für das en-pypa-Ho<sup>+</sup> wurden fünf und für das en-pypa-Yb<sup>+</sup> drei Messwerte pro Wellenlänge aufgenommen und gemittelt. Im Anschluss wurde der gleitende Mittelwert über fünf benachbarte Wellenlängen berechnet und in Abbildung 11.6 dargestellt. Abhängig von der verwendeten Schrittweite der Laserwellenlänge entspricht dies einer Fensterbreite des gleitenden Mittelwerts von 0,036 nm mit Ho bzw. 0,04 nm mit Yb.

Das PD-Spektrum des einfach mit Helium markierten en-pypa-Ho<sup>+</sup> zeigt Dissoziationen im gleichen spektralen Bereich wie die zuvor untersuchten Holmiumnitratkomplexe. Das Maximum liegt bei etwa  $22\,257\text{ cm}^{-1}$ . Es ist jedoch eine höhere Anzahl an Dissoziationsmaxima sichtbar. Das ebenfalls einfach mit Helium getagte en-pypa-Yb<sup>+</sup> zeigte bei diesen Wellenlängen keine Absorptionen, weshalb diese auf das Ho(III) und nicht auf den Liganden zurückzuführen sind. Wie bereits für die Holmiumnitratkomplexe ist auch hier davon auszugehen, dass es sich um die Übergänge  $^5F_1 \leftarrow ^5I_8$  und  $^5G_6 \leftarrow ^5I_8$

handelt.<sup>[145]</sup> Analog wurde das PD-Spektrum des einfach getaggten en-pypa-Yb<sup>+</sup> im Nahinfrarot gemessen. Hier wurden drei Dissoziationsmaxima bei 10 192 cm<sup>-1</sup>, 10 201 cm<sup>-1</sup> und 10 291 cm<sup>-1</sup> gefunden. Die PD-Messungen des einfach getaggten en-pypa-Ho<sup>+</sup> zeigten in diesem spektralen Bereich keine Dissoziation. Folglich sind auch diese Absorptionen nicht auf den Liganden zurückzuführen. Gemäß [147, 150] sollte es sich bei der gemessenen Photodissoziation des Yb(III)-Komplexes um den Übergang  $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$  handeln.

### 11.2.4. Deuterierung des en-pypa-Yb<sup>+</sup>

Es ist anzunehmen, dass der Verlust des Heliums mittels eines Energietransfers an den Liganden erfolgt. Aus diesem Grund wurde der Ligand durch eine Deuterierung leicht modifiziert, um herauszufinden, ob dies zu einem veränderten PD-Spektrum führt. Durch Lösen und Röhren des en-pypa-Yb in Methanol-d1 sollte es zum Austausch der beiden in Abbildung 11.3 eingezeichneten Wasserstoffatome an der Ethylendiamin-Brücke kommen. In Abbildung 11.7a wird das Massenspektrum des nicht deuterierten Komplexes mit dem Massenspektrum der Methanol-d1-Lösung nach sechs und 24 Stunden verglichen. Dabei zeigt sich, dass nach 24 Stunden ein nahezu quantitativer Austausch stattgefunden hat. Diese resultierende Lösung wurde an der He-TAG-Apparatur zur Aufnahme der Helium-Tagging-Spektren verwendet.

Für das einfach mit Helium markierte en-pypa-Yb-d2<sup>+</sup> wurden drei Messwerte pro Wellenlänge aufgenommen und gemittelt. Anschließend wurde der gleitende Mittelwert über drei benachbarte Wellenlängen berechnet. Dies entspricht einer Fensterbreite des gleitenden Mittelwerts von 0,04 nm. Aufgrund eines instabilen Ionensignals der deuterierten Lösung musste die schnellere Scangeschwindigkeit des Lasers gewählt werden. Das Spektrum ist in Abbildung 11.7b dargestellt und wird dort mit dem zuvor aufgenommenen PD-Spektrum des en-pypa-Yb<sup>+</sup> verglichen. Es zeigt sich keine eindeutige Änderung des PD-Spektrums durch die Deuterierung. Lediglich das Maximum bei 10 291 cm<sup>-1</sup> ist weniger ausgeprägt. Dies kann jedoch auch auf das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis zurückzuführen sein. Eine weitere Messung über diesen Bereich (s. Abb. G.1 im Anhang) sieht dem Spektrum des getaggten en-pypa-Yb<sup>+</sup> ähnlich und kann somit keine eindeutige Veränderung bestätigen.

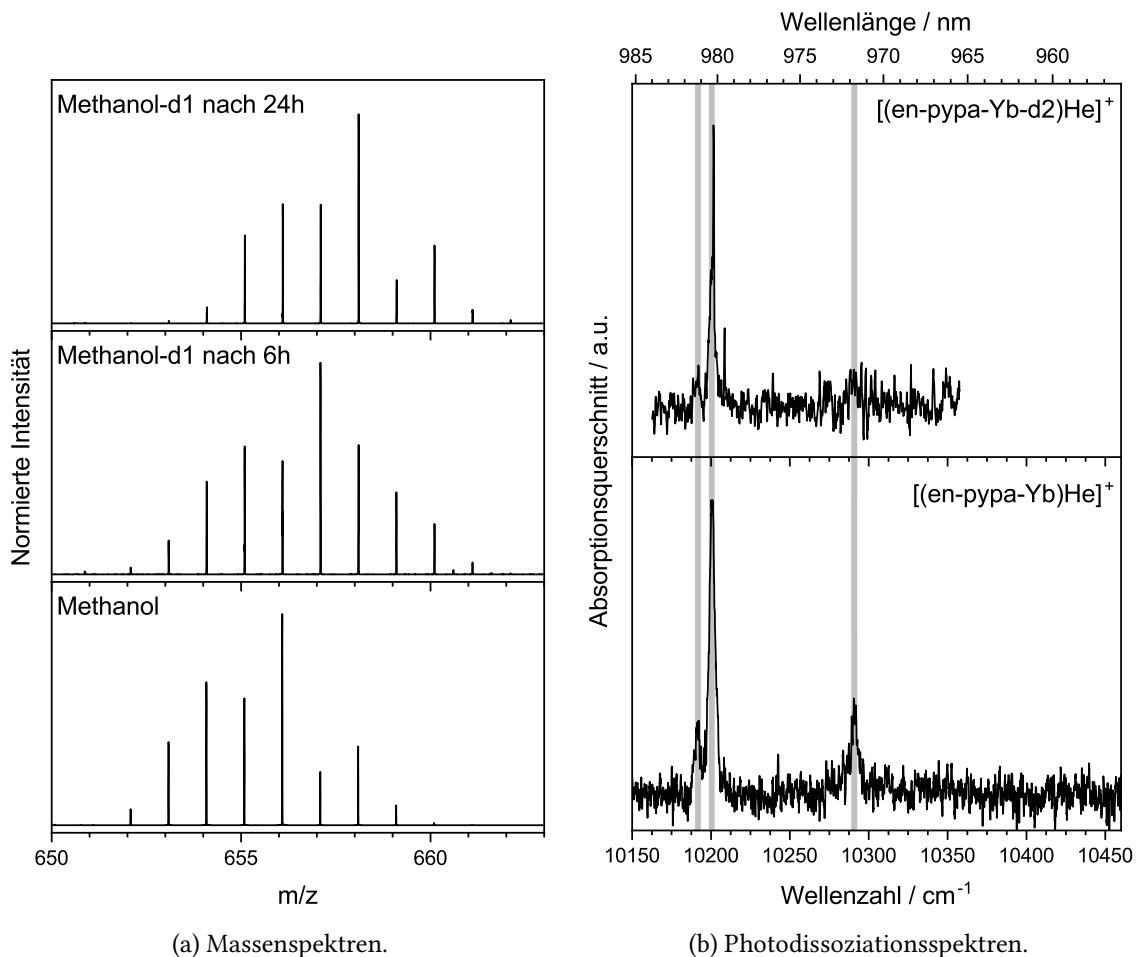


Abbildung 11.7.: a) Massenspektren des en-pypa-Yb erhalten an der LTQ Orbitrap XL. Unten dargestellt ist das Massenspektrum des in Methanol gelösten en-pypa-Yb. Mittig und oben werden die Massenspektren einer Lösung des en-pypa-Yb in Methanol-d1 nach 6 bzw. 24 Stunden Röhren gezeigt. Es ist deutlich ein Austausch zweier Wasserstoffatome durch Deuterium erkennbar. b) Photodissoziationspektrum des en-pypa-Yb<sup>+</sup> mit einem Helium im Vergleich zum deuterierten en-pypa-Yb-d2<sup>+</sup> mit ebenfalls einem Heliumatom. Es sind die gleitenden Mittelwerte über 0,04 nm dargestellt. Dies entspricht für en-pypa-Yb<sup>+</sup> fünf und für en-pypa-Yb-d2<sup>+</sup> drei benachbarten Wellenlängen. Die Positionen der drei Maxima sind in den Tabellen G.2 und G.3 im Anhang dokumentiert.

### 11.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel sollte gezeigt werden, ob es möglich ist, Absorptionen von Lanthanoidkomplexen an der neuen He-TAG-Apparatur nachzuweisen. Dazu wurden zunächst Holmiumnitratkomplexe mit DMSO, DMF und Harnstoff untersucht. Es zeigten sich Absorptionen im Wellenlängenbereich zwischen 445 nm und 456 nm. Diese Positionen stimmen gut mit den aus der Literatur bekannten Übergängen  $^5F_1 \leftarrow ^5I_8$  und  $^5G_6 \leftarrow ^5I_8$  des Ho(III) überein. Weitere Dissoziationen konnten im restlichen sichtbaren Spektrum jedoch nicht festgestellt werden. Im Anschluss an diese Messungen wurden von der Gruppe um Michael Seitz (Eberhard Karls Universität Tübingen) synthetisierte Komplexe spektroskopiert. Diese enthielten entweder Ytterbium oder Holmium. Bei letzterem konnten Dissoziationen im gleichen Wellenlängenbereich wie bereits für die Holmiumnitratkomplexe festgestellt werden. Der ytterbiumhaltige Komplex wies in diesem Bereich keine Absorptionen auf, sodass gezeigt werden konnte, dass die Absorptionen nicht auf den Liganden zurückzuführen sind. Stattdessen wurden Dissoziationsmaxima im Wellenlängenbereich zwischen 970 nm und 983 nm gefunden. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um den  $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ -Übergang des Yb(III). Damit konnte gezeigt werden, dass die Methode der Helium-Tagging-Photodissoziationspektroskopie prinzipiell auf holmium- und ytterbiumhaltige Lanthanoidkomplexe anwendbar ist.

## **Teil V.**

### **Zusammenfassung und Ausblick**



## 12. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur zur Helium-Tagging-Photodissoziationspektroskopie kalter Ionen in der Gasphase aufgebaut. Sie eröffnet die Möglichkeit, die intrinsischen Absorptionen isolierter Ionen ohne Umgebungseinflüsse und bei Temperaturen unter 5 K zu untersuchen.

Bei diesem Messverfahren werden die Ionen zunächst in die Gasphase überführt und nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis selektiert. Während der Speicherung in einer kryogenen Ionenfalle werden Heliumatome an die Analytionen adsorbiert. Indem die Ionen mit Laserlicht einer bekannten Wellenlänge bestrahlt werden, kann die Absorption indirekt durch den Verlust des Heliums massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Nach der erfolgreichen Konstruktion und Inbetriebnahme der Helium-Tagging-Apparatur wurden zunächst elektronische Singulett-Singulett-Photodissoziationspektren organischer Farbstoffe aufgenommen. Die untersuchten Kationen umfassen das Rhodamin B, Pyronin Y, die Phenothiazinfarbstoffe Methylenblau und Neu-Methylenblau, die Tripheylmethanfarbstoffe Kristallviolett, Parafuchsins, Neufuchsins und Malachitgrün sowie die Acridinfarbstoffe Proflavin, Acridinorange, 9-Mesityl-10-Methylacridinium, Acriflavin und Acridingelb. Dazu wurden diese zunächst mittels hochauflösender Massenspektrometrie und Ionenmobilitätsmessungen untersucht, um mögliche Verunreinigungen, auch durch Isomere, zu identifizieren. Durch die anschließende Einfarben-Photodissoziationspektroskopie gelang es, deren hochaufgelöste Spektren zu ermitteln. Während diese im Fall der isomerenreinen Proben den elektronischen Absorptionsspektren der spezifischen Ionen entsprachen, überlagerten sich für die Proben des Acriflavins und Acridingelbs die Spektren der vorliegenden Isomere. Aus diesem Grund wurde ein isomerselektives Zweifarbenexperiment entwickelt, bei dem ein Laser verwendet wird, um den Heliumkomplex eines Isomers vollständig auszubrennen, während mit dem zweiten Laser das Dissoziationspektrum des verbliebenen Isomers bestimmt wird. Auf diese Weise ist es nun möglich, die Photodissoziationspektren zweier gleichzeitig vorliegender Isomere zu entfalten. Zum besseren Verständnis der aufgenommenen Spektren wurden Simulationen der schwingungsaufgelösten elektronischen Absorptionsspektren auf der Basis von TDDFT-Rechnungen durchgeführt. Mit diesen konnten die Schwingungsprogressionen aller untersuchten Ionen rationalisiert werden. Jedoch lieferten die durchgeführten Rechnungen nur unzureichende Beschreibungen der absoluten Übergangsenergien.

Mit der oben beschriebenen Realisierung eines Zweifarbenexperiments an der Helium-Tagging-Apparatur ergibt sich außerdem die Möglichkeit, langlebige angeregte Zustände in der Ionenfalle zu präparieren. Dies führte zur Entwicklung einer Messmethode für die Triplet-Triplet-Photodissoziationspektroskopie. Dabei werden die Ionen in der kryogenen Ionenfalle zunächst mit einem Laser in ihren angeregten Singulettzustand überführt.

## 12. Zusammenfassung und Ausblick

---

Durch ein anschließendes *Intersystem Crossing* (ISC) erreichen sie kurz darauf den angeregten Triplettzustand  $T_1$ . Da dieser für isolierte Ionen besonders langlebig ist, können die Ionen, die sich in diesem Zustand befinden, mit Helium markiert werden. Ein zweiter Laser wird anschließend für die Aufnahme der Photodissoziationspektren genutzt. Diese neue Helium-Tagging-Methode konnte an den Farbstoffen Proflavin und Acridinorange demonstriert werden. Im Vergleich zu den Singulett-Spektren der beiden Farbstoffe konnten die Schwingungsprogressionen schlechter durch Simulationen beschrieben werden, jedoch stimmten die absoluten Übergangsenergien besser überein. Zukünftig kann untersucht werden, ob sich aus den in einer Elektronenstoß-Ionisationsquelle erzeugten Radikalionen im Dublettzustand auch Quartettzustände präparieren lassen. Außerdem könnte es Ionen geben, bei denen sich in einem Dreifarbenexperiment nach dem ersten ISC in den Triplettzustand ein weiterer ISC-Prozess in den Quintettzustand initiieren lässt. Auf diese Weise wären entsprechende Photodissoziationsmessungen der angeregten Zustände möglich.

Im letzten Teil dieser Arbeit sollte überprüft werden, ob die schwachen elektronischen f-f-Anregungen der Lanthanoidzentren von Lanthanoidkomplexen spektroskopierbar sind. Die Möglichkeit besteht grundsätzlich, da es sich bei der Helium-Tagging-Spektroskopie um eine empfindliche Messmethode handelt. Zu diesem Zweck wurden zunächst Holmiumnitratkomplexe mit DMSO, DMF und Urea im sichtbaren Spektralbereich untersucht. Hier zeigten sich in der Tat Absorptionen, die auf die Übergänge  $^5F_1 \leftarrow ^5I_8$  und  $^5G_6 \leftarrow ^5I_8$  zurückzuführen sind. Die anschließenden Photodissoziationsmessungen an weiteren holmium- und ytterbiumhaltigen Komplexen konnten dies nicht nur reproduzieren, sondern zeigten ebenfalls den  $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$ -Übergang des Yb(III) im Nahinfrarot.

Mit der verwendeten Spektroskopiemethode können nur Anregungen nachgewiesen werden, die zur Dissoziation des Komplexes führen. Aus diesem Grund ist die Helium-Tagging-Spektroskopie hervorragend dafür geeignet, die strahlungslose Deaktivierung des Lanthanoidzentrums zu untersuchen. Durch eine systematische Isotopensubstitution der Wasserstoff- und Sauerstoffatome können die Schwingungsniveaus des Liganden modifiziert und der Energietransfer vom Lanthanoiden zum Liganden beeinflusst werden. Dies würde sich im aufgenommenen Photodissoziationspektrum widerspiegeln. Ein erster Versuch wurde bereits im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt, jedoch sind weitere Isotopensubstitutionen für eine systematische Untersuchung nötig. Neben diesen Messungen bietet es sich an, anspruchsvolle Rechnungen zu den Energieniveaus der untersuchten Lanthanoide durchzuführen, um die beobachtete Aufspaltung im Ligandenfeld besser zu verstehen. Diese Rechnungen sind nicht nur sehr zeitaufwändig, sondern für viele Lanthanoide bisher kaum entwickelt.

Als nächster Schritt besteht außerdem die Möglichkeit, Messungen mit dem vorhandenen LaserVision IR OPO durchzuführen. Dieser besitzt im Infrarot über einen weiten Wellenlängenbereich eine hohe Leistung, wodurch er sich für die elektronische Anregung der Lanthanoidkomplexe genauso eignet wie für die Aufnahme von Schwingungsspektren. Letztere könnten wichtige Informationen über die durch Isotopensubstitution erfolgten Modifikationen der Schwingungsfrequenzen liefern.

---

Die in dieser Arbeit aufgebaute Helium-Tagging-Apparatur bietet den Vorteil, dass das zum indirekten Absorptionsnachweis genutzte Helium die Absorptionen des Ions kaum beeinflusst. Jedoch ist diese Methode aufgrund der niedrigen Temperaturen experimentell besonders komplex. Indem von weniger anspruchsvollen Tags wie etwa Stickstoff Gebrauch gemacht wird, sollte es im Kontext der aktuellen Weiterentwicklungen der durchstimmbaren Laser möglich sein, diese Methode als neue Messdimension der Routineanalytik zugänglich zu machen.<sup>[151,152]</sup> Dabei ist anzunehmen, dass zukünftige kommerzielle Geräte zunächst in einem kleinen Bereich des Infrarots arbeiten werden und die Tagging-Spektroskopie zum Abgleich mit in Datenbanken hinterlegten Infrarotspektren genutzt wird.



# Danksagung

An erster Stelle möchte ich Manfred Kappes meinen herzlichsten Dank aussprechen. Er hat mir die Möglichkeit gegeben, in seiner Arbeitsgruppe zu promovieren, und mein Projekt mit großem Interesse begleitet. Durch seine Unterstützung und das Vertrauen, das er mir entgegengebracht hat, konnte ich meine Forschung frei und fokussiert vorantreiben. Dafür bin ich ihm zutiefst dankbar.

Mein besonderer Dank gilt Dmitry Strelnikov, dessen Expertise und Engagement das Fundament der He-TAG-Apparatur bilden. Die Zusammenarbeit mit ihm war nicht nur inspirierend, sondern auch sehr lehrreich. Dmitry hat mir in wenigen Monaten mehr Wissen vermittelt, als ich es während meines gesamten Studiums erlangen konnte. Er war es auch, der auf die Idee kam, an der ISORI-Apparatur gemeinsame Arbeiten mit Jana Roithová und Dieter Gerlich durchzuführen. Diese mündeten in der Planung der He-TAG-Apparatur mit Dieter Gerlich.

Dieter Gerlich danke ich posthum für sein einzigartiges technisches Know-how und seine Bemühungen um die neue Apparatur. Ohne sein umfangreiches Wissen wäre die Entwicklung der He-TAG-Apparatur nicht möglich gewesen. Es ist bedauerlich, dass er vor der Inbetriebnahme der Apparatur verstorben ist. Seine Ideen und sein Beitrag leben jedoch in dieser Arbeit weiter.

Jana Roithová und Aleksandr Pereverzev danke ich für ihre Unterstützung in der Anfangsphase der He-TAG-Apparatur, insbesondere mit dem TSQ7000.

Holger Halberstadt und Klaus Stree danke ich herzlich für ihre tatkräftige Unterstützung bei allem, was mit Spannung und Strom zu tun hatte. Ihre schnelle Hilfe bei elektronischen Notfällen hat so manches Problem in Windeseile gelöst.

Ebenso danke ich Patrick Weis für seine stets kompetente, wohlüberlegte und doch zugleich schnelle Unterstützung, sei es bei wissenschaftlichen Herausforderungen oder organisatorischen Fragen. Seine Hilfsbereitschaft und Ideen waren oft genau das, was ich brauchte, wenn ich einmal ideenlos war.

Ein großer Dank geht auch an Manuel Link, der mir nicht nur bei der Besprechung von Problemen zur Seite stand, sondern auch ein offenes Ohr für alle Anliegen hatte.

Ebenso danke ich Sreekanta Debnath für die wunderbare Kooperation. Nicht nur haben seine Emissionsdaten das Bild der Analyten entscheidend ergänzt, sondern er war auch stets eine treibende Kraft hinter unseren gemeinsamen Publikationen.

Des Weiteren Danke ich allen Personen aus unserer feinmechanischen Werkstatt, insbesondere Thorsten Franzke und Dieter Waltz, deren Engagement essenziell für den Aufbau und die Optimierung unserer Apparatur war.

Regina Fischer danke ich herzlich für ihre perfekte Organisation von Chemikalien und Verbrauchsmaterialien, die den Laboralltag immens erleichtert hat.

## *12. Zusammenfassung und Ausblick*

---

Auch meinen Bachelor- und Masteranden möchte ich danken, insbesondere Theresa Mohr, die mich in der Übergangsphase zur Routinemessung mit ihrem Engagement im Rahmen ihres HiWi-Jobs maßgeblich unterstützt hat.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen weiteren Mitgliedern der Forschungsgruppe bedanken, deren Unterstützung, Diskussionen und Freundschaft diese Zeit bereichert haben.

Allen weiteren Personen, die mich in irgendeiner Weise bei dieser Dissertation unterstützt haben, sei hiermit mein aufrichtiger Dank ausgesprochen!

## **Teil VI.**

### **Anhang**



## A. Aufbau und Umsetzung

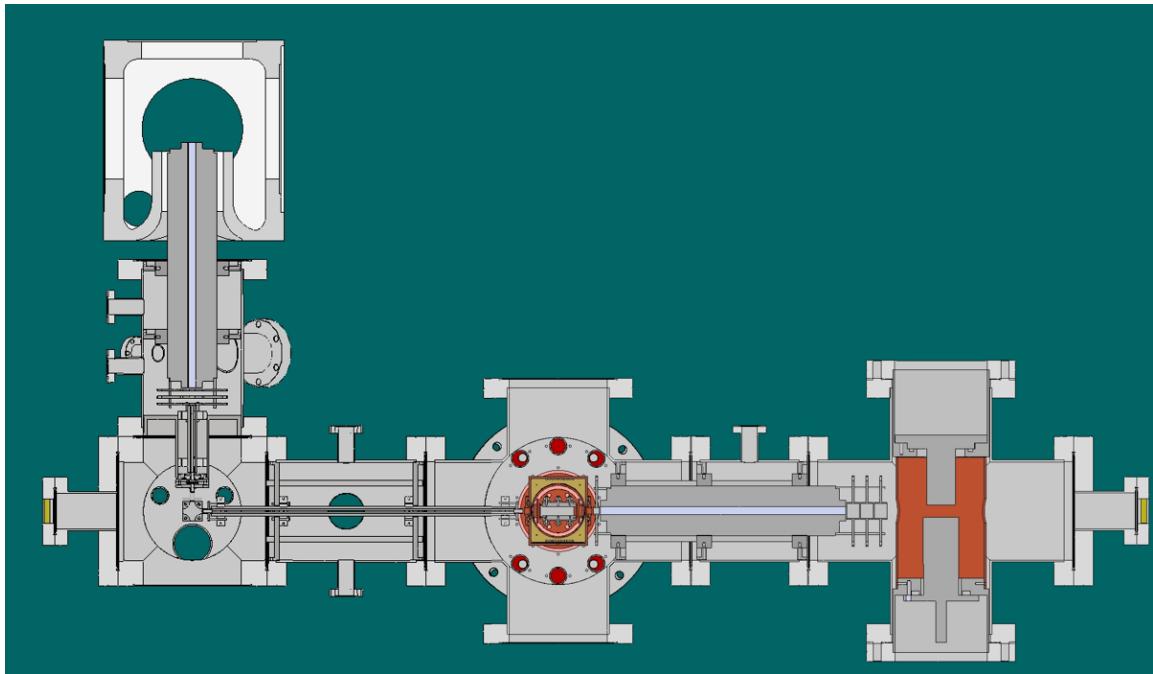


Abbildung A.1.: Ursprünglicher CAD-Halbschnitt durch die He-TAG-Apparatur ohne Ionenquelle. Nachträglich wurden weitere Modifikationen durchgeführt. So ist der Flansch, auf dem das Austrittsfenster sitzt, gewinkelt und die Konversionsdynode und das Channeltron wurden ausgetauscht. Zusätzlich befindet sich nun hinter dem Bender ein Channeltron mit Konversionsdynode.

## A. Aufbau und Umsetzung

---

- Original TSQ ESI-Quelle
- Gepulste Spannungen

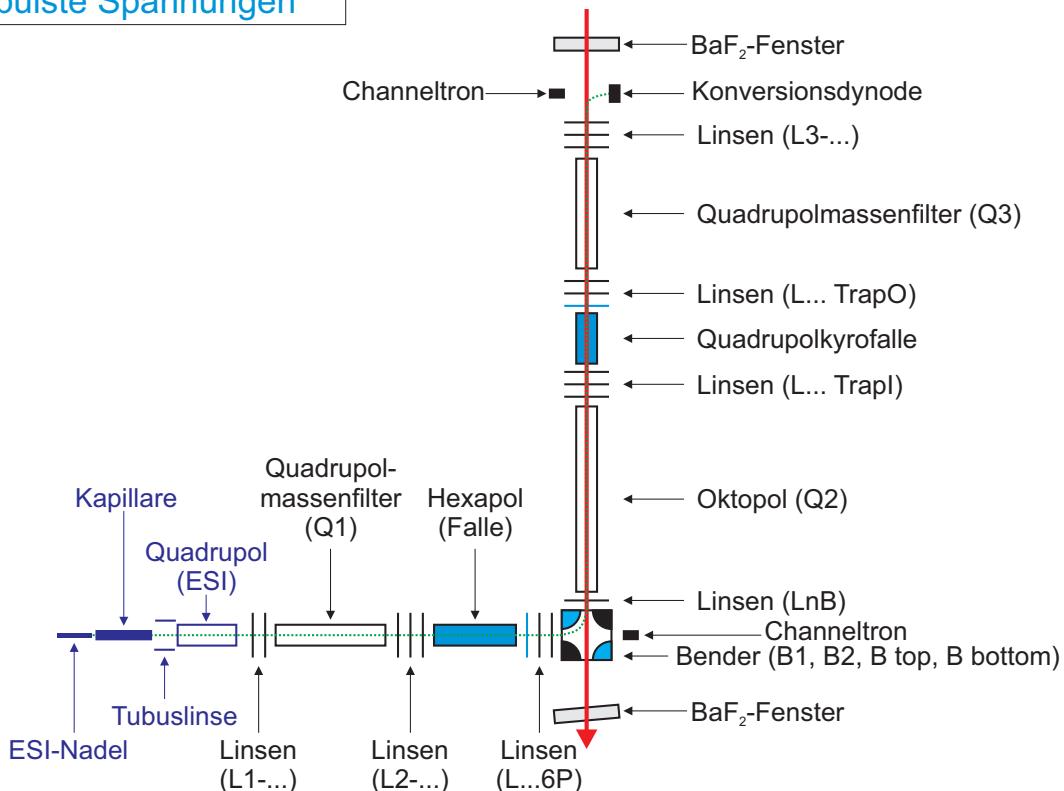


Abbildung A.2.: Bezeichnungen der Bauteile zur Ionenmanipulation. Q1, Q2 und Q3 sind die originalen Bezeichnungen der Multipole beim TSQ 7000. Die Teillinser von Einzellinsen werden gemäß ihrer Reihenfolge benannt, in der die Ionen sie durchfliegen. So verbergen sich zum Beispiel hinter der Bezeichnung „L2-...“ die Linsen L2-1, L2-2 und L2-3.

## B. Rhodamin B

Tabelle B.1.: Absolute und relative Positionen der Absorptionsmaxima von  $[\text{RhB}^+ \cdot \text{He}]$ .

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ in $\text{cm}^{-1}$
A	19063	0
B	19072	9
C	19119	56
D	19184	121
E	19264	201
F	19401	338
G	19458	395
H	19673	610
I	20252	1189
J	20321	1258
K	20380	1317
L	20466	1403
M	20601	1538
N	20663	1600
O	20726	1663
P	20726	1663

Tabelle B.2.: Relative Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$  der untersuchten Isomere a bis f für die verschiedenen Funktionale mit dem Basissatz cc-pVDZ.

Isomer	B3LYP	B3LYP-D3	CAM-B3LYP	PBE1PBE	$\omega\text{B97X-D}$
a	0	0	0	0	0
b	10,3	10,3	10,3	10,2	11,4
c	31,5	30,7	33,0	31,5	31,8
d	43,6	39,2	46,1	41,8	41,5
e	122,5	117,4	98,2	103,9	88,0
f	279,6	278,8	258,5	264,7	256,6

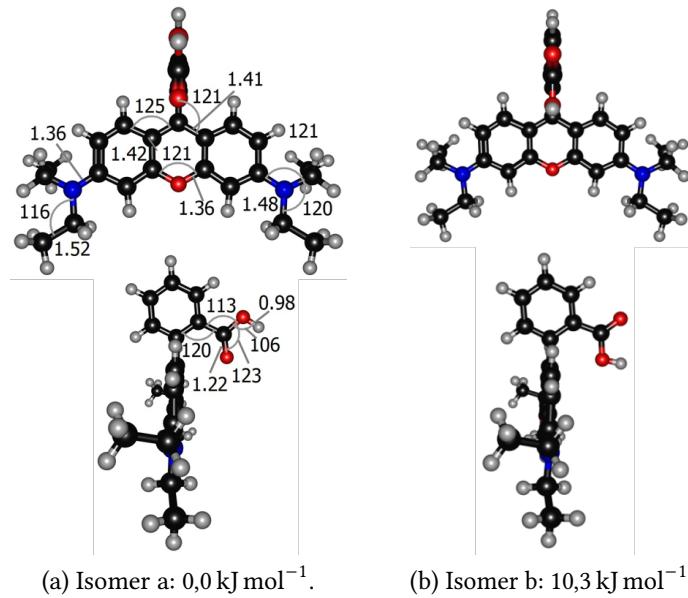


Abbildung B.1.: Mit DFT (B3LYP/cc-pVDZ) optimierte Geometrien und relative Energien der untersuchten Isomere a und b des RhB<sup>+</sup>. Für das Isomer a sind zusätzlich Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° angegeben.

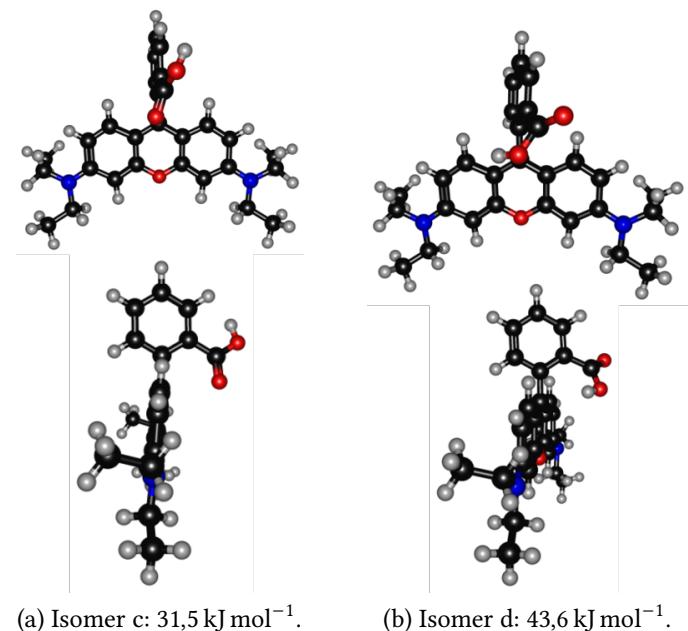


Abbildung B.2.: Mit DFT (B3LYP/cc-pVDZ) optimierte Geometrien und relative Energien der untersuchten Isomere c und d des RhB<sup>+</sup>.

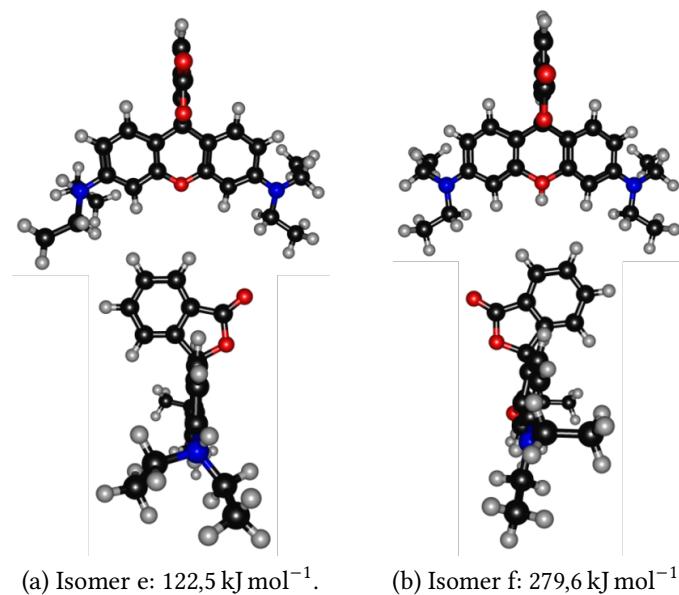


Abbildung B.3.: Mit DFT (B3LYP/cc-pVDZ) optimierte Geometrien und relative Energien der untersuchten Isomere e und f des  $\text{RhB}^+$ .

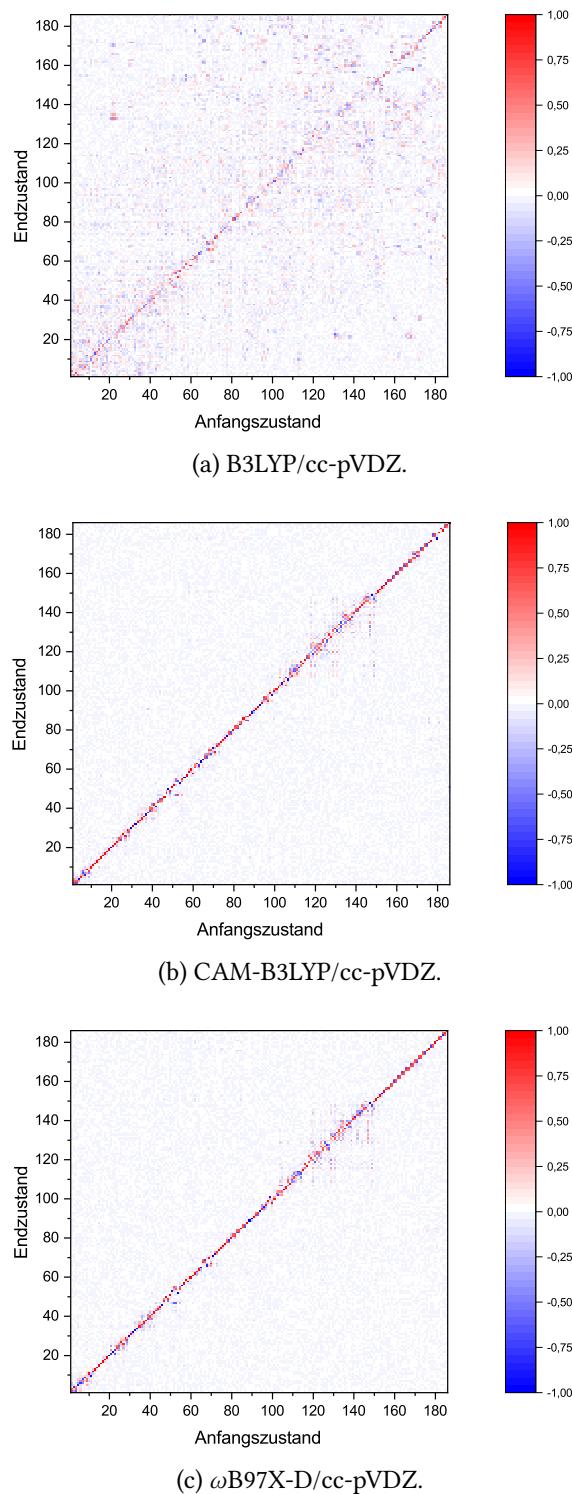


Abbildung B.4.: Visualisierung der Dutschinsky-Matrizen für den  $S_0$ - $S_1$ -Übergang des RhB<sup>+</sup> aus Simulationen (TI AH FCHT) des schwingungsaufgelösten Absorptionspektrums mit verschiedenen Funktionalen. Die Normalkoordinaten des Endzustands sind im Basissatz der Normalkoordinaten des Anfangszustands ausgedrückt. Ein Wert von eins steht für äquivalente Normalmoden.

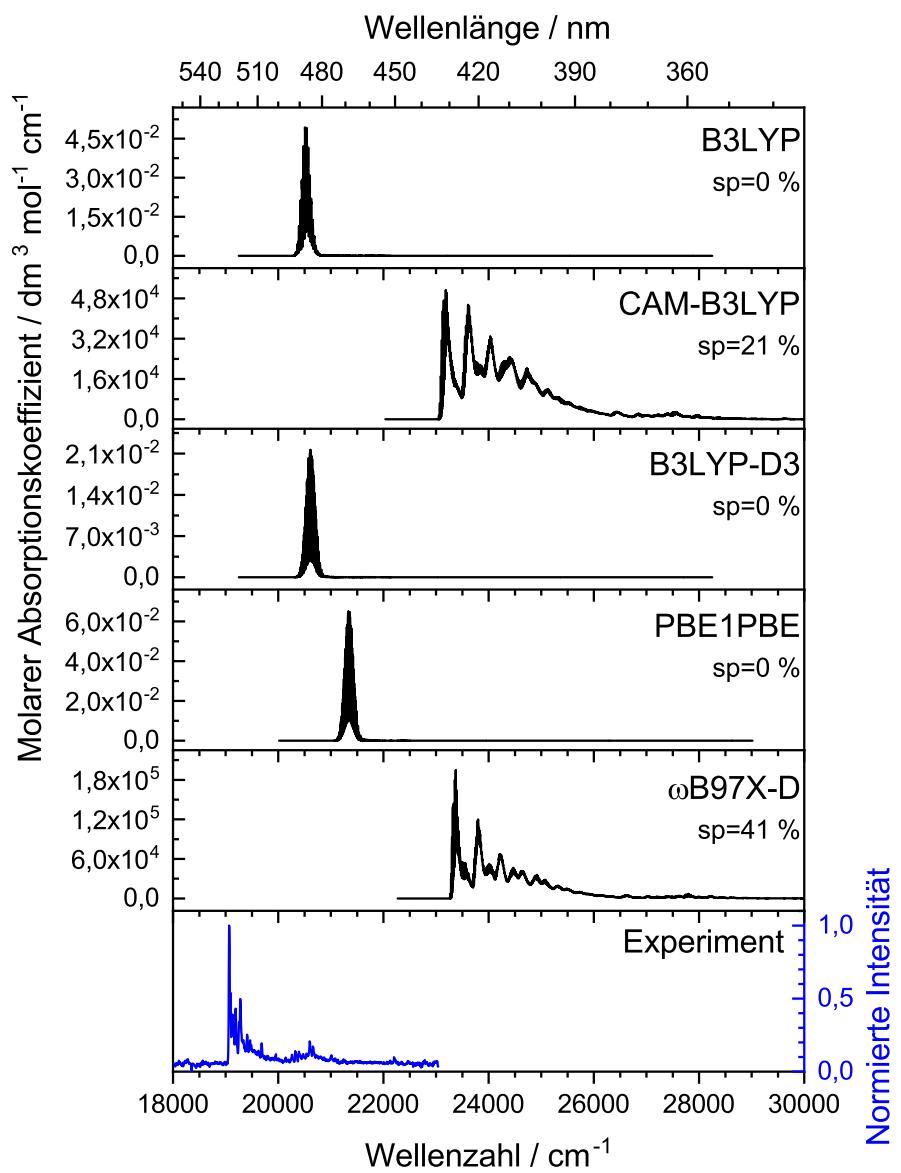


Abbildung B.5.: Vergleich zwischen den experimentellen Photodissociationsspektren und den mit Gaussian 16<sup>[28]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> Absorptionsspektren mit den Funktionalen B3LYP, CAM-B3LYP, B3LYP-D3, PBE1PBE und  $\omega$ B97X-D sowie dem Basissatz cc-pVDZ im FC TI AH-Modell bei 0 K und einer FWHM von 10 cm<sup>-1</sup>. Unterhalb des Funktionalen ist der *spectrum progression*-Parameter *sp* angegeben.

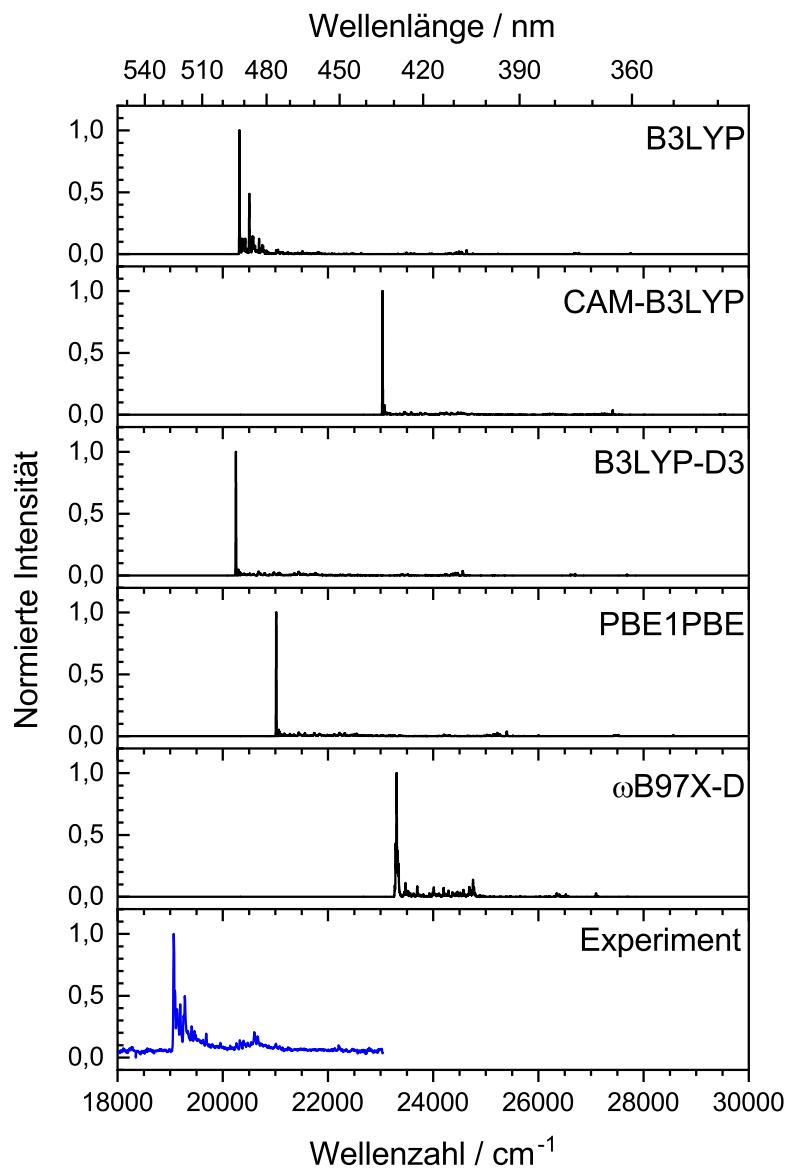


Abbildung B.6.: Vergleich zwischen den experimentellen Photodissoziationsspektren und den mit ezFCF<sup>[86]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> Absorptionsspektren mit den Funktionalen B3LYP, CAM-B3LYP, B3LYP-D3, PBE1PBE und ωB97X-D sowie dem Basissatz cc-pVDZ mit Dutschinsky-Rotationen bei 5 K und einer FWHM von 10 cm<sup>-1</sup>.

## **C. Pyronin Y**

Tabelle C.1.: Absorptionsmerkmale im Experiment und Simulation (TI AH FCHT, B3LYP/aug-cc-pVDZ) für  $[\text{PyY}^+ \cdot \text{He}]$  mit der Wellenlänge  $\lambda$ , der Wellenzahl  $\nu$ , der Differenz der Wellenzahl zum 0-0-Übergang  $\Delta\nu$ , dem normierten Absorptionsquerschnitt  $\sigma$ , die auf den experimentellen 0-0-Übergang verschobene Wellenzahl  $\Delta\nu_{\text{sh}}$  und dem molaren Absorptionsquerschnitt  $\varepsilon$ .

Experiment					B3LYP/aug-cc-pVDZ					
	$\lambda/\text{nm}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	$\sigma/\text{a.u.}$	$\lambda/\text{nm}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{sh}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	$\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
$0-0\nu$	522,3	19147,7	0,0	1,00	487,3	20519,3	19147,7	0,0	3,0E+06	$ 0 \rightarrow  0 \rangle$
A	519,4	19253,4	105,7	0,37	484,9	20623,2	19251,6	103,8	1,1E+06	$ 0 \rightarrow  5^1 \rangle$
					484,3	20650,2	19278,7	130,9	1,3E+04	$ 0 \rightarrow  3^2 \rangle$
					482,9	20710,3	19338,7	191,0	2,7E+04	$ 0 \rightarrow  11^1 \rangle$
B	516,0	19378,6	230,9	0,09	482,5	20727,0	19355,4	207,7	1,7E+05	$ 0 \rightarrow  5^2 \rangle$
					481,3	20776,8	19405,2	257,4	8,0E+04	$ 0 \rightarrow  13^1 \rangle$
C	515,2	19411,8	264,1	0,34	481,3	20777,2	19405,6	257,9	8,2E+05	$ 0 \rightarrow  14^1 \rangle$
					480,7	20803,4	19431,8	284,0	3,4E+04	$ 0 \rightarrow  16^1 \rangle$
					480,1	20830,9	19459,3	311,5	1,5E+04	$ 0 \rightarrow  5^3 \rangle$
					479,1	20873,7	19502,1	354,4	2,3E+04	$ 0 \rightarrow  18^1 \rangle$
					479,1	20873,9	19502,3	354,6	2,5E+04	$ 0 \rightarrow  19^1 \rangle$
					478,9	20880,6	19509,0	361,3	2,6E+04	$ 0 \rightarrow  13^1; 5^1 \rangle$
					478,9	20881,0	19509,4	361,7	2,7E+05	$ 0 \rightarrow  14^1; 5^1 \rangle$
D	512,4	19516,1	368,4	0,06	478,3	20908,9	19537,3	389,6	7,4E+04	$ 0 \rightarrow  21^1 \rangle$
					475,4	21034,6	19663,0	515,3	2,1E+04	$ 0 \rightarrow  14^1; 13^1 \rangle$
E	508,2	19677,8	530,1	0,04	474,2	21087,3	19715,7	568,0	2,1E+05	$ 0 \rightarrow  28^1 \rangle$
	F	507,4	19708,4	0,36	474,0	21097,1	19725,5	577,8	4,0E+04	$ 0 \rightarrow  29^1 \rangle$
					473,8	21104,0	19732,4	584,6	3,0E+04	$ 0 \rightarrow  25^1; 5^1 \rangle$
G	506,0	19761,6	613,9	0,44	472,9	21145,5	19773,9	626,1	2,0E+05	$ 0 \rightarrow  31^1 \rangle$
H	504,7	19814,4	666,7	0,07	471,9	21191,1	19819,6	671,8	6,7E+04	$ 0 \rightarrow  28^1; 5^1 \rangle$
					471,7	21201,0	19829,4	681,6	1,9E+04	$ 0 \rightarrow  29^1; 5^1 \rangle$
I	503,4	19865,3	717,6	0,12	470,6	21249,3	19877,7	730,0	6,2E+04	$ 0 \rightarrow  31^1; 5^1 \rangle$

Tabelle C.2.: Fortsetzung der Tabelle C.1. Absorptionsmerkmale im Experiment und Simulation (TI AH FCHT, B3LYP/aug-cc-pVDZ) für  $[\text{PyY}^+ \cdot \text{He}]$  mit der Wellenlänge  $\lambda$ , der Wellenzahl  $\nu$ , der Differenz der Wellenzahl zum 0-0-Übergang  $\Delta\nu$ , dem normierten Absorptionsquerschnitt  $\sigma$ , die auf den experimentellen 0-0-Übergang verschobene Wellenzahl  $\Delta\nu_{\text{sh}}$  und dem molaren Absorptionsquerschnitt  $\varepsilon$ .

Experiment				B3LYP/aug-cc-pVDZ						
	$\lambda/\text{nm}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	$\sigma/\text{a.u.}$	$\lambda/\text{nm}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{sh}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	$\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
J	501,2	19952,6	804,9	0,11	468,8	21329,9	19958,3	810,6	1,3E+05	$ 0 \rightarrow  38^1 \rangle$
K	500,6	19974,9	827,2	0,07	468,2	21359,6	19988,0	840,2	3,7E+04	$ 0 \rightarrow  41^1 \rangle$
L	499,2	20031,8	884,1	0,08	467,5	21390,3	20018,7	870,9	8,9E+04	$ 0 \rightarrow  44^1 \rangle$
M	493,3	20271,3	1123,6	0,10	463,2	21587,8	20216,2	1068,5	2,7E+04	$ 0 \rightarrow  38^1; 14^1 \rangle$
N	491,5	20346,4	1198,7	0,16	461,8	21655,6	20284,0	1136,3	3,6E+04	$ 0 \rightarrow  57^1 \rangle$
O	490,0	20406,5	1258,8	0,19	459,9	21742,5	20370,9	1223,2	5,3E+04	$ 0 \rightarrow  62^1 \rangle$
P	488,3	20479,1	1331,4	0,06	458,2	21825,3	20453,7	1306,0	2,0E+04	$ 0 \rightarrow  68^1 \rangle$
Q	487,3	20522,1	1374,4	0,11	456,3	21914,9	20543,3	1395,5	7,5E+04	$ 0 \rightarrow  72^1 \rangle$
R	485,6	20592,7	1445,0	0,06	454,5	22000,4	20628,8	1481,0	1,1E+04	$ 0 \rightarrow  62^1; 14^1 \rangle$
S	484,0	20662,7	1515,7	0,11	452,9	22082,3	20710,7	1563,0	1,6E+04	$ 0 \rightarrow  90^1 \rangle$
T	483,5	20677,5	1529,8	0,10	452,3	22106,9	20735,3	1587,5	3,0E+04	$ 0 \rightarrow  91^1 \rangle$
U	482,1	20743,2	1595,5	0,14	451,3	22156,3	20784,7	1637,0	1,2E+05	$ 0 \rightarrow  92^1 \rangle$
					449,2	22260,1	20888,5	1740,8	4,3E+04	$ 0 \rightarrow  92^1; 5^1 \rangle$
					446,1	22414,1	21042,6	1894,8	3,1E+04	$ 0 \rightarrow  92^1; 14^1 \rangle$

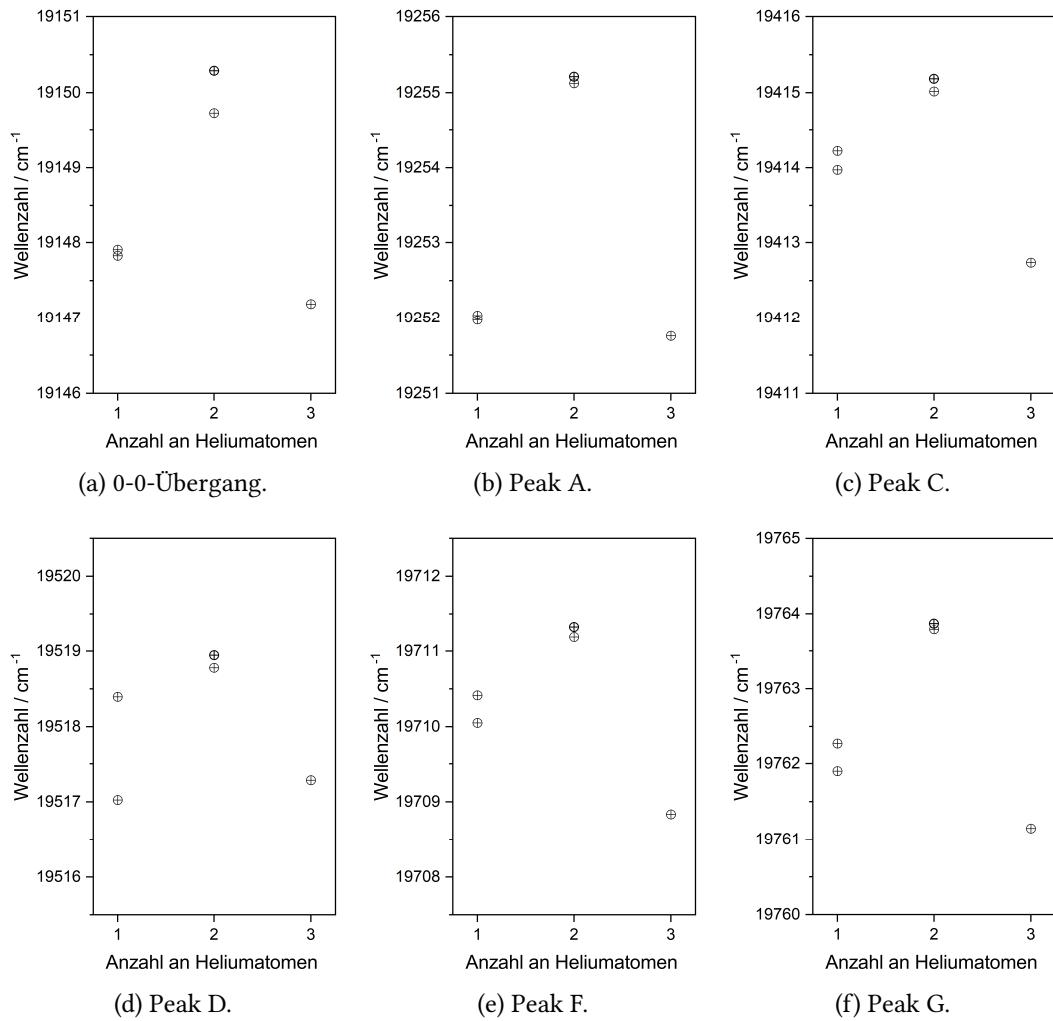


Abbildung C.1.: Absorptionsmaxima als Funktion der Anzahl an adsorbierten Heliumatomen.

Tabelle C.3.: Wellenlängen  $\lambda$  in nm, Wellenzahlen  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$  und Oszillatorstärken  $f$  der vertikalen Anregungen des  $\text{PyY}^+$  ausgehend vom elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ).

Übergang	<b><math>\omega\text{B97X-D}</math></b>			<b>CAM-B3LYP</b>			<b>B3LYP</b>		
	$\lambda$	$\nu$	$f$	$\lambda$	$\nu$	$f$	$\lambda$	$\nu$	$f$
$S_0-S_1$	416,47	24 011	1,0143	418,17	23 914	1,0183	452,03	22 122	0,8665
$S_0-S_2$	339,36	29 467	0,0007	340,11	29 402	0,0013	397,21	25 176	0,0021
$S_0-S_3$	273,55	36 556	0,0099	275,88	36 248	0,0159	321,31	31 123	0,0270
$S_0-S_4$	267,56	37 375	0,0022	267,47	37 387	0,0011	297,57	33 606	0,0083

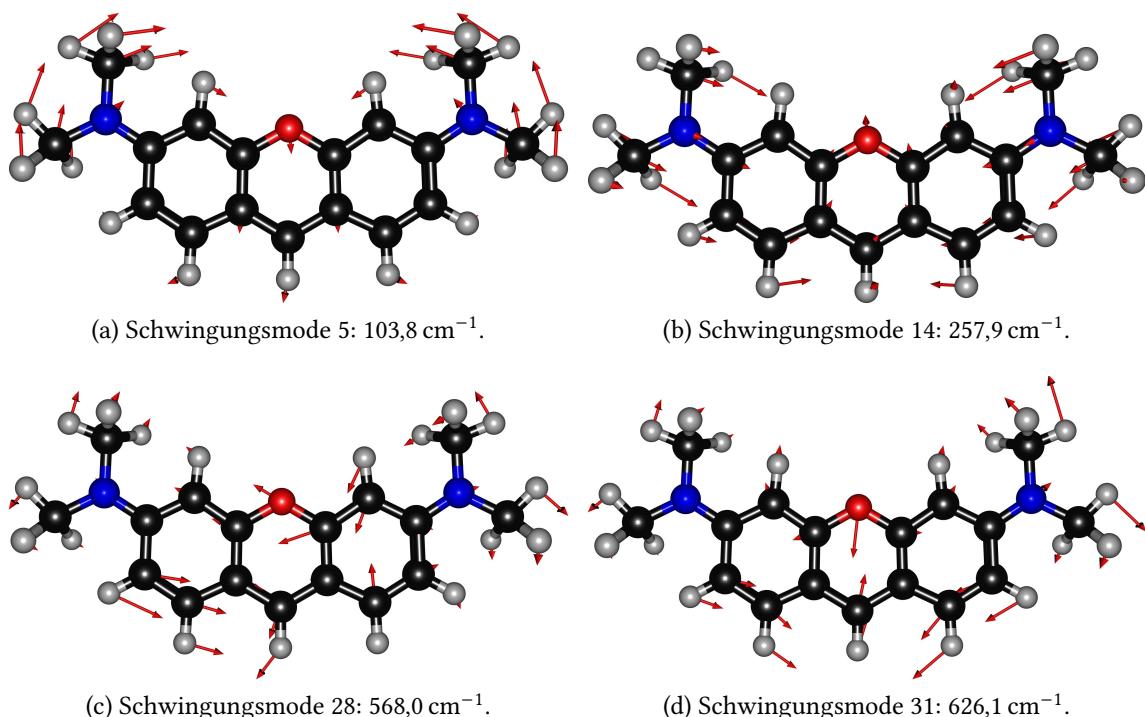


Abbildung C.2.: Die wichtigsten Schwingungen des  $S_1$ -Zustands des  $\text{PyY}^+$ , die zur Schwingungsprogression im elektronischen Spektrum beitragen. Berechnet mit B3LYP/aug-cc-pVDZ.



## D. Phenothiazin-Derivate

Tabelle D.1.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima von  $[MB^+ \cdot He]$ .

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
A	16422	1,00
B	16524	0,21
C	16867	0,27
D	16915	0,17

Tabelle D.2.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima von  $[NMB^+ \cdot He]$ .

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
A	17296	1,00
B	17371	0,15
C	17727	0,64
D	17827	0,37
E	18070	0,11
F	18156	0,19
G	18256	0,14
H	18444	0,16
I	18876	0,10

Tabelle D.3.: Absorptionsmerkmale im Experiment und Simulation (TI AH FCHT, CAM-B3LYP/cc-pVDZ) für  $[MB^+ \cdot He]$  bzw.  $MB^+$  mit der Wellenlänge  $\lambda$ , der Wellenzahl  $\nu$ , der Differenz der Wellenzahl zum 0-0-Übergang  $\Delta\nu$ , dem normierten Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  und dem molaren Absorptionsquerschnitt  $\varepsilon$ .

Experiment					CAM-B3LYP/cc-pVDZ					
	$\lambda/\text{nm}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	$\sigma/\text{a.u.}$	$\lambda/\text{nm}$	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$	$\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Zuordnung	
A	608,94	16422	0	1,00	495,58	20178	0	1,0E+07	$ 0 \rightarrow  0 \rangle$	
					494,41	20226	48	1,5E+05	$ 0 \rightarrow  1^2 \rangle$	
B	605,18	16524	102	0,21	492,96	20286	107	1,4E+06	$ 0 \rightarrow  5^1 \rangle$	
					489,72	20420	242	2,7E+05	$ 0 \rightarrow  14^1 \rangle$	
C	592,87	16867	445	0,27	484,82	20626	448	1,8E+06	$ 0 \rightarrow  25^1 \rangle$	
					483,71	20674	496	1,1E+05	$ 0 \rightarrow  26^1 \rangle$	
D	591,19	16915	493	0,17	483,47	20684	505	1,1E+06	$ 0 \rightarrow  27^1 \rangle$	
					482,31	20734	555	2,4E+05	$ 0 \rightarrow  25^1; 5^1 \rangle$	
					480,98	20791	613	1,5E+05	$ 0 \rightarrow  27^1; 5^1 \rangle$	
					477,02	20963	785	4,2E+05	$ 0 \rightarrow  37^1 \rangle$	
					474,88	21058	880	1,1E+05	$ 0 \rightarrow  43^1 \rangle$	
					474,51	21074	896	1,5E+05	$ 0 \rightarrow  25^2 \rangle$	
					473,22	21132	954	1,8E+05	$ 0 \rightarrow  27^1; 25^1 \rangle$	
					465,30	21492	1313	1,2E+05	$ 0 \rightarrow  66^1 \rangle$	
					463,83	21560	1381	1,0E+05	$ 0 \rightarrow  68^1 \rangle$	
					462,86	21605	1427	1,7E+05	$ 0 \rightarrow  70^1 \rangle$	
					457,48	21859	1681	1,3E+05	$ 0 \rightarrow  90^1 \rangle$	

Tabelle D.4.: Absorptionsmerkmale im Experiment und Simulation (TI AH FCHT, CAM-B3LYP/cc-pVDZ) für  $[MB^+ \cdot He]$  bzw.  $MB^+$  mit der Wellenlänge  $\lambda$ , der Wellenzahl  $v$ , der Differenz der Wellenzahl zum 0-0-Übergang  $\Delta v$ , dem normierten Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  und dem molaren Absorptionsquerschnitt  $\varepsilon$ . Die Schwingungsmodus 25 mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ entspricht der Schwingungsmodus 24 mit LC- $\omega$ HPBE/cc-pVDZ.

Experiment					CAM-B3LYP/cc-pVDZ				
	$\lambda/\text{nm}$	$v/\text{cm}^{-1}$	$\Delta v/\text{cm}^{-1}$	$\sigma/\text{a.u.}$	$\lambda/\text{nm}$	$v/\text{cm}^{-1}$	$\Delta v/\text{cm}^{-1}$	$\varepsilon/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
A	578,17	17296	0	1,00	495,76	20171	0	9,1E+06	$ 0\rangle \rightarrow  0\rangle$
					494,97	20203	32	1,2E+05	$ 0\rangle \rightarrow  2^2\rangle$
					494,62	20217	46	1,1E+05	$ 0\rangle \rightarrow  3^1; 1^1\rangle$
					494,41	20226	55	2,1E+05	$ 0\rangle \rightarrow  5^1; 1^1\rangle$
					494,34	20229	58	4,1E+05	$ 0\rangle \rightarrow  4^1; 2^1\rangle$
					494,12	20238	67	1,4E+05	$ 0\rangle \rightarrow  3^2\rangle$
					493,90	20247	76	1,6E+05	$ 0\rangle \rightarrow  5^1; 3^1\rangle$
B	575,67	17371	75	0,15	493,73	20254	83	9,6E+05	$ 0\rangle \rightarrow  7^1\rangle$
					493,71	20255	84	2,4E+05	$ 0\rangle \rightarrow  4^2\rangle$
					493,69	20256	85	1,2E+05	$ 0\rangle \rightarrow  5^2\rangle$
					490,82	20374	203	4,0E+05	$ 0\rangle \rightarrow  13^1\rangle$
C	564,11	17727	431	0,64	486,16	20569	398	4,4E+05	$ 0\rangle \rightarrow  27^1\rangle$
					485,76	20586	415	1,6E+05	$ 0\rangle \rightarrow  29^1\rangle$
D	560,95	17827	531	0,37	484,00	20661	490	2,0E+06	$ 0\rangle \rightarrow  31^1\rangle$
					482,07	20744	573	2,1E+05	$ 0\rangle \rightarrow  31^1; 7^1\rangle$
					479,68	20847	676	1,1E+05	$ 0\rangle \rightarrow  38^1\rangle$
E	553,40	18070	774	0,11	476,85	20971	800	5,4E+05	$ 0\rangle \rightarrow  45^1\rangle$
F	550,78	18156	860	0,19	474,85	21059	888	9,8E+04	$ 0\rangle \rightarrow  31^1; 27^1\rangle$
G	547,77	18256	960	0,14	472,79	21151	980	2,0E+05	$ 0\rangle \rightarrow  31^2\rangle$
H	542,18	18444	1148	0,16	468,15	21361	1190	1,5E+05	$ 0\rangle \rightarrow  68^1\rangle$
					465,96	21461	1290	1,1E+05	$ 0\rangle \rightarrow  45^1; 31^1\rangle$
I	529,77	18876	1580	0,10	457,66	21850	1679	9,6E+04	$ 0\rangle \rightarrow  104^1\rangle$



## E. Triphenylmethanfarbstoffe

Tabelle E.1.: Mittlere experimentelle Stoßquerschnitte der untersuchten Triphenylmethanfarbstoffe.

Ion	$^{TW}CCS_{N_2}/\text{\AA}^2$
CV <sup>+</sup>	205,3
PA <sup>+</sup>	173,6
NF <sup>+</sup>	190,5
MG <sup>+</sup>	188,8

Tabelle E.2.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima von [CV<sup>+</sup> · He].

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
A	18468	1,00
B	18648	0,52
C	18861	0,30
D	19053	0,19
E	19228	0,14
F	19431	0,11
G	19598	0,08
H	19817	0,09
I	20031	0,02

Tabelle E.3.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima von [PA<sup>+</sup> · He].

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
A	20286	1,00
B	20522	0,56
C	20763	0,25
D	20888	0,10
E	21102	0,17
F	21290	0,12

## E. Triphenylmethanfarbstoffe

Tabelle E.4.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima von  $[NF^+ \cdot He]$ .

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
A	19969	1,00
B	20195	0,55
C	20439	0,25

Tabelle E.5.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima von  $[MG^+ \cdot He]$ .

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
A	17230	1,00
B	17422	0,44
C	17623	0,36
D	18516	0,05
E	18783	0,05

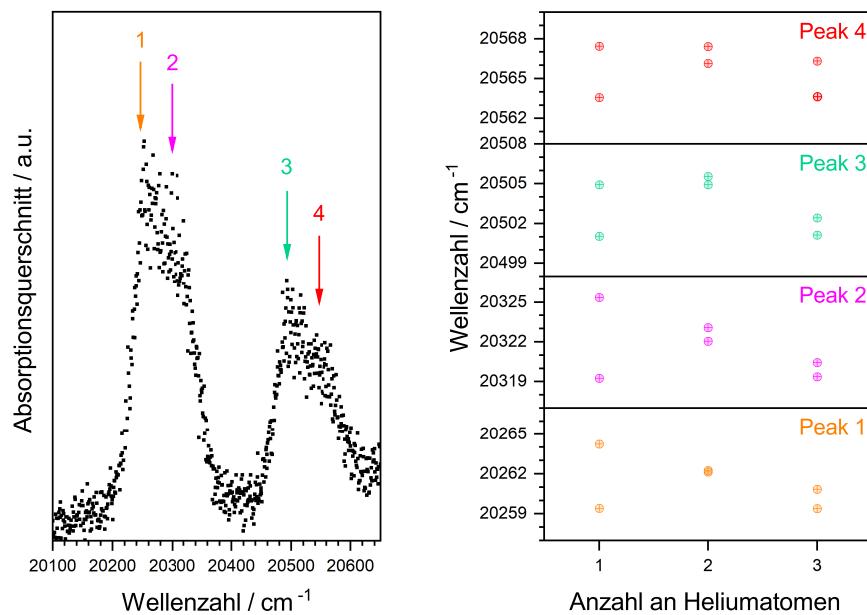


Abbildung E.1.: Links dargestellt ist das PD-Spektrum des  $[PA^+ \cdot He_1]$ . Die ungefähren Peakpositionen nach der Anpassung von vier Gaußverteilungen sind mit Pfeilen markiert. Auf der rechten Seite sind die Absorptionsmaxima als Funktion der Anzahl an adsorbierten Heliumatomen für  $[PA^+ \cdot He_n]$ . dargestellt.

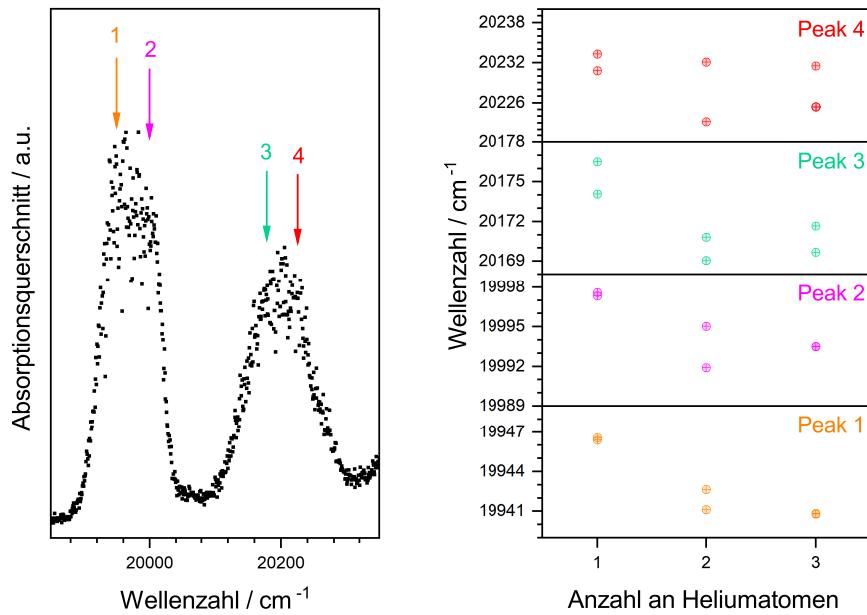


Abbildung E.2.: Links dargestellt ist das PD-Spektrum des  $[NF^+ \cdot He_1]$ . Die ungefähren Peakpositionen nach der Anpassung von vier Gaußverteilungen sind mit Pfeilen markiert. Auf der rechten Seite sind die Absorptionsmaxima als Funktion der Anzahl an adsorbierten Heliumatomen für  $[PA^+ \cdot NF_n]$ . dargestellt.

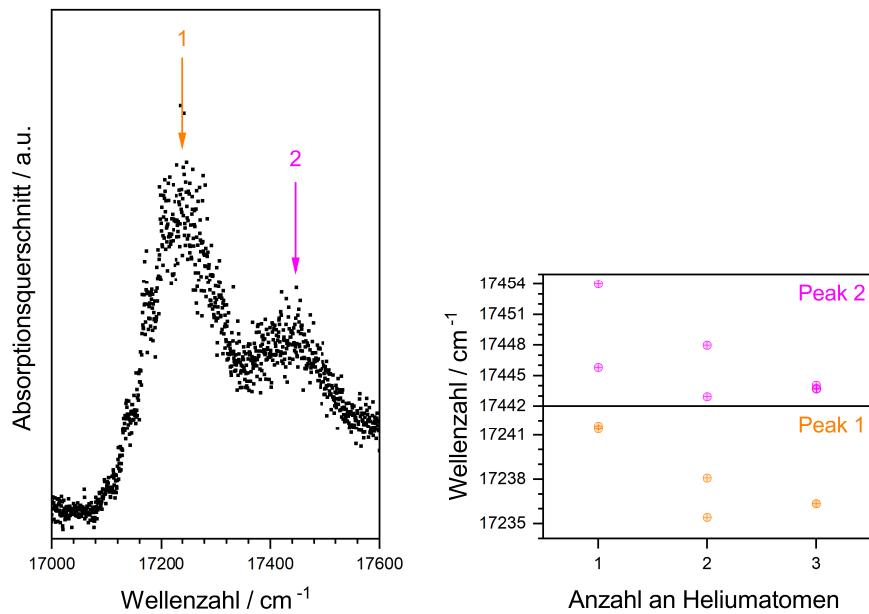


Abbildung E.3.: Links dargestellt ist das PD-Spektrum des  $[MG^+ \cdot He_1]$ . Die ungefähren Peakpositionen nach der Anpassung von zwei Gaußverteilungen sind mit Pfeilen markiert. Auf der rechten Seite sind die Absorptionsmaxima als Funktion der Anzahl an adsorbierten Heliumatomen für  $[MG^+ \cdot He_n]$  dargestellt.

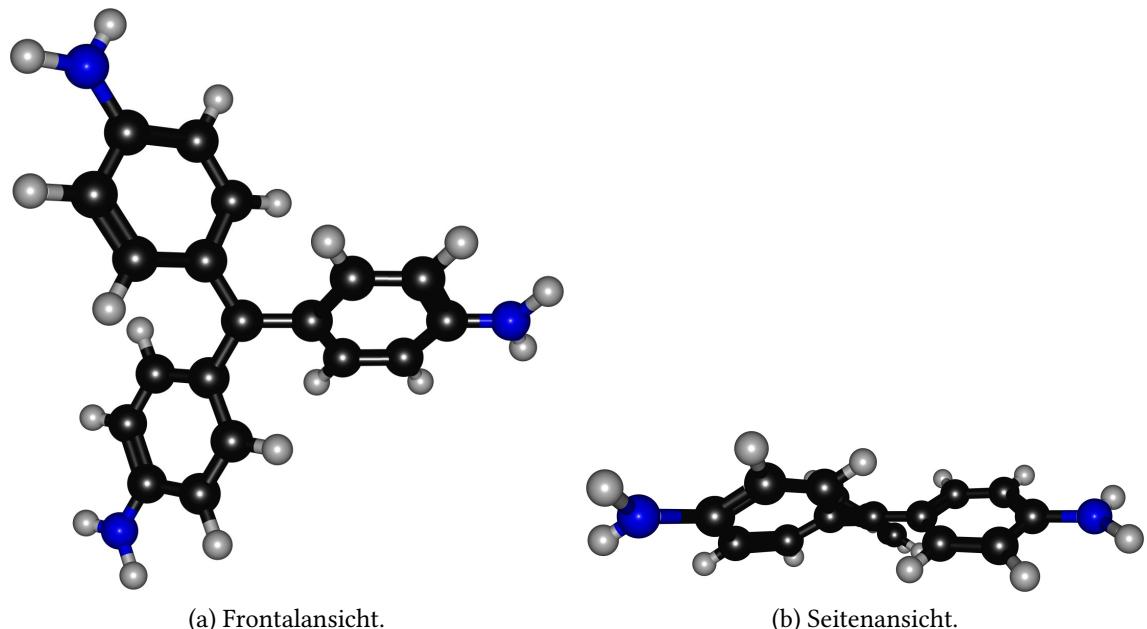


Abbildung E.4.: Struktur des  $PA^+$  im  $S_0$ -Zustand.

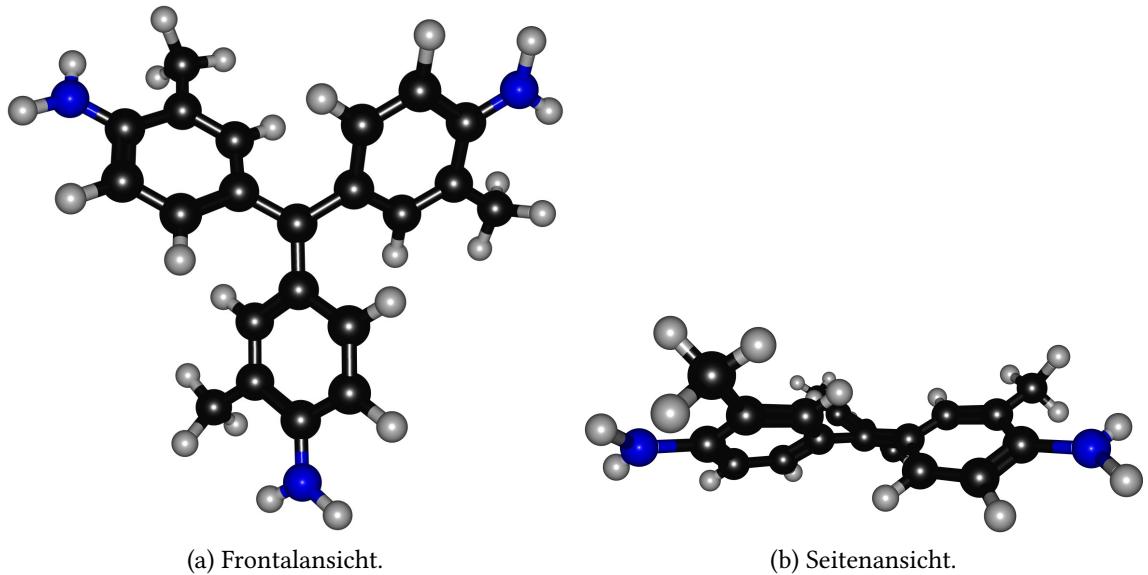


Abbildung E.5.: Struktur des  $\text{NF}^+$  im  $S_0$ -Zustand.

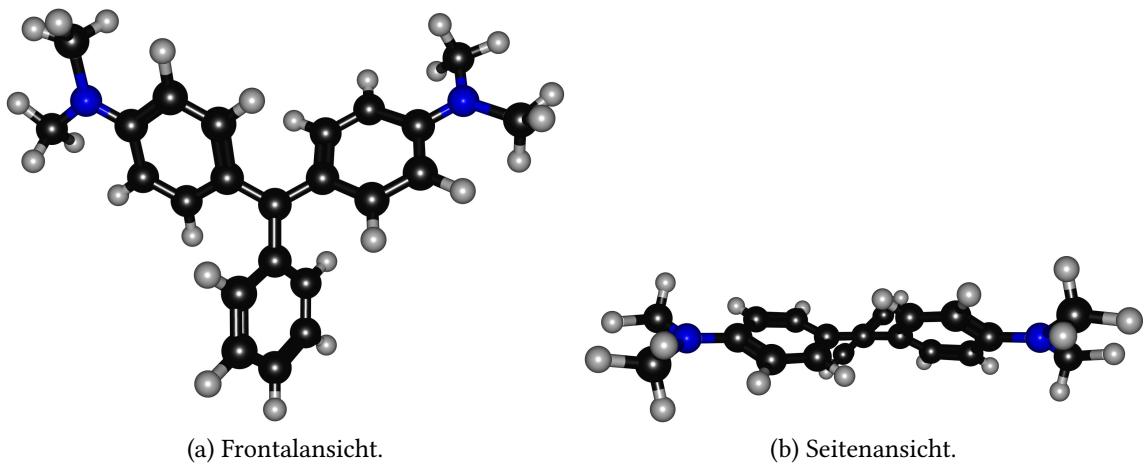


Abbildung E.6.: Struktur des  $\text{MG}^+$  im  $S_0$ -Zustand.



## F. Acridinfarbstoffe

Tabelle F.1.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima von  $[PF^+ \cdot He]$ .

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
A	23033	1,00
B	23203	0,19
C	23350	0,11
D	23360	0,19
E	23427	0,24
F	23667	0,12

Tabelle F.2.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima von  $[AO^+ \cdot He]$ .

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
A	20844	1,00
B	20948	0,12
C	21107	0,23
D	21470	0,18

Tabelle F.3.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima von  $[MA^+ \cdot He]$ .

Peak	Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
A	21658	0,54
B	22029	0,83
C	22336	1,00

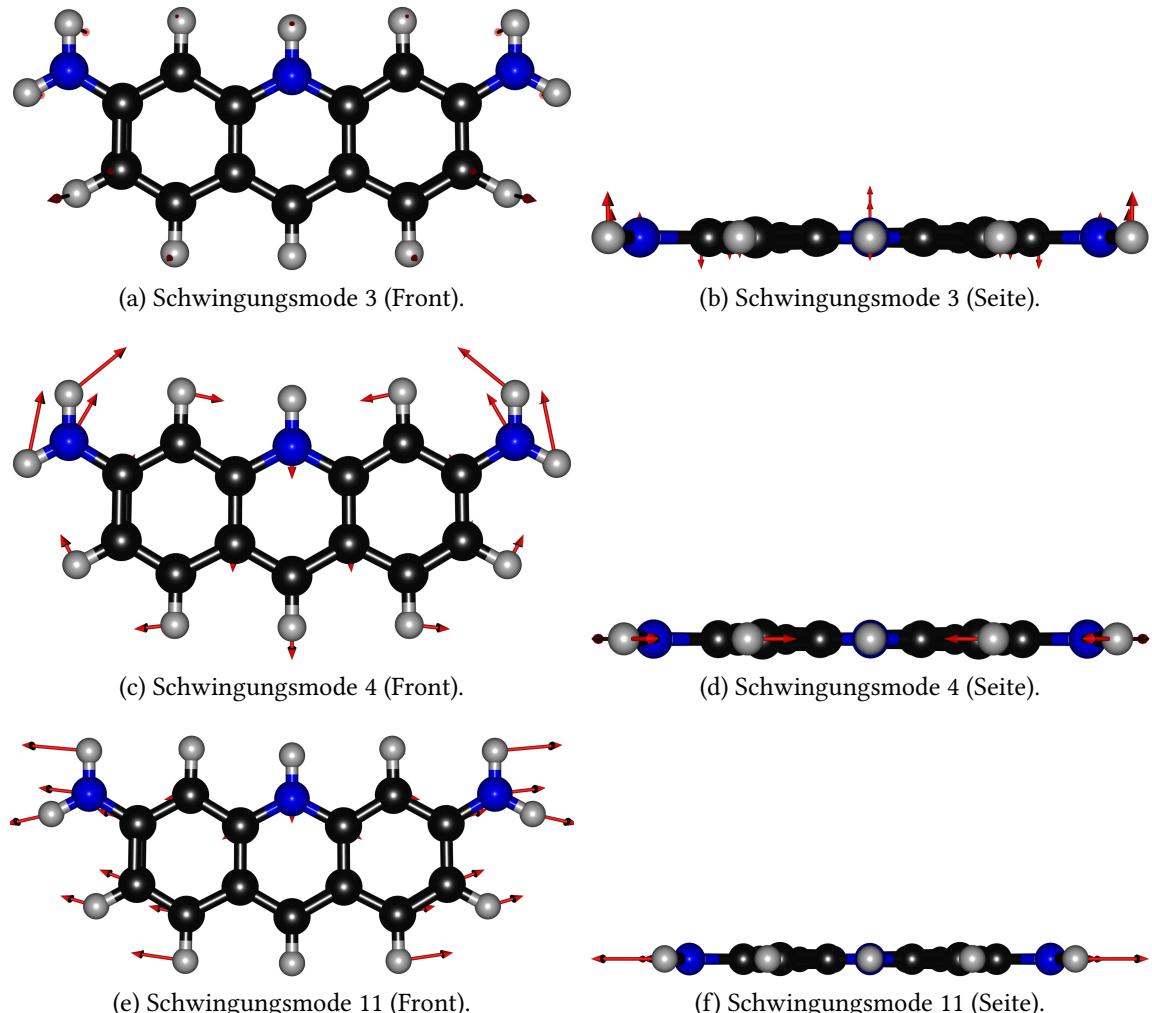


Abbildung F.1.: Die wichtigsten Schwingungen des  $\text{PF}^+$ , die zur Schwingungsprogression im elektronischen Spektrum beitragen. Berechnet mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ.

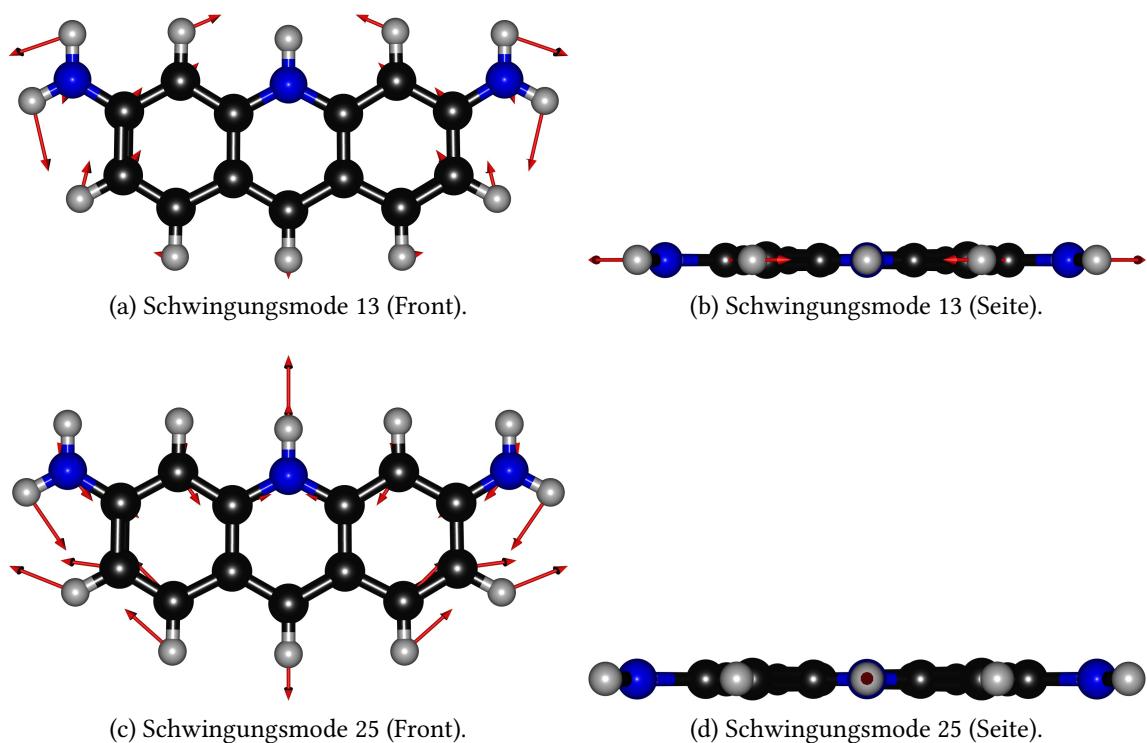


Abbildung F.2.: Die wichtigsten Schwingungen des  $\text{PF}^+$ , die zur Schwingungsprogression im elektronischen Spektrum beitragen. Berechnet mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ. Fortsetzung

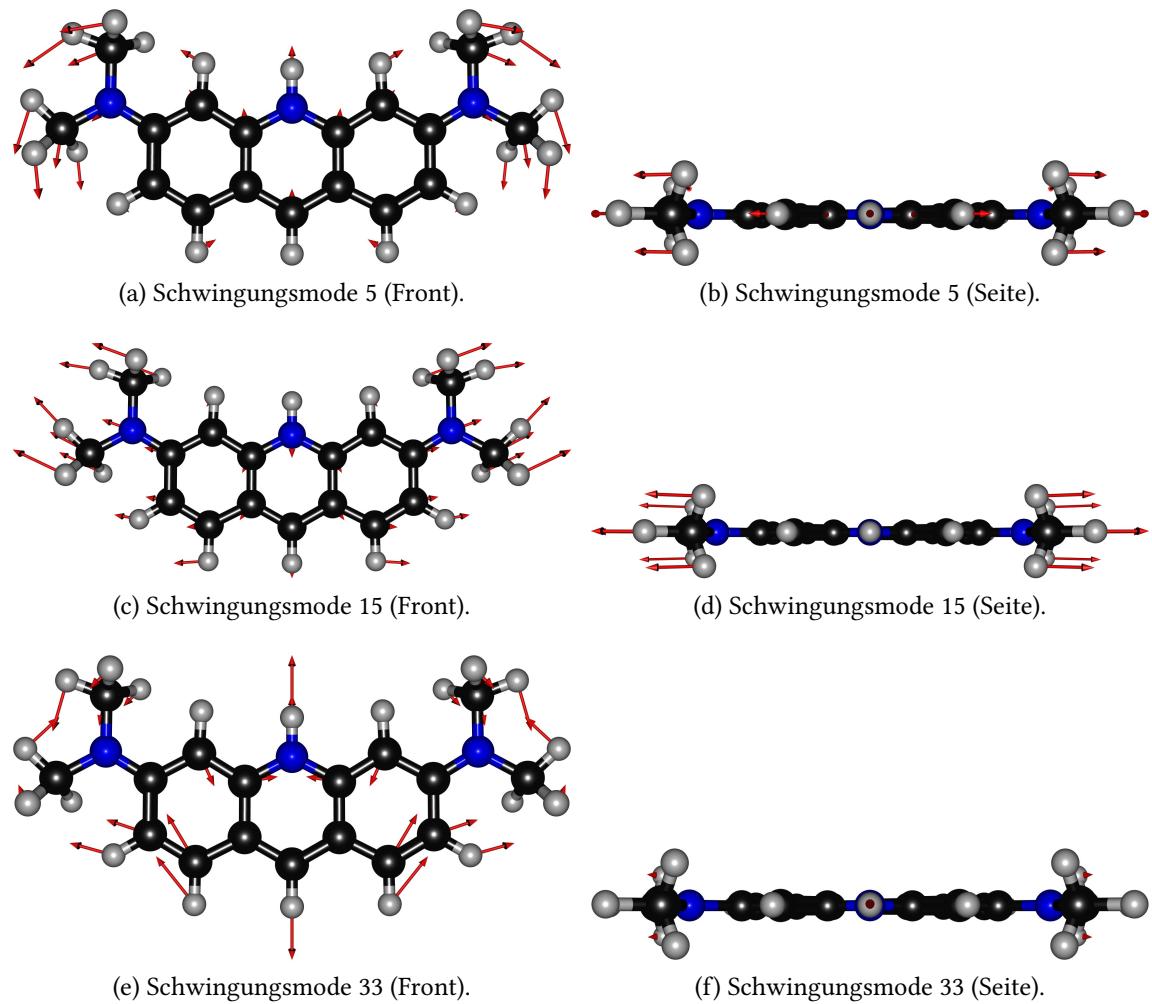


Abbildung F.3.: Die wichtigsten Schwingungen des  $\text{AO}^+$ , die zur Schwingungsprogression im elektronischen Spektrum beitragen. Berechnet mit CAM-B3LYP/cc-pVDZ.

Tabelle F.4.: Wellenlängen  $\lambda$  in nm und Oszillatorkräften  $f$  der vertikalen Anregungen des  $\text{MA}^+$  ausgehend vom elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ).

	<b>CAM-B3LYP/cc-pVDZ</b>		<b><math>\omega\text{B97X-D/cc-pVDZ}</math></b>		<b>X3LYP/cc-pVDZ</b>		<b>B3LYP/cc-pVDZ</b>		<b>B3LYP/6-311++G</b>	
Übergang	$\lambda$	$f$	$\lambda$	$f$	$\lambda$	$f$	$\lambda$	$f$	$\lambda$	$f$
$S_0-S_1$	420,84	0,0000	406,49	0,0001	572,91	0,0000	587,53	0,0000	570,88	0,0000
$S_0-S_2$	380,53	0,0001	367,36	0,1180	539,05	0,0000	554,18	0,0000	542,40	0,0000
$S_0-S_3$	369,20	0,1158	367,30	0,0005	414,68	0,0803	418,90	0,0778	411,04	0,0848
$S_0-S_4$	307,84	0,2089	306,93	0,2096	327,77	0,1368	330,57	0,1224	325,45	0,1254

Tabelle F.5.: Relative Intensitäten des  $\text{ACF}^+$  und  $\text{MPF}^+$  am Cyclic IMS mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$\text{ACF}^+$	$\text{MPF}^+$
Acetonitril	76 %	24 %
Ethanol	62 %	38 %
Ethanol + NaOH	100 %	0 %
Wasser	54 %	46 %

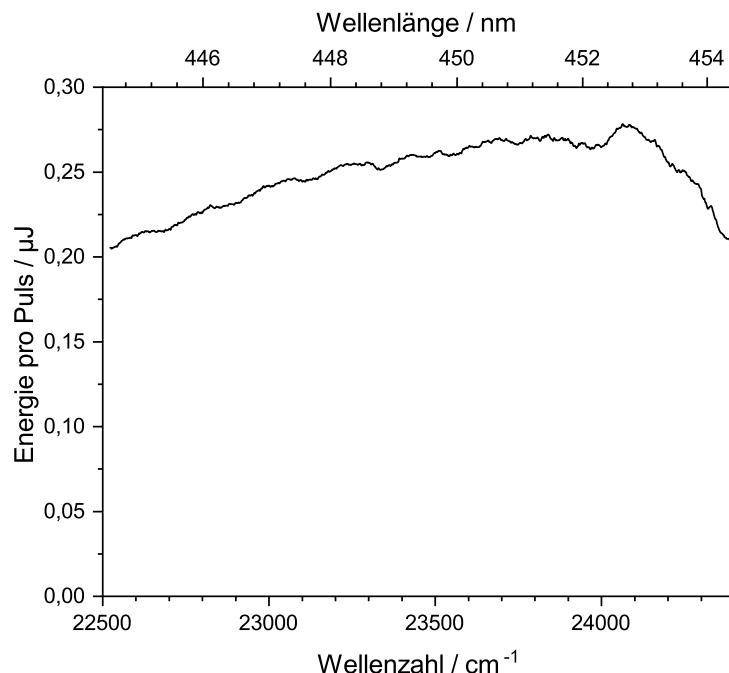


Abbildung F.4.: Pulsenegie des Ekspla NT342B Lasers bei der Aufnahme des in Abbildung 10.17b dargestellten PD-Spektrums.

Tabelle F.6.: Absorptionsmaxima von  $[ACF^+ \cdot He]$  und  $[MPF^+ \cdot He]$ : Zuordnung, Positionen  $\nu$  und Position  $\Delta\nu$  relativ zum entsprechenden 0-0-Übergang.

Isomer	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$
$[MPF^+ \cdot He]$	22570	0
$[MPF^+ \cdot He]$	22705	135
$[MPF^+ \cdot He]$	22872	302
$[MPF^+ \cdot He]$	22928	358
$[ACF^+ \cdot He]$	23000	0
$[ACF^+ \cdot He]$	23048	47
$[ACF^+ \cdot He]$	23094	94
$[ACF^+ \cdot He]$	23139	139
$[ACF^+ \cdot He]$	23167	167
$[ACF^+ \cdot He]/[MPF^+ \cdot He]$	23184	183/614
$[ACF^+ \cdot He]/[MPF^+ \cdot He]$	23204	204/634
$[ACF^+ \cdot He]/[MPF^+ \cdot He]$	23228	228/658
$[ACF^+ \cdot He]$	23279	279
$[ACF^+ \cdot He]/[MPF^+ \cdot He]$	23318	318/748
$[ACF^+ \cdot He]$	23320	320
$[ACF^+ \cdot He]$	23392	392
$[ACF^+ \cdot He]$	23413	412
$[ACF^+ \cdot He]$	23438	438
$[ACF^+ \cdot He]$	23458	458
$[ACF^+ \cdot He]$	23503	503
$[ACF^+ \cdot He]$	23522	522
$[ACF^+ \cdot He]$	23567	567
$[ACF^+ \cdot He]$	23617	617
$[ACF^+ \cdot He]$	23816	815
$[ACF^+ \cdot He]$	23864	864

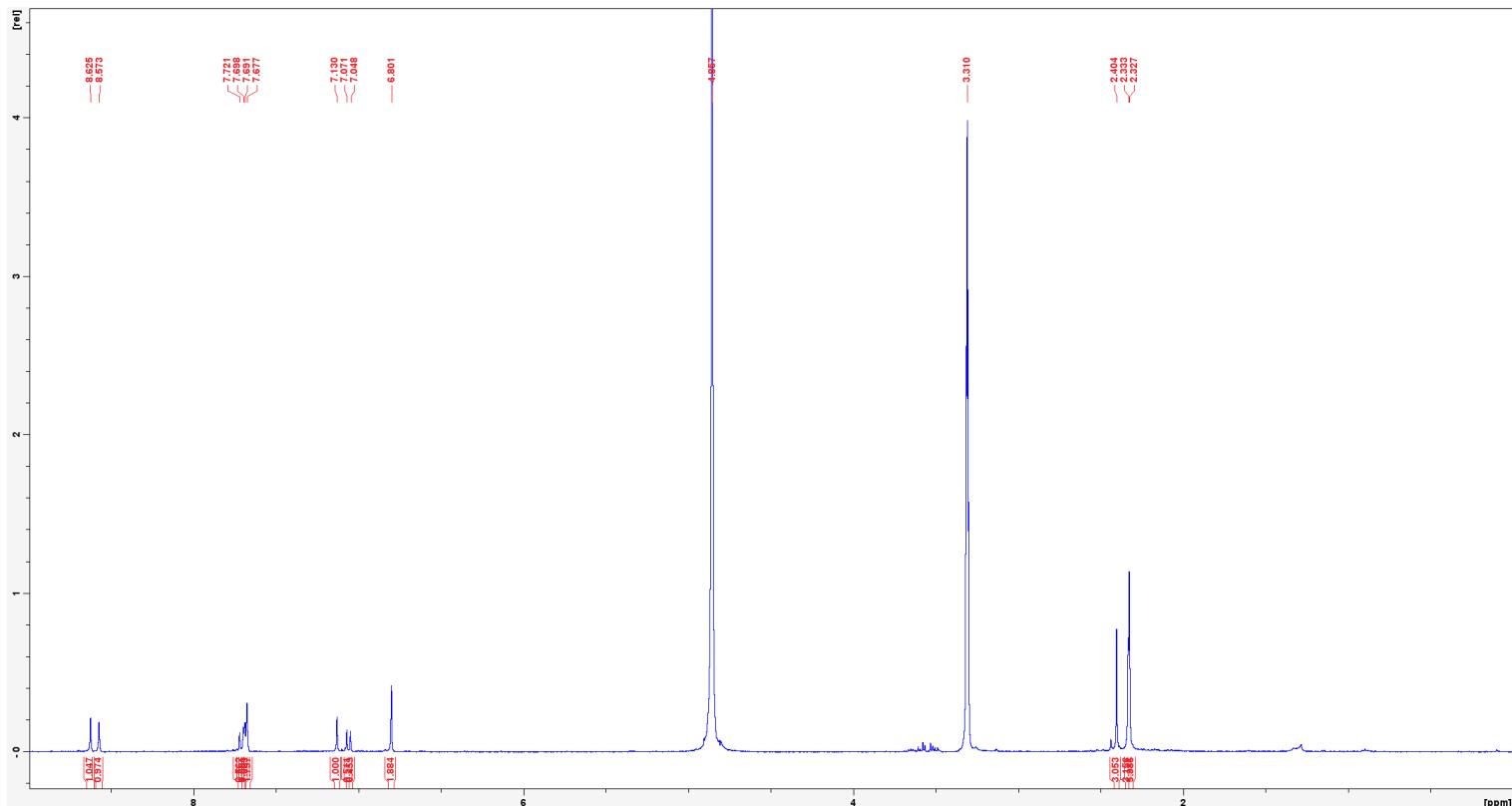


Abbildung F.5.:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des AG in  $\text{MeOH-d}_4$ .

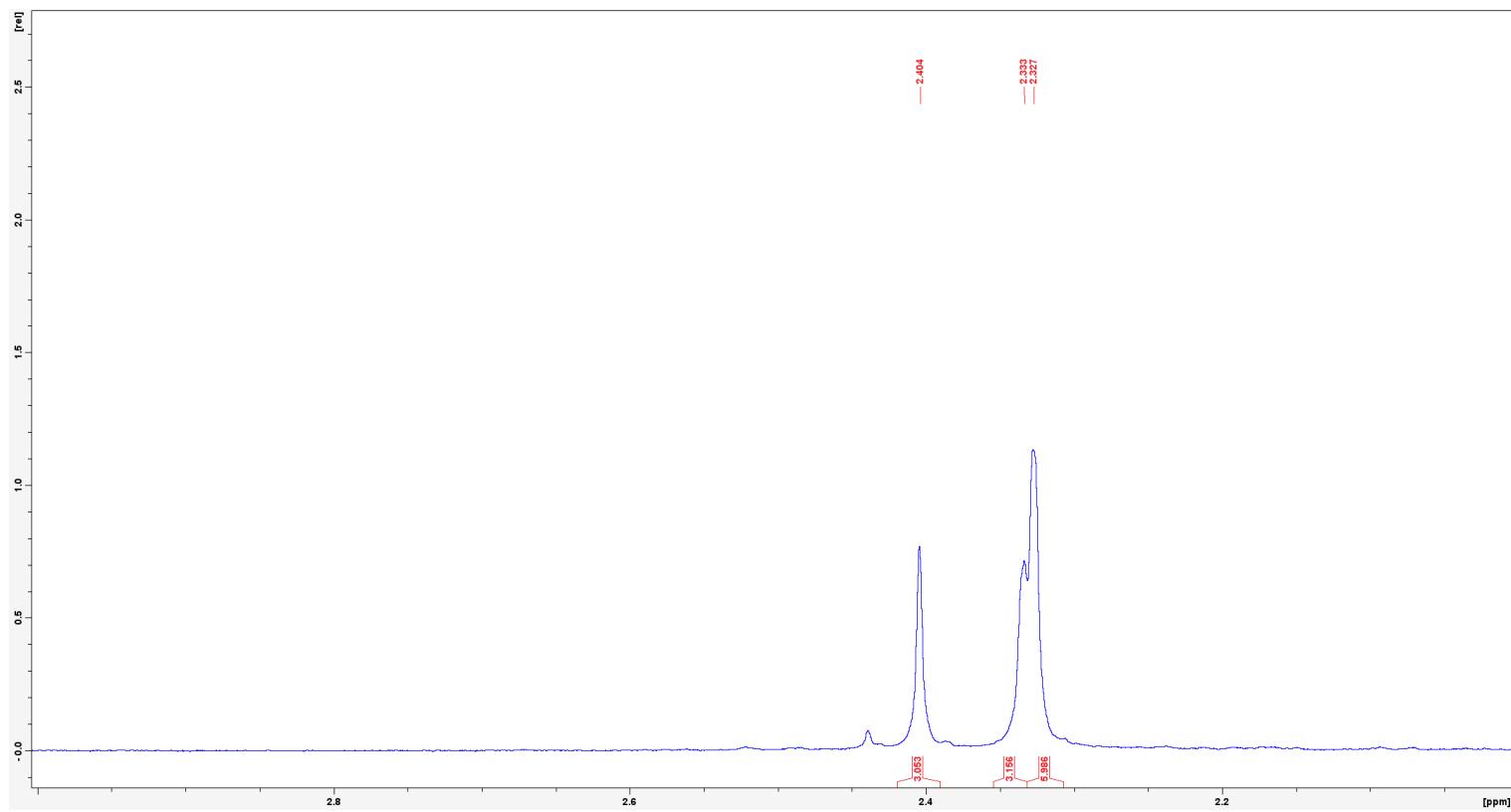


Abbildung F.6.: Vergrößerte Darstellung des  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des AG in Methanol-d<sub>4</sub>.

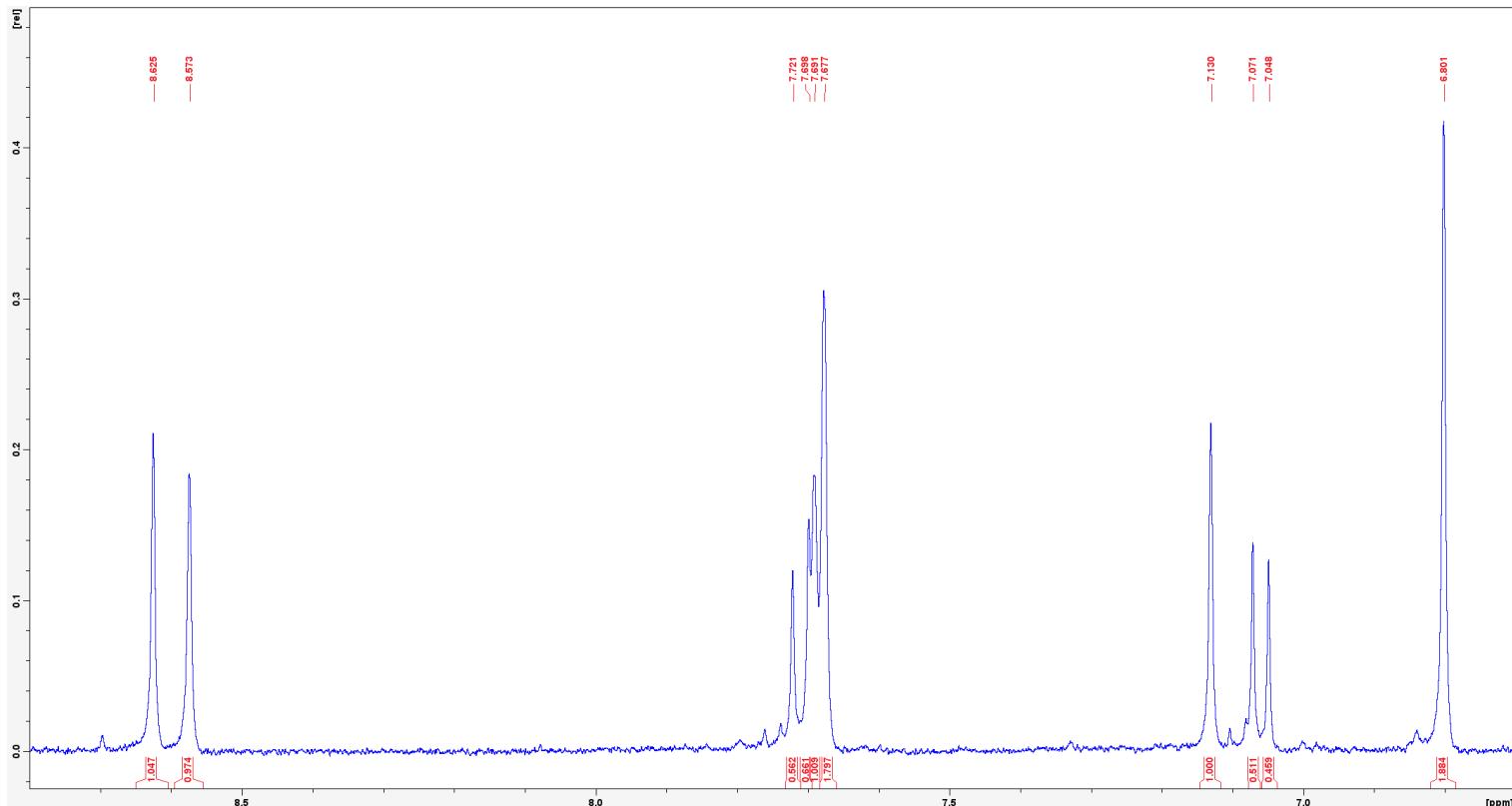


Abbildung F.7.: Vergrößerte Darstellung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums des AG in Methanol-d4.

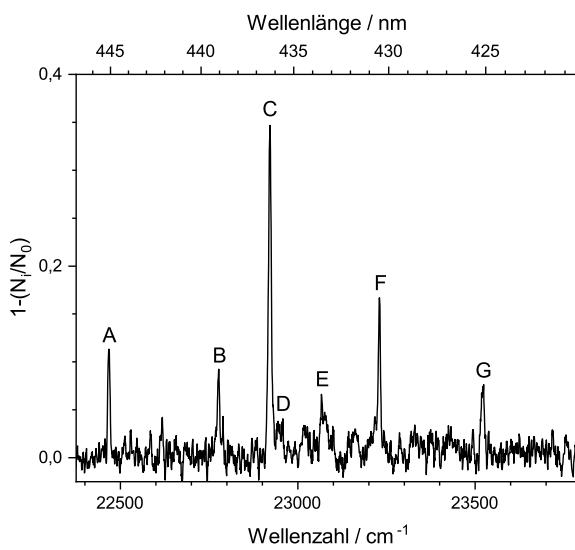


Abbildung F.8.: Photodissociationsspektrum der Ionen mit  $m/z = 242$  mit abgeschwächtem Laserstrahl. Dies entspricht den einfach mit Helium markierten Ionen bei  $m/z = 238$ . Dargestellt ist der gleitende Mittelwert über fünf Messwerte. In Tabelle F.7 im Anhang werden die Position der mit Buchstaben markierten Peaks aufgelistet.

Tabelle F.7.: Absorptionsmaxima der Ionen in der AG-Probe: Zuordnung, Positionen  $\nu$  und Position  $\Delta\nu$  relativ zum entsprechenden 0-0-Übergang. Die Positionen der Peaks sind in Abbildung F.8 im Anhang mit den entsprechenden Buchstaben markiert.

Peak	Isomer	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$
A	1	22467	0
B	1	22776	309
C	2	22921	0
D	1	22946	479
E	2	23067	146
F	2	23230	309
G	2	23521	600

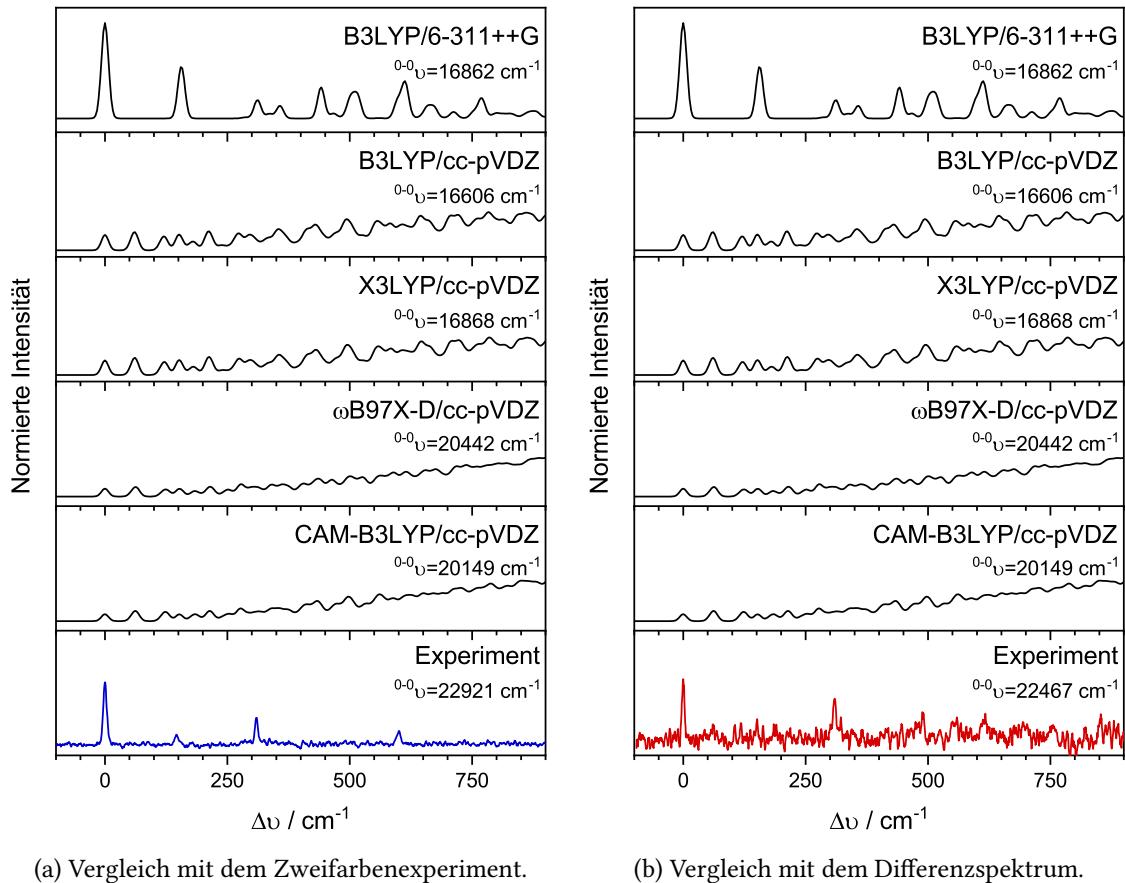


Abbildung F.9.: Vergleich zwischen a) dem Zweifarbenexperiment bzw. b) dem Differenzspektrum und den mit FCclasses3<sup>[49]</sup> simulierten schwingungsaufgelösten elektronischen S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> Absorptionsspektren des AGB<sup>+</sup> mit B3LYP/6-311++G, B3LYP/cc-pVDZ, X3LYP/cc-pVDZ,  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ und CAM-B3LYP/cc-pVDZ im FC TD VG-Modell bei 0 K und einer FWHM von 2 meV. Aufgetragen ist die Wellenzahl  $\Delta\nu$  relativ zum 0-0-Übergang. Unterhalb des Funktionals ist die Position des 0-0-Übergangs angegeben.

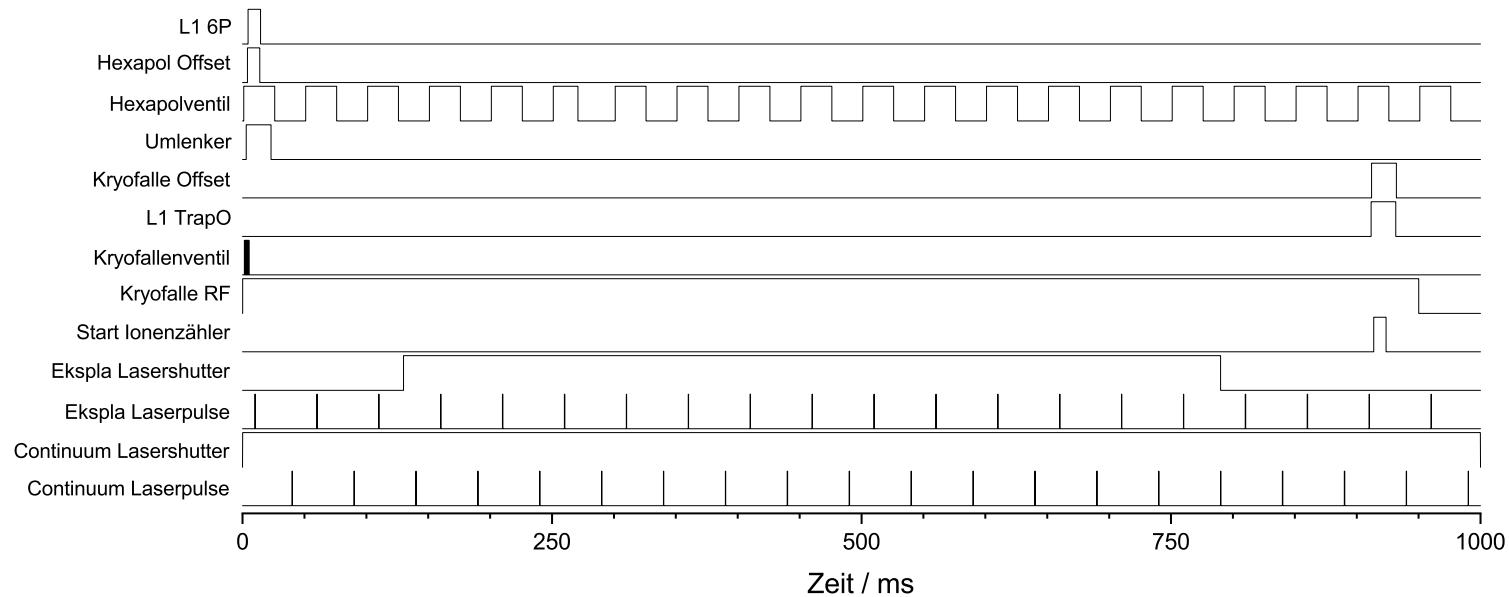


Abbildung F.10.: He-TAG-Messzyklus der Triplet-Triplet-Photodissociation des  $[PF^+ \cdot He]$ .

Tabelle F.8.: Triplet-Triplet-Absorptionsmaxima des  $[PF^+ \cdot He]$ : Positionen  $\nu$  und Position  $\Delta\nu$  relativ zum vermuteten 0-0-Übergang.

$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$
9389	0
9558	169
9716	327
10936	1547

Tabelle F.9.: Vertikale Triplet-Triplet-Anregungen des  $PF^+$ : Übergangsenergien  $E$ , Wellenlängen  $\lambda$  und Oszillatorkräften  $f$ . Die TDDFT-Rechnungen wurden mit dem Funktional  $\omega$ B97X-D und dem Basissatz cc-pVDZ durchgeführt.

Übergang $T_1-T_x$	$E / \text{eV}$	$\lambda / \text{nm}$	$f$
$T_2$	0,5423	2286,24	$1,13 \cdot 10^{-2}$
$T_3$	1,2355	1003,55	$1,84 \cdot 10^{-1}$
$T_4$	1,9767	627,22	$3,89 \cdot 10^{-2}$
$T_5$	2,0843	594,84	$2,00 \cdot 10^{-4}$
$T_6$	2,707	458,01	$4,40 \cdot 10^{-1}$
$T_7$	2,8685	432,23	$9,80 \cdot 10^{-3}$
$T_8$	3,5113	353,10	$7,00 \cdot 10^{-4}$
$T_9$	3,6151	342,96	$1,23 \cdot 10^{-2}$

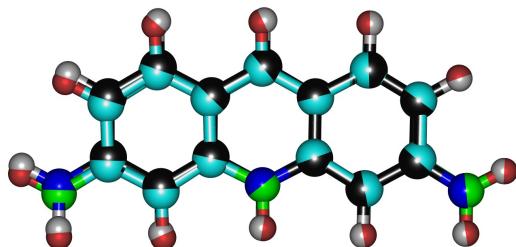


Abbildung F.11.: Vergleich zwischen den mit  $\omega$ B97X-D/cc-pVDZ berechneten Strukturen des  $T_1$ - und des  $T_3$ -Zustands. Das Acridingerüst des  $T_3$ -Zustands ist leicht gebogen.

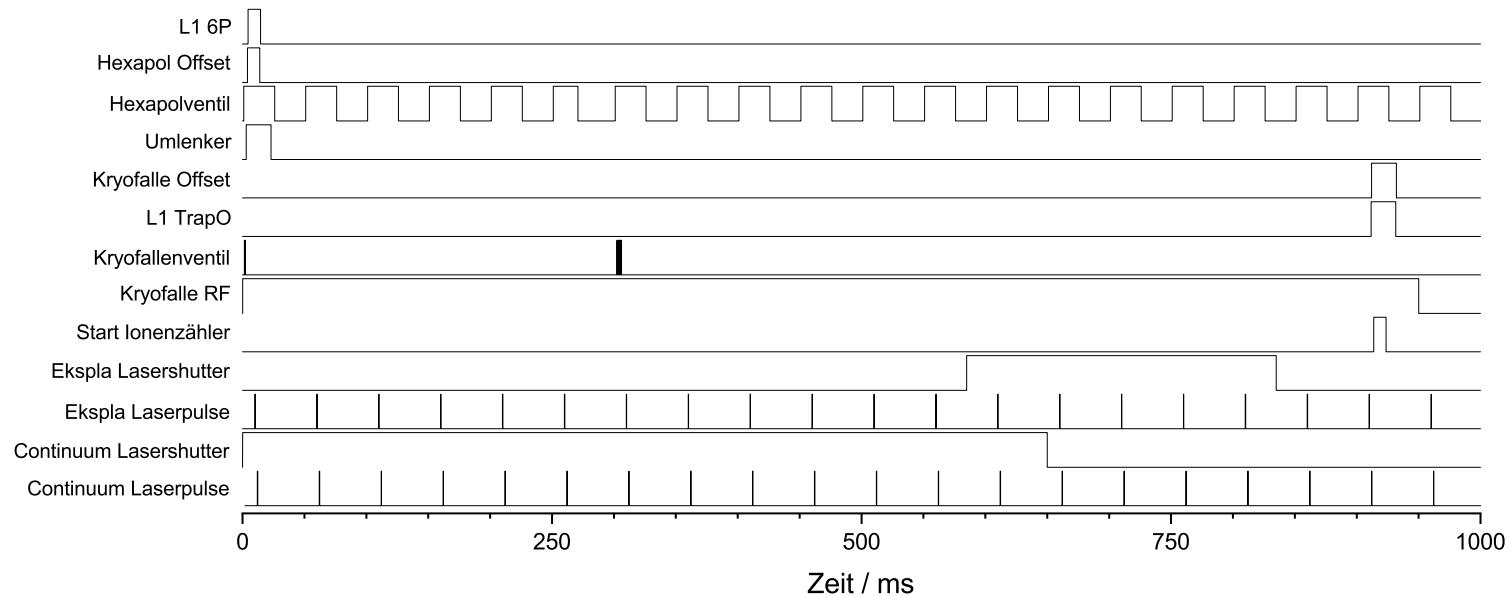


Abbildung F.12.: He-TAG-Messzyklus der Triplet-Triplet-Photodissoziation des  $[AO^+ \cdot He]$ .

Tabelle F.10.: Triplet-Triplet-Absorptionsmaxima des  $[AOF^+ \cdot He]$ : Positionen  $\nu$  und Position  $\Delta\nu$  relativ zum vermuteten 0-0-Übergang.

$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{cm}^{-1}$
8180	0
8275	95
8446	266
9335	1155
9414	1234
9798	1618

Tabelle F.11.: Vertikale Triplet-Triplet-Anregungen des  $AO^+$ : Übergangsenergien  $E$ , Wellenlängen  $\lambda$  und Oszillatorstärken  $f$ . Die TDDFT-Rechnungen wurden mit dem Funktional  $\omega B97X-D$  und dem Basissatz cc-pVDZ durchgeführt.

Übergang $T_1-T_x$	$E / \text{eV}$	$\lambda / \text{nm}$	$f$
$T_2$	0,5141	2411,61	0,0826
$T_3$	1,0832	1144,56	0,2344
$T_4$	2,0179	614,43	0,0456
$T_5$	2,1756	569,89	0,0004
$T_6$	2,6745	463,59	0,4890
$T_7$	2,8153	440,39	0,0248
$T_8$	3,1449	394,25	0,0054
$T_9$	3,6090	343,54	0,0092

## G. Lanthanoid-Verbindungen

Tabelle G.1.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima des einfach mit Helium getaggten en-pypa-Ho<sup>+</sup>. Die Positionen der eindeutigsten Maxima mit mehr als 20 % relativer Intensität wurden manuell bestimmt.

Position in cm <sup>-1</sup>	Intensität
21971	0,26
21993	0,35
22017	0,41
22055	0,31
22064	0,23
22092	0,34
22169	0,22
22177	0,37
22185	0,33
22200	0,86
22213	0,54
22222	0,66
22245	0,71
22257	1,00
22281	0,56
22290	0,45
22307	0,38
22317	0,66
22345	0,85
22364	0,24

Tabelle G.2.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima des einfach mit Helium getaggten en-pypa-Yb<sup>+</sup>. Die Bestimmung der drei Maxima erfolgte durch die simultane Anpassung dreier Gaußkurven.

Position in cm <sup>-1</sup>	Intensität
10192	0,22
10201	1,00
10291	0,24

Tabelle G.3.: Positionen und relative Intensitäten der Absorptionsmaxima des einfach mit Helium getaggten en-pypa-Yb-d $2^+$ . Die Bestimmung der drei Maxima erfolgte durch die simultane Anpassung dreier Gaußkurven.

Position in $\text{cm}^{-1}$	Intensität
10191	0,15
10201	1,00
10290	0,14

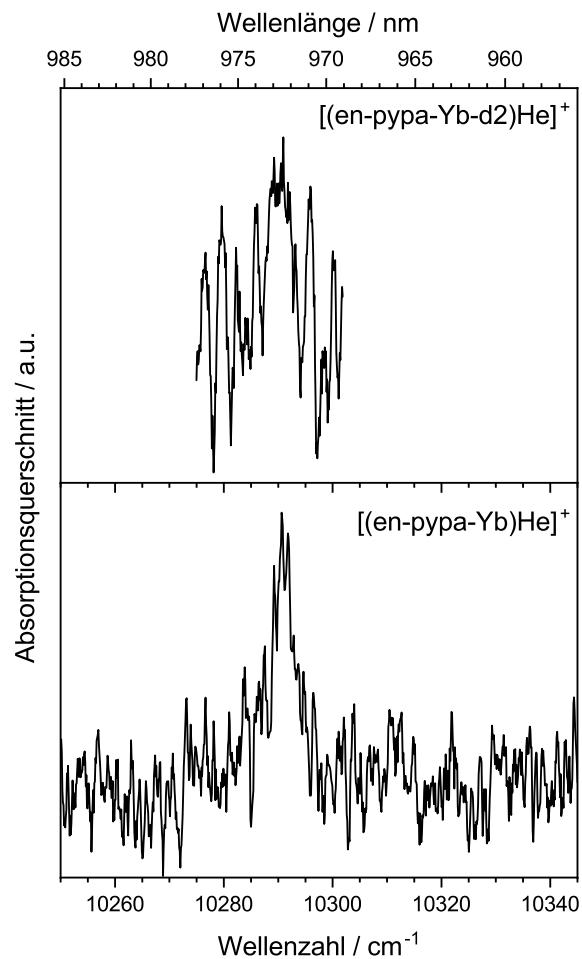


Abbildung G.1.: Photodissociationsspektrum des en-pypa-Yb $^+$  mit einem Helium im Vergleich zum deuterierten en-pypa-Yb-d $2^+$  mit ebenfalls einem Heliumatom. Für das en-pypa-Yb-d $2^+$  ist der gleitende Mittelwert über neun benachbarte Werte dargestellt.

# Literatur

- [1] D. Gerlich, *Journal of the Chinese Chemical Society* **2018**, *65*, 637–653.
- [2] J. E. Kenny, K. E. Johnson, W. Sharfin, D. H. Levy, *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 1109–1119.
- [3] S. Mercier, Diss., EPFL, **2008**.
- [4] J. Jašík, J. Žabka, J. Roithová, D. Gerlich, *International Journal of Mass Spectrometry* **2013**, *354*, 204–210.
- [5] S. Chakrabarty, M. Holz, E. K. Campbell, A. Banerjee, D. Gerlich, J. P. Maier, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 4051–4054.
- [6] P. W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [7] L. M. Terry, M. K. Klumb, D. J. Nemchick, R. Hodyss, F. Maiwald, J. M. Weber, *The Journal of Physical Chemistry A* **2024**, *128*, 7137–7144.
- [8] D. Gerlich, J. Jašík, D. V. Strelnikov, J. Roithová, *The Astrophysical Journal* **2018**, *864*, 62.
- [9] E. K. Campbell, M. Holz, D. Gerlich, J. P. Maier, *Nature* **2015**, *523*, 322–323.
- [10] J. Roithová, A. Gray, E. Andris, J. Jasik, D. Gerlich, *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49*, 223–230.
- [11] X.-B. Wang, L.-S. Wang, *Review of Scientific Instruments* **2008**, *79*, 073108.
- [12] D. Gerlich, J. Jašík, J. Roithová, *International Journal of Mass Spectrometry* **2019**, *438*, 78–86.
- [13] A. Jabłoński, *Zeitschrift für Physik* **1935**, *94*, 38–46.
- [14] C. Walther, S. Becker, G. Dietrich, H.-J. Kluge, M. Lindinger, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, J. Ziegler, *Zeitschrift für Physik D Atoms Molecules and Clusters* **1996**, *38*, 51–58.
- [15] E. A. Mason, H. W. Schamp Jr, *Annals of Physics* **1958**, *4*, 233–270.
- [16] S. M. Stow, T. J. Causon, X. Zheng, R. T. Kurulugama, T. Mairinger, J. C. May, E. E. Rennie, E. S. Baker, R. D. Smith, J. A. McLean, *Analytical Chemistry* **2017**, *89*, 9048–9055.
- [17] K. Giles, S. D. Pringle, K. R. Worthington, D. Little, J. L. Wildgoose, R. H. Bateman, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2004**, *18*, 2401–2414.
- [18] K. Giles, J. Ujma, J. Wildgoose, S. Pringle, K. Richardson, D. Langridge, M. Green, *Analytical Chemistry* **2019**, *91*, 8564–8573.

- [19] A. M. Hamid, Y. M. Ibrahim, S. V. Garimella, I. K. Webb, L. Deng, T.-C. Chen, G. A. Anderson, S. A. Prost, R. V. Norheim, A. V. Tolmachev, *Analytical Chemistry* **2015**, *87*, 11301–11308.
- [20] K. Michelmann, J. A. Silveira, M. E. Ridgeway, M. A. Park, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2014**, *26*, 14–24.
- [21] R. Guevremont, *Journal of Chromatography A* **2004**, *1058*, 3–19.
- [22] A. Makarov, E. Denisov, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2009**, *20*, 1486–1495.
- [23] J. D. Sanders, D. Grinfeld, K. Aizikov, A. Makarov, D. D. Holden, J. S. Brodbelt, *Analytical Chemistry* **2018**, *90*, 5896–5902.
- [24] H. Stewart, D. Grinfeld (Thermo Fisher Scientific (Bremen) GmbH), *Pat.*, 20240312775, **2024**.
- [25] K. J. Adams, D. Montero, D. Aga, F. Fernandez-Lima, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **2016**, *19*, 69–76.
- [26] J. Reinhold, *Quantentheorie Der Moleküle: Eine Einführung*, Springer-Verlag, **2013**.
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, *136*, B864.
- [28] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16 Rev. C.01, **2016**.
- [29] E. Runge, E. K. Gross, *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 997.
- [30] M. A. L. Marques, E. K. U. Gross in *A Primer in Density Functional Theory*, Springer, **2003**, S. 144–184.
- [31] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 2155–2160.
- [32] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 51–57.
- [33] X. Xu, W. A. Goddard III, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2004**, *101*, 2673–2677.
- [34] C. Adamo, V. Barone, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [35] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6615–6620.

- 
- [36] T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. Scalmani, G. E. Scuseria, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 044108.
  - [37] T. H. Dunning Jr, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.
  - [38] F. J. A. Ferrer, F. Santoro, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 13549–13563.
  - [39] F. Santoro, J. Cerezo, Fcclasses3 - a Code for Vibronic Calculations: User Manual (Version 3.0.3), **2023**.
  - [40] F. Santoro, R. Improta, A. Lami, J. Bloino, V. Barone, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 084509.
  - [41] F. Santoro, A. Lami, R. Improta, V. Barone, *The Journal of Chemical Physics* **2007**, *126*, 184102.
  - [42] F. Santoro, A. Lami, R. Improta, J. Bloino, V. Barone, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 224311.
  - [43] F. Santoro, V. Barone, *International Journal of Quantum Chemistry* **2010**, *110*, 476–486.
  - [44] A. Lami, F. Santoro, *Computational Strategies for Spectroscopy from Small Molecules to Nano Systems* **2012**, 475–516.
  - [45] F. J. A. Ferrer, J. Cerezo, J. Soto, R. Improta, F. Santoro, *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1040*, 328–337.
  - [46] J. Cerezo, G. Mazzeo, G. Longhi, S. Abbate, F. Santoro, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 4891–4897.
  - [47] J. Cerezo, D. Aranda, F. J. Avila Ferrer, G. Prampolini, F. Santoro, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, *16*, 1215–1231.
  - [48] J. Cerezo, F. Santoro, G. Prampolini, *Theoretical Chemistry Accounts* **2016**, *135*, 143.
  - [49] J. Cerezo, F. Santoro, *Journal of Computational Chemistry* **2023**, *44*, 626–643.
  - [50] C. Larriba-Andaluz, Imos 1.10 (Ion Mobility Software) User Guide Version 1.0.
  - [51] C. Larriba, C. J. Hogan, *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 3887–3901.
  - [52] C. Larriba, C. J. Hogan, *Journal of Computational Physics* **2013**, *251*, 344–363.
  - [53] C. Kune, J. R. N. Haler, J. Far, E. De Pauw, *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 2921–2930.
  - [54] V. Gabelica, E. Marklund, *Current Opinion in Chemical Biology* **2018**, *42*, 51–59.
  - [55] A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *Chemical Physics Letters* **1996**, *261*, 86–91.
  - [56] P. Weis, F. Hennrich, R. Fischer, E. K. Schneider, M. Neumaier, M. M. Kappes, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 18877–18892.
  - [57] H. Kim, H. I. Kim, P. V. Johnson, L. W. Beegle, J. Beauchamp, W. A. Goddard, I. Kanik, *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 1928–1936.
  - [58] J. Jašík, J. Žabka, J. Roithová, D. Gerlich, *International Journal of Mass Spectrometry* **2013**, *354*, 204–210.

- [59] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*, 2240–2249.
- [60] M. Yamashita, J. B. Fenn, *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 4611–4615.
- [61] J. B. Fenn, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 3871–3894.
- [62] J. H. Gross, *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch* **2013**, 129–244.
- [63] L. Rayleigh, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1882**, *14*, 184–186.
- [64] A. Gomez, K. Tang, *Physics of Fluids* **1994**, *6*, 404–414.
- [65] B. Thomson, J. Iribarne, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 4451–4463.
- [66] Sumitomo Heavy Industries, Ltd., Technical Instruction (Original Instruction) 4K Cold Head Rdk-101dl.
- [67] J. Ekin, *Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements: Cryostat Design, Material Properties and Superconductor Critical-Current Testing*, Oxford university press, **2006**.
- [68] D. Gerlich, G. Jerke, U. Muck, U. Person, Schnelles Ventil zur Erzeugung sehr kurzer Gasimpulse, **1990**.
- [69] M. Eichhorn, *Laser Physics: From Principles to Practical Work in the Lab*, Springer Science & Business Media, **2014**.
- [70] W. Demtröder, *Laserspektroskopie: Grundlagen Und Techniken*, Springer-Verlag, **2007**.
- [71] T. S. Taylor, *Introduction to Laser Science and Engineering*, CRC Press, **2019**.
- [72] Continuum, Panther Ex Opo & Ex Plus Opo Operation and Maintenance Manual, **2006**.
- [73] Ekspla, Nt342b Series Tunable Wavelength Laser System - User Manual, **2023**.
- [74] LaserVision, Broadband OPO/A System Manual.
- [75] Gesellschaft Für Angewandte Technische und Optische Systeme Mbh, Λ-Meter Lrl-005 - Technical Manual Version 3.15, **2002**.
- [76] F. Duarte in *Organic Lasers and Organic Photonics (Second Edition)*, IOP Publishing Bristol, UK, **2024**.
- [77] J. Jasik, R. Navrátil, I. Němec, J. Roithová, *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 12648–12655.
- [78] P. Zhou, *International Journal of Quantum Chemistry* **2018**, *118*, e25780.
- [79] B. Moore, R. L. Schrader, K. Kowalski, J. Autschbach, *ChemistryOpen* **2017**, *6*, 385–392.
- [80] D. Jacquemin, Y. Zhao, R. Valero, C. Adamo, I. Ciofini, D. G. Truhlar, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 1255–1259.
- [81] L. O. Kostjukova, S. V. Leontieva, V. V. Kostjukov, *Journal of Molecular Liquids* **2021**, *336*, 116369.

- 
- [82] S. Debnath, A. Schäfer, K. A. Haupa, D. Strelnikov, J. Roithová, J. Jašík, S. Lebedkin, M. M. Kappes, *Molecular Physics* **2024**, *122*, e2223072.
- [83] S. K. Sagoo, R. A. Jockusch, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *220*, 173–178.
- [84] R. Navrátil, J. Jašík, J. Roithová, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2017**, *332*, 52–58.
- [85] V. Barone, J. Bloino, M. Biczysko, Vibrationally-Resolved Electronic Spectra in Gaussian 09, **2010**.
- [86] S. Gozem, A. I. Krylov, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2022**, *12*, e1546.
- [87] Q. Bian, M. W. Forbes, F. O. Talbot, R. A. Jockusch, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 2590–2598.
- [88] M. W. Forbes, R. A. Jockusch, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2011**, *22*, 93–109.
- [89] K. Chingin, R. M. Balabin, K. Barylyuk, H. Chen, V. Frankevich, R. Zenobi, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 11710–11714.
- [90] N. A. Sassin, S. C. Everhart, J. I. Cline, K. M. Ervin, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 234305.
- [91] P. Chandra Jha, Y. Wang, H. Ågren, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 111–116.
- [92] J.-F. Greisch, M. E. Harding, W. Klopper, M. M. Kappes, D. Schooss, *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 3787–3794.
- [93] P. Prento, H. Lyon, *Biotechnic & Histochemistry* **2003**, *78*, 27–33.
- [94] N. Kurnick, *The Journal of General Physiology* **1950**, *33*, 243.
- [95] L. Wei, Z. Chen, L. Shi, R. Long, A. V. Anzalone, L. Zhang, F. Hu, R. Yuste, V. W. Cornish, W. Min, *Nature* **2017**, *544*, 465–470.
- [96] L. Wei, W. Min, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 4294–4301.
- [97] A. A. Essawy, M. Attia, *Talanta* **2013**, *107*, 18–24.
- [98] I. Yahia, H. Zahran, F. Alamri, *Synthetic Metals* **2016**, *218*, 19–26.
- [99] X.-F. Zhang, J. Zhang, X. Lu, *Journal of Fluorescence* **2015**, *25*, 1151–1158.
- [100] B. Walls, O. Suleiman, C. Arambula, A. Hall, O. Adeyiga, F. Boumelhem, J. Koh, S. O. Odoh, Z. R. Woydziak, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13*, 8312–8318.
- [101] B. M. Beşer, Y. Onganer, M. Arik, *Luminescence* **2018**, *33*, 1394–1400.
- [102] A. J. Kulesza, E. Titov, S. Daly, R. Włodarczyk, J. Megow, P. Saalfrank, C. M. Choi, L. MacAleese, R. Antoine, P. Dugourd, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 3129–3138.
- [103] H. Yao, Diss., University of Toronto, **2018**.
- [104] E. Vogt, J. Langeland, C. Kjær, T. T. Lindkvist, H. G. Kjaergaard, S. B. Nielsen, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2021**, *12*, 11346–11352.

- [105] S. Debnath, A. Schäfer, S. Ito, D. Strelnikov, R. Schneider, K. A. Haupa, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2023**, *14*, 10553–10560.
- [106] S. Debnath, K. A. Haupa, S. Lebedkin, D. Strelnikov, M. M. Kappes, *Angewandte Chemie* **2022**, *134*, e202201577.
- [107] K. A. Haupa, N. P. Krappel, D. Strelnikov, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry A* **2022**, *126*, 593–599.
- [108] R. A. Floyd, J. E. Schneider Jr, D. P. Dittmer, *Antiviral Research* **2004**, *61*, 141–151.
- [109] J. P. Tardivo, A. Del Giglio, C. S. De Oliveira, D. S. Gabrielli, H. C. Junqueira, D. B. Tada, D. Severino, R. de Fátima Turchiello, M. S. Baptista, *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* **2005**, *2*, 175–191.
- [110] P. R. Ginimuge, J. S.D., *Journal of Anaesthesiology Clinical Pharmacology* **2010**, *26*, 517–520.
- [111] J. I. Clifton, J. B. Leikin, *American Journal of Therapeutics* **2003**, *10*, 289–291.
- [112] D. Heger, J. Jirkovsky, P. Klan, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 6702–6709.
- [113] B. J. Thompson, A. Kumar, V. M. Huxter, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2024**, *26*, 19900–19907.
- [114] K. Kikuchi, H. Kokubun, M. Kikuchi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1975**, *48*, 1378–1381.
- [115] R. I. Patel, A. Sharma, S. Sharma, A. Sharma, *Organic Chemistry Frontiers* **2021**, *8*, 1694–1718.
- [116] S. P. Pitre, C. D. McTiernan, J. C. Scaiano, *ACS Omega* **2016**, *1*, 66–76.
- [117] D. Severino, H. C. Junqueira, M. Gugliotti, D. S. Gabrielli, M. S. Baptista, *Photochemistry and Photobiology* **2003**, *77*, 459–468.
- [118] B. Le Guennic, D. Jacquemin, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 530–537.
- [119] T. Mohr, Photodissoziationsspektroskopie an He-Tagged, Kationischen Farbstoffen (Bachelorarbeit), Karlsruher Institut für Technologie, **2022**.
- [120] J. C. Dean, S. R. Rather, D. G. Oblinsky, E. Cassette, C. C. Jumper, G. D. Scholes, *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 9098–9108.
- [121] Sigma-Aldrich, Certificate of Analysis, New Methylene Blue N.
- [122] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, **2006**.
- [123] M. Stockett, J. Houmøller, S. Brøndsted Nielsen, *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*.
- [124] B. W. Laursen, F. C. Krebs, M. F. Nielsen, K. Bechgaard, J. B. Christensen, N. Harrit, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 12255–12263.
- [125] S. Lovell, B. J. Marquardt, B. Kahr, *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions 2* **1999**, 2241–2247.

- 
- [126] G. N. Lewis, T. T. Magel, D. Lipkin, *Journal of the American Chemical Society* **1942**, *64*, 1774–1782.
- [127] J. Sissaoui, D. S. Budkina, E. Vauthey, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2023**, *14*, 5602–5606.
- [128] D. Bashirova, T. J. Zuehlsdorff, *The Journal of Physical Chemistry A* **2024**, *128*, 5229–5242.
- [129] A. Schäfer, S. Giannini, D. Strelnikov, T. Mohr, F. Santoro, J. Cerezo, M. M. Kappes, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2024**, *26*, 28514–28524.
- [130] C. Loison, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, J. Guthmuller, D. Simon, *Chemistry – A European Journal* **2008**, *14*, 7351–7357.
- [131] C. Graebe, H. Caro, *Journal für Praktische Chemie* **1870**, *2*, 183–185.
- [132] L. Benda, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1912**, *45*, 1787–1799.
- [133] A. Albert, *Journal of the Chemical Society* **1941**, 121–125.
- [134] A. Albert, *Journal of the Chemical Society* **1947**, 244–250.
- [135] A. Albert, *Journal of the Chemical Society* **1948**, 1225–1230.
- [136] 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*, 16054–16064.
- [137] C. Browning, *British Medical Journal* **1918**, *1*, 301.
- [138] A. Schäfer, S. Debnath, J. Tränkle, T. Mohr, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2024**, *15*, 7295–7301.
- [139] C. Manivannan, K. M. Sundaram, M. Sundararaman, R. Renganathan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, *122*, 164–170.
- [140] V. K. Sharma, P. Sahare, R. C. Rastogi, S. Ghoshal, D. Mohan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59*, 1799–1804.
- [141] M. Kordel, D. Schooss, C. Neiss, L. Walter, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 5509–5514.
- [142] K. Støckkel, J. A. Wyer, M.-B. S. Kirketerp, S. B. Nielsen, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2010**, *21*, 1884–1888.
- [143] V. Zanker, E. Miethke, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1957**, *12*, 385–395.
- [144] M. Safdar, A. Ghazy, M. Lastusaari, M. Karppinen, *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8*, 6946–6965.
- [145] J. Wang, J. J. Zakrzewski, M. Zychowicz, V. Vieru, L. F. Chibotaru, K. Nakabayashi, S. Chorazy, S.-i. Ohkoshi, *Chemical Science* **2021**, *12*, 730–741.
- [146] M. Runowski, N. Stopikowska, S. Lis, *Dalton Transactions* **2020**, *49*, 2129–2137.
- [147] C. Kruck, Diss., Universität Tübingen, **2018**.
- [148] A. Schäfer, V. A. Vetsova, E. K. Schneider, M. Kappes, M. Seitz, L. J. Daumann, P. Weis, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2022**, *33*, 722–730.

- [149] Y. Nakajima, P. Weis, F. Weigend, M. Lukanowski, F. Misaizu, M. M. Kappes, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2024**.
- [150] D. Esteban-Gomez, L. A. Büldt, P. Perez-Lourido, L. Valencia, M. Seitz, C. Platas-Iglesias, *Inorganic Chemistry* **2019**, *58*, 3732–3743.
- [151] A. H. Abikhodr, S. Warnke, A. Ben Faleh, T. R. Rizzo, *Analytical Chemistry* **2024**, *96*, 1462–1467.
- [152] C. P. Harrilal, S. V. Garimella, R. V. Norheim, Y. M. Ibrahim, *Analytical Chemistry* **2024**.